

УДК 539.213:539.26

СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

© 2023 г. Г. Е. Абросимова^а, *, А. С. Аронин^а, **

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: gea@issp.ac.ru

**e-mail: aronin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 25.01.2023 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Рассмотрено влияние избыточного свободного объема на структуру и кристаллизацию аморфных металлических сплавов. Его изменение является важной характеристикой таких сплавов. Приведены изменения свободного объема при структурной релаксации, вылеживании, термообработке, деформации, облучении. Показано, что доля избыточного свободного объема в материале зависит от состава сплава и условий его получения и изменяется при различных внешних воздействиях, которые могут способствовать как уменьшению, так и увеличению доли. Повышенная доля избыточного свободного объема влияет на физические свойства, эволюцию структуры, а также способствует ускорению кристаллизации аморфной фазы. Возможность управлять долей свободного объема в образце открывает новые пути управления структурой и, как следствие, свойствами материалов.

Ключевые слова: аморфные сплавы, свободный объем, структурная релаксация, деформация, кристаллизация.

DOI: 10.31857/S1028096023080022, **EDN:** OENZWE

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы или металлические стекла относятся к наиболее широко исследуемым объектам. Хотя с момента получения первого аморфного металлического сплава [1] минуло более полувека, внимание к ним не ослабевает; появление нового аморфного сплава или частично кристаллического (аморфно-нанокристаллического) вызвало всплеск интереса как к особенностям атомного строения, так и его физическим свойствам [2, 3]. Металлические стекла чаще всего получают в виде лент методом скоростной закалки расплава на быстро движущейся подложке. Скорость охлаждения при таком способе составляет $\sim 10^6$ К/с, толщина лент 20–50 мкм, ширина — от 1 до 50 мм (чаще всего 5–10 мм). Структура закаленной ленты неравновесная, металлическое стекло наследует структуру жидкости [4, 5]. Поскольку плотность расплава меньше плотности соответствующего кристаллического материала, закаленный аморфный сплав содержит значительный избыточный атомный объем, получивший название “свободный объем”. Свободный объем является одним из наиболее важных понятий, широко используемых для описа-

ния и количественной оценки многих свойств аморфных материалов, таких как вязкость [5], стеклование [6–8], релаксация [9, 10], диффузия [11], деформация [9–13] и других.

Концепция свободного объема была сформулирована практически сразу после получения первых аморфных сплавов [4, 6] и позже получила свое развитие в ряде работ [7, 14, 15]. В настоящее время модель свободного объема широко используется для объяснения различных свойств металлических стекол. Свободный объем определяется как увеличенное пространство для движения атомов при внешних воздействиях. Существует довольно много работ, в которых обсуждается вопрос о том, как распределен в аморфной фазе свободный объем [16, 17], распределен ли он более-менее равномерно или присутствует в виде мелких пор размером с наименьший атом в структуре. На рис. 1 представлена схема расположения атомов в кристаллической структуре, аморфной структуре, в которой свободный объем находится в виде квазивакансий, и аморфной структуре с более-менее равномерно распределенным свободным объемом. До настоящего времени этот вопрос обсуждается, однако важно, что доля сво-

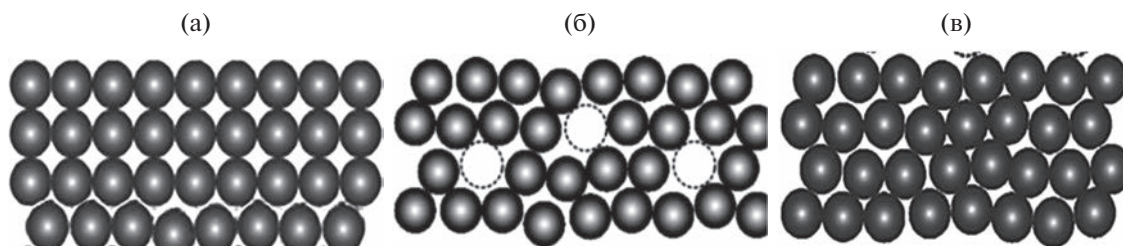


Рис. 1. Схема расположения атомов: в кристаллической структуре (а); аморфной структуре, в которой свободный объем находится в виде квазивакансий (б); аморфной структуре с более-менее равномерно распределенным свободным объемом (в).

бодного объема в аморфном образце определяет любые структурные перестройки: чем больше свободный объем, тем легче происходят перестройки структуры. Как следствие, большая доля свободного объема способствует повышению пластичности металлических стекол [18]. При структурной релаксации металлические стекла охрупчиваются из-за уменьшения свободного объема [19]. В [15] было показано, что большему свободному объему соответствуют меньшие значения плотности и объемного модуля упругости. Авторы [15] предположили, что свободный объем V_{free} состоит из двух частей: зависящего от температуры дополнительного атомного объема $V_{\text{free:vib}}$, обусловленного тепловыми колебаниями, и не зависящего от температуры избыточного свободного объема $V_{\text{free:exs}}$, обусловленного неупорядоченной атомной структурой. Независимый объем может быть аннигилирован при термообработке ниже температуры стеклования T_g , а затем восстановлен путем нагревания выше T_g или омоложения, индуцированного термоциклированием [20, 21]. Зависящий от температуры объем — это своего рода “занятый объем” (“occupied volume”), существующий также в кристаллическом твердом состоянии и, следовательно, не зависящий от термической истории стекла. Стекла, которые отличаются только объемом $V_{\text{free:exs}}$ из-за разной термической истории, имеют одинаковый коэффициент теплового расширения, поскольку тепловое расширение в стеклах в основном связано с $V_{\text{free:vib}}$ [10].

Как уже отмечалось выше, свободный объем оказывает существенное влияние на ряд физических свойств металлических стекол, например, вязкость и атомную диффузию [5, 22, 23], которые могут изменяться на порядки при изменении свободного объема. Поэтому количественное определение свободного объема имеет решающее значение для понимания структуры и свойств металлических стекол.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

Для количественного определения свободного объема и его изменения используют dilatометрию, дифференциальную сканирующую калориметрию [24–26] или рентгенографию [10]. Одним из часто используемых методов является рентгенография [10, 15]. По положениям максимумов кривой рассеяния (или структурного фактора) с помощью уравнения Эренфеста по значению волнового вектора, соответствующему диффузному максимуму кривой рассеяния рентгеновских лучей, может быть определен радиус первой координационной сферы R_1 (или кратчайшее расстояние между атомами):

$$2R_1 \sin \theta = 1.23\lambda, \quad (1)$$

где λ — длина волны используемого излучения, θ — дифракционный угол. Изменение свободного объема ΔV при разного рода воздействиях может быть определено по формуле:

$$\Delta V = (R_{\text{обр}}^3 - R_{\text{исх}}^3) / R_{\text{исх}}^3 \times 100\%, \quad (2)$$

где $R_{\text{обр}}$ и $R_{\text{исх}}$ — радиусы первой координационной сферы образца, подвергнутого какой-либо обработке, и исходного соответственно.

Авторами [24] был разработан метод количественного определения среднего свободного объема в металлических стеклах с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, основанный на измерении изменения энтальпии при нагреве с постоянной скоростью. Предложенный метод позволяет определить абсолютную величину среднего свободного объема для аморфного сплава в любом состоянии. В качестве примера авторами были определены свободные объемы массивного металлического стекла (bulk metallic glass) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ в исходном и в нескольких релаксированных состояниях. Полученные данные хорошо согласовывались с результатами измерения плотности. Результаты оценки свободного объема при разных воздействиях на аморфную

структуру, полученные разными методами, обычно хорошо коррелируют друг с другом.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Изменение свободного объема при структурной релаксации

Непосредственно после закалки расплава аморфная фаза имеет структуру замороженной жидкости со свойственной жидкой фазе меньшей плотностью по сравнению с кристаллическими твердыми телами. При нагреве в металлических стеклах происходит структурная релаксация. В процессе структурной релаксации наблюдается уменьшение свободных промежутков в структуре (свободного объема) [13], что, естественно, сказывается на свойствах материала: увеличивается модуль Юнга, тепловое сопротивление, охрупчивание, уменьшается вязкость, внутреннее трение, температура сверхпроводящего перехода, причем ниже температуры стеклования некоторые свойства могут меняться как обратимо (электросопротивление, наведенная магнитная анизотропия), так и необратимо (внутреннее трение, вязкость, диффузионная подвижность). Температура Кюри и коэрцитивная сила могут меняться и обратимо, и необратимо в зависимости от состава.

Изменения, происходящие при структурной релаксации, подробно обсуждались, в частности, в [27]. Был предложен и развит подход, согласно которому перестройка структуры условно разделяется на изменения, связанные с топологическим ближним порядком (TSRO) и композиционным (или химическим) ближним порядком (CSRO). Следствием изменения топологического ближнего порядка считают увеличение плотности [28], уменьшение коэффициента диффузии, скорости релаксации напряжений [29, 30], увеличение упругих модулей [31], уменьшение внутреннего трения [32], охрупчивание [29]. Изменением композиционного ближнего порядка обусловлено изменение температуры Кюри [28], индуцированного полем магнитной анизотропии [33], а также фазовое расслоение [34, 35].

Анализ изменений структуры в процессе релаксации методом рентгенографии был проведен авторами [10]. Анализ рентгенограмм базировался на следующем положении: при повышении температуры диффузный максимум должен смещаться к меньшим значениям волнового вектора Q в соответствии с величиной коэффициента термического расширения и обратимо возвращаться к исходному положению Q_0 при охлаждении. Нарушение обратимости этих изменений свидетельствует о структурной релаксации. На рис. 2

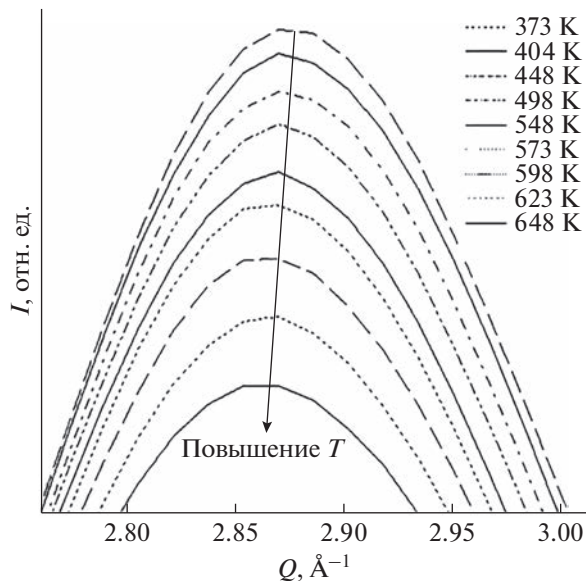


Рис. 2. Изменение положения диффузного максимума на рентгенограммах при нагреве аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [10].

показано изменение положения максимума на рентгенограммах при нагреве. На рис. 3 показано изменение доли свободного объема этого сплава при термоциклировании со скоростью 10 град/мин [10], определенное с помощью рентгеноструктурного анализа. Видно, что при начальном нагреве наклон постоянен с α_{th} около $5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ или линейным коэффициентом теплового расширения $1.66 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что в точности соответствует значению, полученному методом дилатометрии [36]. Как сказано выше, нарушение обратимости свидетельствует о структурной релаксации.

Аналогичные изменения наблюдаются при исследовании аморфных сплавов на основе палладия методом дилатометрии [37] (рис. 4). При последовательном нагреве не выше температуры стеклования T_g и охлаждении наблюдается только обратимое расширение и сжатие с первоначальным наклоном зависимости, что свидетельствует о том, что структура находится в релаксированном состоянии. Выше T_g по мере перехода аморфной фазы в состояние переохлажденной жидкости наклон меняется, что хорошо видно на рис. 3, 4. Разница в объеме между начальным состоянием после закалки (начало первого нагрева) и последующим релаксированным состоянием составляет около 0.2% [37].

Изменение свободного объема при деформации

В последние годы большое внимание исследователей вызывает изменение свободного объема

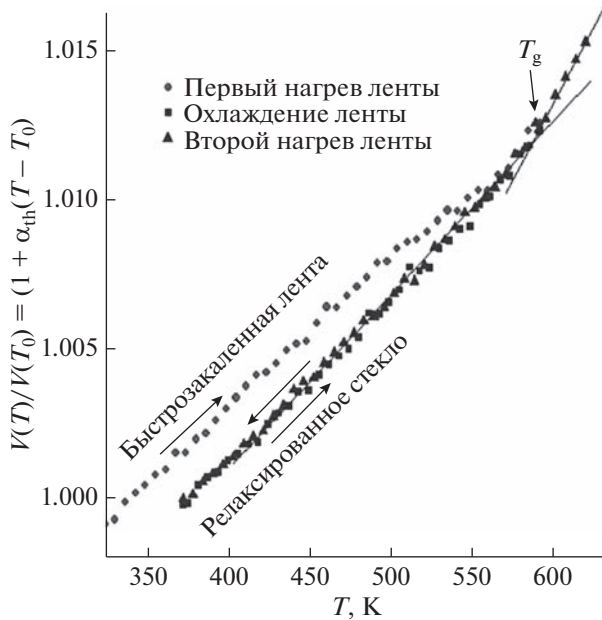


Рис. 3. Приведенный объем на атом при термоциклировании в температурном интервале от 425 до $T_g = 590$ K [10], α_{th} — коэффициент термического расширения, T_0 — комнатная температура.

при деформации металлических стекол. Рядом исследователей было обнаружено увеличение доли свободного объема при прокатке, кручении под высоким давлением и при других деформационных воздействиях. Доля свободного объема в деформированном образце зависит от условий обработки. На рис. 5 показано изменение приведенного свободного объема аморфного сплава $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, подвергнутого интенсивной пластической деформации в шаровой мельнице, после которой толщина образца была уменьшена на 90–97% [35]. На рис. 5 приведены также данные, показанные на рис. 3. Сравнение кривых позволяло авторам [35] заключить, что различие в плотности между первым нагревом выше $T > T_g$ и последующим термоциклированием сильно деформированных фольг теперь соответствует уплотнению около 0.4% объема на атом. Это означает, что применение значительной деформации (90–97%) привело к увеличению доли свободного объема до величины, вдвое превышающей его значения в образце непосредственно после закалки расплава. Эти результаты хорошо согласуются с данными об образовании свободного объема при деформации аморфных сплавов в полосах сдвига [38–41]. Обращает на себя внимание факт изменения наклона зависимостей выше температуры стеклования: более высокая доля свободного объема в деформированных образцах способствует более быстрой релаксации

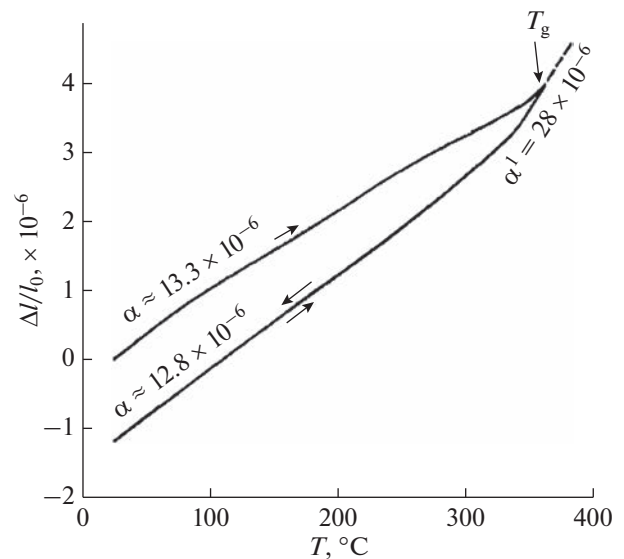


Рис. 4. Изменение длины ленты аморфного сплава $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ при термоциклировании [37].

выше 400 K. Подобные результаты наблюдались также в случае сплавов на основе циркония (рис. 6).

Изменение свободного объема при деформации металлических стекол обсуждается во многих работах [38–48]. Одним из важных аспектов этих исследований является анализ изменения свободного объема в полосах деформации. Известно, что деформация аморфной фазы в металлических стеклах сильно локализована и осуществляется в узких зонах, называемых полосами сдвига. Остальная часть образца практически неизменна. В полосах сдвига структура меняется. Степень изменений зависит от условий деформации. Главной особенностью изменения аморфной структуры в полосах сдвига является увеличение свободного объема, т.е. увеличение среднего расстояния между атомами [38, 39, 49]. Толщина полос сдвига составляет 5–20 нм [46, 50, 51]. По разным данным плотность аморфной фазы в полосе может уменьшаться на 1–12% [52]. Явной корреляции между полосой сдвига и изменением плотности (доли свободного объема) обнаружено не было, однако анализ литературных данных показывает, что полосам большей толщины обычно соответствуют более высокие изменения плотности.

При определенных условиях свободный объем в полосах сдвига может коагулировать, приводя к образованию пор. В [40] было обнаружено формирование нанопор в полосах деформации аморфного сплава $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ (рис. 7), причем проведенные авторами исследования показали, что эффективный коэффициент диффузии в полосах сдвига при комнатной температуре составляет

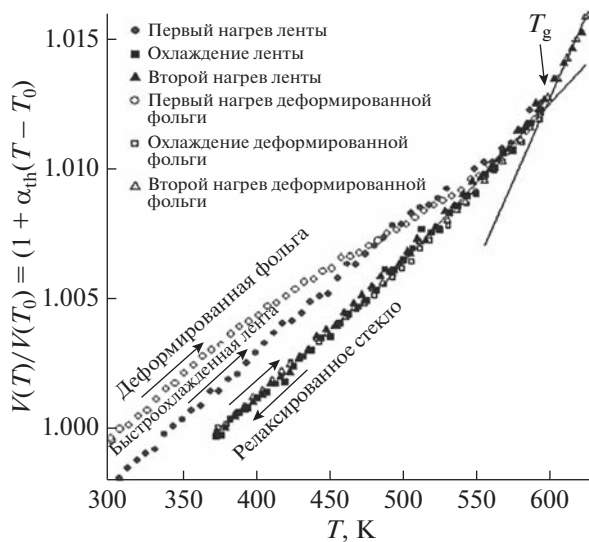


Рис. 5. Приведенный объем на атом при нагреве исходных и деформированных лент аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [10], α_{th} — коэффициент термического расширения, T_0 — комнатная температура.

$10^{-22} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение на пять—шесть порядков превышает коэффициент диффузии в матрице. Такое значение коэффициента диффузии в полосе сдвига свидетельствует о высокой доле избыточного свободного объема в полосах, что в принципе облегчает формирование нанокристаллов в этих областях.

Как указано выше, свободный объем и его изменение оказывают значительное влияние на свойства материала. Эта величина может уменьшаться (при релаксации, нагреве, вылеживании) или увеличиваться (при деформации). При уменьшении доли свободного объема происходит охрупчивание, падает вязкость, температура сверхпроводящего перехода. Изменение доли свободного объема сказывается и на кинетике кристаллизации, что приводит к формированию микроструктуры с неоптимальными с точки зрения свойств структурными параметрами. В [53] был предложен подход, позволяющий контролировать долю свободного объема или, точнее, сохранять ее в образце. Идея предложенного подхода состояла в нанесении на поверхность образца покрытия, препятствующего выходу свободного объема на поверхность образца за счет диффузии (рис. 8). Для того чтобы нанесенное покрытие препятствовало выходу свободного объема, необходимо, чтобы энергия образования вакансий в кристаллическом покрытии была заметно больше энергии образования свободного объема в образце. Авторы [53] показали, что нанесение кристаллического вольфрама на поверхность аморфного

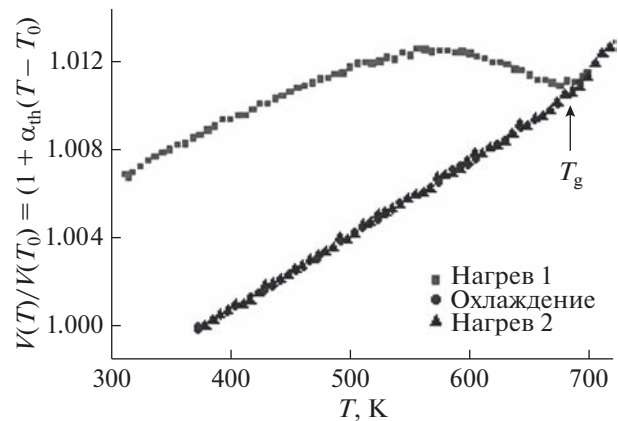


Рис. 6. Температурная зависимость приведенного объема на атом при термоциклировании аморфного сплава $\text{Zr}_{66}\text{Cu}_{22}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_6$ [10], α_{th} — коэффициент термического расширения, T_0 — комнатная температура.

сплава $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$ позволяет сохранить большую часть свободного объема. По сделанным в работе оценкам, миграция свободного объема из аморфной фазы в кристаллический вольфрам термодинамически невыгодна. Эта идея сохранения свободного объема за счет нанесения защитного покрытия на поверхность образца была использована позже в [54] при исследовании процессов кристаллизации деформированного аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. В частности, было показано, что сохранение свободного объема, индуцированного деформацией, с помощью защитного покрытия обеспечивает ускорение диффузии, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости зарождения кристаллов.

Полученные в [53, 54] результаты открывают новый путь управления структурой. Это особенно важно для аморфно-нанокристаллических металлических материалов, свойства которых (магнитные, механические) существенно зависят от параметров микроструктуры [55–58]: размера кристаллов, их морфологии, расположения, взаимной ориентации, доли кристаллической составляющей в образце.

Как уже отмечалось, доля свободного объема увеличивается при деформации аморфных сплавов и уменьшается при структурной релаксации. Его изменение при обработке аморфных сплавов может быть и более сложным. В [15] исследовали образцы аморфного сплава $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$, полученные закалкой расплава в разных условиях и имеющие разную плотность и разные значения объемного модуля упругости. Авторы этой работы получили удивительный результат: при сжатии свободный объем уменьшался с постоянной скоростью до ~ 30 ГПа, и это изменение в основном

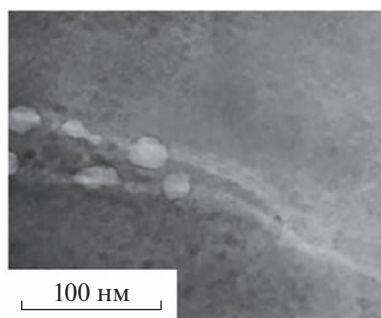


Рис. 7. Образование нанопор в полосе сдвига деформированного аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ [40].

было обратимо при декомпрессии без явного уплотнения после снятия давления, что свидетельствует об упругом характере процесса. Авторы предположили, что структуру закаленного аморфного сплава можно рассматривать как однородную, с широким диапазоном межатомных расстояний, аморфную структуру с более-менее однородным распределением атомов (рис. 1в). В то же время, например, в [35] и ряде других работ увеличение свободного объема при деформации связывали с формированием полос сдвига — областей пониженной плотности. Проведенные исследования показали, что и при барической обработке может происходить образование полос сдвига и увеличение концентрации свободного объема [59]. Так, в аморфном сплаве $\text{Co}_{70}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_2$ при обработке при 5 и 8 ГПа в течение 1 ч свободный объем увеличивался на 1.5%. После снятия давления на поверхности образца наблюдались ступеньки, представляющие собой места выхода полос сдвига на поверхность.

Исследование изменений свободного объема при термообработке

При термообработке доля свободного объема уменьшается. Известно, что при кристаллизации аморфных сплавов уменьшение плотности составляет 2–5%. Однако исследование изменения плотности (свободного объема) при термообработке ниже температуры кристаллизации связано с рядом трудностей. Структура аморфных сплавов метастабильна, при термообработке она переходит в равновесное состояние. В сплавах разного состава было обнаружено расслоение аморфной фазы — образование гетерогенной аморфной структуры [60, 61], состоящей из областей, различающихся типом ближнего порядка и/или химическим составом. В таких областях расстояния между атомами разные, а кривые рассеяния рентгеновских лучей представляют собой суперпозицию рассеяния в разных областях. В этом случае изменение среднего радиуса первой координационной сферы, по которому оценивается изменение свободного объема, может отражать не изменение свободного объема, а образование областей, обогащенных, например, компонентом сплава, характеризующимся самым большим атомным радиусом. Например, при отжиге аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ при температуре 150°C в течение 15 ч происходит заметное расслоение на области, обогащенные и обедненные лантаном, что приводит к изменению радиуса первой координационной сферы на $0.55 \text{ \AA}$, что, как минимум, на порядок превышает изменения, наблюдаемые при деформировании. Следует отметить также, что даже при отсутствии явно наблюдаемого расслоения возможно образование упорядоченных областей [62–64], которые также характеризуются

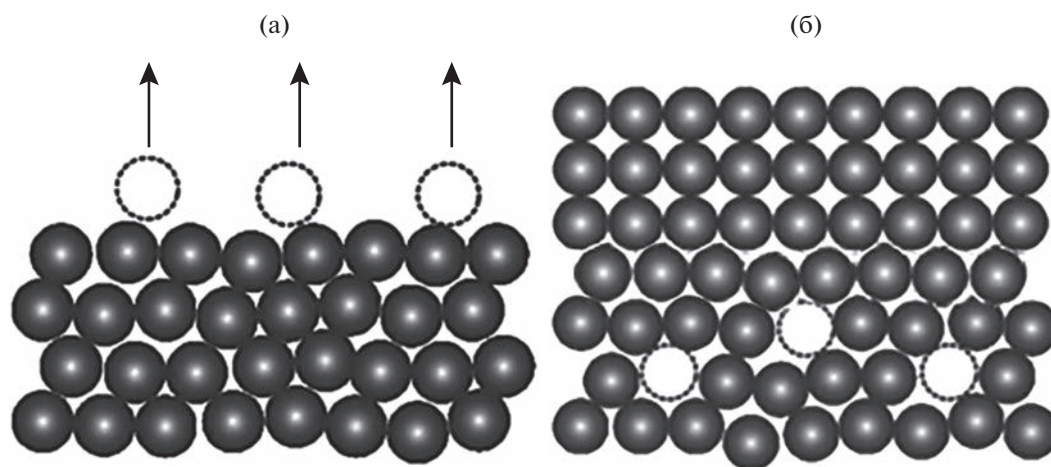


Рис. 8. Схема аннигиляции свободного объема с поверхности образца без защитного покрытия (а) и с защитным покрытием (б).

межатомным расстоянием, отличным от окружающей аморфной матрицы. В таких случаях изменение расстояния между атомами, обусловленное уменьшением доли свободного объема, может нивелироваться изменениями межатомного расстояния, связанными с концентрационным перераспределением компонентов или изменением типа ближнего порядка, поэтому при исследовании эволюции структуры аморфной фазы необходимо учитывать все возможные причины структурных перестроек.

Исследование изменений свободного объема при облучении

Еще одним способом воздействия на аморфные сплавы, приводящим к увеличению доли свободного объема, является облучение [65, 66]. Авторами [66] было обнаружено, что при облучении тепловыми нейтронами сплавов, содержащих бор (в частности, аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$), в них происходит реакция $^{10}\text{B}(n, \alpha)\text{Li}$, приводящая к образованию высокоэнергетических осколков деления, что, в свою очередь, вызывает процессы “внутреннего” облучения этими осколками. Исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния показали, что в результате облучения возникали области пониженной плотности материала. В некоторых сплавах облучение нейтронами приводит к набуханию аморфной фазы. При отжиге плотность аморфного сплава увеличивается, но вплоть до кристаллизации остается приблизительно на 0.5% меньше, чем у исходного аморфного сплава [67]. Эти изменения также приводят к изменению физических свойств. Так, например, аморфные сплавы $(\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40})_{82}\text{B}_{18}$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ после отжигов становились хрупкими, а после облучения пластичность возвращалась к исходному значению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Избыточный свободный объем является важной характеристикой аморфных металлических сплавов. Его величина зависит от состава сплава и условий его получения и может меняться при структурной релаксации, вылеживании, деформации, облучении. Повышенная доля избыточного свободного объема влияет на физические свойства, эволюцию структуры, а также способствует ускорению кристаллизации аморфной фазы. Возможность управлять долей свободного объема в образце открывает новые пути управления структурой и, как следствие, свойствами материалов.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willens R.H., Klement W., Duwez P. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31 P. 1136.
<https://doi.org/10.1063/1.1735777>
2. Trexler M.M., Thadhani N.N. // Prog. Mater. Sci. 2010. V. 55. P. 759.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.002>
3. Hasani S., Rezaei-Shahreza P., Seifoddini A., Hakimi M. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 497. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.021>
4. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1164.
5. Doolittle A.K. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 1471.
6. Turnbull D., Cohen M.H. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 120.
7. Cohen M.H., Grest G.S. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 1077.
8. Wen P., Tang M.B., Pan M.X., Zhao D.Q., Zhang Z., Wang W.H. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 212201.
9. Haruyama O., Inoue A. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 131906.
10. Yavari A.R., Moulec A.L., Inoue A., Nishiyama N., Lupu N., Matsubara E., Botta W.J., Vaughan G., Michiel M.D., Kvick Å. // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 1611.
11. Rätzke K., Hüppe P.W., Faupel F. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 2347.
12. Dmowski W., Iwashita T., Chuang C.P., Almer J., Egami T. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 205502.
13. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. // J. Non-Crystal. Solids. 1977. V. 24. P. 109.
14. Cohen M.H., Grest G.S. // Phys. Rev. B 1979. V. 20. P. 1077.
15. Chen S., Xu D., Zhang H., Chen H., Liu Y., Liang T., Yin Z., Jiang Sh., Yang K., Zeng J., Lou H., Zeng Zh., Zeng Q. // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. P. 144201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.144201>
16. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. P. 2488.
17. Cahn R.W. Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies / Eds. R. Mehrabian et al. LA: Clat-tor's Baton Rouge, 1978.
18. Chen L.Y., Fu Z.D., Zhang G.Q., Hao X.P., Jiang Q.K., Wang X.D., Cao Q.P., Franz H., Liu Y.G., Xie H.S., Zhang S.L., Wang B.Y., Zeng Y.W., Jiang J.Z. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 075501.
19. Murali P., Ramamurty U. // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 1467.
20. Ketov S.V., Sun Y.H., Nachum S., Lu Z., Checchi A., Beraldin A.R., Bai H.Y., Wang W.H., Louzguine-Luzgin D.V., Carpenter M.A. // Nature. 2015. V. 524. P. 200.
21. Abrosimova G., Volkov N., Pershina E., Tran Van Tuan, Aronin A. // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 528. P. 119751.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119751>

22. Taub A.I., Spaepen F. // *Acta Metall.* 1980. V. 28. P. 1781.
23. Ruitenberg G., Hey P.D., Sommer F., Sietsma J. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 4830.
24. Xu Y., Fang J., Gleiter H., Horst H., Li J. // *Scr. Mater.* 2010. V. 62. P. 674.
25. Slipenyuk A., Eckert J. // *Scr. Mater.* 2004 V. 50. P. 39.
26. Launey M.E., Kruzic J.J., Li C., Busch R. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 051913.
27. Egami T. // *Mat. Res. Bull.* 1978. V. 13. P. 557.
28. Liebermann H.H., Graham C.D., Flanders P.J., Jr. // *IEEE Trans. Mag.* 1977. V. MAG-13. P. 1541.
29. Williams R., Egami T. // *IEEE Trans. Mag.* 1976. V. MAG-12. P. 927.
30. Egami T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1977. V. 60. P. 128.
31. Chen H.S., Leamy H.J., Barmatz M. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1970. V. 5. P. 444.
32. Soshiroda T., Koiwa M., Masumoto T. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1976. V. 21. P. 688.
33. Berry B.S., Pritchett W.C. // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 34. P. 1022.
34. Chou C.-P.P., Turnbull D. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1975. V. 17. P. 169.
35. Gunderov D., Astanin V., Churakova A., Sitdikov V., Ubyivovk E., Islamov A., Jing Tao Wang // *Metals.* 2020. V. 10. P. 1433.
<https://doi.org/10.3390/met10111433>
36. Nishiyama N., Horino M., Inoue A. // *Mater. Trans JIM.* 2000. V. 41. № 11. P. 1432.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1432>
37. Chen H.S. // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 3289.
<https://doi.org/10.1063/1.325279>
38. Meng F., Tsuchiya K., Seiichiro I.I., Yokoyama Y. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 12. P. 121914.
<https://doi.org/10.1063/1.4753998>
39. Boltynjuk E., Gunderov D., Ubyivovk E., Monclús M., Yang L., Molina-Aldareguia J., Tyurin A., Kilmametov A., Churakova A., Churyumov A. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 747. P. 595.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.018>
40. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. // *Mechan. Mater.* 2017. V. 113. № 10. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
41. Mironchuk B., Abrosimova G., Bozhko S., Pershina E., Aronin A. // *J. Non-Crystal. Solids.* 2022. V. 571. P. 121279.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121279>
42. Li Q.-K., Li M. // *Mater. Trans.* 2007. V. 48. № 7. P. 1816. doi: 102320/matertrans.MJ200875
43. Jiang W.H., Atzmon M. // *Acta Mater.* 2003. V. 51. № 14. P. 4095.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00229-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00229-5)
44. Maaß R., Birkigt P., Borchers C., Samwer K., Volkert C.A. // *Acta Mater.* 2015. V. 98. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.062>
45. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // *Mater. Sci. Eng. R.* 2013. V. 74. № 4. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
46. Rösner H., Peterlechner M., Kübel Ch., Schmidt V., Wilde G. // *Ultramicroscopy.* 2014. V. 142. № 7. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006>
47. Schmidt V., Rösner H., Peterlechner M., Wilde G. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 115. № 7. P. 035501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.035501>
48. Абросимова Г.Е., Матвеев Д.В., Аронин А.С. // *УФН.* 2022. Т. 192. № 3. P. 247.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.04.038974>
49. Gunderov D., Astanin V., Churakova A., Sitdikov V., Ubyivovk E., Islamov A., Wang J.T. // *Metals.* 2020. V. 10. № 11. P. 1433.
<https://doi.org/10.3390/met10111433>
50. Chen Y.M., Ohkubo T., Mukai T., Hono K. // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24. P. 1.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0001>
51. He J., Kaban I., Mattern N., Song K., Sun B., Zhao J., Kim D. H., Eckert J., Greer A.L. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 25832.
<https://doi.org/10.1038/srep25832>
52. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R. // *Acta Mater.* 2017. V. 140. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
53. Chen Z.Q., Huang L., Wang F., Huang P., Lu T.J., Xu K.W. // *Mater. Design.* 2016. V. 109. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.069>
54. Abrosimova G., Chirkova V., Pershina E., Volkov N., Sholin I., Aronin A. // *Metals.* 2022. V. 12. P. 332.
<https://doi.org/10.3390/met12020332>
55. Cremaschi V., Arcondo B., Sirkin H., Vazquez M., Asenjo A., Garcia J.M., Abrosimova G., Aronin A. // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15. № 9. P. 1936.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0279>
56. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Kir'janov Yu.V., Matveev D.V., Zver'kova I.I., Molokanov V.V., Pan S., Slipenyuk A. // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. № 16. P. 3933.
57. Abrosimova G., Matveev D., Pershina E., Aronin A. // *Mater. Lett.* 2016. V. 183. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.053>
58. Abrosimova G., Aronin A. // *Mater. Lett.* 2017. V. 206. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.098>
59. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // *ФТТ.* 2017. Т. 59. Вып. 11. С. 2227.
60. Hirata A., Guan P., Fujita T., Hirotsu Y., Inoue A., Yavary A., Sakurai T., Chen M. // *Nature Mater.* 2011. V. 10. P. 28.
<https://doi.org/10.1038/nmat2897>
61. Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A. // *Mater. Lett.* 2015. V. 139. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.076>
62. Abrosimova G.E., Aronin A.S. // *Int. J. Rapid Solidif.* 1991. V. 6. P. 29.
63. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Волков Н.А. // *ФТТ.* 2019. Т. 61. С. 1352.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.07.47850.415>
64. Volkov N., Abrosimova G., Aronin A. // *Mater. Lett.* 2019. V. 265. P. 127431.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127431>
65. Абросимова Г.Е. // *УФН.* 2011. Т. 181. № 12. С. 1265.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112b.1265>
66. Doi K. // *J. Non-Cryst. Solids* 1979. V. 34. P. 405.
67. Gerling R. // *Scripta Met.* 1982. V. 16. P. 963.

Free Volume in Amorphous Alloys and Its Change under External Influences

G. E. Abrosimova^{1, *}, A. S. Aronin^{1, **}

¹*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: gea@issp.ac.ru*

***e-mail: aronin@issp.ac.ru*

The effect of excess free volume on the structure and crystallization of amorphous metal alloys is considered. Its change is an important characteristic of such alloys. Changes in the free volume during structural relaxation, aging, heat treatment, deformation, and irradiation are given. It is shown that the excess free volume fraction in the material depends on the alloy composition and the conditions for its production and changes under various external influences, which can contribute to both a decrease and an increase in the fraction. An increased fraction of excess free volume affects the physical properties, the evolution of the structure, and also contributes to the acceleration of the crystallization of the amorphous phase. The ability to control the free volume fraction in a sample opens up new ways to control the structure and, as a result, the properties of materials.

Keywords: amorphous alloys, free volume, structure relaxation, deformation, crystallization.