

Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики
Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт
им. А.А. Галкина»

На правах рукописи



Свиридова Екатерина Антоновна

**ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА В АМОРФНОМ И НАНОКОМПОЗИТНОМ
СОСТОЯНИЯХ В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВА**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Донецк – 2020

Работа выполнена в Государственном учреждении «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк.

- Научный руководитель: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Ткач Виктор Иванович
Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», главный научный сотрудник
- Официальные оппоненты: **Калинин Юрий Егорович**
доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет», профессор кафедры физики твердого тела (г. Воронеж, РФ)
- Дроботько Валерий Федорович**
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», заведующий отделом фазовых превращений
- Ведущая организация: **Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет»**

Защита состоится «19» января 2021 года в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 01.015.01 при ГУ ДонФТИ по адресу: Донецк-114, ул. Розы Люксембург, 72, конференц-зал. Тел. факс: 342-90-18, e-mail: t.n.tarasenko@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГУ ДонФТИ по адресу: Донецк-114, ул. Розы Люксембург, 72, сайт ГУ ДонФТИ: www.donfti.ru.

Автореферат разослан 19 ноября 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного учёного совета Д 01.015.01,
канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., доцент



Т.Н. Тарасенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Аморфные металлические сплавы (АМС) или металлические стекла (МС), легированные редкоземельными и переходными металлами представляют научный интерес как новый класс перспективных материалов, обладающих высоким уровнем отдельных физических свойств и уникальными их сочетаниями, которые невозможно реализовать в материалах с кристаллической структурой. Кроме этого, экспериментально установлено, что уровень физических свойств ряда АМС может быть значительно повышен путем формирования частично-кристаллических нанокompозитных (НК) структур, состоящих из нанокристаллов, диспергированных в остаточной аморфной матрице.

Высокий уровень физических свойств, благодаря которому сплавы в аморфном и НК состояниях нашли применение в промышленных масштабах, обусловлен особенностями их структуры (полностью или частично разупорядоченной соответственно). Эти структурные состояния являются термодинамически неравновесными и, следовательно, их эволюция в состояния с пониженной свободной энергией сопровождается изменениями физических свойств. Метастабильная природа МС и сплавов с НК структурой ограничивает области их практического применения и свидетельствует о важности изучения их термической устойчивости (ТУ), закономерностей структурных изменений и установлению их влияния на физические свойства. Процессы структурных перестроек в МС, происходящие под действием температуры, делятся на две группы – структурная релаксация и кристаллизация. Релаксационные процессы, которые происходят в пределах аморфного состояния, приводят к улучшению ряда магнитных (повышению намагниченности насыщения и проницаемости, снижению коэрцитивной силы) и прочностных характеристик, однако большинство МС в процессе релаксации практически полностью теряют пластичность. Появление кристаллических фаз в МС сопровождается еще более кардинальными изменениями свойств, вследствие чего температуры (при непрерывном нагреве) или времена (при изотермической выдержке), при которых начинается кристаллизация, служат количественными характеристиками температурно-временных границ устойчивости аморфного состояния и, следовательно, режимов их эксплуатации.

Исключением из этого правила является группа МС на основе Fe и Al, в которых на начальных стадиях кристаллизации в аморфной структуре формируются наномасштабные кристаллы с размерами 10–30 нм, объемной плотностью 10^{22} – 10^{24} м⁻³ и относительной долей 30–80%. Получаемые в результате этого процесса, названного в литературе «нанокристаллизация», нанофазные композиты обладают значительно более высокими уровнями магнитно-мягких (в стеклах на основе Fe) и прочностных (в сплавах на основе Al) характеристик по сравнению с исходными МС.

Учитывая существенное влияние структурной релаксации и кристаллизации на структурно-зависящие свойства МС и сплавов с НК структурой, установление закономерностей этих неравновесных процессов являются актуальной проблемой как с научной точки зрения, так и с прикладной (разработка режимов оптимизации свойств известных и создание новых материалов).

Исследования, результаты которых представлены в диссертации, выполнены в отделе электронных свойств металлов ГУ ДонФТИ в рамках плановых госбюджетных тем «Кинетика и механизмы процессов переноса, упорядочения и фазовых превращений в низкоразмерных и объемных легированных неравновесных металлических и металлооксидных системах» (2009–2014 гг., № госрегистрации 0109U004918) и «Формирование и эволюция объемных и наномасштабных структурных состояний в металлических и металлооксидных материалах» (01 июля 2014–2018 гг., № госрегистрации 0117D000028).

Степень разработанности темы. Многочисленные экспериментальные исследования и теоретический анализ кинетики, механизмов процессов структурной релаксации и кристаллизации МС, ведущиеся на протяжении полувека, позволили установить целый ряд важных закономерностей. В частности, установлено, что структурная релаксация МС представляет собой совокупность нескольких элементарных процессов, которые включают изменения химического ближнего порядка, релаксацию закалочных напряжений, уменьшение концентрации избыточного свободного объема, формирование концентрационных неоднородностей мезоскопического масштаба. Температурно-временные диапазоны этих процессов могут существенно перекрываться, а связанные с ними структурные изменения малы, что осложняет анализ их влияния на различные физические свойства и разработку теоретических моделей.

К числу наиболее важных в практическом отношении физических свойств МС, меняющихся в процессе структурной релаксации, относятся уменьшение коэффициента диффузии (возрастание вязкости), снижение коэрцитивной силы и повышение индукции насыщения, повышение твердости и резкое снижение пластичности. Исследования показали, что основной причиной существенных (на порядки величины) изменений свойств переноса (диффузии и вязкости) и возрастания твердости является уменьшение концентрации свободного объема в стеклах, а повышение уровня магнитно-мягких свойств МС обусловлено преимущественно релаксацией закалочных напряжений. Однако, природа структурных изменений, приводящих к потере пластичности, и факторы, определяющие склонность МС к термически индуцированному охрупчиванию, однозначно не установлены.

Значительно больше внимания уделялось исследованиям перехода МС в кристаллическое состояние, что позволило установить все возможные механизмы процесса кристаллизации (полиморфный, эвтектический и первичный), модифицировать известные (классические) и создать новые

теоретические модели, описывающие зарождение и рост кристаллов в аморфной фазе в условиях, далеких от равновесия, а также разработать ряд приближенных методов количественной оценки параметров моделей. Однако, если модели, описывающие рост кристаллов, контролируемый диффузией на межфазной границе, характерный для двух первых типов кристаллизации, носят непротиворечивый характер, то теоретический базис процесса первичной нанокристаллизации в настоящее время остается предметом дискуссий. В частности, до настоящего времени однозначно не установлены механизмы формирования высокой плотности нанокристаллов и торможения их диффузионно-контролируемого роста. Практически не изучены факторы, определяющие термическую устойчивость не только аморфных фаз, склонных к нанокристаллизации, но и нанокompозитных структур с высоким уровнем физических свойств. Для нанофазных композитов также не в полной мере установлены корреляции «структура-свойства», имеющие важное практическое значение.

Решению ряда из перечисленных проблем посвящена настоящая диссертационная работа, в которой представлены результаты, как экспериментальных исследований процессов структурной релаксации и нанокристаллизации МС, так и их анализа в рамках теоретических моделей.

Цель исследования. Целью диссертационной работы являлось установление факторов, определяющих термическую устойчивость структуры и свойств сплавов на основе алюминия и железа в аморфном и нанокompозитном состояниях.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- экспериментально определить температуры, нагрев до которых приводит к потере пластичности группы МС на основе Al, и установить их связь с механическими характеристиками сплавов;
- установить возможный механизм термически индуцированного охрупчивания исследованных аморфных сплавов;
- определить температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей кристаллизацию ряда МС на основе Al и Fe, и найти их значения (пороговые) при температурах начала кристаллизации;
- установить связи между пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии, механизмами кристаллизации и структурой МС при температурах начала кристаллизации;
- исследовать кинетику и механизмы второй стадии кристаллизации в ряде МС на основе Al и установить связь между ТУ нанокompозитных структур и механизмами их распада.

Объект исследования – процессы структурной релаксации и диффузионно-контролируемой кристаллизации в металлических стеклах в условиях, далеких от термодинамического равновесия.

Предмет исследования – термическая устойчивость структуры и физических свойств аморфных и нанокompозитных сплавов на основе Al и

Fe, ее связь с характеристиками материалов, а также с механизмами формирования кристаллических фаз.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

1. Для группы МС на основе Al установлена эмпирическая корреляция между температурой нагрева, при которой структурные изменения приводят к потере пластичности, и отношением средневзвешенных значений модуля сдвига к объемному модулю упругости, рассчитанных по номинальному составу аморфных сплавов.

2. Экспериментально показано, что процессом структурной релаксации, приводящим к потере пластичности МС на основе Al, является снижение концентрации свободного объема в аморфной фазе.

3. Показано, что доля закристаллизованного объема при температурах начала кристаллизации МС зависит от механизма процесса, и различна в сплавах, кристаллизующихся по первичному и эвтектическому механизмам.

4. Установлено, что при температурах начала кристаллизации МС значения эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей зарождение и рост кристаллов, лежат в диапазоне 10^{-18} – 10^{-20} м²/с и зависят от механизма превращения и вклада процесса зарождения.

5. Получены соотношения, связывающие пороговые значения эффективных коэффициентов диффузии и объемную плотность кристаллов при температурах начала кристаллизации МС, кристаллизующихся по различным механизмам, и установлено определяющее влияние эффективных коэффициентов диффузии на ТУ стекол и их структурные параметры на начальных стадиях кристаллизации.

6. Показано, что температурные диапазоны существования нанокompозитных структур в МС на основе Al и энергии активации их распада коррелируют друг с другом и существенно выше в сплавах, в которых вторые стадии кристаллизации являются завершающими и включают в себя процессы зарождения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты расширяют существующие представления о факторах, контролирующих термическую устойчивость структуры и свойств металлических стекол и формирующихся в них нанофазных (аморфно-нанокристаллических) композитов. Это открывает новые подходы как в фундаментальных исследованиях процессов структурной релаксации и неравновесной кристаллизации, так в прогнозировании уровней термической устойчивости, структуры и свойств новых металлических стекол и нанофазных композитов. Результаты, полученные в диссертации, применимы к широкому кругу АМС и могут быть использованы для разработки новых как аморфных, так и нанокompозитных материалов с повышенными уровнями физических свойств и термической устойчивости при различных режимах термического воздействия. Это позволит расширить область практического применения сплавов на основе Al с аморфной и нанокompозитной структурой в качестве конструкционных материалов, пригодных для изготовления деталей, способных сохранять высокий уровень прочности при повышенных

температурах, или для использования в качестве упрочняющих компонентов в композитных материалах с пластичной матрицей.

Результаты работы могут использоваться в научных организациях, занимающихся исследованиями металлических сплавов с неравновесными структурами и в лекционных курсах в ВУЗах.

Методология и методы исследования. Параметры, контролирующие механизмы и кинетику процессов перехода аморфных и нанокompозитных структурных состояний в равновесие, определялись путем подстановки значений экспериментально определенных величин в теоретические модели. Структура образцов изучалась методами рентгенографического анализа (рассеяние под большими и малыми углами) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Кинетика процессов структурной релаксации и кристаллизации исследовалась методами измерения электросопротивления (ЭС) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Механические свойства быстроохлажденных лент определялись по результатам измерений микротвердости и испытаний на загиб.

Положения, выносимые на защиту:

- совокупность экспериментальных результатов по влиянию нагрева на процессы структурной релаксации и кристаллизации и обусловленные этими процессами изменения механических свойств серии металлических стекол на основе алюминия и железа;
- факторы, определяющие термически индуцированное охрупчивание металлических стекол;
- связь между пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии, термической устойчивостью аморфных фаз, механизмом их кристаллизации и структурными параметрами металлических стекол на начальных стадиях кристаллизации;
- определяющее влияние процесса зарождения на термическую устойчивость нанокompозитных структур в сплавах на основе алюминия.

Степень достоверности. Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов обеспечивается корректным использованием различных взаимодополняющих современных методов исследования, адекватных поставленным задачам, применением соответствующих компьютерных программ обработки экспериментальных данных и подтверждается физически разумными значениями оцененных параметров моделей, а также согласием экспериментальных и расчетных данных между собой (в том числе, получением сплавов с рассчитанными теоретически значениями физических свойств) и с данными, полученными другими авторами.

Личный вклад соискателя. Все экспериментальные исследования кинетики кристаллизации, структуры и свойств аморфных, частично и полностью закристаллизованных сплавов, представленные в данной диссертации, выполнены лично соискателем или при его непосредственном участии. Соискателем выполнена основная часть работ по анализу экспериментальных данных и оценке параметров моделей, она принимала

активное участие в постановке задач исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов, подготовке и оформлении публикаций, непосредственно выступала с докладами на научных конференциях. Во всех публикациях по теме диссертации соискатель принимала равноправное участие.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

1. II Всеукраїнській науковій конференції молодих вчених «Фізика низьких температур», Харків, Україна, 2009.
2. International Conference E-MRS 2009 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 2009.
3. I, II, III International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», Kharkov, Ukraine, 2010, 2011, 2012.
4. XIV International Conference «Liquid and Amorphous Metals» - LAM'XIV, Rome, Italy, 2010.
5. 11, 12 Международных конференциях «Высокие давления» - НР'2010, НР'2012, Судак, Крым, Украина, 2010, 2012.
6. II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина», Киев, Украина, 2010.
7. International Conference «Functional Materials» - ICFM'2011, ICFM'2013, Partenit, Crimea, Ukraine, 2011, 2013.
8. V, VI Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» - ФТТ'2011, ФТТ'2013, Минск, Беларусь, 2011, 2013.
9. II Всеукраїнській конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» - СММТ'2011, Київ, Україна, 2011.
10. Всеукраїнській конференції «Відкриті фізичні читання», Алчевськ, Україна, 2012, 2014.
11. I Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы прикладной физики», Севастополь, Крым, Украина, 2012.
12. III-й Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», Київ, Україна, 2012.
13. IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» - НАНСИС'2013, Киев, Украина, 2013.
14. XXIII Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» -RPS'23, Воронеж, Россия, 2015.
15. VII Всероссийской конференции с международным участием «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии», Ижевск, Россия, 2016.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 10 статьях, из которых 7 – в реферируемых научных изданиях (в том числе 5 статей в журналах, включенных в международные наукометрические базы данных SCOPUS и Web of Science) и 3 – в сборниках докладов международных конференций, и 25 тезисах научных конференций. *H*-индекс автора 3.

Структура и объем диссертации соответствуют целям и задачам исследования. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка цитированной литературы из 179 наименований. Работа изложена на 156 страницах и включает 41 рисунок и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, изложены научная новизна, практическая значимость работы и личный вклад соискателя, приведена информация о структуре и объеме диссертации, публикациях и апробации работы.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации, касающийся структуры и свойств металлических стекол, а также нанофазных композитов, полученных на их основе. Рассмотрены основные механизмы кристаллизации МС и теоретические модели, описывающие данные процессы.

Важным аспектом исследования являются процессы структурной релаксации (СР) и их влияние на физические свойства МС, в частности, пластичность. Установлено, что вязко-хрупкий переход в МС может быть связан как с формированием в аморфной матрице кристаллических фаз, так и с релаксационными процессами, происходящими в температурных диапазонах ниже температур начала кристаллизации, и описаны основные подходы, объясняющие механизмы термически индуцированного охрупчивания в данных случаях.

Рассмотрено влияние химического состава сплавов на их ТУ, а также связь ТУ с диффузией, играющей важную роль в процессах зарождения и роста кристаллов и, следовательно, оказывающей определяющее влияние на ТУ аморфной фазы.

На основе анализа литературных данных сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе подробно описаны экспериментальные методы, использованные в работе и обоснован выбор объектов для исследования. С учетом того, что на процесс охрупчивания в МС, ТУ аморфного и нанокompозитного состояний, а также характер кристаллизации сплавов существенно влияет их химический состав, причем не только общая концентрация легирующих элементов, но и их природа, для решения поставленных в работе задач был исследован широкий круг аморфных сплавов на основе Al номинального состава $Al_{88-86}(Ni, Co, Fe)_{6-8}(Y, Gd, Nd, La)_{5-6}$ и Fe с различным содержанием ПМ и РЗМ элементов, кристаллизующихся как по первичному ($Fe_{80}B_{14}Si_6$ и $Fe_{45}Ni_{19,4}Co_{8,5}Cr_{5,7}Mo_{1,9}B_{14}Si_{5,5}$), так и по эвтектическому ($Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ и $Fe_{80}B_{20}$) механизмам. Образцы с аморфной структурой в форме лент толщиной 20–60 мкм и шириной 5–15 мм были получены из химически чистых компонентов методом спиннингования расплавов.

Структурные исследования проводили с помощью методов рентгеновской дифрактометрии (автоматизированный стандартный дифрактометр ДРОН-3М, $\text{CoK}\alpha$ и $\text{CuK}\alpha$ излучение), малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (установка КРМ-1 в схеме с трехщелевой коллимацией в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ излучении) и электронной микроскопии (JEM-100СХ в ИФТТ РАН).

Термическая устойчивость аморфных и нанокompозитных структур и кинетика их перехода в кристаллическое состояние исследовались как в изотермических условиях (отжиг в расплавах солей), так и в условиях нагрева с постоянной скоростью методами измерения электросопротивления (ЭС) (четырёхзондовый потенциометрический метод) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (NETZSCH DSC 404 и Perkin-Elmer DSC7).

Прочностные свойства образцов характеризовались по результатам измерения микротвердости (стандартный микротвердомер ПМТ-3), а пластичность оценивалась по значениям относительной деформации, при которых разрушался образец, помещенный между двумя пластинами.

Использованные в работе методы исследования структуры, кинетики превращений и измерения свойств отвечают поставленным в работе задачам и широко используются для исследований металлических стекол.

В третьей главе исследованы механизмы термически индуцированного охрупчивания в АМС на основе Al. Данное явление заключается в том, что при достижении некоторой температуры нагрева, T_{te} , изначально пластичные аморфные ленты становятся хрупкими при комнатной температуре.

Дифрактограммы всех быстроохлажденных лент имели вид, типичный для аморфных структур, как показано на рисунке 1 для сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$. Для анализа структурных изменений, обуславливающих вязкохрупкий переход в исследованных аморфных сплавах, были проведены

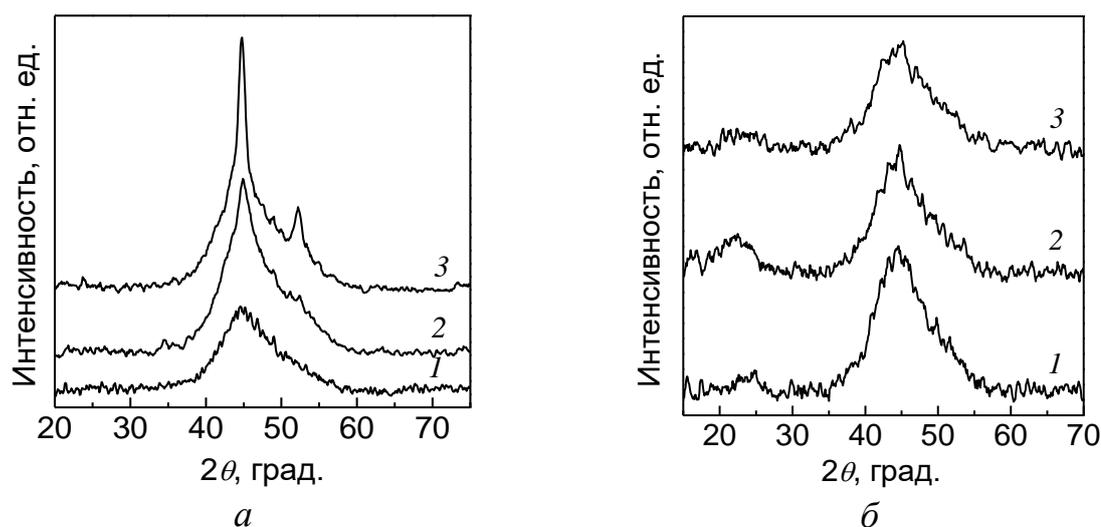


Рисунок 1. Рентгенограммы аморфных лент сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (а) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ (б) в исходном состоянии (кривая 1) и после нагрева с постоянной скоростью 0,167 К/с до температур начала (кривая 2) и окончания (кривая 3) вязкохрупкого перехода.

рентгенографические исследования образцов, подвергнутых нагреву до температур начала и завершения процесса охрупчивания (Рисунок 1).

Измерения относительной пластичности аморфных лент, подвергнутых нагреву со скоростью 0,167 К/с, показали, что резкое уменьшение относительной деформации разрушения ε_f от единицы практически до нуля инициируется структурными перестройками, происходящими в относительно узком диапазоне (21-60 К) температур нагрева (Рисунок 2), что является типичным для всех исследованных сплавов не только на основе Al, но и Fe, при этом охрупчивание части сплавов обусловлено структурной релаксацией (Рисунок 2б), тогда как вторая группа сплавов теряет пластичность в процессе кристаллизации (Рисунок 2а).

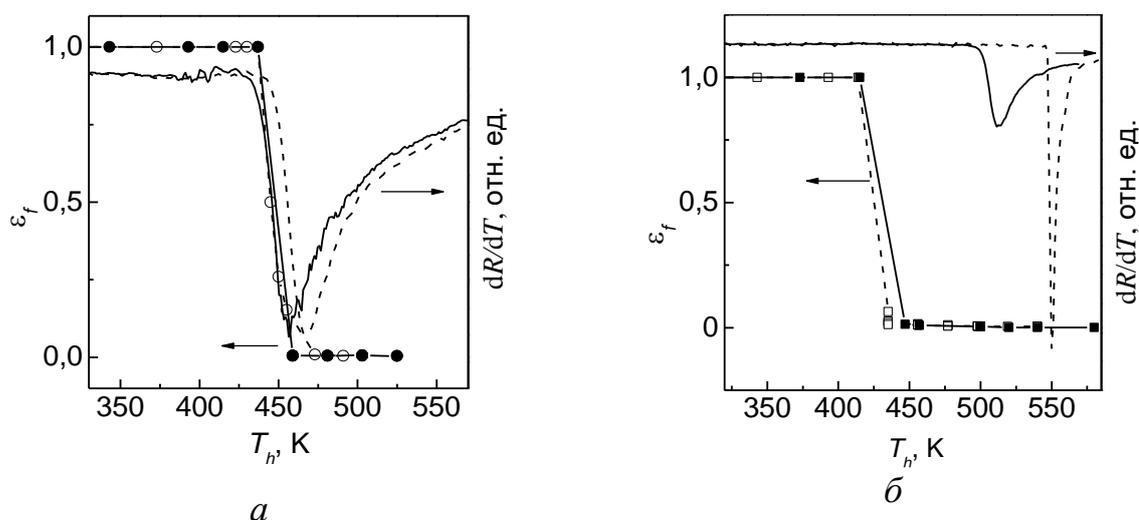


Рисунок 2. – Изменения относительной деформации разрушения ε_f и производной изменения электросопротивления dR/dT при нагреве с постоянной скоростью 10 К/мин. до разных температур аморфных сплавов: а – $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (\circ , ---), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ (\bullet , —); б – $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ (\square , ---), $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (\blacksquare , —).

Обработка полученных дифракционных картин для группы сплавов, теряющих пластичность в процессе структурной релаксации ($\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$), показала, что угловые положения диффузных максимумов (θ_m) образцов, подвергнутых нагреву до температур верхней границы диапазона охрупчивания на $0,02\text{--}0,05^\circ$, смещены в сторону больших углов (Рисунок 1б). Наблюдаемый эффект свидетельствует об уменьшении среднего кратчайшего межатомного расстояния и непосредственно связан с изменениями среднего объема, приходящегося на атом, т.е. $[q_m(V_1)/q_m(V_2)]^3 = V_2/V_1$ (где $q_m = 4\pi\sin\theta_m/\lambda$). Подстановка в это соотношение экспериментально определенных значений θ_m показала, что нагрев до температур верхней границы диапазонов охрупчивания приводит к уменьшению объема образцов от 0,38 до 0,15 ($\pm 0,08$) %. Это означает, что изменение характера разрушения от вязкого к хрупкому обусловлено уменьшением концентрации свободного объема.

Оцененные по изменениям ε_f значения критических температур охрупчивания T_{te} АМС на основе Al приведены в таблице 1. Как следует из этих данных, какой-либо определенной корреляции между химическим составом и температурами охрупчивания не наблюдается. В то же время сопоставление экспериментально определенных температур T_{te} и значений отношений модуля сдвига к объемному модулю упругости, рассчитанных для исследованных сплавов как средневзвешенные значения компонентов сплавов по методике, описанной в статье¹, показало (Таблица 1), что аморфные сплавы с более низкими значениями μ/B охрупчиваются при более высоких температурах (штриховая линия на рисунке 3).

Таблица 1

Химический состав, толщина лент, критические температуры охрупчивающего нагрева, T_{te} , интервалы температур потери пластичности, ΔT_{te} , температуры начала кристаллизации, T_{ons} , и расчетные средние значения отношений модуля сдвига, μ , к объемному модулю упругости, B , исследованных АМС.

№	Химический состав	Толщина, μm	T_{te} , К	ΔT_{te} , К	T_{ons} , К	μ / B
1	$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$	51 ± 3	425	21	496	0,2941
2	$\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$	45 ± 5	430	42	545	0,2948
3	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$	44 ± 3	445	36	440	0,291
4	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$	45 ± 5	447	22	430	0,2927
5	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$	56 ± 6	443	60	500	0,2924
6	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$	39 ± 7	438	25	422	0,2921
7	$\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$	21 ± 3	477	35	470	0,2893
8	$\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$	47 ± 5	486	30	473	0,2898
9	$\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$	43 ± 6	439	40	465	0,2931

На основе приведенной корреляции были разработаны два сплава с пониженным значением отношения упругих модулей ($< 0,29$) – $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$, $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ (сплавы 7 и 8 в таблице 1), что позволило изучить склонность к термически индуцированному охрупчиванию в более широком интервале значений μ/B . Полученные из этих сплавов ленты имели аморфную структуру, а экспериментально определенные температуры T_{te} оказались заметны выше (Рисунок 3), что подтверждает корректность установленной в работе корреляции.

Таким образом, установленная эмпирическая корреляция между температурами нагрева, приводящими к потере пластичности аморфных сплавов на основе Al, и средними значениями отношения μ/B ,

¹ Correlation for predicting plasticity or brittleness of metallic glasses / Y. Zhang, L. Greer // J. Alloys Comp. – 2007. – Vol. 434–435. – P. 2–5.

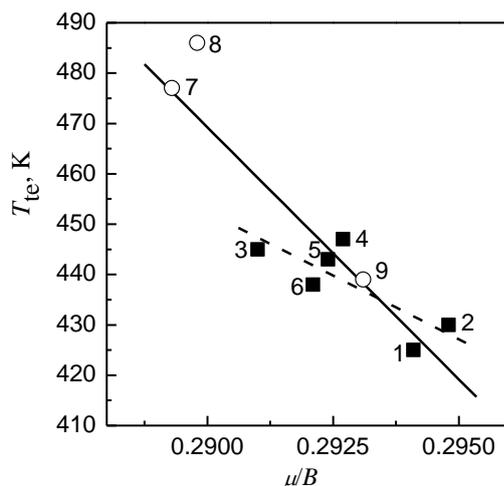


Рисунок 3. – Связь между критической температурой нагрева T_{te} , приводящей к термически индуцированному охрупчиванию ($\varepsilon_f \sim 0,5$) АМС на основе Al, приведенных в таблице 1, и отношением упругих модулей. Прямые линии построены (штриховая: для сплавов 1–6, сплошная: для сплавов 1–9) для наглядности.

рассчитанными по номинальному составу аморфных сплавов (Рисунок 3), может служить априорным критерием выбора составов аморфных сплавов с пониженной склонностью к термически индуцированному охрупчиванию.

В четвертой главе приведены результаты исследований связи между ТУ МС и значениями эффективных коэффициентов диффузии, контролирующих скорости зарождения и роста кристаллов. Ввиду того, что скорости этих процессов определяют температурно-временные границы существования аморфного состояния МС, они также неразрывно связаны с диффузионными процессами, происходящими в стекле. Количественной характеристикой диффузионных процессов является коэффициент диффузии на границе кристаллической и аморфной фазы, единственным способом для определения которого является сравнение экспериментальных данных по зарождению и росту кристаллов или кинетике кристаллизации с расчетами в рамках соответствующих теоретических моделей. Определенные таким образом коэффициенты диффузии являются параметрами соответствующих моделей и имеют смысл «эффективных», поскольку их физический смысл различен для разных механизмов роста кристаллов.

С учетом этого, в диссертации проведены экспериментальные исследования изменения размеров нанокристаллов и кинетики их первичного роста в сплавах $Fe_{80}B_{14}Si_6$, $Fe_{45}Ni_{19,4}Co_{8,5}Cr_{5,7}Mo_{1,9}B_{14}Si_{5,5}$, $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ в изотермических условиях и в рамках модели «мягкого столкновения»²

² Analytical description of isothermal primary crystallization of glasses: $Fe_{85}B_{15}$ amorphous alloy / V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov // J. Non-Cryst. Sol. – 2005. – Vol. 351. – P. 1658–1664.

были оценены значения эффективных коэффициенты диффузии, контролирующие рост нанокристаллов. Эксперименты, проведенные при различных температурах, позволили получить зависимости $D_{\text{eff}}(T)$, по которым были рассчитаны значения эффективных коэффициентов диффузии при температурах начала кристаллизации, T_{ons} .

Значения T_{ons} всех исследованных в работе МС определялись по ДСК термограммам, полученным при скорости нагрева $0,167 \text{ К/с}$, как температуры пересечения касательных в точке перегиба максимумов скорости тепловыделения с фоном и кривая dX/dT сопоставлялась с кривой $X(T)$, полученной интегрированием сигнала этой же термограммы (Рисунок 4). Используемая схема позволила одновременно со значениями T_{ons} , определить и долю закристаллизованного объема при этих температурах, X_{ons} . Анализ показал, что значения X_{ons} зависят от механизма процесса и в сплавах, кристаллизующихся по эвтектическому и первичному механизмам, составляют $4\text{--}5\%$ и $0,6\text{--}1,7\%$ соответственно. При этом, как показали расчеты (Рисунок 5а), присутствие 5% кристаллических фаз не приводит к визуально заметным изменениям дифрактограмм по сравнению с картинками исходных образцов.

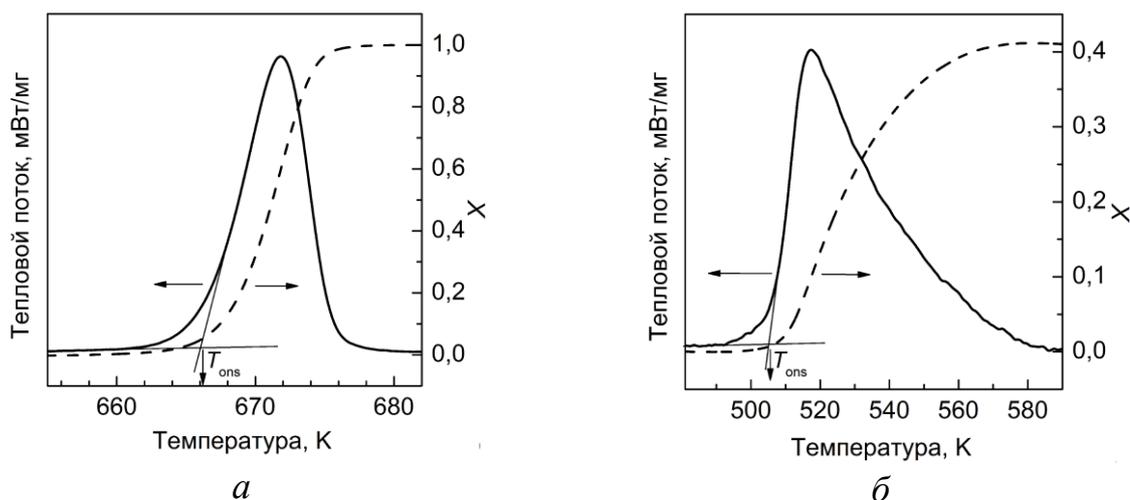


Рисунок 4 – Примеры определения температур начала кристаллизации и доли превращенного объема при T_{ons} (X_{ons}) по термограммам ДСК, снятым при скорости нагрева $0,167 \text{ К/с}$, для сплавов: а) $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, кристаллизующегося по эвтектическому механизму ($T_{\text{ons}} = 666 \text{ К}$, $X_{\text{ons}} = 0,05$) и б) $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$, кристаллизующегося по первичному механизму ($T_{\text{ons}} = 505 \text{ К}$, $X_{\text{ons}} = 0,006$).

Наличие в металлических стеклах определенной доли кристалличности, сформированной в процессе нагрева до T_{ons} , позволило оценить объемную плотность кристаллитов, N_{ons} , при этой температуре и связать значения этих параметров с пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии. Для этого были записаны аналитические соотношения, связывающие объемную плотность кристаллов и пороговые

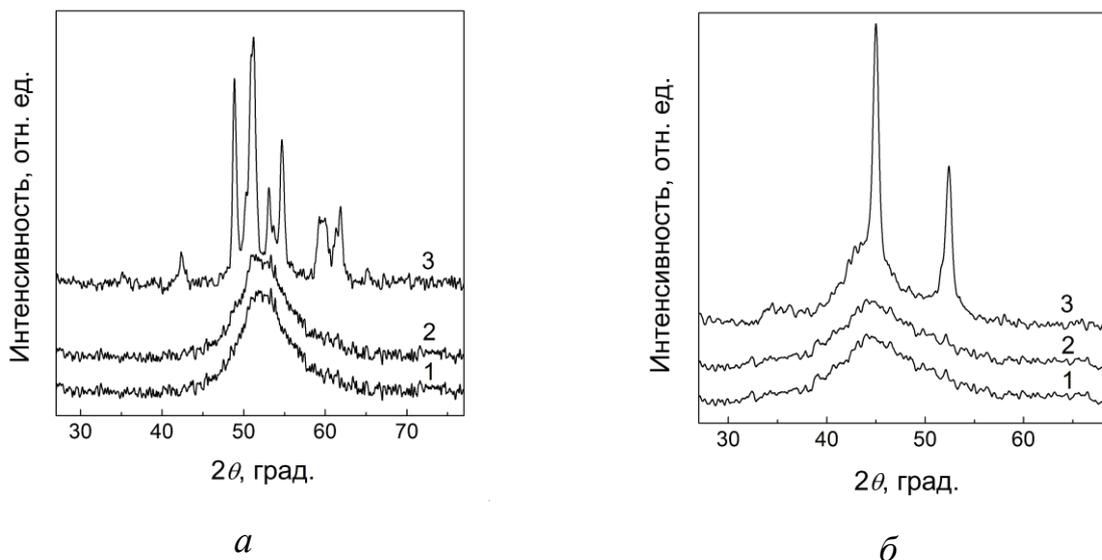


Рисунок 5. – Дифрактограммы быстроохлажденных лент сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (а) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ (б) в исходном состоянии (1), в полностью или частично (после первой стадии) закристаллизованном (3) и комбинации дифракционных картин 1 и 3, рассчитанные для аморфных структур, содержащих 5 (а2) и 0,6% (б2) кристаллических фаз, как линейные комбинации экспериментально измеренных кривых рассеяния аморфной $I_a(\theta)$ и кристаллической $I_{cr}(\theta)$ фаз, т.е. $I(\theta) = (1 - X) I_a(\theta) + X I_{cr}(\theta)$

значения эффективных коэффициентов диффузии для стекол, кристаллизующихся по первичному

$$N_{\text{ons}}^{\text{pr}} = \frac{3}{4\pi} \frac{\lambda_z^3 D_{\text{eff}}^{3/2} (T_{\text{ons}}) t_{\text{eff}}^{3/2} (T_{\text{ons}})}{X_{\text{ons}}} \quad (1)$$

и по эвтектическому механизмам

$$N_{\text{ons}}^{\text{eut}} = \frac{3}{4\pi} \frac{a_0^3 X_{\text{ons}}}{D_{\text{eff}}^3 (T_{\text{ons}}) F^3 (T_{\text{ons}}) t_{\text{eff}}^3 (T_{\text{ons}})}, \quad (2)$$

где D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии на межфазной границе; $\lambda_z (= [2(C_1 - C_M)/(C_1 - C_P)]^{1/2})$ – безразмерный параметр, зависящий от концентрации легирующих элементов в растущем кристаллите, C_P , в матрице на границе раздела, C_1 , и вдали от нее, C_M , значения которого в исследованных сплавах близки к 1; $t_{\text{eff}}(T_{\text{ons}}) = T_{\text{ons}}^2 / (q_+ Q)$, параметр, имеющий физический смысл эффективного времени термически активируемого процесса (Q – энергия активации диффузии в кельвинах) при нагреве со скоростью q_+ ; a_0 – длина диффузионного прыжка (средний атомный диаметр), $F(T) = 1 - \exp[-\Delta G_m(T) / RT]$ (ΔG_m – молярная разность термодинамических потенциалов Гиббса, R – универсальная газовая постоянная).

Подстановка определенных в настоящей работе и приведенных в литературе значений T_{ons} в эмпирические соотношения $D_{\text{eff}}(T)$ для 12-ти АМС на основе Al и Fe показала, что значения $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ лежат в диапазоне 10^{-18} – 10^{-20} м²/с. В свою очередь подстановка величин $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ в уравнения (1) и (2) для стекол, кристаллизующихся по эвтектическому и первичному механизмам, дала значения N_{ons} в пределах от 3×10^{17} до $9,9 \times 10^{17}$ м⁻³ и от $5,1 \times 10^{20}$ до $1,7 \times 10^{24}$ м⁻³ соответственно, при этом более высоким значениям N_{ons} соответствуют более низкие значения $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ (Рисунок 6). Наклон линейной зависимости, представленной на рисунке 6, построенной для первично кристаллизующихся стекол в двойных логарифмических координатах, равный $-1,43 \pm 0,1$, близок к значению показателя степени $(-1,5)$ величины $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ в уравнении (1), что свидетельствует об определяющем влиянии эффективных коэффициентов диффузии на ТУ стекол и их структурные параметры на начальных стадиях кристаллизации.

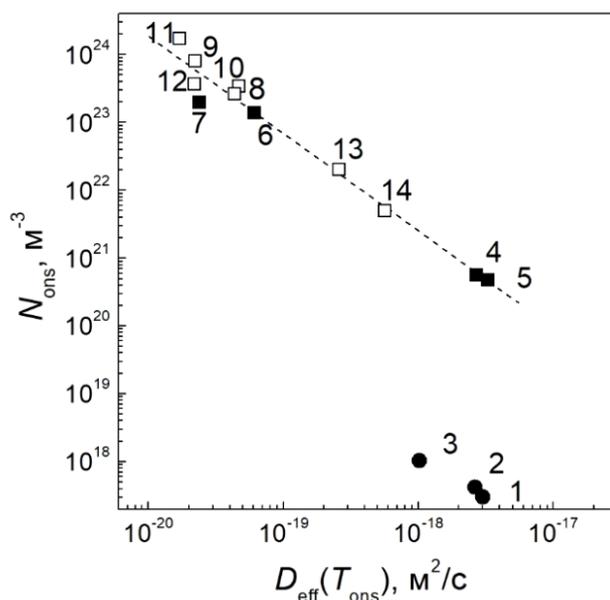


Рисунок 6. – Связь между пороговыми коэффициентами диффузии и объемной плотностью кристаллитов при T_{ons} в металлических стеклах, кристаллизующихся по эвтектическому (●) и первичному (■ – сплавы на основе Fe, □ – сплавы на основе Al) механизмам. Штриховая линия – линейная аппроксимация данных по первично кристаллизующимся сплавам с наклоном $-1,43 \pm 0,1$. 1 – Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆; 2 – Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆; 3 – Fe₈₀B₂₀; 4 – Fe₈₅B₁₅; 5 – Fe₈₀B₁₄Si₆; 6 – Fe₄₅Ni_{19,4}Co_{8,5}Cr_{5,7}Mo_{1,9}B₁₄Si_{5,5}; 7 – Fe_{73,5}Si_{13,5}B₉Cu₁Nb₃; 8 – Al₈₇Ni₈Gd₅; 9 – Al₈₆Ni₆Co₂Gd₆; 10 – Al₈₇Ni₈Y₅; 11 – Al₈₆Ni₆Co₂Gd₃Y₂Tb₁; 12 – Al₈₇Ni₄Fe₄Gd₅; 13 – Al₉₀Y₁₀; 14 – Al₈₇Ni₈La₅.

Для выяснения влияния процессов зарождения и роста на ТУ первично кристаллизующихся сплавов было проведено сравнение значений N_{ons} с оценками плотности нанокристаллов в образцах этих сплавов, подвергнутых нагреву до температур завершения нанокристаллизации. Установлено, что в

процесс кристаллизации стекол с высокими ($\sim 10^{-18}$ м²/с) значениями $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ заметный вклад вносит процесс зарождения, в то время как в стеклах, пороговые значения коэффициентов диффузии которых составляют порядка 10^{-20} м²/с, плотность кристаллов в процессе кристаллизации остается практически неизменной, т.е. ТУ этих стекол лимитируется исключительно процессом роста.

Таким образом, проведенный анализ начальных стадий кристаллизации металлических стекол показывает, что эффективный коэффициент диффузии, контролирующей процесс кристаллизации металлических стекол, представляет собой наиболее важный параметр, определяющий как ТУ аморфных фаз, так и структуру частично или полностью закристаллизованных образцов. Впервые установленные связи между пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии и объемной плотностью кристаллов при T_{ons} стекол, кристаллизующихся по различным механизмам, открывают новые возможности для количественного анализа процессов кристаллизации металлических стекол и, следовательно, для контроля структуры и физических свойств частично или полностью закристаллизованных образцов.

В пятой главе исследованы кинетика и механизмы второй стадии кристаллизации в аморфных сплавах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и установлена связь между термической устойчивостью нанокompозитных структур и механизмами их распада.

Из сопоставления результатов рентгенографических исследований и измерений микротвердости установлено, что наибольший прирост микротвердости (на 1685, 1760 и 2127 МПа в аморфных сплавах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ соответственно) обусловлен процессами, происходящими на первой стадии кристаллизации, на которой во всех сплавах образуются нанокompозитные структуры, состоящие из аморфной матрицы и нанокристаллов Al, средние размеры которых составляют 17–22 нм, а доля 25–36%.

В то же время процессы, происходящие на вторых стадиях превращения сплавов, оказывают различное влияние на их микротвердость. В частности, микротвердость лент сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ снижается (приблизительно на 5 и 23% соответственно), в то время как в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ вторая стадия превращения сопровождается существенным ростом микротвердости (на $\sim 21\%$). Сопоставление этих данных с результатами рентгенофазового анализа показывает, что образцы сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, нагретые до температур завершения вторых стадий кристаллизации, полностью переходят в кристаллическое состояние, в то время как в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ аморфная фаза сохраняется. При этом в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ образуется нанокompозитная структура, состоящая из примерно равных количеств кристаллов Al и неравновесного интерметаллического соединения Al_4Y с размерами 32 ± 2 и 90 ± 4 нм соответственно. Размеры структурных составляющих (кристаллы Al и равновесных интерметаллических соединений $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ и Al_3Ni),

образующиеся в сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, значительно крупнее ($> 150\text{--}200$ нм), что, вероятно, и является причиной значительного снижения микротвердости при переходе сплава из нанокompозитного в кристаллическое состояние. Дальнейшее падение микротвердости сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ до уровня аморфного состояния после третьего этапа превращения, на котором, согласно рентгенографическим данным, происходит только укрупнение кристаллов всех фаз, подтверждает предположение, что сохранение высокой твердости, характерной для нанокompозитного состояния, в закристаллизованном образце сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ обусловлено наномасштабным характером его микроструктуры.

В отличие от MC $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, вторая стадия кристаллизации сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ не приводит к исчезновению аморфной фазы. По данным рентгенографического анализа на второй стадии превращения этого сплава происходит увеличение размеров нанокристаллов Al от 19 до 24 нм при сохранении практически неизменной их объемной плотности ($\sim 10^{23}$ м⁻³). Кроме этого, электронномикроскопические исследования показали, что в структуре сплава наряду с нанокристаллами Al присутствует незначительное количество наномасштабных частиц слоистой морфологии.

В качестве параметров термической устойчивости нанокompозитных структур были использованы температуры начала второй стадии кристаллизации, $T_{\text{ons}2}$ (при нагреве со скоростью 0,167 К/с) и температурный диапазон существования, характеризуемый разностью между температурами начала второй и первой стадий кристаллизации $\Delta T_{2-1} = T_{\text{ons}2} - T_{\text{ons}1}$. В качестве дополнительного параметра были также определены эффективные энергии активации первых и вторых стадий кристаллизации с использованием метода Киссинджера, базирующегося на сдвиге характерных температур превращения в зависимости от скорости нагрева. Определенные таким образом параметры ТУ исследованных сплавов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Химический состав и параметры термической устойчивости аморфных и нанокompозитных структур при скорости нагрева 0,167 К/с.

Состав сплава	Кол-во стадий	$T_{\text{ons}1}$, К	$T_{\text{ons}2}$, К	ΔT_{2-1} , К	Q_1 , К	Q_2 , К
$\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$	2	464 ± 1	520 ± 1	56	22600 ± 200	22100 ± 1200
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$	3	457 ± 1	585 ± 1	128	32100 ± 3200	33000 ± 1200
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$	3	500 ± 1	582 ± 1	82	29500 ± 3000	29300 ± 1100

Из приведенных данных следует, что значения энергии активации вторых стадий кристаллизации Q_2 пропорциональны как $T_{\text{ons}2}$, так и ΔT_{2-1} . Ввиду того, что величины энергии активации процесса кристаллизации, оцененные методом Киссинджера, носят характер эффективных, их различия определяются, главным образом, различиями механизмов зарождения и роста

кристаллов.

Анализ механизмов процессов, происходящих на второй стадии кристаллизации, был проведен в рамках общей формы классического уравнения кинетики массовой кристаллизации, полученного в работах Колмогорова, Джонсона-Мела и Авраами (КДМА) $X(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n]$, где K – кинетическая постоянная, а n – показатель Авраами, значение которого зависит от механизма кристаллизации. Оцененные по экспериментальным кинетическим кривым кристаллизации значения показателя Авраами на вторых стадиях превращения в АМС $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_{8}Gd_5$ и $Al_{86}Ni_{6}Co_2Gd_6$ составили 2,57, 5,6 и 1,38–0,17 соответственно. По этим оценкам в сочетании с результатами структурных исследований было установлено, что распад нанокompозитных структур в исследованных сплавах происходят по различным механизмам:

- гомогенное зарождение нанокристаллов метастабильного интерметаллида Al_4Y и диффузионно-контролируемый рост одновременно с нанокристаллами Al ($Al_{90}Y_{10}$);

- нестационарное зарождение с возрастающей во времени скоростью и контролируемый диффузией на межфазной границе рост кристаллов равновесных интерметаллидов $Al_{23}Ni_6Y_4$ и Al_3Ni (вероятно совместный с кристаллами Al) ($Al_{87}Ni_{8}Gd_5$);

- диффузионно-контролируемый рост ранее сформированных нанокристаллов Al , инициированный образованием наномасштабных частиц неидентифицированного метастабильного интерметаллического соединения ($Al_{86}Ni_{6}Co_2Gd_6$).

Сопоставление результатов анализа с данными приведенными в таблице 2 свидетельствуют, что температурные диапазоны существования двухфазных нанокompозитных структур и энергии активации их распада коррелируют друг с другом и существенно выше в сплавах ($Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_{8}Gd_5$), в которых вторые стадии кристаллизации являются завершающими и включают в себя процессы зарождения.

В заключении в тезисной форме представлены основные результаты диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена эмпирическая корреляция между температурой нагрева, при которой структурные изменения приводят к потере пластичности МС на основе Al , и отношением средневзвешенных значений модуля сдвига к объемному модулю упругости, рассчитанных по номинальному составу аморфных сплавов. Показано, что сплавы с меньшим значением отношения μ/V имеют повышенное сопротивление к термически индуцированному охрупчиванию (независимо от его механизма), а полученная корреляция может служить априорным критерием выбора

- составов аморфных сплавов с пониженной склонностью к охрупчиванию.
2. По результатам рентгенографических исследований образцов сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ в исходном пластичном и хрупком состояниях установлено, что процессом структурной релаксации, приводящем к потере пластичности, является снижение концентрации свободного объема аморфной фазы на 0,15–0,38%.
 3. По экспериментальным термограммам ДСК группы металлических стекол на основе Fe и Al проведен анализ начальных стадий кристаллизации и установлено, что доля закристаллизованного объема при температурах начала кристаллизации зависит от механизма процесса и в МС, кристаллизующихся по эвтектическому и первичному механизмам, составляет 4–5% и 0,6–1,7% соответственно.
 4. Установлено, что значения эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей зарождение и роста кристаллов, при температурах начала кристаллизации, независимо от механизма, лежат в диапазоне 10^{-18} – 10^{-20} м²/с. Показано, что по мере снижения пороговых коэффициентов диффузии уменьшается вклад зарождения, плотность кристаллитов при температурах начала кристаллизации возрастает и ТУ стекол с $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ порядка 10^{-20} м²/с и $N_{\text{ons}} \sim 10^{23}$ – 10^{24} м⁻³ лимитируется процессом роста кристаллов.
 5. Анализ экспериментальных данных в рамках аналитических соотношений, связывающих $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ и объемную плотность кристаллов, сформированных в стеклах при температурах начала кристаллизации, показал, что ТУ металлических стекол и их структурные параметры на начальных стадиях превращения определяются эффективными коэффициентами диффузии. Полученный результат свидетельствует о необходимости углубленных исследований природы диффузионных процессов на границе раздела аморфной и кристаллической фаз.
 6. Экспериментально установленные механизмы распада нанокompозитных структур в МС $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ – гомогенное зарождение нанокристаллов метастабильного интерметаллида Al_4Y и диффузионно-контролируемый рост одновременно с нанокристаллами Al; нестационарное зарождение с возрастающей во времени скоростью и контролируемый диффузией на межфазной границе рост кристаллов равновесных интерметаллидов $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$ и Al_3Ni ; диффузионно-контролируемый рост сформированных на первой стадии нанокристаллов Al, инициированный образованием наномасштабных частиц метастабильного интерметаллического соединения соответственно расширяют существующие в литературе представления о механизмах перехода аморфных сплавов в равновесное кристаллическое состояние.
 7. Показано, что температурные диапазоны существования двухфазных высокопрочных нанокompозитных структур в исследованной группе МС

на основе Al и энергии активации их распада лежат в пределах 56–128 К и 22100–33000 К соответственно, коррелируют друг с другом и существенно выше в сплавах ($\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$), в которых вторые стадии кристаллизации являются завершающими и включают в себя процессы зарождения. Установленная закономерность важна для выбора состава стекол на основе Al для последующей консолидации или для использования в качестве упрочняющих компонентов в металл-матричных композитах.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Nanocrystallization of Al-based glasses via nucleation and growth under “soft impingement” conditions [Text] / S. Rassolov, V. Tkatch, V. Maslov [et al.] // *Phys. Status Solidi C*. – 2010. – Vol. 7. – P. 1340-1343.
2. Вязкохрупкий переход в аморфных и нанокристаллических сплавах $\text{Al}_{87-86}(\text{Ni},\text{Co})_8(\text{Y},\text{Gd})_{5-6}$ при непрерывном нагреве [Текст] / В. В. Маслов, В. И. Ткач, В. К. Носенко [и др.] // *ФТВД*. – 2011. – Т. 21, № 2. – С. 28-39.
3. Определение параметров аморфных и нанокompозитных структур в алюминиевых сплавах $\text{Al}_{86}(\text{Ni},\text{Co})_8\text{Gd}_6$ методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [Текст] / В. И. Ткач, С. Г. Рассолов, Е. А. Свиридова [и др.] // Сб. докл. Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», 18-21 октября 2011 г., Минск. / А. Н. Вараксин. – Минск, 2011. – Т. 1. – С. 352-354.
4. Вязко-хрупкий переход в сплавах на основе алюминия с аморфной и нанокompозитной структурой при непрерывном нагреве [Текст] / В. И. Ткач, С. Г. Рассолов, В. В. Максимов [и др.] // Сб. докл. Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», 18-21 октября 2011 г., Минск. / А. Н. Вараксин. – 2011. – Т. 3. – С. 214-215.
5. Влияние механизма распада на термическую устойчивость высокопрочных нанокompозитных структур в сплавах на основе Al [Текст] / Е. А. Свиридова, С. Г. Рассолов, В. В. Попов [и др.] // Сб. докл. Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», 15-18 октября 2013 г., Минск. / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению». – Минск, 2013. – Т. 3. – С. 328-330.
6. Влияние химического состава аморфных сплавов на основе Al на термически индуцированное охрупчивание [Текст] / Е. А. Свиридова, В. В. Максимов, С. Г. Рассолов [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, №7. – С. 1304-1311.
7. Термическая устойчивость, кинетика и механизмы распада нанокompозитных структур в сплавах на основе Al [Текст] / С. Г. Рассолов, Е. А. Свиридова, В. В. Максимов [и др.] // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – Т. 37, №8. – С. 1089-1111.
8. Nanocrystallization and thermal stability of the $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ amorphous alloy [Text] / V. I. Tkatch,

V.K. Nosenko, T.N. Moiseeva [et al.] // J. Non-Cryst. Sol. – 2015. – Vol. 430. – P. 108-114.

9. Связь между структурными параметрами металлических стекол при температурах начала кристаллизации и пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии [Текст] / В.И. Ткач, Е.А. Свиридова, С.В. Васильев, О.В. Коваленко // Физика металлов и металловедение. – 2017. – Т. 118, №8. – С.806-814.

10. Эффективные коэффициенты диффузии и структура металлических стекол $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ при температурах начала кристаллизации [Текст] / О.В. Коваленко, Е.А. Свиридова, С.В. Васильев [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2017. – Т. 27, №4. – С. 79-93.

11. Влияние частичной замены никеля кобальтом на кинетику нанокристаллизации аморфных сплавов $Al_{86}(Ni,Co)_8Gd_6$ [Текст] / В.В. Попов, С.Г. Рассолов, В.В. Максимов, Е.А. Свиридова // Тез. допов. на 2-у Всеукраїнську наукову конференцію молодих вчених «Фізика низьких температур КМВ-ФНТ-2009», Харків, 1-5 червня 2009. – С.176.

12. Nanocrystallization of Al-based glasses via nucleation and growth under “soft impingement” conditions [Text] / V. Tkatch, S. Rassolov, K. Svyrydova, I. Zhikharev // Book of Abstracts: E-MRS 2009 Fall Meeting Warsaw University of Technology Warsaw (Poland), 14th-18th September 2009. – P. 179.

13. Svyrydova, K.A. Kinetics of changes of structural parameters of nanocomposites determined SAXS method in Al-based amorphous alloys [Text] / K.A. Svyrydova, S.G. Rassolov, S.A. Kostyrya // Abstracts book 1st International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2010”, 7-11 June 2010, Kharkov, Ukraine. – P. 164.

14. Structural parameters in Al-based amorphous alloys of nanocomposites determined SAXS method [Text] / K.A. Svyrydova, S.G. Rassolov, S.A. Kostyrya [et al.] // Book of Abstracts: XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, Rome, 11-16 July 2010, “Sapienza” University of Rome (Italy). – P. 208.

15. Changes of structural parameters of nanocomposites in $Al_{86}(Ni,Co)_8(Gd,Y,Tb)_6$ amorphous alloys determined by SAXS method [Text] / K.A. Svyrydova, S.G. Rassolov, V.I. Tkatch [et al.] // Тез. докл. 11-й Международной конференции «Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты», Судак, 26-30 сентября 2010 г. – С. 67.

16. Формирование нанокompозитной структуры в процессе кристаллизации аморфного сплава $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ [Текст] / С.Г. Рассолов, В.В. Максимов, В.И. Ткач [и др.] // Тез. докл. 11-й Международной конференции «Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты», Судак, 26-30 сентября 2010 г. – С. 61.

17. Влияние термообработки на пластичность сплавов Al-ПМ-РЗМ с аморфной и нанокompозитной структурой [Текст] / В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко [и др.] // Тезисы II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина», 19-22 октября 2010 г., Киев, Украина. – С. 291.

18. Structural parameters of glasses and nanocomposites formed under linear heating in $\text{Al}_{86}(\text{Ni},\text{Co})_8(\text{Gd},\text{Y},\text{Tb})_6$ amorphous alloys determined by SAXS method [Text] / K.A. Svyrydova, S.G. Rassolov, V.I. Tkatch [et al.] // Abstracts book 2ND International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2011”, 6-10 June 2011, Kharkov, Ukraine. - P. 141.
19. Estimation of the diffusivity governing nanocrystallization of Al-based amorphous alloys [Text] / S.G. Rassolov, V.V. Maksimov, V.V. Popov, K.A. Svyrydova // Abstracts book 2ND International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2011”, 6-10 June 2011, Kharkov, Ukraine. – P. 152.
20. The thermal stability of the nanophase composites in Al-based amorphous alloys with improved physical properties [Text] / S.G. Rassolov, K.A. Svyrydova, V.V. Popov [et al.] // Abstracts of International Conference “Functional Materials” ICFM’2011, October 3-8 2011, Partenit, Crimea, Ukraine. – P. 346.
21. Изучение структуры сплавов на основе Al в аморфном и нанокompозитном состоянии методом МУР [Текст] / Е.А. Свиридова, С.Г. Рассолов, В.И. Ткач, В.В. Максимов // «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (СММТ – 2011): Тези II Всеукр. конф. молодих вчених, Київ, 16-18 листопада 2011 р. – С. 47.
22. В’язко-крихкий перехід в аморфних сплавах на основі Al при нагріві з постійною швидкістю [Текст] / К.А. Свиридова, С.Г. Рассолов, В.В. Максимов [и др.] // Збірник тез доповідей Всеукраїнської конференції «Відкриті фізичні читання», 11 травня 2012 р., м. Алчевськ. – С. 5.
23. Influence of chemical composition of the $\text{Al}_{86-88}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_{6-8}(\text{Y},\text{Gd},\text{Nd})_{5-6}$ metallic glasses on thermal embrittlement under linear heating conditions [Text] / K.A. Svyrydova, S.G. Rassolov, V.V. Maksimov [et al.] // Abstracts book 3rd International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2012”, 14-18 May 2012, Kharkov, Ukraine. – P. 169.
24. Оценка температуры хрупко-пластичного перехода в аморфных сплавах на основе их химического состава [Текст] / В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, Е.А. Свиридова [и др.] // Сб. тезисов. I Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы прикладной физики», г. Севастополь, 24-28 сентября 2012 г. – С. 75-76.
25. Использование метода МУРР для определения параметров аморфных и нанокристаллических структур [Текст] / В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, Ю.И. Жихарева [и др.] // Сб. тезисов. I Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы прикладной физики», г. Севастополь, 24-28 сентября 2012 г. – С. 57-58.
26. Факторы, определяющие термически индуцированное охрупчивание аморфных сплавов на основе алюминия [Текст] / С.Г. Рассолов, Е.А. Свиридова, В.К. Носенко [и др.] // Тез. допов. на 12-у Міжнародну конференцію «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», Судак, 23-27 сентября 2012 г. – С. 183.
27. Кинетика распада нанокompозитных структур в сплавах на основе алюминия при термовременных обработках [Текст] / Е.А. Свиридова,

В.И. Ткач, С.Г. Рассолов [и др.] // Зб. праць III-ї міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», м. Київ, 10-13 жовтня 2012 р. – С. 194.

28. The influence of chemical composition of Al-based glasses on temperature of the thermally induced ductile-brittle transition [Text] / V.I. Tkatch, K.A. Svyrydova, S.G. Rassolov [et al.] // Abstracts of International Conference “Functional Materials” ICFM’2013, September 29 - October 5 2013, Simferopol, DIP. – P. 108.

29. Анализ процесса термически индуцированного охрупчивания аморфных сплавов системы Al-(Ni,Co,Fe)-(Gd,Y,La) [Текст] / Е.А. Свиридова, С.Г. Рассолов, В.В. Максимов [и др.] // Тезисы IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» НАНСИС-2013, 19-22 ноября 2013, Киев, Украина. – С. 261.

30. Механизмы и кинетика полной нанокристаллизации в модельном аморфном сплаве $Al_{90}Y_{10}$ [Текст] / Е.А. Свиридова, С.Г. Рассолов, В.И. Ткач [и др.] // Всеукраїнська конференція «Відкриті фізичні читання» (16 травня, м. Алчевськ): Збірник тез доповідей. – Алчевськ: ДонДТУ, 2014. – С. 8.

31. Объемные материалы с аморфной и нанокompозитной структурой [Текст] / С.Г. Рассолов, В.И. Ткач, В.В. Попов [и др.] // Всеукраїнська конференція «Відкриті фізичні читання» (16 травня, м. Алчевськ): Збірник тез доповідей. – Алчевськ: ДонДТУ, 2014. – С. 7.

32. Оценка коэффициентов диффузии, контролирующей структурные перестройки в аморфных сплавах на основе алюминия [Текст] / О.В. Коваленко, С.Г. Рассолов, Е.А. Свиридова, В.И. Ткач // Тезисы докладов XXIII Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» RPS-23, 16-19 сентября 2015 г., г. Воронеж. – С. 25.

33. Механизмы термически индуцированного охрупчивания аморфных сплавов на основе Al [Текст] / Е.А. Свиридова, В.В. Максимов, С.Г. Рассолов [и др.] // Тезисы докладов XXIII Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» RPS-23, 16-19 сентября 2015 г., г. Воронеж. – С. 128.

34. Механизмы и кинетика полной нанокристаллизации в модельном аморфном сплаве $Al_{90}Y_{10}$ [Текст] / С.Г. Рассолов, В.И. Ткач, Е.А. Свиридова [и др.] // Тезисы докладов XXIII Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» RPS-23, 16-19 сентября 2015 г., г. Воронеж. – С. 130.

35. Связь термической устойчивости металлических стекол с эффективными коэффициентами диффузии, контролирующими процесс кристаллизации [Текст] / В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, С.В. Васильев [и др.] // Тезисы VII Всероссийской конференции с международным участием «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии», г. Ижевск, 6-9 апреля 2016 г. – С. 134-136.

АННОТАЦИЯ

Свиридова Е.А. Эволюция структуры и свойств сплавов на основе алюминия и железа в аморфном и нанокompозитном состояниях в процессе нагрева – Рукопись

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния – Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк, 2020.

Исследованы механизмы термически индуцированного охрупчивания металлических стекол на основе Al и установлена эмпирическая корреляция между температурой нагрева, при которой структурные изменения приводят к потере пластичности стекол, и отношением средневзвешенных значений модуля сдвига к объемному модулю упругости, рассчитанных по номинальному составу сплавов.

Установлена связь между структурными параметрами стекол при температурах начала кристаллизации и значениями эффективных коэффициентов диффузии при данных температурах. Показано, что по мере снижения пороговых коэффициентов диффузии от 10^{-18} до 10^{-20} м²/с уменьшается вклад процесса зарождения и ТУ стекол в таком случае лимитируется процессом роста кристаллов.

Определены механизмы распада частично кристаллических нанокompозитных структур в сплавах на основе алюминия при термообработках и показано, что температурные диапазоны существования двухфазных высокопрочных нанокompозитных структур и энергии активации их распада коррелируют друг с другом и существенно выше в сплавах, в которых вторые стадии кристаллизации являются завершающими и включают в себя процесс зарождения.

Ключевые слова: металлические стекла, нанокompозитные структуры, кристаллизация, термическая устойчивость, твердость, пластичность

ABSTRACT

Svyrydova K.A. Evolution of structure and properties of aluminum and iron based alloys in amorphous and nanocomposite states at heating – Manuscript

Thesis for a Candidate's degree in Physics and Mathematics in specialty 01.04.07 – condensed matter physics – Public Institution “A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering”, Donetsk, 2020.

The mechanisms of thermal induced embrittlement in Al-based metallic glasses were investigated and the empirical correlation between the heating temperatures at which the structural changes resulted in loss of plasticity of the glass and the ratio of the weighted average values of the shear and elasticity modules calculated for the nominal alloys composition was established.

The relation between the structural parameters of glasses at the onset crystallization temperatures and the effective diffusion coefficients values at these

temperatures were found. It was shown that as the threshold values of the diffusivity decreased from 10^{-18} to 10^{-20} m²/s the contribution of nucleation lowered and thermal stability of these glasses was limited by crystal growth.

The mechanisms of decomposition of partially crystalline nanocomposite structures at heating were determined in a number of Al-based alloys. It was shown that the temperature ranges of the existence of two-phase high strength structures and the activation energies of their decomposition were related to each other and were essentially higher in the alloys in which the second crystallization stages were final and involved the process of nucleation.

Keywords: metallic glasses, nanocomposite structures, crystallization, thermal stability, hardness, plasticity

Подписано к печати 10.11.2020 г. Формат 60x84 1/16
Усл. печ. л. 1,00. Печать лазерная. Заказ № 892. Тираж 100 экз.

Отпечатано в «Цифровой типографии» (ФЛП Артамонов Д.А.)
г. Донецк, ул. Артема, д. 138а. Тел.: (071) 407-85-30

Свидетельство о регистрации ДНР серия АА02 № 51150 от 9 февраля 2015 г.