

PACS: 81.05.Kf, 61.43.Dq, 68.60.Dv

В.В. Маслов¹, В.К. Носенко¹, В.И. Ткач², Е.А. Сегиди¹, Г.М. Зелинская¹,
А.А. Назаренко¹

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ,
ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ И МИКРОТВЕРДОСТЬ
АМОРФНОГО СПЛАВА $Al_{87}Ni_8La_5$

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
пр. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 21 мая 2010 года

Методами рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и измерения микротвердости изучены структура и термическая устойчивость аморфного сплава $Al_{87}Ni_8La_5$, полученного спиннингованием после нагрева расплава перед закалкой до различных температур T^+ выше температуры ликвидус T_L . По мере увеличения T^+ возрастают приведенная температура начала T_{x1}/T_L и энергия активации 1-й стадии кристаллизации (образование нанокристаллов Al), уменьшаются средние размеры областей ближнего порядка и проявляется тенденция к увеличению микротвердости аморфных образцов. Наблюдаемые эффекты рассматриваются с учетом результатов моделирования изменений в их атомном строении с повышением T^+ , которые состоят в перераспределении атомов компонентов сплава между микрон неоднородностями (нанокластерами) различного типа с тенденцией к увеличению доли нанокластеров интерметаллидного типа с композиционным и топологическим ближним порядком по типу фаз $Al_{11}La_3$ и Al_3Ni .

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, структура, термическая устойчивость, перегрев расплава

1. Введение

Благодаря рекордно высоким прочностным характеристикам аморфных и нанокристаллических сплавов Al с переходными (ПМ) (Ni, Co, Fe) и редкоземельными (РЗМ) (Ce, La, Y, Gd и др.) металлами внимание к изучению их склонности к аморфизации, термической устойчивости и нанокристаллизации не ослабевает уже длительное время [1,2]. Достаточно сказать, что прочность аморфного сплава $Al_{88}Ni_9Ce_2Fe_1$ составляет ~ 1000 МПа, что существенно выше прочности известных кристаллических конструкционных

Al-сплавов, а при образовании в аморфной матрице ~ 25 vol.% нанокристаллов Al прочность нанофазных композитов достигает 1560 МПа [3].

Аморфные Al-сплавы получают в виде лент, порошка либо фольг, но достижимые при этом скорости охлаждения расплава накладывают ограничения на толщину (~ 60–100 μm) продуктов закалки. Поэтому получение массивных и пригодных в дальнейшем для практического использования заготовок требует, с одной стороны, разработки сплавов с высокой стеклообразующей способностью, а с другой – различных способов консолидации аморфных прекурсоров. Так, авторами [4] при литье в клиновидную изложницу получены аморфные образцы сплава $Al_{86}Ni_9La_5$ толщиной 780 μm (среди Al–ПМ–РЗМ-сплавов Al–Ni–La выделяются своей высокой склонностью к аморфизации). В нашей работе [5] с использованием интенсивной пластической деформации (винтовая экструзия) получены образцы $Al_{86}Gd_6Ni_6Co_2$ -нанокомпозита размерами 14 × 23 × 40 mm и микротвердостью 5.5 GPa.

Помимо оптимизации химического состава, в качестве дополнительного резерва влияния на структуру, свойства и термическую устойчивость аморфных фаз представляется интересным изучить воздействие на их формирование в процессе сверхбыстрого охлаждения расплава за счет его предшествующих температурно-временных обработок. Основанием для этого являются результаты исследований температурно-временных зависимостей структурно-чувствительных свойств (вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение, плотность и др.) расплавов. В [6–11] такие исследования проведены для сплавов системы Fe–Si–B, вязкость и поверхностное натяжение расплавов $Al_{91}La_5Ni_4$ и $Al_{91}Ce_5Ni_4$ изучались в [12]. Изменения вязкости расплавов тройных и более сложных систем $Al_{86}Ni_8(La/Ce)_6$, $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4(Y/Tb)_2$ как при нагреве, так и в изотермических режимах исследовались нами ранее в [13].

Характерным для перечисленных работ является наличие на температурных зависимостях особенностей в виде перегибов либо гистерезис свойств в определенных температурных интервалах в циклах нагрев–охлаждение расплава. Такого рода аномалии трактуются обычно как косвенное свидетельство изменений в микрогетерогенной структуре расплавов, которые наследуются в атомной структуре аморфных сплавов и влияют на их свойства. В частности, например, в зависимости от температуры закалки авторами [14] наблюдались изменения в структуре аморфного сплава $Fe_{83.4}B_{16.6}$, его коэрцитивной силе и намагниченности насыщения. Перегрев расплава выше некоторого критического значения отражался на величине электросопротивления, прочности и пластичности, а также термической устойчивости аморфных сплавов различного химического состава на основе алюминия [12] и железа [15–18].

Что же касается прямых экспериментальных свидетельств структурных изменений при нагревании расплава и корреляции этих изменений со структурой аморфных сплавов, то они весьма ограничены. В работах [19,20] нами

было проведено изучение температурно-временных изменений вязкости расплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ параллельно с его рентгенографированием при разных температурах при нагреве и охлаждении с последующими рентгенодифракционными исследованиями структуры аморфных сплавов, полученными закалкой (спиннингование расплава) от этих температур. Сопоставление рассчитанных для расплавов и аморфных лент структурных факторов (СФ) и функций радиального распределения атомов (ФРРА), а также определенных из них структурных характеристик позволило установить при перегревах выше критического значения ($T_{\text{cr}} \sim 1440^\circ\text{C}$ – температура гистерезиса на политерме кинематической вязкости для расплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$) переход от низко- к высокотемпературному структурному состоянию расплава и наследование этих изменений при аморфизации. После нагрева расплава перед закалкой выше этой критической температуры существенно увеличились начальная магнитная проницаемость и предел прочности аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$.

Результаты рентгенодифракционных исследований атомного строения расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ также непосредственно показали наличие в нем сложных изменений композиционного и топологического порядка при нагреве в температурном интервале $850\text{--}1050^\circ\text{C}$ с перераспределением атомов Al и Ce, которые сохранялись при обратном охлаждении [21].

Исходя из изложенного, в настоящей работе исследовались структурное состояние и термическая устойчивость аморфных лент сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, полученных из расплавов, предварительно перегретых до различных температур выше температуры ликвидус. Выбранный сплав рассматривается в качестве базового для последующей разработки более сложных по составу композиций с высокой аморфизирующей способностью, перспективных для получения высокопрочных массивных Al-композитов с аморфной и нанокристаллической структурой.

2. Методика эксперимента

Исходные слитки сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (до 50 г) готовили в дуговой печи в инертной атмосфере He или Ar сплавлением Al чистотой 99.99 mass%, La (99.5) и электролитического Ni (99.96).

Аморфные ленты толщиной $30\text{--}50\ \mu\text{m}$ получали спиннингованием расплава по методу литья плоской струи. Расплав перегревали до различных температур T^+ (1100, 1175, 1300 и 1350°C), после выдержки длительностью 30 с температуру понижали до 980°C , от которой и производили его эжектирование на поверхность закалочного диска. Температуры нагрева расплава T^+ выбраны с учетом полученных ранее данных для расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$, для которого при $T^+ \sim 1300^\circ\text{C}$ наблюдался гистерезис кинематической вязкости [13].

Температуру расплава и ее изменения в процессе литья регистрировали системой цифровой компьютерной регистрации на базе скоростного пирометра «ИМРАС». Температура ликвидус сплава T_L , определенная пирометрически, составляла $\sim 770^\circ\text{C}$, что практически совпадает с данными ДСК.

Химический состав сплавов и приготовленных аморфных лент контролировали методом флуоресцентного рентгеновского анализа.

Дифрактограммы от аморфных образцов снимали в монокроматическом $\text{Mo } K_{\alpha}$ -излучении (θ - θ -геометрия, монохроматор – монокристалл графита на первичном пучке) в диапазоне вектора дифракции от 1 до 12.5 \AA^{-1} с шагом сканирования 0.1° в области главного максимума и 0.5° на других углах рассеяния. Из экспериментальных кривых интенсивности с учетом необходимых поправок [22] рассчитывали СФ $i(s)$ и полные ФРРА. Погрешности в определении структурных характеристик составляли: положения s_1 первого максимума интенсивности и СФ – $\pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$, высоты первого максимума СФ $i(s_1) - \pm 0.05$, наиболее вероятного межатомного расстояния $r - \pm 0.01 \text{ \AA}$, площади под первым максимумом ФРРА (выделение по минимуму) $A_{\min} - \pm 0.8$.

Характерные температуры фазовых превращений при нагреве аморфных лент определяли с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 404 F1 Netzsch в защитной атмосфере гелия с точностью $\pm 0.3 \text{ K}$.

Измерения микротвердости H_{μ} аморфных лент выполняли с использованием стандартного прибора ПМТ-3, откалиброванного на монокристалле NaCl. Измерения осуществляли на гладких участках (преимущественно на свободной поверхности лент) при нагрузке 0.29 N (30 gf) со среднеквадратичной ошибкой $\leq 1.5\%$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования показали, что все полученные спиннингованием ленты (№ 1–4) в исходном (свежеприготовленном) состоянии имели аморфную структуру.

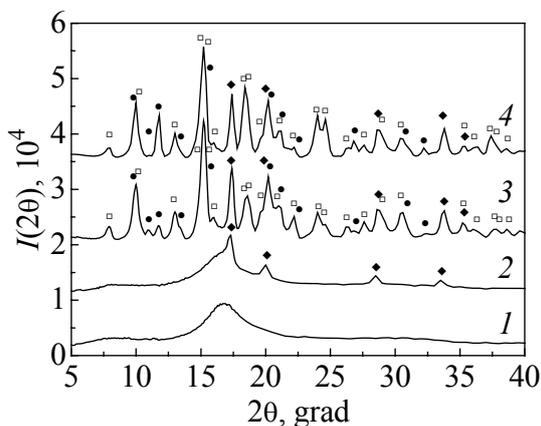


Рис. 1. Дифрактограммы слитка сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (кривая 4) и аморфной ленты в различных состояниях: 1 – исходное, 2 – частично закристаллизованное при $T_a = 232^{\circ}\text{C}$, 3 – полностью закристаллизованное при $T_a = 341^{\circ}\text{C}$; продолжительность отжига 15 min; \blacklozenge – Al_3Ni , \bullet – Al, \square – $\text{Al}_{11}\text{La}_3$

Об этом свидетельствует как отсутствие признаков кристалличности на дифрактограммах образцов, так и типичные для металлических стекол размеры L_d областей когерентного рассеяния (ОКР) (табл. 1), рассчитанные по полуширине первого гало с помощью соотношения Селлякова–Шерера: $L_d = 0.9\lambda / (B_{\theta} \cos \theta_B)$, где B_{θ} – полуширина главного дифракционного максимума интенсивности (111) и θ_B – его угловое положение [23]. В качестве примера на рис. 1 приведена рентгенограмма ленты № 1 ($T^+ = 1100^{\circ}\text{C}$), на которой присутствует лишь размытое гало в области главного дифракционного максимума. На

этом же рисунке представлены рентгенограммы образцов после отжига на протяжении 15 min при температурах $T_a = 232$ и 341°C , а также для исходного литого слитка. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что на начальной стадии кристаллизации образуются нанокристаллы Al, а при дальнейшем повышении температуры – интерметаллиды Al_3Ni и $\text{Al}_{11}\text{La}_3$, т.е. фазы, присутствующие на равновесной диаграмме состояния Al–Ni–La [24].

По экспериментальным рентгенограммам были построены СФ (рис. 2,а) и ФРРА (рис. 2,б), из которых были рассчитаны основные структурные характеристики, приведенные в табл. 1.

На рис. 3 показаны калориметрические кривые для всех исследованных образцов, характеризующие их переход из аморфного в кристаллическое состояние при скорости нагрева $\beta = 10$ K/min. Из этих данных следует, что кристаллизация осуществляется в две стадии, что характерно для аморфных сплавов Al–Ni–La с содержанием La < 6 at.% [25].

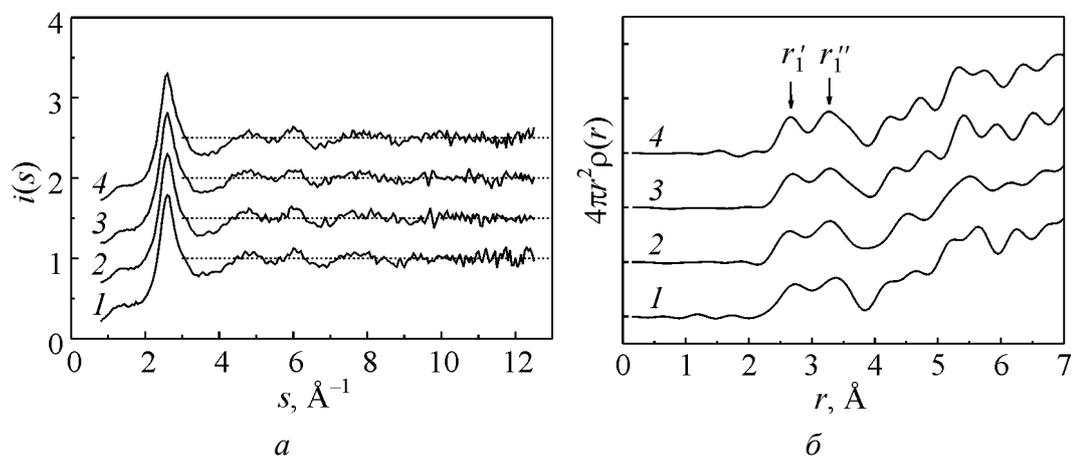


Рис. 2. Структурные факторы (а) и функции радиального распределения атомов (б) аморфных образцов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, полученных после различных температур перегрева (T^+ , $^\circ\text{C}$: 1 – 1100, 2 – 1175, 3 – 1300, 4 – 1350) перед закалкой

Таблица 1

Структурные характеристики аморфных лент с различной термической предысторией расплава

№ образца	T^+ , $^\circ\text{C}$	s_1 , Å^{-1}	$i(s_1)$, е.у.	$\Delta s_{1/2}$, Å^{-1}	r_1'	r_1''	A_{\min}	L_d , nm
					Å			
1	1100	2.62	1.80	0.89	2.74	3.38	8.2	1.27
2	1175	2.60	1.82	0.94	2.69	3.29	8.5	1.14
3	1300	2.61	1.80	0.91	2.65	3.28	8.3	1.03
4	1350	2.59	1.81	0.90	2.66	3.27	8.3	0.95

Примечание: s_1 – положение первого максимума СФ, $\Delta s_{1/2}$ – его полуширина, r_1' и r_1'' – межатомные расстояния для микрогруппировок различного типа, A_{\min} – площадь первого максимума ФРРА по минимуму (характеристика координационного числа), L_d – размер ОКР.

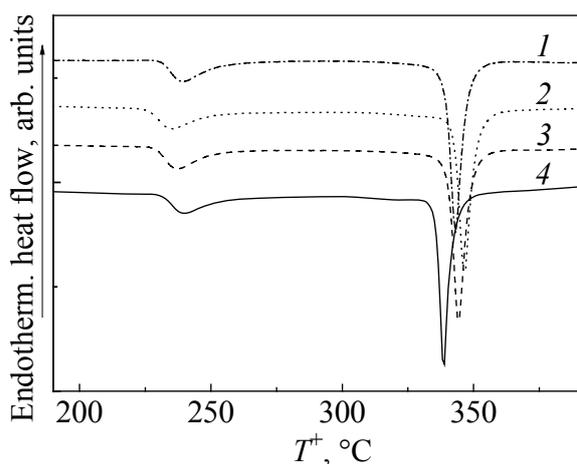


Рис. 3. Термограммы ДСК при скорости нагрева 10 К/мин аморфных лент, полученных после различных температур перегрева расплава T^+ , °С: 1 – 1100, 2 – 1175, 3 – 1300, 4 – 1350

Анализ термограмм, приведенных на рис. 3, показал, что по мере увеличения T^+ температура начала 1-й стадии кристаллизации T_{x1} возрастает от 490 до 497 К, а температуры начала 2-й стадии кристаллизации T_{x2} лежат в интервале 597–604 К (табл. 2). При этом значение приведенной температуры начала кристаллизации T_{x1}/T_L как меры термической устойчивости аморфного состояния в образцах возрастает с 0.470 в образце № 1 ($T^+ = 1100^\circ\text{C}$) до 0.477 в образце № 4 ($T^+ = 1350^\circ\text{C}$).

Таблица 2

Параметры термической устойчивости и микротвердость аморфных лент $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}$, полученных после разных перегревов расплава перед закалкой

№ образца	T^+ , °С	T_{x1} , К	T_{x1}/T_L	T_{x2} , К	E_a^1	E_a^2	H_μ , МПа
		$\beta = 10 \text{ K/min}$			kJ/mol		
1	1100	490	0.470	597	266	217	2773
2	1175	496	0.476	600	277	270	3067
3	1300	492	0.472	602	291	234	2773
4	1350	497	0.477	598	293	275	3020

По изменению значений температур пиков T_p первой и второй стадий кристаллизации на термограммах ДСК в зависимости от скорости нагрева β (5, 10, 20 и 40 К/мин) из соотношения $\ln(\beta/T_p^2) = -E_a/RT + C$ были построены соответствующие линейные зависимости (метод Киссинджера, [26]), из наклона которых определены значения эффективной энергии активации кристаллизации $E_a^{1,2}$. Для 1-й стадии кристаллизации (именно она и определяет степень термической устойчивости аморфной фазы) E_a^1 возрастает от 266 до 293 кДж/мол, для 2-й стадии значения E_a^2 составляют 217–275 кДж/мол.

Основные параметры, характеризующие термическую устойчивость исследованных образцов и протекающие при их нагревании кристаллизационные процессы, а также характер изменения размеров ОКР (областей ближнего порядка) и значения микротвердости аморфных образцов приведены в табл. 2.

При обсуждении представленных здесь экспериментальных данных целесообразно кратко остановиться на полученных ранее в [13] результатах изучения температурной зависимости кинематической вязкости расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$. Характерным для нее было наличие максимума при температуре 1130°C при нагреве и гистерезиса вязкости при $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ в процессе охлаждения. Эти результаты, пусть и косвенно, указывают на сложный характер атомных перестроек в расплаве при нагреве и сохранении вызванных температурным воздействием изменений в структуре расплава при его обратном охлаждении. Происходящие в расплаве при нагреве атомные перестройки можно трактовать как свидетельство некоторой трансформации структурных элементов вязкого течения. Наиболее вероятным механизмом такой трансформации, как это наблюдалось нами ранее для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ [21], может быть перегруппировка атомов с изменением состава нанокластеров, формирующих ближний порядок в расплаве. Отражением происходящих процессов являются, надо полагать, изменения с повышением температуры приведенных в табл. 1 структурных характеристик. В частности, речь идет об уменьшении областей ближнего порядка L_d с увеличением T^+ , а также об изменениях наиболее вероятных межатомных расстояний r_1' , r_1'' в нанокластерах разного типа (рис. 2,б). Кроме того, обращает внимание наличие префика в области главного максимума СФ, увеличение его асимметрии и смещение в сторону меньших значений волнового вектора (рис. 2,а).

Из полученных данных также следует, что первый дифракционный максимум СФ и первый максимум ФРРА (рис. 2,а,б) можно рассматривать в качестве суперпозиции нескольких отдельных максимумов, обусловленных существованием нескольких типов атомных микрогруппировок (кластеров), различающихся по типу топологического и композиционного упорядочения атомов. Сопоставление профиля СФ с дифракционными данными возможных кристаллических фаз в системе Al–Ni–La показывает, что наиболее вероятными для описания структуры образца оказались упаковки типа $\text{Al}_{11}\text{La}_3$, Al_3Ni и чистый Al (рис. 4).

Положение 1-го максимума СФ ($2.69\text{--}2.52 \text{ \AA}^{-1}$) соответствует позициям наиболее интенсивных отражений кристаллической фазы чистого Al (2.69 \AA) и интерметаллида $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ($\sim 2.36 \text{ \AA}$), а асимметрия максимума СФ (наплыв на правой ветви, рис. 4) связан главным образом с сосуществованием в этой области нанокластеров Al, Al–La (по типу $\text{Al}_{11}\text{La}_3$) и Al–Ni (Al_3Ni).

Разложение первых максимумов ФРРА также свидетельствует о наличии расстояний, характерных именно для этих типов кластеров (рис. 5, приведен пример разложения для образца с $T^+ = 1300^\circ\text{C}$). Отметим, что к аналогичному выводу пришли и авторы [27], которые при исследовании структуры аморфного сплава методами электронной дифракции и на основании анализа ФРРА, а также моделирования (методом обратного Монте-Карло) показали в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_5\text{La}_6$ наличие именно этих трех типов кластеров с межатомными расстояниями, практически совпадающими с приведенными в табл. 1.

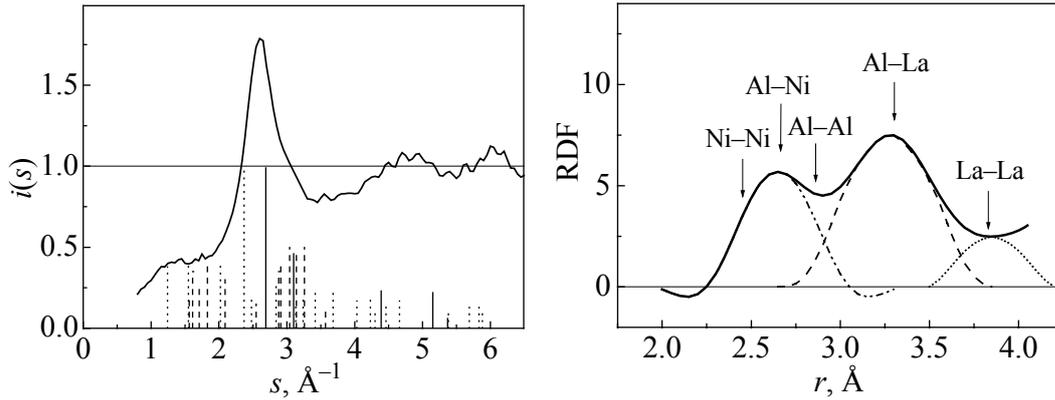


Рис. 4. Фрагмент СФ аморфной ленты $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ и положения рефлексов основных фазовых составляющих относительно кривой СФ: — Al, \dots — $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, - - - — Al_3Ni

Рис. 5. Разложение первого максимума ФРРА для аморфной ленты, полученной при $T^+ = 1175^\circ\text{C}$

Так, первый субпик при $r_1' = 2.74\text{--}2.66 \text{ \AA}$ связывается с наличием нанокластеров Al–Al, Ni–Ni и Al–Ni (по типу Al_3Ni) с кратчайшими межатомными расстояниями 2.86, 2.48 и 2.67 \AA соответственно, а второй (при $r_1'' = 3.27\text{--}3.39 \text{ \AA}$) – с более крупными нанокластерами Al–La по типу фазы $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ (рис. 5).

Исходя из атомных размеров компонентов сплава ($r_{\text{Al}} = 1.43 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}} = 1.24 \text{ \AA}$, $r_{\text{La}} = 1.83 \text{ \AA}$) [24] и их рассеивающей способности, можно полагать, что характерный для всех образцов препик на СФ при $s_1 \sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ (см. рис. 2,а) соответствует нанокластерам с характером композиционного и топологического упорядочения, близким к интерметаллиду $\text{Al}_{11}\text{La}_3$.

Проведенный анализ дифракционных данных позволяет дать следующую интерпретацию влияния предварительного перегрева расплава на структуру аморфной фазы. Так, некоторое уменьшение положений субпиков на ФРРА

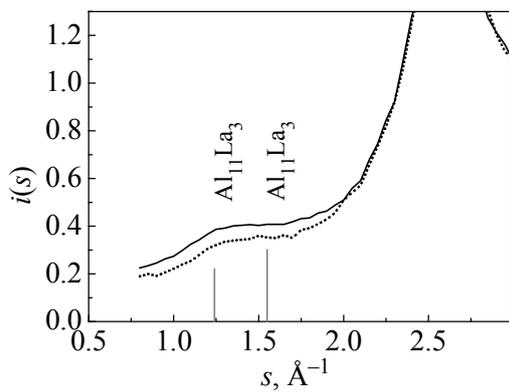


Рис. 6. Фрагмент СФ аморфных лент, полученных после разных температур нагрева расплава (T^+ , $^\circ\text{C}$: \dots – 1175, — — 1300) перед закалкой

r_1' и r_1'' (табл. 1) указывает на перераспределение атомов чистого Al между кластерами, следствием которого является возрастание доли нанокластеров интерметаллидного типа. В свою очередь, смещение углового положения основного максимума СФ s_1 в сторону меньших значений с ростом T^+ может свидетельствовать об увеличении относительной доли нанокластеров, ближний порядок в которых близок к $\text{Al}_{11}\text{La}_3$. Дополнительным подтверждением этого предположения является возрастание интенсивности связанного с нанокла-

стерами $Al_{11}La_3$ препика на СФ с увеличением T^+ (рис. 6). При этом ширина препика несколько увеличивается, что свидетельствует об уменьшении размеров обогащенных La нанокластеров.

4. Заключение

Проведенный анализ показывает, что увеличение температуры расплава перед закалкой до 1150°C и выше приводит к заметным изменениям в атомной структуре расплава, происходящим вследствие перераспределения атомов компонентов (прежде всего Al). При этом растет доля нанокластеров интерметаллидного типа с составом характерных для этого сплава фаз $Al_{11}La_3$ и Al_3Ni , и проявляется тенденция к уменьшению их размера. Эти особенности атомного строения расплава наследуются при его аморфизации, что подтверждают соответствующие тенденции изменений структурных характеристик аморфных лент с разной термической предысторией. Перестройка композиционного порядка в нанокластерах и уменьшение их размеров при увеличении температуры перегрева расплава перед закалкой находят проявление в повышении термической устойчивости аморфного состояния за счет снижения термодинамического стимула к образованию первичных кристаллов Al, а также в тенденции к увеличению значений микротвердости лент, которому, по-видимому, способствует рост относительной доли нанокластеров интерметаллидного типа при увеличении перегрева расплава.

Полученные и приведенные здесь результаты являются дополнительным обоснованием возможности направленной корректировки технологических режимов сверхбыстрого охлаждения расплавов при их аморфизации для изменения их структурного состояния как резерва возможного улучшения свойств аморфных сплавов. Безусловно, исследования в направлении изучения взаимосвязи структуры расплавов и особенностей атомного строения и свойств аморфных сплавов разного типа требуют продолжения ввиду их научного и практического значения.

1. *A. Inoue, K. Ohtera, A.-P. Tsai and T. Masumoto*, Japan J. Appl. Phys. **27**, L479 (1988).
2. *L. Katgerman, F. Domb*, Mater. Sci. Eng. **A375–377**, 1212 (2004).
3. *A. Inoue, Y. Horio, Y.H. Kim, T. Masumoto*, Mater. Trans. JIM **33**, 669 (1992).
4. *W.S. Sanders, J.S. Warner, D.B. Miracle*, Intermetallics **14**, 348 (2006).
5. *A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov*, Mater. Sci. Eng. **A425**, 172 (2006).
6. *Б.А. Баум*, Металлические жидкости, Наука, Москва (1979).
7. *V. Manov, S. Popel, P. Buhler, A. Manuchin, D. Komlev*, Mater. Sci. Eng. **A133**, 535 (1991).
8. *В.В. Молоканов, М.И. Петржик, Т.Н. Михайлова и др.*, Расплавы № 4, 40 (2000).
9. *А.Л. Бельтюков, В.И. Ладынов и др.*, Расплавы № 5, 47 (2001).

10. V. Sidorov, P. Popel, M. Calvo-Dahlborg, U. Dahlborg, V. Manov, Mater. Sci. Eng. **A304–306**, 480 (2001).
11. V.I. Lad'yanov, A.L. Bel'tyukov, V.V. Maslov, A.I. Shishmarin, M.G. Vasin, V.K. Nosenko, V.A. Mashira, J. Non-Cryst. Solids **353**, 3264 (2007).
12. V. Manov, A. Rubshtein, A. Voronel, P. Popel and A. Vereshagin, Mater. Sci. Eng. **A179–180**, 91 (1994).
13. V.I. Lad'yanov, A.L. Bel'tyukov, S.G. Men'shikova, V.V. Maslov, V.K. Nosenko, V.A. Mashira, Phys. Chem. Liquids **46**, 71 (2008).
14. L. Novak, L. Potochy, A. Lovas, Korp. Riz. Kut. Int. Publ. **88**, 1 (1975).
15. E.D. Tabachnikova, V.Z. Bengus, D.V. Egorov, V.S. Tsepelev, V. Ocelik, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 887 (1997).
16. V. Bengus, A. Beznosov, V. Desnenko et al., Mater. Sci. Forum **3**, 43 (2000).
17. M. Calvo-Dahlborg, J.M. Ruppert, E.D. Tabachnikova, V.Z. Bengus, U. Dahlborg, F. Haussler, V.E. Sidorov, P.S. Popel, J. Phys. IV France **11**, 41 (2001).
18. V. Sidorov, P. Popel, M. Calvo-Dahlborg, U. Dahlborg, V. Manov, Mater. Sci. Eng. **A304–306**, 480 (2001).
19. В.В. Маслов, А.Г. Ильинский, В.К. Носенко, В.А. Машира, А.Л. Бельтюков, В.И. Ладьянов, А.И. Шиимарин, ФТВД **15**, № 2, 105 (2005).
20. V.V. Maslov, V.I. Lad'yanov, A.G. Ilinsky, V.K. Nosenko, J. Phys.: Conference Series **98**, 072007 (2008).
21. В.В. Маслов, О.И. Слуховский, В.К. Носенко, В.А. Машира, А.С. Роик, Т.Н. Христенко, Металлофиз. новейшие технол. **25**, 1533 (2003).
22. Аморфные металлические сплавы, В.В. Немошкаленко (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
23. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Распорзюев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (1994).
24. Lange's Handbook of Chemistry, J.A. Dean (ed.), McGraw-Hill, New York (1999).
25. Z. Huang, J. Li, Q. Rao, Y. Zhou, J. Non-Cryst. Solids **354**, 1671 (2008).
26. H.E. Kissiger, Anal. Chem. **29**, 1702 (1957).
27. G. Li, K.B. Borisenko, Y. Chen, D. Nguyen-Manh, E. Ma, D.J.H. Cockayne, Acta Mater. **57**, 804 (2009).

В.В. Маслов, В.К. Носенко, В.И. Ткач, Е.А. Сегіда, Г.М. Зелінська, О.О. Назаренко

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗПЛАВУ НА СТРУКТУРУ, ТЕРМІЧНУ СТІЙКІСТЬ І МІКРОТВЕРДІСТЬ АМОРФНОГО СПЛАВУ $Al_{87}Ni_8La_5$

Методами рентгенографії, диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) і вимірів мікротвердості вивчено структуру і термічну стійкість аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8La_5$, отриманого спінінгуванням після нагріву розплаву перед загартуванням до різних температур T^+ вище за температуру ліквідусу T_L . У міру збільшення T^+ зростають приведена температура T_{x1}/T_L початку і енергія активації 1-ї стадії кристалізації (утворення нанокристалів Al), зменшуються середні розміри областей ближнього порядку і виявляється тенденція до збільшення мікротвердості аморфних зразків. Ефекти, що спостерігаються, розглядаються з урахуванням результатів моделювання змін в їх атомній будові із збільшенням T^+ , які полягають в перерозподілі атомів

компонентів сплаву між мікронеоднорідностями (нанокластерами) різного типу з тенденцією до збільшення долі нанокластерів інтерметалідного типу з композиційним і топологічним ближнім впорядкуванням за типом фаз $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ та Al_3Ni .

Ключові слова: аморфні металеві сплави, структура, термічна стійкість, перегрів розплаву

V.V. Maslov, V.K. Nosenko, V.I. Tkatch, E.A. Segida, G.M. Zelinskaya, A.A. Nazarenko

INFLUENCE OF MELT TEMPERATURE ON STRUCTURE, THERMAL STABILITY AND MICROHARDNESS OF THE AMORPHOUS $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ ALLOY

Structure, thermal stability and mechanical properties of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ amorphous alloy obtained by melt-spinning after preheating the melt up to different temperatures T^+ above liquidus T_L have been investigated by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and measurements of microhardness. The reduced onset crystallization temperature T_{x1}/T_L , the activation energy of the first crystallization stage (formation of Al nanocrystals) as well as the microhardness increase, while the average sizes of the short-range order areas decrease with increase of T^+ . The observed effects have been considered accounting the results of modeling changes in the atomic structure with T^+ , which consist in redistribution of atoms between the microheterogeneities (nanoclusters) of different types with tendency to increasing of the fraction of nanoclusters with compositional and topological short-range order corresponding to that in the $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ and Al_3Ni intermetallic phases.

Keywords: amorphous metallic alloys, structure, thermal stability, melt superheat

Fig. 1. Diffraction patterns of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ alloy ingot (curve 4) and of amorphous strip in different states: 1 – original, 2 – partially crystallized at $T_a = 232^\circ\text{C}$, 3 – completely crystallized at $T_a = 341^\circ\text{C}$; the annealing duration 15 min; \blacklozenge – Al_3Ni , \bullet – Al, \square – $\text{Al}_{11}\text{La}_3$

Fig. 2. Structure factors (SF) (a) and radial distribution functions (RDF) (b) of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ amorphous samples obtained after different overheat temperatures (T^+ , °C: 1 – 1100, 2 – 1175, 3 – 1300, 4 – 1350) prior to hardening

Fig. 3. DSC thermograms for 10 K/min rate of heating amorphous strips obtained after melt overheat at different temperatures, T^+ , °C: 1 – 1100, 2 – 1175, 3 – 1300, 4 – 1350

Fig. 4. A fragment of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ amorphous strip SF and positions of reflections of basic phase components relatively to SF curve: — Al, --- – $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, \cdots – Al_3Ni , $T^+ = 1100^\circ\text{C}$

Fig. 5. Resolution of RDF first maximum for amorphous strip obtained at $T^+ = 1175^\circ\text{C}$

Fig. 6. SF fragment for amorphous strips produced after melt heating to different temperatures (T^+ , °C: \cdots – 1175, — 1300) prior to hardening