

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

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

*Идентичность
всех экземпляров
диссертации
заверено*

*Учёный секретарь
диссертационного
совета Д 01.015.01*

Луганск / И.И. Жарасинко /

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
старший научный сотрудник,
Ткач В.И.



Донецк – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ.....	15
1.1. Релаксационные процессы в металлических стеклах и их влияние на физические свойства.....	15
1.2. Механизмы кристаллизации металлических стекол и условия формирования нанокompозитных структур.....	21
1.3. Нанокристаллизация и влияние состава сплавов на термическую устойчивость аморфной фазы и структурные параметры нанофазных композитов.....	25
1.4. Теоретические модели процесса нанокристаллизации, методы оценки параметров моделей.....	32
1.5. Физические свойства материалов с нанокompозитной структурой, их связи со структурными параметрами, области применения и перспективы.....	39
1.6. Постановка задачи.....	48
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
2.1. Выбор объектов исследования.....	49
2.2. Методы приготовления сплавов и получения быстроохлажденных лент.....	50
2.3. Методы исследования структуры аморфных, нанокompозитных и полностью кристаллических сплавов.....	53
2.4. Методы исследования термической устойчивости и кинетики кристаллизации аморфных сплавов.....	58
2.5. Методы измерения механических свойств и оценки упругих модулей...	61
ГЛАВА 3. МЕХАНИЗМЫ ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОГО ОХРУПЧИВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ.....	64

3.1. Вязкохрупкий переход в аморфных и нанокристаллических сплавах $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ при непрерывном нагреве.....	64
3.2. Влияние природы легирующих элементов на процессы, приводящие к потере пластичности в сплавах $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$ и $Al_{87}Ni_8La_5$	70
3.3. Корреляция между критической температурой нагрева термически индуцированного охрупчивания сплавов на основе Al и отношением их упругих модулей.....	72
3.4. Оценка склонности к термически индуцированному охрупчиванию сплавов $Al_{88}Ni_3Co_3Nd_6$, $Al_{88}Ni_6Nd_6$ и $Al_{88}Ni_3Co_3Gd_6$	73
3.5. Анализ процессов, приводящих к термически индуцированному охрупчиванию в сплавах на основе Al.....	76
3.6. Выводы к главе 3.....	79
ГЛАВА 4. СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НАЧАЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПОРОГОВЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ.....	
4.1. Оценка пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии для аморфных сплавов на основе Fe.....	82
4.2. Связь пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии для аморфных сплавов на основе Fe с процессами зарождения или роста нанокристаллов.....	86
4.3. Оценка пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии для аморфных сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$	96
4.4. Связь между структурными параметрами металлических стекол при T_{ons} и пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии...	99
4.5. Выводы к главе 4.....	111
ГЛАВА 5. МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА РАСПАДА НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ОБРАБОТКАХ.....	
	114

5.1. Структурные изменения в процессе непрерывного нагрева в сплавах на основе Al.....	115
5.2. Кинетика вторых стадий кристаллизации в аморфных сплавах $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$	122
5.3. Механизмы распада нанокompозитных структур в аморфных сплавах $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$	125
5.4. Выводы к главе 5.....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	134
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139

ВВЕДЕНИЕ

Темпы развития современных технологий в значительной степени зависят от создания новых функциональных и конструкционных материалов, обладающих повышенными уровнями или уникальными сочетаниями физических свойств и, следовательно, позволяющих принципиально изменить подход к созданию новой техники, что делает задачу поиска и изучения таких объектов одним из приоритетных направлений современной физики конденсированного состояния. Важное место среди новых классов материалов занимают аморфные металлические сплавы (АМС) или металлические стекла (МС), впервые полученные в 60-е годы прошлого столетия закалкой из жидкого состояния. Научный и практический интерес к исследованиям МС обусловлен характерным для них высоким уровнем отдельных физических свойств и уникальными их сочетаниями, которые невозможно реализовать в материалах с кристаллической структурой. Дополнительным стимулом к исследованиям МС послужила открытая в 90-х годах возможность формирования в них путем контролируемой кристаллизации частично-кристаллических нанокомпозитных (НК) структур (нанокристаллы, диспергированные в остаточной аморфной матрице) с еще более высоким по сравнению с МС уровнем физических (прежде всего, магнитно-мягких и прочностных, в сплавах на основе Fe и Al соответственно) свойств.

Актуальность темы исследования. 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 механических характеристик (повышению твердости и прочности), однако большинство МС в процессе релаксации практически полностью теряют пластичность. Появление кристаллических фаз в МС сопровождается еще более кардинальными изменениями свойств (преимущественно негативными), 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, 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 Донецкого физико-

технического института им. А.А. Галкина 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) – *анализ процессов нанокристаллизации АМС на основе Al*;
- «Формирование и эволюция объемных и наномасштабных структурных состояний в металлических и металлооксидных материалах» (01 июля 2014–2018 гг., № госрегистрации 0117D000028) – *факторы, определяющие термическую устойчивость аморфных и нанокомпозитных состояний в металлических сплавах.*

Степень разработанности темы исследования. 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 нанокомпозитных 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.

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

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.

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

свежеприготовленных и термообработанных лент 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.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов обеспечивается корректным использованием различных взаимодополняющих современных методов исследования, адекватным 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.

Научная новизна полученных результатов.

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.

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.

Личный вклад соискателя. Исследования, результаты которых представлены в диссертации, выполнены, в основном, в отделе электронных свойств металлов ДонФТИ им. А.А. Галкина в сотрудничестве с научным руководителем и другими соавторами публикаций. Электронномикроскопические исследования проведены в Институте физики твердого тела РАН в рамках договора о содружестве между ДонФТИ и ИФТТ. Часть рентгенографических исследований выполнена соискателем в Луганском национальном университете им. Т. Шевченко.

Все экспериментальные исследования кинетики кристаллизации, структуры и свойств аморфных, частично и полностью закристаллизованных сплавов 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. Во всех публикациях по теме диссертации соискатель принимала равноправное участие.

Апробация полученных 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.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

1.1 Релаксационные процессы в металлических стеклах и их влияние на физические свойства

Стекла представляют собой замороженные расплавы со структурой, не имеющей трехмерной атомной периодичности. Свежеприготовленные стекла находятся в состоянии, далеком от внутреннего равновесия, как по отношению к соответствующей кристаллической фазе (или фазам), так и относительно некоторого, так называемого «идеального» стеклообразного состояния, структура которого соответствует данной температуре. Это иллюстрируется приведенной на рисунке 1.1 схемой, на которой показано изменение некоторого свойства (объем, энтальпия и др.) в процессе охлаждения расплава. При понижении температуры структура и свойства расплавов непрерывно меняются, однако, если процесс охлаждения протекает достаточно быстро, то начиная с некоторой температуры, зависящей от скорости охлаждения, структурные изменения в расплаве начинают отставать от изменения температуры. Температура, при которой происходит «замораживание» аморфной структуры и переохлажденный расплав переходит в стеклообразное состояние, называется температурой стеклования T_g , при этом чем выше скорость охлаждения, тем при более высокой температуре происходит стеклообразный переход и тем выше степень неравновесности стекла. Таким образом, основное отличие стекла от жидкости заключается в том, что структура и, следовательно, структурно-зависящие свойства стекла зависят не только от температуры, но и от термической предыстории.

Поскольку «замороженная» структура является неравновесной, в стеклах происходят процессы перестройки атомной структуры в конфигурационные состояния с пониженной свободной энергией. Движущей силой этих перестроек, объединенных термином «структурная релаксация» (СР), является разность свободных энергий между структурой, свежеприготовленного стекла и

квазиравновесной структурой переохлажденного расплава. Для описания степени отклонения структуры от квазиравновесной используется дополнительный параметр, впервые введенный Тулом [1], называемый «фиктивной» или «структурной» температурой T_f . Величина T_f определяется как температура, при которой стекло и равновесная жидкость имеют одно и то же значение определенного свойства [1]. В случае непрерывного охлаждения T_f можно аппроксимировать температурой T_g , и тогда концепция T_f как параметра, описывающего различные состояния аморфного сплава, оказывается применимой [2]. В рамках этой концепции стекло имеет стимул к релаксации, когда T_f отличается от реальной температуры, при этом релаксационные процессы в стекле при некоторой температуре T протекают в направлении $T_f \rightarrow T$ (на рисунке 1.1 направление показано стрелкой), а фиктивные температуры каждого из стекол G_i соответствуют температурам стеклования структуры.

Исследования процессов структурной релаксации важны как для углубленного понимания природы стеклообразного состояния и его зависимости от предыстории, так и с прикладной точки зрения, поскольку СР приводит к изменению практически всех физических свойств стекол, при этом некоторые свойства меняются в очень широком диапазоне значений. Например, изменения плотности, как правило, не превышают $\sim 0,5\%$, тогда как вязкость или

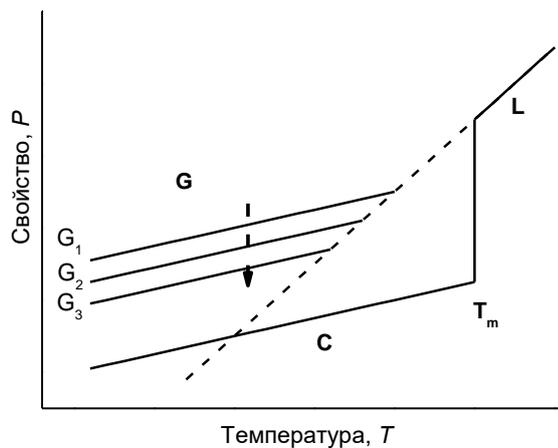


Рисунок 1.1. Схема изменений свойств материала в зависимости от температуры в жидком (L), кристаллическом (C) и стеклообразном (G) состояниях.

коэффициент диффузии могут измениться на несколько порядков величины [3].

Следует отметить, что несмотря на важную роль релаксационных процессов и большой объем проведенных исследований, результаты которых опубликованы не только в оригинальных статьях, но и ряде обзоров и монографий [2–6], многие аспекты процессов СР остаются дискуссионными. Одной из главных причин этого является сложность идентификации прямыми структурными методами малых изменений в неупорядоченной структуре [2, 3], в результате чего о механизмах процессов, протекающих при СР, судят, как правило, по изменениям физических свойств стекла, связи которых со структурой не всегда установлены однозначно. Кроме этого, стекла одного и того же состава с различной термической предысторией могут обладать существенно различающимися свойствами и демонстрировать различное поведение при отжиге [7].

Согласно существующим в настоящее время представлениям по характеру изменения структуры и свойств процессы СР делятся на обратимые и необратимые, а по природе – на изменения химического (ХБП) и топологического (ТБП) ближнего порядка [3, 6]. Под изменениями ХБП понимают перегруппировки атомов различных сортов в фиксированных позициях в пределах первой координационной сферы, которые протекают при низких температурах, носят преимущественно обратимый характер и по своей природе близки к процессам упорядочения в кристаллах. Процессы изменения ТБП заключаются в изменении координат атомов в стекле, происходят преимущественно при температурах вблизи T_g и являются необратимыми. Как утверждается в [8] изменения ТБП могут существенно влиять на протекание последующего процесса кристаллизации вследствие возникновения в материале кластеров различного состава – либо облегчающих кристаллизацию в случае совпадения состава кластера с составом фазы, формирующейся на первой стадии превращения, либо, наоборот, затрудняющих ее – при несовпадении.

По мнению Ван ден Бюкеля [9] основным элементарным процессом СР является уменьшение концентрации избыточного свободного объема,

зафиксированного в стекле при быстрой закалке, аналогичное отжигу избыточных вакансий в закаленных кристаллических образцах. Теория свободного объема, разработанная для описания структуры и свойств жидкости [10] и адаптированная для описания структурной релаксации в стеклах [11, 12] базируется на предположении, что часть объема, приходящегося на атом, является свободной, т.е. может перераспределяться и образовывать флуктуации безактивационным путем. При этом элементарные процессы диффузии и вязкого течения происходят путем смещения атомов в «пустоты», объем которых близок по порядку величины к атомному объему.

Исходя из предположения о доминирующем характере процесса уменьшения концентрации свободного объема, удалось описать изменения целого ряда физических свойств металлических стекол [10, 13], что подтверждает применимость этой модели для данного класса материалов. В то же время, экспериментальные факты, свидетельствующие об образовании концентрационных неоднородностей мезоскопического масштаба (7–10 нм) на завершающей стадии СР [14], в рамках данной модели объяснения не находят, что, безусловно, свидетельствует о существовании других элементарных процессов. Детальный анализ, выполненный для образцов аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [15, 16], нагретых до различных температур, показал, что СР включает в себя минимум четыре существенно перекрывающихся процесса, протекающих в стекле по мере повышения температуры: снятие закалочных напряжений, изменение ближнего порядка, уменьшение концентрации избыточного свободного объема и рост концентрационных неоднородностей мезоскопического масштаба при температурах вблизи T_g .

Вышеперечисленные процессы оказывают значительное влияние на физические свойства сплавов, в частности, на такой крайне важный для практического применения МС параметр как пластичность. Получаемые в виде тонких лент аморфные сплавы являются, как правило, микроскопически пластичными, т.е. выдерживают без разрушения испытание на полный загиб, однако, термическая обработка образцов приводит к охрупчиванию при

комнатной температуре [16–19]. Учитывая необходимость термической обработки для оптимизации свойств МС и/или их последующей консолидации, явление термически индуцированного охрупчивания имеет важное практическое значение.

Как установлено [20], пластическая деформация в металлических стеклах локализуется в зонах сдвига, а уровень их пластичности определяется общим числом зон сдвига, возникающих в процессе деформирования. Это означает, что причиной термически индуцированного охрупчивания МС являются структурные изменения, обуславливающие доминирование процесса распространения трещины над образованием новых зон сдвига. Однако вопрос о природе этих изменений в литературе остается дискуссионным. В частности, широко распространенным является мнение, что потеря пластичности МС обусловлена формированием в аморфной матрице кристаллических фаз [17–19, 21–23] и, вероятнее всего, связана с обогащением остаточной аморфной матрицы легирующими элементами. Например, в [17] сделано предположение, что охрупчивание стекол $AlNiY$ обусловлено формированием обогащенного легирующими элементами хрупкого слоя на поверхности растущих нанокристаллов Al , именно в котором формируются и начинают распространяться трещины.

С другой стороны, в ряде МС охрупчивание происходит в температурных диапазонах ниже температур начала кристаллизации и, очевидно, обусловлено процессами CP в материале. Следует отметить, что охрупчивание, индуцированное процессами структурной релаксации, в металлических стеклах, является предметом исследований на протяжении нескольких последних десятилетий [24–28], однако природа структурных перестроек, приводящих к этому явлению, до сих пор до конца не выяснена [29]. Ряд авторов придерживается мнения, что к охрупчиванию приводит фазовое расслоение в стекле и формирование в нем концентрационных неоднородностей, обогащенных атомами металлоидов и сниженной пластичностью [24, 26], тогда как согласно другому, более распространенному подходу, потеря пластичности

обусловлена уменьшением концентрации избыточного свободного объема [11, 25, 27] или его перераспределением с образованием микропор [27]. Экспериментальное подтверждение находят оба подхода, однако каждый из них в отдельности, будучи применен к одним МС, не объясняет процессы охрупчивания, происходящие в других стеклах. Это означает, что структурные перестройки, обуславливающие вязко-хрупкий переход, могут иметь различную природу в стеклах различного химического состава.

Проведенные в последние годы исследования показывают, что избыточный свободный объем может быть отнесен к важнейшим структурным параметрам металлических стекол, определяющим как характеристики переноса (вязкость и диффузию) [3], так и механические свойства [30]. В частности, в работе [30] показано, что увеличение концентрации свободного объема в МС $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ приводит к снижению твердости и упругих модулей, тогда как пластичность и коэффициент Пуассона возрастают.

С другой стороны, анализ, выполненный в работе [31], показал, что уровень пластичности объемных МС существенно зависит от величины отношения модуля сдвига к объемному модулю упругости (μ/B), обратно пропорционального коэффициенту Пуассона; в частности, стекла с отношением $\mu/B > 0,41-0,43$ являются хрупкими в исходном состоянии. Существование критического значения отношения μ/B (или коэффициента Пуассона), при котором МС становятся хрупкими, было показано и в ряде других работ [32, 33], что позволяет рассматривать данный параметр как феноменологический индикатор присущих материалу пластических свойств, однако его значения, полученные для разных стекол, несколько отличаются, и, вероятно, являются различными для сплавов разных систем.

Подтверждает практическую важность этого параметра исключительно высокий уровень пластических свойств, полученный в объемном металлическом стекле $Pt_{57,5}Cu_{14,7}Ni_{5,3}P_{22,5}$ [34], обладающем уникально низким отношением упругих модулей: $\mu/B = 0,165$. Пластическая деформация разрушения этого материала при сжатии составила 20%, что является рекордным для объемных

металлических стекол, при этом столь высокая пластичность объяснялась доминированием процесса образования новых зон сдвига при деформации над процессами зарождения и распространения трещин. Учитывая практическую важность явления термически индуцированного охрупчивания МС, дополнительные исследования его закономерностей, механизмов и факторов, определяющих пороговые значения температур, при которых стекла теряют пластичность, представляются необходимыми.

1.2 Механизмы кристаллизации металлических стекол и условия формирования нанокompозитных структур

Большой интерес к материалам с нанокompозитными аморфно-нанокристаллическими структурами с фундаментальной и прикладной точек зрения обусловлен, прежде всего, высоким уровнем целого ряда физических свойств. В металлических сплавах такие структуры могут формироваться либо в процессе охлаждения расплава со скоростью, несколько ниже критической (необходимой для полного подавления кристаллизации) [35], или путем формирования нанокристаллов в процессе термической обработки предварительно полученного МС [36]. Учитывая существенную зависимость физических свойств нанофазных композитов от структурных параметров (объемной доли нанокристаллов и их размеров) и сложности контроля режима закалки расплава, наиболее распространенным методом формирования нанокompозитных структур является кристаллизация аморфных фаз. В свою очередь, разработка нанофазных композитов в конце 80-х начале 90-х годов XX века и начало их практического использования стимулировали исследования условий формирования нанофазных композитов и активизировали анализ закономерностей процессов кристаллизации металлических стекол.

Процессы кристаллизации, происходящие в МС являются объектами активных исследований на протяжении нескольких последних десятилетий, результаты которых представлены в ряде обзоров и монографий [37–41]. Столь

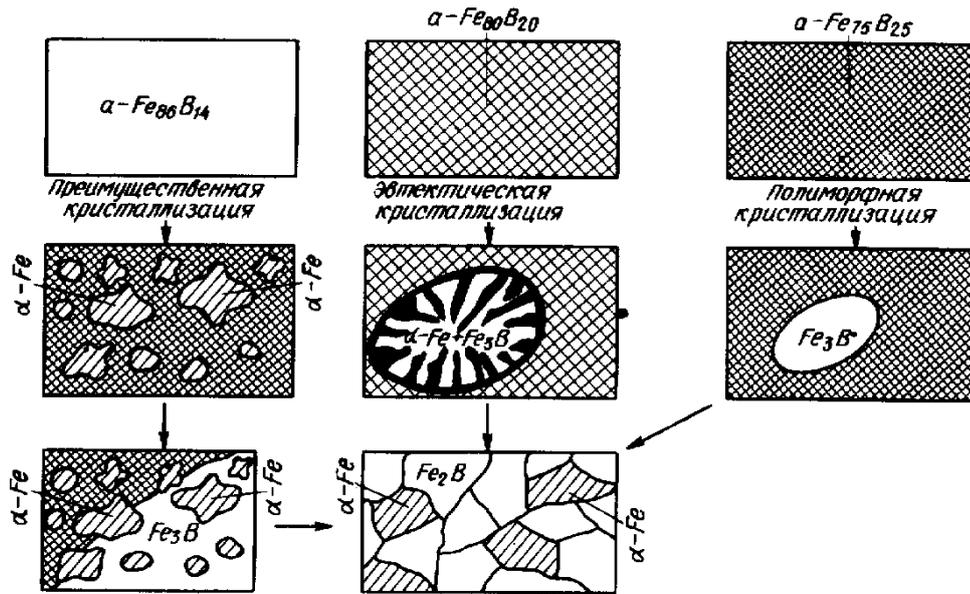


Рис. 1.2. Схематическое изображение типичных реакций кристаллизации в аморфных сплавах Fe-B [37].

большой интерес обусловлен как фундаментальными (закономерности формирования кристаллов в условиях, далеких от равновесия), так и прикладными (определение температурно-временных диапазонов существования аморфного состояния и контролируемое формирование нанокompозитных структур) причинами. Проведенные исследования позволили установить ряд общих закономерностей процесса формирования кристаллов в металлических стеклах, а также выявили ряд проблем, остающихся нерешенными до настоящего времени.

К числу наиболее важных результатов относится классификация, предложенная Кёстером и Герольд [37], согласно которой в стеклах в зависимости от их состава возможны всего лишь три типа процессов кристаллизации: полиморфная, эвтектическая и первичная (преимущественная). Эти три типа превращений, схематически показанные на рисунке 1.2, отличаются механизмами роста кристаллических фаз.

Наиболее простой тип превращения включает *полиморфный* рост, в процессе которого растут кристаллы, состав которых совпадает с составом

аморфной матрицы, и, следовательно, их зарождение и рост происходят без диффузионного перераспределения компонентов сплава. По такому механизму кристаллизуются МС, состав которых соответствует стехиометрии равновесных или метастабильных промежуточных фаз (например, метастабильный борид Fe_3B в сплаве $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ (Рисунок 1.2)). Полиморфный рост контролируется коэффициентом диффузии на границе раздела кристалл-аморфная фаза и его скорость при постоянной температуре не зависит от времени [42, 43]:

$$U = (D_i/a_0)[1 - \exp(-\Delta G/k_B T)]. \quad (1.1)$$

где a_0 – длина диффузионного прыжка (средний атомный диаметр); $D_i = D_{0i}\exp(-Q/T)$ – коэффициент диффузии на границе раздела кристалл/материнская фаза, а Q – энергия активации перехода атома через границу раздела; k_B – постоянная Больцмана; ΔG – разность свободных энергий расплава и кристаллической фазы.

Более сложным процессом является *эвтектическая* кристаллизация МС, которая заключается в одновременном кооперативном росте пластинок двух различных фаз из одного центра кристаллизации [44, 45]. Как и в случае полиморфного роста, средний состав эвтектической колонии совпадает с составом материнской фазы, однако ее рост требует диффузии компонентов сплава вблизи границы раздела на расстояния масштаба суммарной толщины двух пластинок [38], которая лежит в пределах 10–30 нм [5, 44]. Поскольку на границе растущей колонии компоненты сплава разделяются на две фазы, такой процесс продолжается обычно более длительное время, чем полиморфная кристаллизация, при которой разделения компонентов не происходит. Несмотря на наличие разделительной диффузии, скорость эвтектического роста не зависит от времени и определяется скоростью перехода атомов через межфазную границу [42], что позволяет использовать для ее описания уравнение (1.1). Примером такого превращения может служить кристаллизация АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (Рисунок 1.2).

Третий тип кристаллизации АМС, который называется *первичным или преимущественным (primary)*, происходит путем роста однофазных

кристаллитов, состав которых отличен от состава аморфной фазы. Рост первичных кристаллов происходит с перераспределением атомов компонентов в аморфной матрице, т.е. его скорость определяется коэффициентом объемной диффузии [42]. В частности, в приведенном на рисунке 1.2 примере, при нагреве МС $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ в нем образуются кристаллы твердого раствора бора в $\alpha\text{-Fe}$, в процессе роста которых остаточная аморфная фаза обогащается бором. Очевидно, что первичная кристаллизация может быть только составной частью (первой стадией) полного перехода МС в кристаллическое состояние, которое завершается формированием в обогащенной аморфной матрице кристаллов по полиморфному или эвтектическому механизму (в рассмотренном примере - метастабильного борида Fe_3B (Рисунок 1.2)).

В случае, когда состав растущих кристаллов отличен от состава материнской фазы (первичная кристаллизация) для их роста требуется перераспределение атомов в окрестности границы раздела. Такой рост называется диффузионно-контролируемым и в этом случае средний радиус растущего при постоянной температуре кристаллита R_Z увеличивается со временем по параболическому закону (формула Зинера) [46, 47]:

$$R_Z = \lambda(D_V t)^{1/2}, \quad (1.2)$$

где λ – безразмерный параметр, зависящий от концентрации примеси в кристаллите и в матрице на границе кристаллита и вдали от нее [47]; D_V – коэффициент объемной диффузии.

Применимость соотношения (1.2) к описанию начальных стадий роста первичных кристаллов в аморфной фазе была экспериментально показана в работах [45, 48]. Из уравнения (1.2) также следует, что скорость диффузионно-контролируемого роста ($U=dR_Z/dt$) является убывающей функцией времени:

$$U = (\lambda/2)(D_V/t)^{1/2}. \quad (1.3)$$

Отличительной особенностью нанокompозитных структур, определяющей высокий уровень их физических свойств, является высокая плотность ($10^{21}\text{--}10^{24} \text{ м}^{-3}$) нанокристаллов с размерами 10–30 нм. Очевидно, что необходимым условием формирования такого сочетания структурных

параметров является сочетание высоких скоростей зарождения с низкими скоростями роста кристаллов. Анализ, проведенный авторами работы [49], показал, что наиболее перспективным типом кристаллизации МС для формирования нанофазных композитов является первичный, отличительной особенностью которого является торможение скорости роста со временем вследствие формирования вокруг растущих кристаллитов обогащенных легирующими элементами диффузионных зон, затрудняющих диффузию атомов основного компонента к границе раздела [46, 47]. Кроме зависимости скорости роста от времени, различие температурных зависимостей скоростей зарождения и роста в диапазоне температур контролируемой кристаллизации МС позволяют выбирать режимы термической обработки, необходимые для формирования нанофазных композитов с достаточно широким спектром структурных параметров и соответственно с различными уровнями физических свойств [50, 51].

1.3 Термическая устойчивость металлических стекол, склонных к нанокристаллизации, и нанофазных композитов

Под термической устойчивостью (ТУ) металлических стекол понимают, как правило, предельные значения температур или времен, до которых сохраняется аморфная структура при непрерывном нагреве или в процессе изотермических отжигов соответственно. Ввиду того, что кристаллизация приводит к кардинальным изменениям практически всех физических свойств, термин ТУ также характеризует границы сохранения свойств, присущих металлическим стеклам. Соответственно, в качестве количественных характеристик ТУ стекол используются значения температур и времен начала кристаллизации (T_{ons} и t_{ons}), измеренные соответственно при определенных скоростях нагрева или температурах изотермической выдержки. Вместе с тем, как обсуждалось выше, процессы структурной релаксации могут изменять некоторые свойства стекол, в частности, пластичность в пределах

существования аморфной структуры и, следовательно, параметры ТУ структуры и некоторых свойств МС могут различаться. Количественные оценки T_{ons} и t_{ons} важны как с фундаментальной точки зрения, поскольку характеризуют скорости зарождения и роста кристаллов, так и с прикладной – для выбора термических режимов консолидации стекол и эксплуатации изделий, использующих металлические стекла. Следует отметить, что ряд авторов в качестве характеристики ТУ используют температуру максимума скорости превращения, которая в литературе называется температурой кристаллизации (T_x) [37]. Безусловно, значения T_x определяются более удобно и точно, особенно по термограммам дифференциального сканирующего анализа (ДСК), однако с физической точки зрения ТУ стекол более корректно характеризуют значения T_{ons} .

Аналізу проблемы ТУ металлических стекол уделялось достаточно много внимания со времени их открытия (напр., [36–38, 50, 51]). В частности, исследования показали, что кристаллизация большинства МС происходит при температурах $(0,4–0,6)T_m$ (T_m – температура плавления сплава), а основными факторами, влияющими на ТУ, являются химический состав стекол и механизм их кристаллизации. Ввиду того, что наибольший практический интерес представляют нанофазные композиты, формирующиеся в аморфных сплавах на основе Fe и Al, рассмотрим подробнее особенности изменения ТУ этих стекол.

Исследования ТУ бинарных аморфных сплавов системы Fe-B, результаты которых обобщены в работах [37, 52], показывают, что в диапазоне концентраций 13–17 ат.% B, в котором стекла кристаллизуются по первичному механизму, температуры кристаллизации монотонно возрастают от примерно 625 до 700 К. В стеклах $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ и $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$, кристаллизующихся по эвтектическому и полиморфному механизмам соответственно (Рисунок 1.2), значения T_x остаются на этом же уровне или даже слегка возрастают при увеличении концентрации бора [52]. Более подробные исследования влияния легирования на ТУ большой группы стекол систем FeSiB и NiSiB [53] показали, что по мере увеличения общего содержания металлоидов от 18 до 30–34 ат.% температуры

начала кристаллизации стекол на основе никеля возрастают более, чем на 200 К, а затем постепенно снижаются. Однако в этом анализе не учитывалось влияние вероятных изменений механизмов кристаллизации (от первичной к эвтектической и/или полиморфной), обусловленных ростом концентрации металлоидов в стеклах.

В отличие от металлоидов, частичная замена железа и никеля атомами других легирующих элементов (преимущественно переходными металлами) в стеклах $\text{Fe}_{78-x}\text{M}_x\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ и $\text{Fe}_{78-x}\text{M}_x\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ не приводила к изменению первичного механизма превращения [53]. Проведенные в этой работе систематические экспериментальные исследования влияния переходных металлов на температуры стеклообразного перехода, T_g , и T_{ons} позволили сформулировать следующее эмпирическое правило: ТУ металлического стекла повышают элементы, теплота сублимации которых выше, чем теплота сублимации базового элемента. Более того, оказалось, что повышение T_{ons} в большинстве МС сопровождается и повышением приведенных температур начала кристаллизации. Величина теплоты сублимации была выбрана авторами в качестве характеристики энергии связи атомов в аморфной матрице и полученный в работе [53] качественный результат трактуется как стекла с повышенным уровнем сил межатомной связи обладают повышенной ТУ. Примечательно, что отношение T_g или T_{ons} к температуре плавления используется в качестве критерия склонности расплава к аморфизации [54] и таким образом из результатов работы [53] следует, что чем выше ТУ аморфного состояния сплава, тем при меньшей критической скорости охлаждения в нем подавляются процессы кристаллизации, что наблюдалось для широкого круга металлических сплавов.

Как следует из результатов многочисленных экспериментальных исследований, обобщенных в работе [50], стеклообразное состояние может быть получено в сплавах на основе Al, легированных либо только редкоземельными или редкоземельными (РЗМ) и переходными металлами (ПМ). Добавки ПМ (Ni, Co, Fe и Cu) расширяют концентрационный диапазон формирования аморфных

фаз, который, как правило, составляет 80–90 ат.% Al, и снижают критические скорости охлаждения. Вследствие этого, объектами большинства исследований и разработок прикладного характера являются тройные и многокомпонентные сплавы на основе Al, содержащие один или несколько РЗМ и ПМ, в то время как бинарные стекла Al-РЗМ исследуются преимущественно в качестве модельных материалов для проверки корректности теоретических подходов.

Что касается ТУ металлических стекол на основе Al, то накопленный до настоящего времени объем экспериментальных данных свидетельствует, что температуры кристаллизации лежат в достаточно широких пределах от 400 до почти 800 К, а их значения, прежде всего, определяются концентрацией легирующих элементов и возрастают с увеличением степени легирования [50]. Более подробные исследования влияния концентрации ПМ показали, что наиболее существенно повышают T_x стекол, добавки Fe, несколько слабее Co, еще слабее Ni, в то время изменения концентрации меди не оказывали заметного влияния на ТУ стекол в сплавах Al-Y-Cu и Al-La-Cu [50, 55]. На основании того, что основные различия ПМ, которые используются в качестве легирующих элементов в стеклах на основе Al, заключаются в степени заполнения электронами $3d$ оболочки, можно предположить, что на значения T_x влияют силы межатомной связи.

Природа РЗМ, в качестве которых наиболее часто используются элементы La, Ce, Gd, Sm, Nd и Y, также влияет на ТУ стекол на основе Al, в частности, значения T_x стекол Al-La-ПМ выше, чем Al-Y-ПМ [55]. Из сравнительного анализа равновесных диаграмм состояния Al-Y и Al-La, проведенного авторами этой работы, следует, что ближайшими к Al интерметаллическими соединениями являются Al_3Y и Al_4La , причем температура плавления фазы Al_4La примерно на 240 К выше, чем Al_3Y . Отмеченные различия свидетельствуют о том, что силы притяжения между атомами Al и La выше, чем между атомами Al и Y, чем и обусловлена повышенная ТУ стекол системы Al-La-ПМ. Однако этот качественный анализ не учитывает влияния легирующих элементов на изменения механизма кристаллизации МС на основе Al,

аналогичных обсужденным выше для стекол на основе Fe. В частности, в стеклах $Al_{94-x}Ni_6La_x$ с различным содержанием La на первой стадии превращения наблюдалось формирование нанокристаллов Al ($x = 3-5$), Al и метастабильной фазы ($x = 6$), Al и двух метастабильных фаз ($x = 7$) и метастабильной фазы ($x = 8, 9$) [56]. Аналогичные изменения характера кристаллизации наблюдалось и в стеклах $Al_{85}Y_xNi_{15-x}$ ($x = 5, 7, 8, 10$) [57], в которых на первой стадии кристаллизации сплавов с $x = 5, 7, 8$ образуются кристаллы г.ц.к. Al, тогда как в сплаве с большим содержанием Y ($x = 10$) была обнаружена метастабильная интерметаллическая г.ц.к. фаза с параметром решетки $a = 1,542$ нм, при этом при увеличении содержания Y с 5 до 10 ат.% T_{ons} повысилась от 508 до 565,5 К.

По всей видимости, основную роль в изменении характера первой стадии кристаллизации MC на основе Al играют атомы РЗМ. Об этом свидетельствует тот факт, что на первой стадии кристаллизации в MC $Al_{87}Ni_7Sm_6$ формируются нанокристаллы Al, в $Al_{87}Ni_7La_6$ – кристаллы метастабильной фазы [58]. Анализ влияния атомов РЗМ на механизм первой стадии кристаллизации двух серий MC $Al_{88}Gd_xEr_{8-x}Ni_4$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) и $Al_{88}La_xGd_{8-x}Ni_4$ ($x = 0, 2, 4, 5, 6, 7, 8$), проведенный в работах [59, 60], показал, что нанокристаллы Al формировались на первой стадии кристаллизации стекол, в которых средний радиус атомов РЗМ не превышал 0,18013 нм, в то время как в стеклах с более крупными атомами РЗМ ($r_{RE} \geq 0,1811$ нм) на первой стадии кристаллизации образовывались метастабильные интерметаллические соединения. Примечательно, что, как показано в работах [57, 59, 60], изменения механизмов первой стадии кристаллизации практически не влияли на концентрационные изменения T_{ons} . С другой стороны, как показано в работе [61], T_{ons} MC $Al_{83}Ni_{10}La_7$, на первой стадии кристаллизации которого формируется несколько фаз (566 К), на 68 К выше, чем близкого по составу стекла $Al_{83,5}Ni_{9,5}La_{5,6}Si_{1,4}$, кристаллизующегося по первичному механизму. Концентрационные зависимости T_{ons} представляют интерес с практической точки зрения, однако для установления факторов, определяющих ТУ аморфных структур в сплавах на основе Al, необходимо учитывать механизмы формирования кристаллических фаз. В частности, авторы

работы [62] считают, что повышение ТУ стекол на основе Al, кристаллизующихся по первичному механизму, которое обусловлено увеличением содержания легирующих элементов, связано со снижением скорости зарождения кристаллов Al в обогащенной аморфной матрице.

Сопоставление результатов исследований ТУ ряда аморфных сплавов на основе Al со склонностью этих сплавов к аморфизации показало, что тенденции изменений этих характеристик, контролируемых процессами кристаллизации, противоположны. В частности, скорости охлаждения, необходимые для аморфизации сплавов с наибольшей ТУ ($Al_{88}Ni_4Y_8$, $Al_{88}Co_4Y_8$ [62] и $Al_{87}Fe_7Gd_8$ [63]), были наибольшими для исследованных групп сплавов. Это нехарактерная для металлических стекол особенность, вероятнее всего, обусловлена тем, что в процессе охлаждения заэвтектических сплавов Al-РЗМ-ПМ подавляется прежде всего кристаллизация высокотемпературных интерметаллических фаз, в то время как ТУ большинства стекол определяется скоростями зарождения и роста кристаллов Al.

С учетом рассмотренных выше результатов влияния химического состава сплавов на термическую устойчивость аморфных фаз интересными представляются результаты сопоставления значений T_{ons}/T_m и микротвердости сплавов, H_μ . В частности, в работе [64] для группы аморфных сплавов на основе Al было установлено, что указанные величины в целом пропорциональны друг другу. Аналогичные корреляции (пропорциональность значений температур кристаллизации и микротвердости) наблюдались ранее авторами работы [65] для широкого круга аморфных сплавов системы Fe-Cr-V. Этот факт дает основания предполагать, что уровни таких различных по своей природе характеристик аморфных сплавов, как термическая устойчивость и микротвердость, определяются, по меньшей мере, одним общим фактором, которым, вероятнее всего, является сила межатомных связей. Однако для установления физических факторов, определяющих значения T_{ons} , и механизмов взаимосвязей структуры и свойств МС требуются дальнейшие исследования.

Аморфно-нанокристаллические композитные структуры, обладающие повышенным уровнем физических свойств, формируются на первой стадии процесса перехода МС в кристаллическое состояние и, как и стекла, представляют собой термодинамически неравновесные структурные состояния. Соответственно, нагрев сплавов с нанокompозитной структурой или выдержка при определенных температурах приводит к структурным изменениям, главным из которых является кристаллизация остаточной аморфной матрицы. Эти процессы распада структуры нанофазных композитов, происходящие на второй стадии перехода, приводят к значительным изменениям физических свойств, большинство из которых резко деградируют. Однако, несмотря на важную роль, ТУ нанокompозитных структур и механизмы их распада до настоящего времени остаются практически не исследованными.

Природа и составы кристаллических фаз, которые формируются на вторых стадиях кристаллизации МС на основе Al, зависят от состава сплава. Чаще всего на вторых стадиях наблюдается формирование одного или нескольких двойных или тройных равновесных или метастабильных интерметаллидов на основе Al [66, 67], в то время как в ряде стекол (например, $\text{Al}_{84}\text{Y}_9\text{Ni}_5\text{Co}_2$ [68] и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Gd}_6$ [69]) вторая стадия кристаллизации не приводит к заметному изменению дифракционных картин. В этих стеклах процесс перехода в полностью кристаллическое состояние завершается на третьей стадии превращения. По всей видимости, широким спектром структурных изменений, происходящих на второй стадии кристаллизации, обусловлены различия температурных диапазонов существования нанокompозитных структур от 33 [68] до 100 К [67]. Однако каких-либо попыток систематизации результатов исследований перехода нанокompозитных структур в равновесные состояния в литературе не обнаружено.

1.4 Теоретические модели процесса нанокристаллизации и методики оценки их параметров

Явление значительного повышения уровня ряда физических свойств МС, обусловленное формированием в их структуре нанокристаллов базового элемента сплава [35, 36], которое было открыто на рубеже 90-х годов прошлого века, вызвало большой интерес не только экспериментаторов и технологов, но и теоретиков. Необходимость разработки теоретических моделей, описывающих формирование нанофазных композитов, вызвана, прежде всего, сильной зависимостью свойств от параметров структуры и необходимостью контроля процесса, который в литературе получил название «нанокристаллизация» [70]. Под этим термином понимают процесс формирования в аморфной фазе нанокристаллов с характерными размерами 8–30 нм и объемной плотностью 10^{21} – 10^{24} м⁻³. Нанокompозитные структуры формируются по первичному механизму, и отличительной особенностью нанокристаллизации является изменения средних размеров нанокристаллов со временем по кривым с насыщением [71], в отличие от классической зависимости \sqrt{Dt} , описываемой уравнением (1.2). Отмеченная особенность роста нанокристаллов и механизмы формирования их высокой плотности являются основными объектами анализа теории нанокристаллизации.

По мнению ряда авторов [72–75] нанокристаллы образуются из так называемых «закалочных» зародышей – центров кристаллизации, сформированных в процессе охлаждения расплава. Действительно, наличие закалочных центров в структуре МС на основе Al было подтверждено экспериментально [76], однако в работах [77–79] было установлено, что плотность нанокристаллов в процессе нанокристаллизации возрастает, причем наиболее интенсивно на начальных этапах превращения. Этот факт свидетельствует о протекании процесса нестационарного зарождения, начальная высокая скорость которого обусловлена наличием в аморфной структуре кластеров, обогащенных Al, на которых формируются нанокристаллы [79, 80].

Действительно, такого рода концентрационные флуктуации наблюдались в структуре ряда МС (напр., $\text{Al}_{89}\text{Ni}_6\text{La}_5$ [78] та $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ [79]). Однако, если в первом из этих сплавов плотность обогащенных Al областей примерно соответствовала плотности нанокристаллов ($\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$), то в МС $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ плотность кластеров была $10^{24}\text{--}10^{25} \text{ м}^{-3}$, что примерно в 10^3 раз выше плотности нанокристаллов. Исходя из наличия кластеров, Кэлтон с сотрудниками [81, 82] предложили модель нестационарного гомогенного зарождения, в которой рассматриваются связанные потоки диффузии атомов и их присоединения к границе раздела. Модель позволила корректно описать процесс зарождения в МС $\text{Al}_{88}\text{Gd}_6\text{La}_2\text{Ni}_4$ [81], однако, как показано в работе [82] наличие обогащенных алюминием кластеров не является универсальной характеристикой МС на основе Al, склонных к нанокристаллизации. Аналогичные проблемы, связанные с механизмами формирования высокой плотности нанокристаллов, остаются нерешенными и для МС на основе железа [83].

Изменения размеров нанокристаллов по кривой с насыщением в зависимости от времени изотермической выдержки свидетельствует о полной остановке роста нанокристаллов, в то время как их объемная доля не превышает 30% [71], это означает, что существуют факторы, тормозящие рост первичных нанокристаллов, которые не учитываются моделью Зинера [46] (уравнение 1.2). В качестве основной причины торможения роста и полной его остановки в ряде работ [72, 84] рассматривают диффузионные зоны – оболочки, обогащенные атомами легирующих элементов, которые не растворяются в твердом Al. Диффузионные зоны образуются вокруг каждого нанокристалла (Рисунок 1.3) по мере его роста, что тормозит скорость поступления атомов базового элемента сплава к границе раздела и соответственно снижает скорость диффузионно-контролируемого роста, движущей силой которого является градиент концентрации легирующих элементов на фронте роста. В процессе роста происходит увеличение концентрации матрицы и, соответственно, уменьшение градиента концентрации, при этом, как следует из приведенной на рисунке 1.3 схемы, чем выше объемная плотность кристаллитов (меньше среднее расстояние

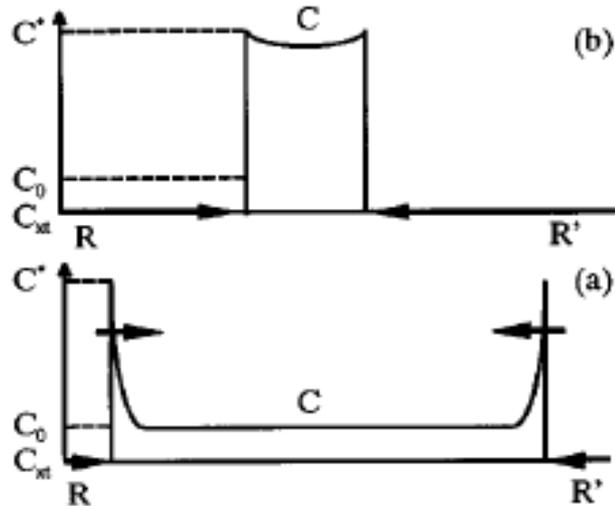


Рисунок 1.3. - Схема концентрационного профиля между нанокристаллами на начальной (а) и конечной (б) стадиях первичной кристаллизации, иллюстрирующая столкновение диффузионных полей. Здесь: C_{xt} – концентрация легирующих элементов в нанокристалле, C_0 и C – начальное и текущее средние значения концентрации матрицы, соответственно, а C^* – концентрация легирующих элементов на фронте роста нанокристаллов с радиусами R и R' . Схема и обозначения взяты из работы [84].

между ними), тем ранее «столкнутся» диффузионные зоны соседних кристаллитов и интенсивнее будет тормозиться рост. В предельном случае, когда концентрации примеси в остаточной матрице и на границе сравняются ($\partial c/\partial r \rightarrow 0$), рост остановится, хотя кристаллиты в остаточной аморфной матрице не придут в непосредственный контакт. По этой причине явление, схематично представленное на рисунке 1.3, получило название «мягкого» столкновения [40].

Наличие диффузионных зон экспериментально подтверждено для ряда МС. Например, в частично закристаллизованном аморфном сплаве $Al_{87}Ni_{10}Ce_3$ [85] было обнаружено формирование вокруг нанокристаллов чистого Al диаметром 8 нм слоев толщиной около 3 нм с повышенной концентрацией атомов Ce, а авторы работы [86] наблюдали формирование зон, обогащенных Mo и Mn, вокруг нанокристаллов α -Fe в МС $Fe_{75}Mn_{2.5}Mo_{2.5}Si_6B_{14}$.

Экспериментальное обнаружение диффузионных зон стимулировало разработку теоретических моделей для описания процесса нанокристаллизации, учитывающих этот достаточно сложный эффект. По этой причине большинство моделей, описывающих мягкое столкновение, носят численный характер [40, 82, 84, 87, 88] и содержат большое количество неоднозначно определяемых параметров, что затрудняет их практическое применение. Очевидно, что для анализа экспериментальных данных для этой цели более удобными являются аналитические модели. Одна из таких моделей роста нанокристаллов, представленная в работе [72], базируется на аналитическом решении задачи диффузионно-контролируемого роста кубического массива частиц, полученном в 1958 году Хэмом [89]. Как показано в работе [72], решение Хэма корректно описывает особенности процесса формирования нанокристаллов Al в MC $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$, однако из-за громоздкого характера этого решения, полученного в форме трансцендентного уравнения, этот подход не получил широкого распространения.

Как видно из схемы, приведенной на рисунке 1.3, эффект столкновения диффузионных зон наиболее сильно проявляется на завершающих стадиях процесса нанокристаллизации, т.е. при приближении средней концентрации матрицы к концентрации примеси на фронте роста. Анализ задачи Хэма, проведенный в работе [90] в предположении $C_M(t) \rightarrow C_I$, позволил получить приближенное соотношение для изменения среднего размера нанокристалла, растущего в условиях взаимодействия диффузионных полей в относительно простом виде

$$R_H(t) \approx \sqrt{2/3} \lambda_H r_S \left[1 - \exp\left(-3\lambda_H D_V t / r_S^2\right) \right]^{1/2}, \quad (1.3)$$

где $2r_S$ – расстояние между центрами растущих нанокристаллов, а $\lambda_H (= [(C_M(0) - C_I)/(C_P - C_I)]^{1/3})$ – параметр, зависящий от концентрации примеси в кристаллической фазе (C_P), в матрице (C_M) и на границе растущего нанокристалла (C_I).

Как показано в работе [90], при отсутствии столкновения диффузионных полей (при $r_s \rightarrow \infty$), соотношение (1.3) превращается в приведенное выше уравнение Зинера (1.2), описывающее диффузионно-контролируемый рост единичного кристалла в бесконечной матрице. Анализ процесса нанокристаллизации ряда МС на основе Al и Fe, проведенный в работах [90, 91, 92], показал, что уравнение (1.3) корректно описывает характер изменений размеров нанокристаллов, который также согласуется с результатами численного моделирования [40, 93]. Более того, сопоставление экспериментально измеренных зависимостей $R_H(t)$ с рассчитанными при помощи уравнения (1.3) позволило оценить значения коэффициентов диффузии, контролирующих рост нанокристаллов.

Кроме изменений размеров нанокристаллов $R_H(t)$ процесс нанокристаллизации характеризуется еще одной относительно легко экспериментально измеряемой характеристикой – изменениями доли закристаллизованного объема в зависимости от времени $X(t)$. До настоящего времени наиболее распространенным подходом к описанию кинетики кристаллизации МС является аналитическая модель, разработанная в работах Колмогорова [94], Джонсона и Мэла [95] и Авраами [96] (модель КДМА). В обобщенном виде уравнение КДМА для изотермического превращения может быть записано в виде [42]:

$$X(t) = 1 - \exp[-X_{\text{ext}}(t)], \quad (1.4)$$

где X_{ext} – так называемый «расширенный объем», т.е. объем, занимаемый кристаллической фазой при условии свободного зарождения и роста кристаллов без учета объема ранее превращенных областей.

Из соотношения (1.4) следует, что основной физический смысл модели КДМА заключается в установлении связи между расширенным и реальным превращенным объемом, в котором растущие кристаллиты сталкиваются между собой. Такое геометрическое столкновение кристаллитов называется «жестким», в отличие от рассмотренной выше модели торможения первичного роста за счет «мягкого» столкновения диффузионных зон. Уравнение (1.4) выведено с

использованием ряда предположений: размеры кристаллов малы по сравнению с кристаллизующимся объемом, зародыши возникают случайно и равномерно, имеют одинаковую выпуклую форму и растут с постоянной скоростью [94].

Величина закристаллизованного объема определяется механизмом зарождения и роста кристаллов и, в частности, для наиболее общего случая превращения по механизму зарождения и роста трехмерных кристаллов уравнение (1.4) имеет вид

$$X(t) = 1 - \exp\left[-(\pi/3)IU^3t^4\right], \quad (1.5)$$

где I – скорость зарождения кристаллов, а для случая роста имеющихся в системе готовых центров с объемной плотностью N_q :

$$X(t) = 1 - \exp\left[-(4\pi/3)N_qU^3t^3\right]. \quad (1.6)$$

Несложно видеть, что процесс первичной кристаллизации не соответствует условиям, при которых были получены уравнения (1.5) и (1.6), поскольку скорость роста является снижающейся функцией времени. Однако анализ, проведенный Беленьким [97], показал, что для случая первичной кристаллизации модель КДМА может использоваться как оценка доли превращенного объема сверху. Более того, недавно проведенный численный анализ процесса нанокристаллизации с учетом мягкого столкновения показал [88], что модель КДМА может быть использована для описания этого процесса в качестве первого приближения. Базируясь на результатах этих работ и экспериментальных данных по изменениям $X(t)$ в работе [91] было предложено уравнение кинетики нанокристаллизации, учитывающее жесткое и мягкое столкновения в виде

$$X(t) \approx 1 - \exp\left\{-(4\pi/3)\left[NR_H^3(t) + I_H R_H^3(t)t\right]\right\}, \quad (1.7)$$

где N – плотность центров зарождения на начальных стадиях превращения, I_H – скорость зарождения нанокристаллов на завершающих этапах нанокристаллизации.

Аналитические модели процесса нанокристаллизации (уравнения (1.3) и (1.7)) были использованы для оценки значений входящих в них параметров, главным из которых является коэффициент диффузии. Вообще говоря, диффузия играет важную роль в процессах зарождения и роста кристаллов и, следовательно, определяет T_U аморфной фазы. Однако значения коэффициента диффузии на границе раздела даже для чистых металлов не совпадают с коэффициентами самодиффузии, а теоретические модели для их оценки до настоящего времени не разработаны [98]. По этой причине в настоящее время единственным способом для определения коэффициентов диффузии, контролирующей переходы атомов через границу, является сравнение экспериментальных данных по зарождению и росту кристаллов или кинетике кристаллизации с расчетами в рамках соответствующих теоретических моделей. Однако, поскольку согласно классификации, предложенной Кестером и Герольд [37], рост кристаллов в случае полиморфного и эвтектического механизмов кристаллизации контролируется диффузией на границе раздела, а в случае первичного – объемной диффузией в матрице [42], это означает, что физический смысл коэффициентов диффузии, контролирующих разные механизмы роста, различен. Кроме этого, ввиду того, что модельные расчеты сопоставляются с экспериментальными данными, полученными для двух-, а чаще всего многокомпонентных стекол, то оцененные таким образом коэффициенты диффузии, имеют смысл «эффективных».

Наиболее простым методом оценки эффективных коэффициентов диффузии является аппроксимация экспериментально измеренных средних размеров кристаллов, растущих по первичному [45, 48, 90, 92] или эвтектическому [44, 99] механизмам. Несколько более сложный характер носят процедуры оценки по кинетике кристаллизации [72, 93, 100, 101, 102], результаты которых, как установлено в [93], в пределах погрешности совпадают с оценками по росту.

Примечательно, что проведенный в работе [92] анализ показал, что значения эффективных коэффициентов диффузии при температуре начала

нанокристаллизации ряда МС на основе Al и сплава Finemet практически одинаковые и составляют $\sim 10^{-20}$ м²/с. Полученный результат позволил авторам высказать предположение об определяющем влиянии эффективных коэффициентов диффузии на ТУ стекол, склонных к нанокристаллизации. Однако для подтверждения корректности этого предположения необходимо провести аналогичные исследования на более широком круге МС.

Несмотря на определенные успехи модели мягкого столкновения диффузионных зон для описания нанокристаллизации, процессы формирования нанокompозитных структур в ряде МС происходят по другим механизмам. В частности, в МС Al₈₈Ni₄Sm₈ сферическая стадия роста, описываемая уравнением (1.3) практически отсутствует, а зарождающиеся нанокристаллы Al имеют сложную дендритоподобную морфологию и растут без заметного обогащения на границах [58]. Остается открытым вопрос о механизмах торможения роста в нанофазных композитах, формирующихся в МС на основе Fe (Fe–Si–B–P–Cu), не содержащих атомов ПМ (Nb, Zr) [83], которые блокируют рост нанокристаллов в сплавах типа Finemet, Nanoperm и Hitperm [51]. Для решения этих и других проблем нужны дополнительные исследования и анализ процессов нанокристаллизации в более широком круге сплавов, что и было одной из задач настоящей работы.

1.5 Физические свойства материалов с нанокompозитной структурой, их связи со структурными параметрами, области применения и перспективы

Современный технический прогресс предъявляет все более возрастающие требования к конструкционным и функциональным металлическим материалам. Принципиально новым при этом является требование многофункциональности, т.е. сочетание одновременно в одном и том же материале высоких, часто трудно сочетаемых физических свойств, которые оказывается невозможно получить при помощи традиционных термических и деформационных воздействий на твердое тело. Новые возможности для получения перспективных материалов с

уникальным сочетанием свойств открывает закалка из жидкого состояния (ЗЖС), благодаря которой были синтезированы нанофазные композиты [103].

Формирование материалов с нанокомпозитной структурой при этом осуществляется в два этапа: вначале методом ЗЖС получают аморфные металлические сплавы, в которых на втором этапе под воздействием соответствующих режимов термической обработки происходит частичная кристаллизация аморфной матрицы. В широком спектре полученных таким образом нанокомпозитных материалов можно выделить три практически значимые группы: конструкционные сплавы на основе алюминия, магнитно-мягкие и магнитно-жесткие сплавы на основе железа [70]. Базовыми параметрами, характеризующими структуру этих материалов, являются средний размер кристаллитов, и их объемная доля, причем оптимальные значения этих величин являются существенно различными для разных групп сплавов. Так, к примеру, для магнитно-жестких сплавов, характеризующихся высокими значениями остаточной магнитной индукции и коэрцитивной силы, предпочтительной является полная или практически полная кристаллизация исходного аморфного сплава, тогда как для магнитно-мягких и конструкционных материалов оптимальные уровни физических свойств достигается при частичной кристаллизации, предполагающей формирование двухфазной структуры, состоящей из нанокристаллов и остаточной аморфной матрицы [103].

Весьма чувствительными к изменению структурных параметров являются свойства магнитно-мягких сплавов на основе железа, активно исследуемые на протяжении последних десятилетий. Наиболее известными среди них являются обладающие уникальными магнитными свойствами нанокомпозитные сплавы системы Fe-Cu-Nb-Si-B с торговой маркой Finemet [36].

Основой для создания сплавов типа Finemet послужили легко аморфизирующиеся сплавы системы Fe-Si-B с магнитно-мягкими свойствами. Для формирования нанокомпозитной структуры в сплавы Fe-Si-B были введены небольшие (~ 1 ат.%) добавки меди, которые увеличили скорость зарождения и

ниобия, которые тормозили скорость роста. В сплавах системы Fe-Cu-Nb-Si-B введение добавок Cu способствует увеличению числа центров кристаллизации и их равномерному распределению в объеме, Nb замедляет рост зерен, а Si способствует формированию ОЦК фазы α -Fe(Si) [104]. Таким образом, формирующая при отжиге кристаллическая фаза представляет собой твердый раствор кремния в железе α -Fe(Si) с размером зерна 9-20 нм и содержанием кремния 16-23% [105], объемная доля которой составляет 75-80%. При этом на начальном этапе отжига в сплаве образуются кластеры меди размером несколько нанометров, которые затем становятся центрами гетерогенного зарождения фазы α -Fe(Si). Нанокристаллы α -Fe(Si) растут, вытесняя атомы Nb и B в аморфную матрицу и создавая обогащенные этими элементами слои вокруг растущих кристаллитов, в результате чего диффузия элементов замедляется и рост нанокристаллов тормозится.

Определяющим в понимании оптимальных параметров структуры нанокристаллического магнитно-мягкого состояния является тот факт, что мера магнитной твердости – коэрцитивная сила (H_c) – обратно пропорциональна размеру зерна в интервале 0,1–1 мм, в котором размер зерна превосходит толщину доменной стенки [106]. В таких случаях границы зерен действуют как препятствия для движения доменных стенок и, следовательно, мелкозернистые материалы обычно в магнитном отношении более твердые, чем материалы крупнозернистые.

Однако при размере зерна существенно меньшем, чем толщина доменной стенки (меньше 100 нм), наблюдается резкое снижение H_c (Рисунок 1.4), поскольку в этом случае стенка охватывает несколько зерен и флуктуации магнитной анизотропии в масштабе одного зерна не приводят к торможению всей доменной стенки. Эта концепция предполагает, что нанокристаллические сплавы имеют существенный потенциал в качестве магнитно-мягких материалов, поскольку их свойства требуют, чтобы нанокристаллические зерна являлись в магнитном отношении единым целым.

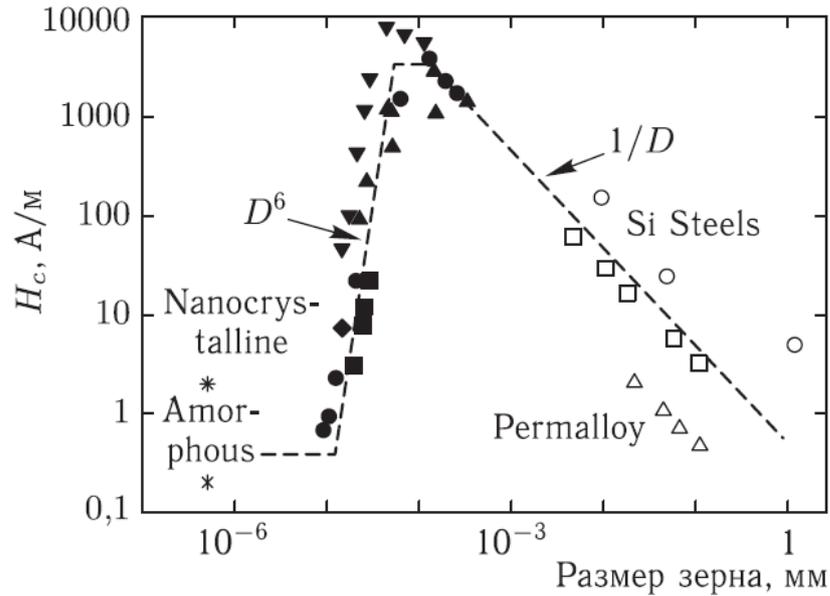


Рис.унок 1.4. – Зависимость коэрцитивной силы от размеров зерна для различных магнитно-мягких сплавов [107]. Приведены данные различных экспериментов.

Наименьшая коэрцитивная сила и наибольшая магнитная проницаемость достигаются в магнитно-мягких сплавах на основе Fe при определенном сочетании структурных параметров. С одной стороны, объемная доля нанокристаллов должна быть такой, чтобы магнитоэстрокиционные эффекты в нанокристаллах и аморфной матрице взаимно компенсировались. С другой стороны, согласно модели хаотично распределенной анизотропии, предложенной Г. Херцером [107], размер зерен должен быть меньше, чем характерный параметр обменного взаимодействия в кристаллической фазе, для максимального снижения вклада магнитокристаллической анизотропии этой фазы в общую магнитную анизотропию материала [36].

В классическом Finemet формирование удовлетворяющих вышеизложенным принципиальным положениям структурных параметров приводит к получению очень низкой коэрцитивной силы (5-10 А/м), высокой начальной магнитной проницаемости на частотах до 100 кГц и малых потерь на перемагничивание (200 кВт/м³) [104].

В настоящее время известны и другие магнитно-мягкие нанокристаллические сплавы, получаемые кристаллизацией аморфных сплавов [51]. В частности, в Японии были разработаны магнитно-мягкие сплавы системы Fe-M-B-Cu (M = Zr, Nb, Hf), получившие название Nanoperm. Состав $Fe_{84}Zr_{3,5}Nb_{3,5}B_8Cu_1$ по сравнению с Finemet был оптимизирован таким образом, чтобы достичь малого коэффициента магнитострикции и, следовательно, большой проницаемости. Благодаря существенно пониженной концентрации немагнитных легирующих элементов удалось повысить их намагниченность насыщения при сохранении высокой проницаемости (Рисунок 1.5). При последующем отжиге в сплавах типа Nanoperm образуются нанокристаллы α -Fe со структурными параметрами, аналогичными Finemet.

Еще одними аналогами Finemet являются сплавы системы (Fe, Co)-M-B-Cu (M = Nb, Hf, Zr), получившие название Hitperm, в частности состав

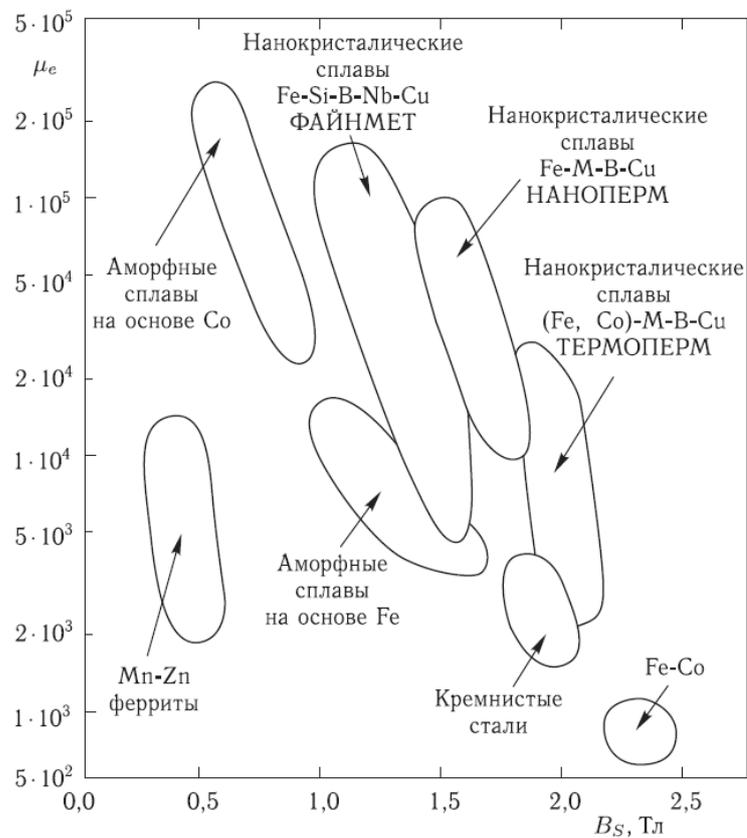


Рисунок 1.5. – Классификация магнитно-мягких материалов по значениям индукции насыщения и магнитной проницаемости [105].

$\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$. Они обладают повышенной индукцией (1,6-2,1 Тл) в комбинации с высокой проницаемостью и высокой точкой Кюри (Рисунок 1.5). В этих сплавах в аморфной матрице образуются нанокристаллические фазы на базе ОЦК-сверхструктуры B2 ($\alpha\text{-FeSi}$ и $\alpha'\text{-FeCo}$) с существенно улучшенными высокотемпературными магнитными свойствами по сравнению со сплавами Finemet и Nanoperm. Сплавы типа Hitperm были разработаны для применения в качестве материалов с более низкой проницаемостью, но высокой индукцией при высоких температурах [51, 105].

Высокий уровень магнитно-мягких свойств, достигнутый в нанокompозитных структурах сплавов на основе железа, практически не содержащих дорогостоящих и дефицитных легирующих элементов, послужил стимулом для их практического применения (под торговыми марками Finemet, Nanoperm и Hitperm) для замены ленточных магнитопроводов, изготовленных из более дорогостоящих и менее эффективных аморфных материалов этого класса [51].

Сплавы на основе Al широко используются в промышленности, прежде всего в качестве конструкционных материалов, основными требованиями к которым являются сочетание высокой прочности и пластичности с малым удельным весом, что особенно важно для применения в авиационно-космическом комплексе и автомобилестроении.

Формирование в аморфной фазе нанокompозитной структуры (нанокристаллов с размерами 10–30 нм и объемной плотностью $10^{21}\text{--}10^{24}\text{ м}^{-3}$, диспергированных в остаточной аморфной матрице) приводит к повышению предела прочности до 1560 МПа [35, 108] и даже до 1980 МПа в сплаве $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_2$ [109]. Отметим, что материалы с аналогичными структурными параметрами могут быть получены не только в процессе изотермического отжига или при нагреве с постоянной скоростью, но и при нагреве световыми импульсами [61].

Эффект упрочнения является общим для нанофазных композитов, однако физический механизм этого явления является предметом дискуссий. Одна из

предложенных моделей связывает повышение прочности с увеличением сопротивления сдвигу за счет формирования бездефектных наномасштабных частиц Al, механическая прочность которых существенно выше, чем прочность окружающей аморфной матрицы [108]. Согласно другой модели [71] упрочнение нанофазных композитов связано с повышением концентрации легирующих элементов в остаточной аморфной матрице, обусловленным формированием нанокристаллов чистого Al. В рамках смешанной модели [110] величина твердости нанофазного композита представляется как сумма парциальных вкладов аморфной и нанокристаллической фаз ($H_{nc} = X_{Al}H_{Al} + X_{am}H_{am}$), а значение твердости бездефектных нанокристаллов Al было оценено равным 7,96 ГПа. Две последние модели дают зависимости, близкие к экспериментально измеренным (линейный рост в зависимости от концентрации легирующих элементов), однако анализ, проведенный в работе [111], показал, что модель, связывающая упрочнение нанокомпозитных структур с обогащением аморфной матрицы, является более корректной.

Частично кристаллические нанокомпозитные структуры являются неравновесными и при дальнейшем повышении температуры нагрева (или времени выдержки) в остаточной аморфной матрице, обогащенной легирующими элементами, формируются кристаллы интерметаллических соединений, что приводит к значительному снижению прочностных характеристик (приблизительно в 1,5 раза, до уровня исходной аморфной фазы) [112]. Это означает, что с точки зрения механической прочности нанокомпозитное состояние алюминиевых сплавов является оптимальным, однако формирование нанокристаллов Al сопровождается резким снижением пластичности, механизм которого, как было показано в п.п 1.1, до настоящего времени остается предметом дискуссий. Доля нанокристаллической фазы, при которой наблюдается охрупчивание, зависит от состава сплава и составляет приблизительно 20% для тройных (Al-Y-Ni) и 40% для четверных (Al-Y-Ni-Cu) сплавов [70].

С другой стороны, в работе [113], где исследовались аморфные сплавы (Fe, Co, Ni)-B, была впервые высказана идея о том, что кристаллизация может частично восстанавливать пластичность. Для сплава $Fe_{84}B_{16}$ было обнаружено, что отжиг приводит к резкому снижению напряжения разрушения при одноосном растяжении и к практически полному исчезновению пластичности, однако одновременно с появлением первых дисперсных частиц α -Fe по мере увеличения длительности отжига значение напряжения разрушения начинает снова расти. Высокий уровень пластичности после кристаллизации наблюдался и в сплавах на основе Al [114], что может способствовать расширению области их практического применения.

Исключительно высокий уровень прочностных характеристик сплавов Al-ПМ-РЗМ с нанокompозитной структурой в сочетании с малым удельным весом представляет большой практический интерес. Однако для разработки на их основе нового класса конструкционных материалов необходимо решить проблему получения объемных образцов с приемлемым уровнем пластичности. Ввиду того, что максимальная толщина образцов аморфных сплавов Al-ПМ-РЗМ не превышает 1 мм, нанокompозитные структуры могут быть сформированы лишь в быстроохлажденных лентах или порошках.

Применение традиционных методов порошковой металлургии, таких, как изостатическое прессование или экструзия для получения объемных образцов показало, что полная консолидация быстроохлажденных материалов может быть достигнута при достаточно высоких температурах (≥ 673 K), при которых практически полностью происходят процессы кристаллизации [50]. Более перспективными для сохранения в объемных образцах нанокompозитной структуры оказались современные методы интенсивной пластической деформации, в которых консолидация может быть достигнута при пониженных температурах. В частности, использование методов равноканальной угловой экструзии [115] для консолидации порошков сплава $Al_{85}Ni_{10}Y_{2.5}La_{2.5}$ при температуре 473 K и винтовой экструзии [116] для консолидации аморфных лент $Al_{86}Gd_6Ni_6Co_2$ при температуре 513 K позволило получить объемные образцы с

нанокompозитной структурой и высокими значениями твердости 3600 и 5400 МПа соответственно, что является рекордным для сплавов на основе Al. Учитывая возможность контроля содержания нанокристаллической фазы (и соответственно уровня пластичности) путем подбора режимов компактирования, можно ожидать, что применение методов интенсивной пластической деформации открывает перспективы для получения нового класса высокопрочных алюминиевых сплавов.

Проведенные в последние годы исследования показали, что высокопрочные нанофазные композиты могут использоваться в качестве упрочняющих компонентов в металл-матричных композитах. Например, как установлено в работе [117], консолидация методомковки при температурах 658–773 К смеси, состоящей из 30 об.% пластичного нанокристаллического порошка сплава $Al_{94}Fe_4Mo_{0,6}V_{1,1}Zr_{0,3}$ и 70 об.% высокопрочного аморфного порошка $Al_{84}Ni_{10}Ce_6$ позволила получить объемные образцы с пределом прочности на сжатие 1200 МПа и пластичностью 1%. Добавление 10 и 20% аморфного порошка к порошку промышленного сплава 5083 привело к увеличению предела текучести от 681 МПа до 813 и 906 МПа соответственно, при этом пластичность композитных образцов составляла 3,3 и 2,4% соответственно [118].

В заключение отметим, что, несмотря на низкую пластичность, материалы на основе Al, полученные консолидацией аморфных порошков или лент, обладают высокой термической устойчивостью вследствие низких коэффициентов диффузии атомов РЗМ и ПМ в алюминии, а также высокими механическими свойствами при повышенных температурах. К другим механическим свойствам нанофазных композитов на основе Al, перспективным с точки зрения практического применения, относятся износостойкость, которая в сплаве $Al_{85}Ni_5La_{10}$, полученном прессованием при 773 К, была в два раза выше, чем в промышленном сплаве А355 [119], а также повышенные долговечность при усталостных испытаниях и усталостная прочность экструдированных из аморфных порошков образцов сплава по сравнению с характеристиками промышленных высокопрочных сплавов [120].

Таким образом, анализ литературных источников показывает, что сплавы с нанокompозитной структурой обладают исключительно высоким уровнем физических характеристик, практическая реализация которых зависит от решения ряда фундаментальных проблем, связанных, прежде всего, с закономерностями процесса нанокристаллизации.

1.6 Постановка задачи

Исходя из сказанного, в настоящей работе была поставлена цель – установить факторы, определяющие термическую устойчивость структуры и свойств сплавов на основе алюминия и железа в аморфном и нанокompозитном состояниях.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- изучить связь между отношением упругих модулей металлических стекол и температурой, при которой в МС происходят структурные изменения, приводящие к потере пластичности;
- установить возможный механизм термически индуцированного охрупчивания аморфных сплавов;
- изучить динамику изменения размеров нанокристаллов и доли закристаллизованного объема в ряде МС на основе Al и Fe, определить температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии и оценить их значения 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.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор объектов исследования

Для решения поставленных в работе задач был исследован широкий круг аморфных сплавов на основе Al и Fe. Основные причины, на основании которых выбраны эти сплавы, заключались в следующем. Как было показано в п.п. 1.1, охрупчивание в разных аморфных сплавах может быть вызвано как нанокристаллизацией, так и процессами структурной релаксацией. На этот процесс, равно как и на термическую устойчивость аморфного и нанокompозитного состояния, а также характер кристаллизации сплавов, существенно влияет их химический состав, причем не только общая концентрация легирующих элементов, но и их природа. В связи с этим, для исследования влияния химического состава АМС на термически индуцированное охрупчивание была выбрана группа из девяти аморфных сплавов системы $Al_{88-86}(Ni, Co, Fe)_{6-8}(Y, Gd, Nd, La)_{5-6}$, а сама задача разделена на два этапа. На первом этапе с целью проверки влияния природы легирующих элементов на процессы, приводящие к потере пластичности, были изучены четыре сплава ($Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{87}Ni_8Gd_1Y_4$), содержащих 86–87 ат.% Al, а в качестве ПМ только Ni или Ni и Co вместе; затем эта группа была дополнена еще двумя сплавами номинального состава $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$ и $Al_{87}Ni_8La_5$, первый из которых кроме Ni содержит Fe, а во втором вместо Gd и Y в качестве элемента-аморфизатора использовался La. На втором этапе с целью проверки предположения о возможности использования величины отношения модуля сдвига к объемному модулю упругости сплава (μ/B) в качестве характеристики сопротивления МС термически индуцированному охрупчиванию, были приготовлены три сплава, содержащих 88 ат.% Al, выбор составов которых ($Al_{88}Ni_6Nd_6$, $Al_{88}Ni_3Co_3Nd_6$ и $Al_{88}Ni_3Co_3Gd_6$) был сделан на основе следующих соображений. В качестве сплава с самым низким значением μ/B было получено МС $Al_{88}Ni_6Nd_6$; для проверки сделанного в

[121] вывода, что сплавы, содержащие Co, охрупчиваются в процессе структурной релаксации, был выбран состав $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$, содержащий Co, но при этом также обладающий относительно низким μ/B ; а состав $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ был выбран для сравнительной оценки влияния на охрупчивание как замещения неодима гадолинием, так и пониженного содержания легирующих элементов.

Для анализа влияния эффективных коэффициентов диффузии и механизмов кристаллизации МС на термическую устойчивость в работе были проведены эксперименты по определению температурных зависимостей D_{eff} для стекол на основе железа ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ и $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$) и алюминия ($\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$), кристаллизующихся по первичному механизму. Для этих стекол, а также для МС $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, кристаллизующихся по эвтектическому механизму с ранее установленными температурными зависимостями D_{eff} [100–102] были определены значения T_{ons} и соответствующие им пороговые значения эффективных коэффициентов диффузии.

Для исследований термической устойчивости нанокompозитных состояний и анализа механизмов второй стадии кристаллизации были выбраны три МС $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ с различными температурными диапазонами существования нанокompозитных структурных состояний, определяемых как разность температур начала второй стадии кристаллизации и T_{ons} . Кроме исследований МС перечисленных выше составов, для решения поставленных в работе задач анализировались приведенные в литературе результаты экспериментальных исследований других металлических стекол.

2.2 Методы приготовления сплавов и получения быстроохлажденных лент

Результаты экспериментальных исследований, приведенные в данной работе, получены на двух группах сплавов – на основе алюминия и железа. Исходные сплавы на основе алюминия готовились в два этапа в форме слитков массой около 40 г методом аргонно-дуговой плавки в атмосфере очищенного

аргона из химически чистых компонентов (Al – 99,99 мас.%, Ni, Co, Fe – 99,96 мас.%, Nd, Gd, Y, La \geq 99,5 мас.%). На первом этапе выплавлялись лигатуры, обогащенные редкоземельными элементами, состав которых соответствовал интерметаллидам $Al_3PЗМ$, а на втором – кусочки лигатур сплавлялись с соответствующими количествами алюминия и переходных металлов. Для повышения однородности распределения легирующих элементов полученные слитки переплавлялись не менее трех раз.

Сплавы $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ и $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ готовились путем непосредственного сплавления порошков чистого Fe (99,98 масс.%), аморфного бора (99,9 масс.%) и предварительно выплавленных лигатур с составами $Fe_{73}P_{27}$ и Co_2P в индукционной печи [102]. Плавление проводилось в кварцевых тиглях, в которые помещались одновременно все компоненты сплава, а перемешивание расплава осуществлялось электромагнитным полем. Как показали визуальные наблюдения и взвешивание приготовленных слитков выгорание компонентов практически отсутствовало.

В сплавах $Fe_{80}B_{20}$ и $Fe_{80}B_{14}Si_6$ использовались химически чистые элементы – порошки реактивного восстановленного железа (99,96 масс.%), аморфного (марки Б99) и кристаллического бора и кусочки поликристаллического кремния чистотой \geq 99,9 масс.%. Для их приготовления часть металлических компонентов (приблизительно половина навески) загружалась в тигель из Al_2O_3 , доводилась до плавления в печи Таммана и выдерживалась до полного удаления окислов. Вторая часть навески готовилась в форме небольших брикетов из смеси порошков чистых металлов и металлоидов или кусочков богатых металлоидом лигатур, которые поочередно добавлялись в расплав, после чего расплав тщательно перемешивался алуновдой мешалкой, а температура его непрерывно снижалась. Добавки кремния вводились аналогичным способом на завершающей стадии плавки. Приготовленный таким образом расплав непосредственно из тигля отбирался в кварцевые трубки с внутренним диаметром 8–10 мм и закаливался в водяной ванне в форме стержней, удобных для последующей быстрой закалки.

Для приготовления сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ (типа Finemet) в качестве промежуточного этапа в индукционной печи в атмосфере Ar выплавлялась лигатура состава Fe_2B с использованием порошка аморфного бора (99,9 масс.%), которая на завершающем этапе сплавлялась с восстановленным в водороде Fe (99,98 масс.%), монокристаллическим Si (99,999 масс.%), электролитической Cu (99,99 масс.%) и Nb (99,8 масс.%) [122]. По аналогичной технологии путем сплавления лигатур Fe_2B , FeMo и FeCr с порошками чистых элементов (Fe, Ni, Co и Si) в ИМФ НАН Украины был приготовлен также и сплав номинального состава $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$.

Предварительный контроль химического состава лигатур осуществлялся путем сравнения свойств и температур кристаллизации аморфных фаз, а также структуры закристаллизованных образцов с соответствующими литературными данными.

Ленты аморфных сплавов на основе алюминия были получены сверхбыстрой закалкой расплава на установке закрытого типа в Институте металлофизики НАН Украины в защитной атмосфере чистого гелия. Навески сплавов массой около 200 г плавилась индукционным нагревом и эжектировались на медный закалочный валок диаметром 200 мм сквозь узкое ($0,35 \div 0,6$ мм) сопло шириной $5 \div 15$ мм с расстояния $0,15 - 0,3$ мм. Эксперименты показали, что для получения качественных (однородных по толщине и ширине, без поверхностных макроскопических дефектов и дырок) быстроохлажденных лент расплавы необходимо подвергать кратковременному (как правило, ≤ 2 мин.) перегреву на $100 - 200$ К выше температуры ликвидуса, T_L , которая определялась лазерным пирометром в процессе подготовки расплава к спиннингованию. В большинстве экспериментов процесс литья осуществлялся при давлении эжектирования 25 кПа и линейной скорости закалочного валка $\sim 20 - 25$ м/с. Ленты, полученные в таких условиях, имели толщину $20 - 60$ мкм и ширину $5 - 15$ мм. Химический состав сплавов контролировался методом рентгеновского флуоресцентного анализа и находился в пределах $\pm 0,3\%$ от номинального.

Аморфные сплавы на основе железа также были получены методом спиннингования расплава, но на установке открытого типа [122].

2.3 Методы исследования структуры аморфных, нанокompозитных и полностью кристаллических сплавов

В качестве основного метода исследования структуры исходных и термообработанных быстроохлажденных лент использовалась рентгеновская дифрактометрия. Рентгенофазовый анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в фильтрованных $\text{CoK}\alpha$ (0,179 нм) и $\text{CuK}\alpha$ (0,154 нм) излучениях. Дифрактограммы снимались в дискретном режиме с шагом $0,1^\circ$ и регистрировались на компьютере. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), L_d , оценивались по полуширине первого дифракционного максимума, B , при помощи соотношения Селякова-Шеррера [123]:

$$L_d = \lambda / B \cos \theta_m, \quad (2.1)$$

где λ – длина волны излучения, θ_m – угловое положение дифракционного максимума.

Для аморфных фаз по угловому положению гало также рассчитывались кратчайшие межатомные расстояния по уравнению Эренфеста [123]:

$$r_a = \frac{1,23\lambda}{2 \sin \theta_m} \quad (2.2)$$

Дифрактограммы образцов с частично кристаллической нанокompозитной структурой с помощью специальной программы раскладывались на кристаллическую и аморфную составляющие (Рисунок 2.1), после чего определялись площади под кривой рассеяния (A_{cr} и A_a соответственно), угловые положения максимумов и их полуширина

Предварительно проведенный анализ показал, что профили всех линий удовлетворительно аппроксимируются функцией Лоренца:

$$I(\theta) = I_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{B}{4(\theta - \theta_m)^2 + B^2}, \quad (2.3)$$

где A – площадь профиля линии, I_0 – интенсивность фонового рассеяния.

Качество аппроксимации диффузного гало, линий (111) и (200) и суммарного профиля функциями Лоренца профилей показано на рисунке 2.1.

Экспериментально измеренное отношение физического уширения линий B_2/B_1 было сопоставлено с соотношениями $\text{tg}\theta_2/\text{tg}\theta_1$ и $\text{sec}\theta_2/\text{sec}\theta_1$. Хорошее (в пределах погрешности эксперимента) совпадение отношения B_2/B_1 с соотношением секансов углов отражения для ряда образцов с частично кристаллической структурой свидетельствует о том, что основной вклад в уширение вносит дисперсность кристаллитов [123]. Аналогичный результат был получен в работе [124], где показано, что уширение дифракционных линий для нанокристаллических сплавов на основе Al определяется преимущественно малым размером зерна. Этот вывод подтверждается данными высокоразрешающей электронной микроскопии, согласно которой нанокристаллы в сплавах на основе алюминия являются преимущественно

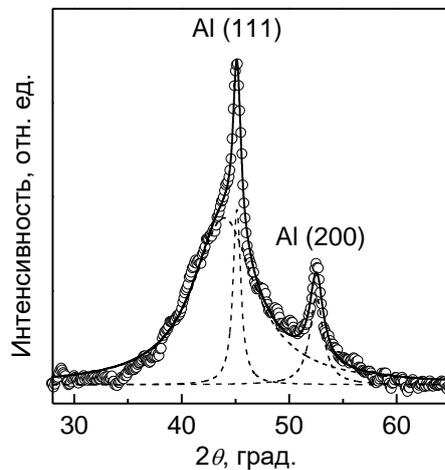


Рисунок 2.1 – Схема определения вкладов рассеяния от аморфной и нанокристаллической фаз в общую картину рассеяния нанокompозитной структуры сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, сформированной на первой стадии кристаллизации. Точки – экспериментальная кривая, штриховые линии – аппроксимированные профили кривых рассеяния от аморфной и кристаллической фаз, сплошная линия – суммарная кривая рассеяния.

бездефектными. В свою очередь проведенный анализ дает основания для оценки средних размеров нанокристаллов в нанокompозитных структурах с помощью уравнения (2.1) с поправкой на инструментальное уширение.

Доля нанокристаллической фазы, X , определялась как отношение суммарной площади рефлексов, A_{cr} , к общей площади под кривой рассеяния от аморфной, A_a , и кристаллической фазы [126] в области первого диффузного гало, т.е. в области с максимальным соотношением сигнал/шум, где, как показано в [125], значения доли получаются наиболее корректными:

$$X = \frac{A_c}{A_{cr} + A_a}. \quad (2.4)$$

Следует отметить, что до настоящего времени проблема корректной оценки доли нанокристаллов в нанокompозитных структурах остается нерешенной. В частности, проведенный в работах [126–131] сравнительный анализ показал, что оценки доли нанокристаллов в частично закристаллизованных сплавах, полученные методами рентгеновской дифрактометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей и ионно-полевой электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, существенно различаются.

Рентгенографические методы и ДСК являются более общими и отображают характеристики всего образца, в связи с чем они считаются предпочтительными для оценки объемной доли кристаллической фазы. При этом значения X , оцененные по использованной в диссертации рентгенографической методике, оказываются как выше, так и ниже значений, определенных по наиболее распространенной калориметрической методике. Несоответствие данных, получаемых обоими методами, может объясняться несколькими причинами [127].

Во-первых, это неточности построения базовой линии на кривых ДСК, связанные со структурной релаксацией, в случае, если процессы структурной релаксации и нанокристаллизации перекрываются и не разделены на кривой ДСК видимым стеклообразным переходом. Энтальпия релаксации не должна

учитываться при расчете X , поскольку результат вычислений при этом будет иметь существенную погрешность. Поэтому для сплавов без видимого стеклообразного перехода на кривой ДСК рентгенографический метод определения X является предпочтительным. Во-вторых, нанокристаллы, диспергированные в аморфной матрице, обладают небольшими размерами и высокой плотностью, что приводит к значительной величине поверхностной энергии, которая может быть заметно больше в сравнении с энтальпией кристаллизации. В-третьих, с ростом X нелинейное отношение между долей аморфной фазы и энтальпией кристаллизации заметно возрастает вследствие изменения химического состава остаточной аморфной матрицы. Таким образом, значения объемной доли нанокристаллов, определенные рентгеновскими методами и методом ДСК, хорошо согласуются при малых значениях X (до 0,2) для сплавов с видимым стеклообразным переходом на кривой ДСК, у которых ошибка в построении базовой линии минимальна. Однако при $X > 0,25$ ДСК дает уже существенную погрешность (более 40%), и в таком случае оценки, полученные по рентгенографическим данным, являются более точными [128]. Исходя из этих соображений рентгенографический метод определения X , использованный в данной диссертации, является наиболее подходящим для выполнения поставленных в работе задач.

По полученным значениям доли превращенного объема и среднего размера кристаллита определялась объемная плотность нанокристаллов:

$$N = 6X/(\pi L^3). \quad (2.5)$$

В качестве дополнительного метода исследования структуры аморфных и термообработанных лент в работе использовалось малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУР). Изучение рассеяния под малыми углами проводилось на стандартной установке КРМ-1 в схеме с трехщелевой коллимацией в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ излучении. Положение счетчика при измерении МУР изменялось от 5 до 120 угловых минут с шагом в одну угловую минуту при выдержке 100 с. Данные собирались при двух положениях образца относительно щелей (рассеивающем и поглощающем), что позволило исключить

паразитное рассеяние на воздухе и учесть временную нестабильность параметров измерительной системы. Для каждого из исследуемых образцов было снято несколько кривых МУР. Затем полученные зависимости усреднялись и давали конечную экспериментальную кривую МУР, которая и анализировалась впоследствии (Рисунок 2.2).

Анализ кривых МУР выполнялся методом Гинье [132], разработанным для анализа системы идентичных хаотически ориентированных невзаимодействующих частиц, для чего экспериментальные угловые зависимости интенсивности МУР $I(q)$ перестраивались в координатах $\ln I$ от q^2 , где $q = 4\pi \sin \varphi / \lambda$ - модуль волнового вектора, φ - угол рассеяния, λ - длина волны излучения. В этом случае для достаточно малых q получается линейная зависимость, по углу наклона которой можно определить радиус гирации, R_g , частиц:

$$R_g = \sqrt{-3 \text{tg } \alpha}, \quad (2.6)$$

представляющий собой среднеквадратичный размер частицы (неоднородности). Для однородной сферической частицы радиуса R , имеющей электронную плотность $\rho = \text{const}$, радиус гирации выражается через ее радиус как

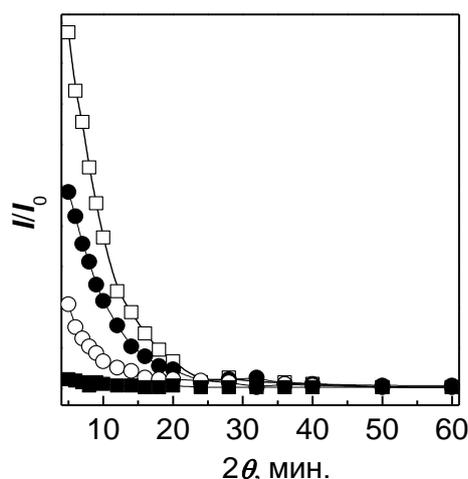


Рисунок 2.2. Зависимость интенсивности МУР для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, нагретого до температур ■ – 470 К, ○ – 503 К, ● – 573 К, □ – 593 К.

$$R_g^2 = 3R^2/5.$$

В случае полидисперсной системы, когда частицы имеют разные размеры, зависимость $\ln I$ от q^2 уже не будет линейной. Однако, как показывают исследования, при достаточной монодисперсности каждого сорта частиц и отсутствия межчастичной интерференции на картине МУР, в координатах $\ln I$ от q^2 можно выделить несколько линейных областей [133]. Графическое выделение линейных областей на графиках $\ln I - q^2$ позволило найти соответствующие им радиусы гирации частиц разного сорта.

Дополнительно микроструктура лент сплавов на основе Al изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-100СХ в ИФТТ РАН при ускоряющем напряжении 100 кВ. Фольги для исследований готовились утонением лент бомбардировкой ионами Ag при температурах ниже 273 К.

2.4 Методы исследования термической устойчивости и кинетики кристаллизации аморфных сплавов

Термическая устойчивость аморфных и нанокompозитных структур и кинетика их перехода в кристаллическое состояние исследовались как в изотермических условиях, так и в условиях нагрева с постоянной скоростью методами измерения электросопротивления (ЭС) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термообработки при постоянной температуре проводились путем выдержки образцов в жидких средах (силиконовом масле (до 473 К) или в расплавах эвтектической смеси солей $\text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3$ и NaNO_3 для отжигов в диапазонах температур 473–573 К и выше 573 К соответственно), что позволило значительно снизить уровень окисления и обеспечило быстрый прогрев образцов (≤ 4 с) до температур отжига. Точность поддержания температуры в ванне составляла ± 1 К. Нагревы образцов с постоянной скоростью в диапазоне 5–40 К/мин. осуществлялись в стандартной установке

ПРТ-1000М с внешним контролем и регистрацией температуры на воздухе. Погрешность измерения температуры в экспериментах по непрерывному нагреву не превышала ± 1 К, а скорость охлаждения образца после извлечения из нагревательной ячейки составляла примерно 5 К/с, что позволяло зафиксировать структурное состояние термообработанного образца.

Термограммы ДСК регистрировались на калориметрах Perkin-Elmer DSC7 и NETZSCHDSC 404 от образцов массой приблизительно 5 и 10 мг соответственно при скоростях нагрева $\alpha = 5, 10, 20, 40$ К/мин. Процесс кристаллизации на кривых ДСК проявляется в форме экзотермических пиков, по положению которых определялись температуры начала соответствующей стадии кристаллизации, T_{ons} , и температуры максимумов превращения, T_x . Значения T_{ons} определялись как температуры пересечения касательных в точке перегиба максимумов скорости тепловыделения с фоном (Рисунок 2.3) [134]. Поскольку в фазовых превращениях первого рода доля закристаллизованного объема пропорциональна тепловыделению [135], то она вычислялась интегрированием сигнала ДСК, после чего полученная кривая нормировалась на долю X , определенную по рентгенографическим данным образцов, нагретых до температур завершения соответствующих стадий превращения для стекол,

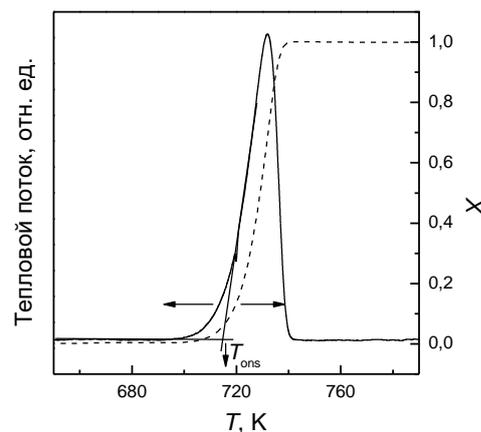


Рисунок 2.3. Пример определения температуры начала кристаллизации и доли превращенного объема при T_{ons} (X_{ons}) по термограмме ДСК, снятой при скорости нагрева 0,167 К/с для сплава Fe₈₀B₂₀ ($T_{\text{ons}} = 715$ К, $X_{\text{ons}} = 0,057$).

кристаллизующихся по первичному механизму, или на 1 – для стекол, кристаллизующихся по эвтектическому механизму. По сопоставлению полученных таким образом кривых скорости превращения dX/dT и доли $X(T)$ дополнительно определялись доли кристаллических фаз при T_{ons} как показано на рисунке 2.3.

В качестве дополнительного параметра, характеризующего термическую устойчивость нанокompозитных структур, из термограмм ДСК были определены эффективные энергии активации первых и вторых стадий кристаллизации (Q_1 и Q_2 , соответственно) с использованием широко распространенного метода Киссинджера [136], базирующегося на сдвиге характерных температур превращения в зависимости от скорости нагрева. Для этой цели значения T_x , определенные при разных скоростях нагрева, строились в координатах $\ln(T_x^2 / \alpha)$ от $1/T_x$ и аппроксимировались линейными зависимостями, наклон которых соответствовал Q .

Наряду с калориметрическим методом в настоящей работе для исследования кинетики структурной релаксации и кристаллизации использовался метод измерения электросопротивления. Измерения ЭС выполнялись стандартным четырехзондовым (серебряные проволочки диаметром 50 мкм, приваренные к лентам точечной сваркой) потенциометрическим методом на постоянном токе с регистрацией данных в компьютере с помощью аналого-цифрового модуля NIUSB-6211, полученных при двух направлениях тока через образец, что позволяло компенсировать термо-ЭДС.

Для всех исследованных в работе аморфных материалов кристаллизация проявлялась в виде уменьшения ЭС, и, как показано в ряде работ [79, 81, 137, 139], доля превращенного объема пропорциональна изменениям ЭС:

$$X = \frac{R_{\text{am}} - R}{R_{\text{am}} - R_{\text{cr}}}, \quad (2.7)$$

где R_{am} , R и R_{cr} – электросопротивление аморфного, частично и полностью кристаллического образца соответственно.

При этом формы кривых, описывающих скорость приращения кристаллической фазы в зависимости от температуры, определенные по данным ЭС и ДСК, достаточно близки [79, 81], что свидетельствует о возможности изучения кинетики кристаллизации по данным резистометрического анализа, являющегося более удобным и чувствительным методом исследования.

2.5 Методы измерения механических свойств и оценки упругих модулей

О прочностных характеристиках быстроохлажденных лент с аморфной, частично и полностью кристаллической структурами судили по значениям микротвердости. Измерения микротвердости, H_{μ} , выполнялись на стандартном микротвердомере ПМТ-3 на гладких участках преимущественно на свободной поверхности лент с использованием нагрузки 0,29 и 0,685 Н для сплавов на основе Al и Fe соответственно. Время нагружения составляло 5 секунд, время выдержки – 10 секунд. Значения H_{μ} были определены по результатам усреднения 10 измерений отпечатков правильной формы, что обеспечивало среднеквадратичную погрешность $\leq 1,5\%$.

Уровень пластичности лент оценивался по относительной деформации, ε_f , при которой происходило разрушение образца U-образной формы, помещенного между двумя плоскими пластинами микрометра свободной поверхностью ленты наружу [24]. Относительная деформация ε_f , при которой происходило разрушение образцов, в этом методе определяется как $\varepsilon_f = t/(d - t)$, где t – толщина ленты, d – расстояние между пластинами в момент разрушения. Измерения проводились на специально отобранных кусочках лент (не менее 10 шт.), не содержащих видимых внешних дефектов, пакет из которых подвергался нагреву со скоростью 10 К/мин. до определенной температуры с последующим охлаждением на воздухе. Испытания показали, что для всех исследованных в работе аморфных лент ε_f была равна 1, т.е. они не разрушались при загибе на 180° , однако в процессе термообработки величина ε_f резко снижалась до

значений, близких к нулевым, после нагрева в относительно узком диапазоне температур.

Значения отношения модуля сдвига к объемному модулю оценивались расчетным путем по методике, предложенной в [139]. Как показано в этой работе, экспериментально измеренные отношения μ/B для ряда объемных металлических стекол, не содержащих металлоидов, удовлетворительно аппроксимируются соотношением $0,78(\mu_c/B_c)$, где μ_c и B_c – значения модулей, полученные усреднением расчетных оценок этих величин в приближениях однородных деформаций ("сверху")

$$M_{c1} = \sum_{i=1}^n M_i c_i V_i / V_m \quad (2.8)$$

и однородных напряжений ("снизу")

$$M_{c2} = \left[\sum_{i=1}^n c_i V_i / (M_i V_m) \right]^{-1}, \quad (2.9)$$

где M_i , c_i и V_i – модуль (μ или B), атомная доля и объем атома i -го компонента, V_m и M_c – измеренный атомный объем и рассчитанный модуль металлического стекла. Величины атомных объемов компонентов рассчитывались по формуле $V_i = m_i / [\rho_i N_A]$, где m_i и ρ_i – молярная масса и плотность соответствующего элемента, а N_A – число Авогадро. Как показано в работе [139], величина среднего межатомного объема, V_m , в стеклах может быть рассчитана из соотношения

$$V_m = 0.99 \sum_{i=1}^n V_i c_i. \quad (2.10)$$

Большинство данных для чистых металлов, входящих в приведенные выше соотношения, брались из справочной литературы [140], за исключением упругих модулей для Gd и Y, значения которых взяты из [141].

Использованные методы получения быстроохлажденных лент, исследования их структуры, термической устойчивости, кинетики кристаллизации, структурной релаксации и измерения свойств отвечают поставленным в диссертации задачам и являются общепринятыми для

металлических стекол, что позволяет сравнить полученные в работе результаты с литературными данными.

ГЛАВА 3 МЕХАНИЗМЫ ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОГО ОХРУПЧИВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Как уже отмечалось в п.п. 1.5, нанокompозитные сплавы на основе алюминия представляют большой практический интерес в качестве конструкционных материалов, сочетающих в себе высокий уровень прочностных свойств с малым удельным весом. Однако, фактором, препятствующим их широкому внедрению в производственной сфере, является практически полная потеря пластичности МС при термообработке, неизбежной для оптимизации свойств или для консолидации аморфных прекурсоров. Данное явление, заключающееся в том, что при достижении некоторой температуры нагрева, T_{te} , изначально пластичные аморфные ленты становятся хрупкими при комнатной температуре, получило название термически индуцированное охрупчивание.

В связи с этим, существенную важность как с практической точки зрения, так и для более глубокого исследования процессов структурной релаксации в материалах, приобретают изучение механизмов охрупчивания и выбор сплавов, сочетающих в себе высокий уровень прочности и пониженную склонность к охрупчиванию в нанокompозитном состоянии, чему и посвящена данная глава диссертации.

3.1 Вязкохрупкий переход в аморфных и нанокристаллических сплавах $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ при непрерывном нагреве

Исследования процесса термически индуцированного охрупчивания аморфных сплавов Al-РЗМ-ПМ были разделены на несколько этапов. На первом этапе, основные результаты которого приведены в [121], объектом исследования являлась группа аморфных сплавов $Al_{87}Ni_8Gd_5$, $Al_{87}Ni_8Gd_1Y_4$, $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$. Дифрактограммы всех быстроохлажденных лент имели вид, типичный для аморфных структур, как показано на рисунке 3.1 для сплавов

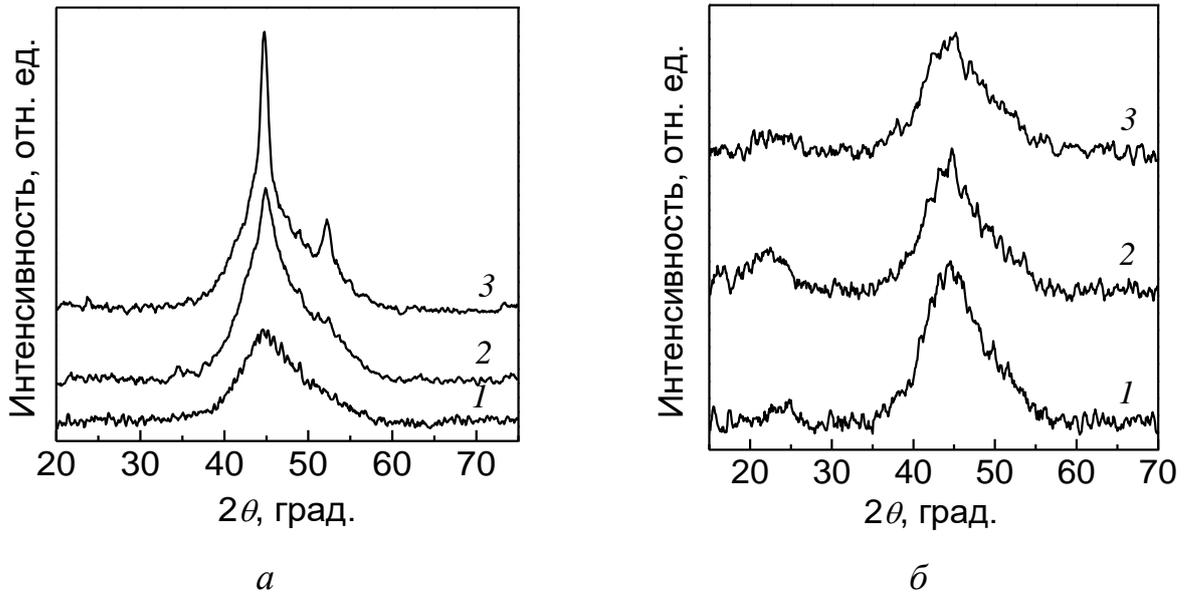


Рисунок 3.1. Рентгенограммы аморфных лент сплавов $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (а) и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ (б) в исходном состоянии (кривая 1) и после нагрева с постоянной скоростью 0,167 К/с до температур начала (кривая 2) и окончания (кривая 3) вязкохрупкого перехода.

$Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$.

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 температур нагрева (Рисунок 3.2). Отметим, что резкий характер перехода из пластичного в хрупкое состояние, показанный на рис. 3.2 является типичным не только для МС на основе Al [18, 19], но и Fe [26].

Сопоставление изменений ε_f с изменениями температурных производных электросопротивления быстроохлажденных лент в процессе нагрева со скоростью 0,167 К/с показывает, что охрупчивание аморфных сплавов $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{87}Ni_8Gd_1Y_4$ происходит в процессе первой стадии кристаллизации (Рисунок 3.2а), в то время как ленты сплавов $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ теряют пластичность в диапазоне температур, существенно ниже начала кристаллизации (Рисунок 3.2б).

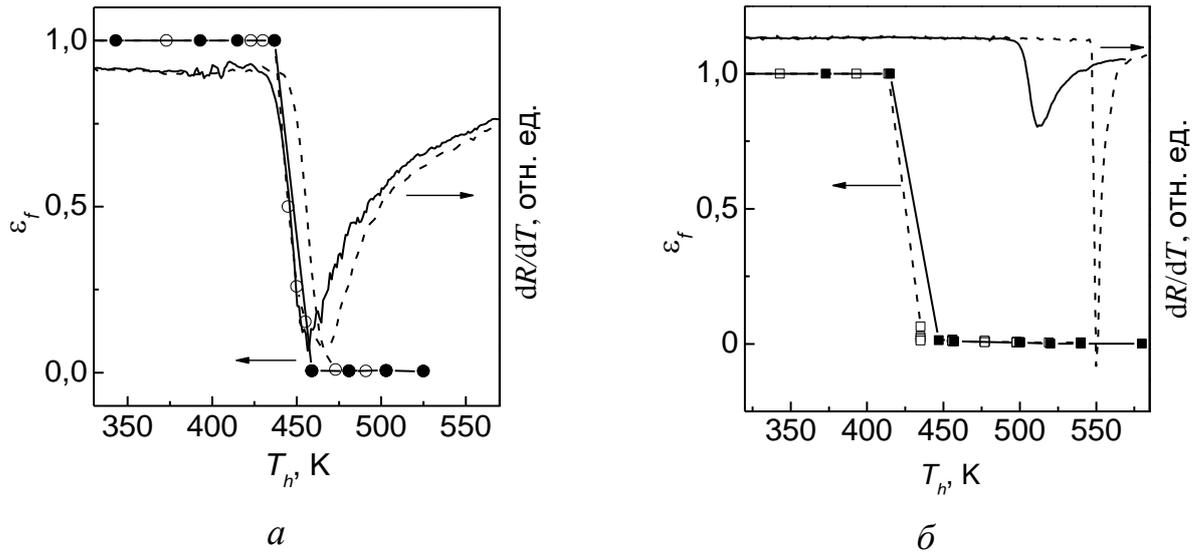


Рисунок 3.2. - Изменения относительной деформации разрушения ε_f и производной изменения электросопротивления dR/dT при нагреве с постоянной скоростью 10 К/мин. до разных температур аморфных сплавов: *a* – $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (\circ , ---), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ (\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 , —).

Для анализа структурных изменений, обуславливающих вязкохрупкий переход в исследованных аморфных сплавах, были проведены рентгенографические исследования образцов, подвергнутых нагреву до температур начала и завершения процесса охрупчивания (Рисунок 3.1). Как видно из рисунка 3.1*a*, полностью хрупкий образец сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ имеет нанокompозитную структуру, состоящую из нанокристаллов Al со средним размером ~ 8 нм, доля которых в данном образце составляет примерно 0,25, а их объемная плотность – $9,3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, и остаточной аморфной матрицы (кривая 3). Аналогичный вид имела дифрактограмма полностью охрупченного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$, в котором доля кристаллической фазы, размеры нанокристаллов и их объемная плотность составляли соответственно 0,25, ~ 9 нм и $6,6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Этот результат согласуется с результатами, полученными для сплавов $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Ce}_6$ [19] и Al–Y–Ni–Cu [142], которые остаются пластичными в частично кристаллическом (нанокompозитном) состоянии, если объемная доля нанокристаллов Al не превышает 0,2–0,4.

Таблица 3.1

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

№	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

Поскольку формирование объемной доли 0,25 нанокристаллов Al в сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ приводит к обогащению остаточной аморфной матрицы легирующими элементами до $\sim 19\%$, именно этот фактор можно рассматривать в качестве вероятной причины охрупчивания. Обращает на себя внимание тот факт, что тип редкоземельного элемента в качестве легирующей добавки (частичная замена Gd на Y) практически не влияет на температуру начала перехода, T_{te} , но незначительно сужает температурный интервал перехода с ~ 36 до ~ 22 К для сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ (Таблица 3.1).

В отличие от рассмотренных выше сплавов вязкохрупкий переход в аморфных лентах $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ происходит при температурах,

которые, как видно из рисунка 3.2б, значительно ниже, чем температуры начала кристаллизации. Отсутствие кристаллических фаз в образцах этих сплавов, нагретых до температур завершения вязкохрупкого перехода, подтверждается также результатами рентгеноструктурного анализа, как показано на рисунке 3.1б на примере ленты $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$. Этот результат означает, что охрупчивание лент сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ обусловлено процессами структурной релаксации в аморфной матрице, что типично для большинства металлических стекол типа металл–металлоид [24–27]. Как уже отмечалось в п.п. 1.1, потеря пластичности в таких случаях может быть объяснена уменьшением концентрации избыточного свободного объема [26] или фазовым расслоением сформированием неоднородностей, обогащенных атомами металлоидов [24, 25, 27].

Как видно из рисунка 3.1б, дифрактограммы аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ содержат относительно слабый максимум (препик) под углом $2\theta \approx 22^\circ$. Аналогичный дифракционный эффект под углом $2\theta \approx 22,1^\circ$ наблюдался и на дифрактограммах исследованных в работе [143] лент аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, а также ряда других аморфных сплавов [75]. По мнению авторов работы [75], препик обусловлен наличием в структуре аморфных фаз, обогащенных атомами РЗМ-кластеров, в которых каждая пара более крупных атомов РЗМ разделена двумя атомами Al. Выполненные по угловому положению препиков на дифрактограммах сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и соотношению Эренфеста оценки средних кратчайших межатомных расстояний составляют 0,575 и 0,574 нм соответственно и совпадают с приведенным в работе [75] значением 0,575 для кластеров, обогащенных Y. Трактовка природы препика [75] представляется разумной, поскольку более ранние исследования процесса кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ [143] показали, что на месте препика формируется дифракционная линия интерметаллического соединения.

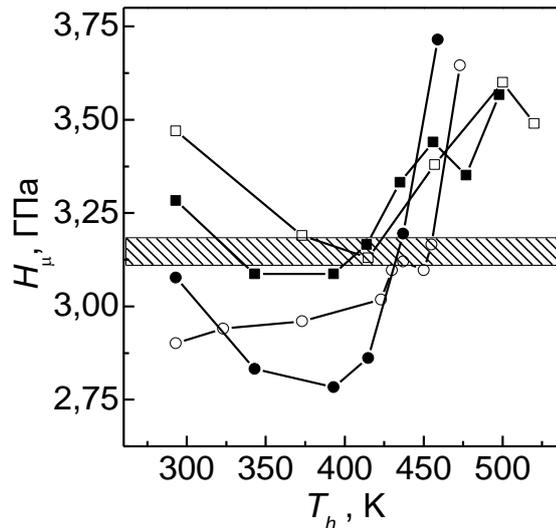


Рисунок 3.3. - Изменения микротвердости аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (■), $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ (□), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (○) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ (●), нагретых до различных температур со скоростью 0,167 К/с. Заштрихованной полосой на рисунке отмечены диапазоны значений H_{μ} , соответствующие температурам начала вязкохрупкого перехода.

Дополнительно к структурным исследованиям было проведено сопоставление изменений характера разрушений образцов с изменениями микротвердости (Рисунок 3.3). Как видно из рисунка, аморфные сплавы $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ теряют пластичность на восходящей ветви роста микротвердости, обусловленного формированием нанокристаллов в аморфной матрице. Что касается сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, которые теряют пластичность в процессе структурной релаксации, то, как видно из рисунка 3.3, их микротвердость в интервале температур вязкохрупкого перехода изменяется немонотонно, аналогично тому, как наблюдалось и для лент АС $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ [26].

Примечательно, что независимо от механизмов процессов, обуславливающих охрупчивание, а также от химического состава микротвердость всех исследованных сплавов при температуре начала перехода в хрупкое состояние T_{te} приблизительно одинакова и составляет 3060–3150 МПа (Рисунок 3.3). Как отмечалось в [115], значения H_{μ} пропорциональны пределу текучести σ_y . Это означает, что следствием структурных перестроек,

приводящих к охрупчиванию, является более быстрый рост предела текучести, чем предела прочности σ_f , и при значениях $\sigma_y \sim 1000\text{--}1050$ МПа он становится выше, чем σ_f .

Кроме того, проведенные в данном разделе исследования показали (Рисунок 3.2 и Таблица 3.1), что более высокой склонностью к охрупчиванию характеризуются сплавы $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, которые содержат добавки Co и общая концентрация легирующих элементов (ПМ + РЗМ) в которых на 1 at.% выше. Очевидно, что оба эти фактора влияют на пластичность, однако, как видно из таблицы, аморфный сплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ обладает более высокой температурой начала кристаллизации и существенно более низкой температурой T_{te} относительно T_{ons} по сравнению со сплавом $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$. Это позволяет сделать вывод, что частичная замена никеля кобальтом играет более существенную роль в процессе термически индуцированного охрупчивания в исследованных сплавах по сравнению с изменением общей концентрации легирующих элементов. По всей видимости, атомы кобальта с незаполненной 3d-оболочкой усиливают тенденцию к кластеризации расплава, что наблюдалось экспериментально (Рисунок 3.1б), и увеличивают долю ковалентных связей, снижающих уровень пластичности. Для проверки корректности последнего вывода были выполнены экспериментальные исследования на более широком круге АС на основе Al, результаты которых приведены ниже.

3.2 Влияние природы легирующих элементов на процессы, приводящие к потере пластичности в сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$

С целью проверки влияния природы легирующих элементов на процессы, приводящие к потере пластичности, и сделанного выше предположения о замене никеля кобальтом, были изучены сплавы номинального состава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, первый из которых, кроме Ni содержит Fe, а во втором вместо Gd и Y в качестве элемента аморфизатора использовался La.

Как показали рентгенографические исследования (Рисунок 3.4), быстроохлажденные ленты сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ имели аморфную структуру без заметных признаков кристалличности. Полученные ленты были пластичными ($\varepsilon_f = 1$) и сохраняли это состояние после нагревов со скоростью 0,167 К/с до температур 400 и 430 К соответственно. Нагрев до более высоких температур приводил к резкому снижению параметра ε_f до уровня примерно 0,01 (Рисунок 3.5), а оцененные по этим изменениям температуры T_{te} ($\varepsilon_f = 0,5$) составили 443 К для сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ и 438 К для $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (№5 и №6 в таблице 3.1). С другой стороны, из характера изменений производных ЭС при нагреве со скоростью 0,167 К/с быстроохлажденных лент этих сплавов, приведенных на рисунке 3.5, следует, что процессы кристаллизации в них начинаются при температурах 500 и 422 К соответственно. Это означает, что

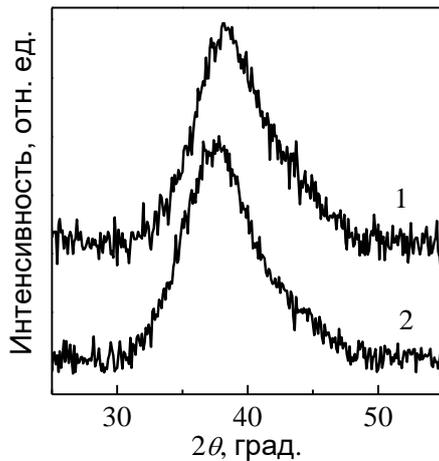


Рисунок 3.4. – Рентгенограммы быстроохлажденных лент сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (1) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ (2).

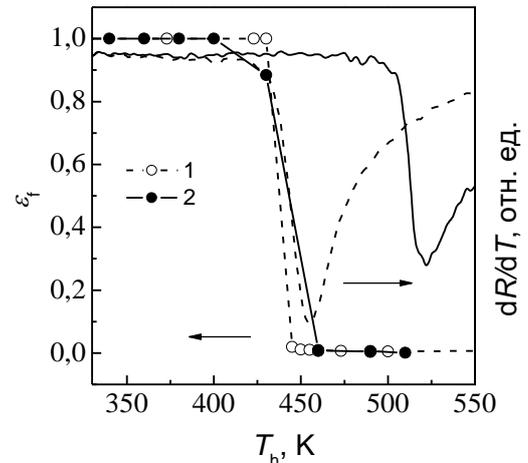


Рисунок 3.5. – Изменения относительной деформации разрушения ε_f и производной изменения электросопротивления dR/dT при нагреве лент аморфных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (1) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ (2) со скоростью 0,167 К/с до различных температур.

охрупчивание сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ обусловлено процессами структурной релаксации, в то время как сплав $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ теряет пластичность в процессе кристаллизации, которая, как и в большинстве аморфных сплавов на основе Al, протекает путем формирования нанокристаллов Al. Полученные результаты качественно согласуются с выводом работы [121], приведенном в предыдущем подпункте, согласно которому аморфные сплавы Al-РЗМ-Ni, охрупчиваются в частично закристаллизованном состоянии, в то время как охрупчивание аморфных сплавов, содержащих переходные элементы с незаполненной $3d$ оболочкой, обусловлено процессами структурной релаксации.

3.3 Корреляция между критической температурой термически индуцированного охрупчивания сплавов на основе Al и отношением их упругих модулей

Оцененные по изменениям ε_f значения критических температур охрупчивания T_{te} аморфных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ и группы металлических стекол Al-(Ni,Co)-(Gd,Y) приведены в таблице 3.1 (поз. 1–6).

Как следует из этих данных, значения T_{te} лежат в интервале 425–447 К и какой-либо определенной корреляции между химическим составом и температурами охрупчивания не наблюдается. В то же время сопоставление экспериментально определенных динамических температур T_{te} и рассчитанных для исследованных сплавов по методике, описанной в п.п. 2.5, значений отношений модуля сдвига к объемному модулю упругости (Таблица 3.1), показало, что аморфные сплавы с более низкими значениями μ/V охрупчиваются при более высоких температурах (штриховая линия на рисунке 3.6).

Отметим, что расчетные значения μ/V для всех исследованных сплавов не превышают 0,3, что существенно ниже установленных в работе [139] пороговых значений 0,41–0,43 для перехода от вязкого разрушения к хрупкому. Представленная на рисунке 3.6 корреляция дает основания предположить, что

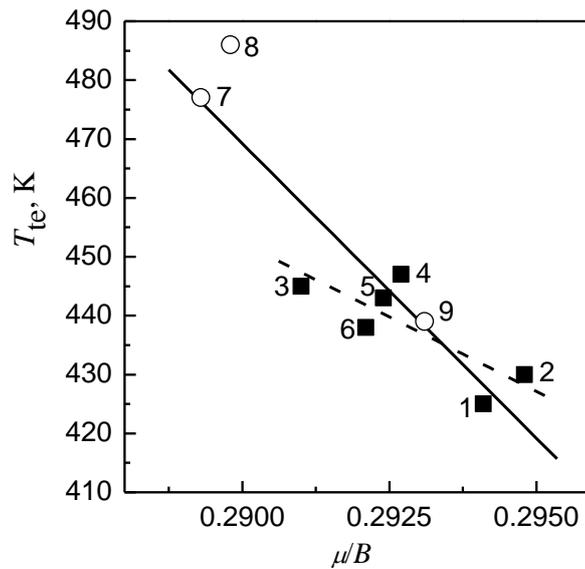


Рисунок 3.6. – Связь между критической температурой нагрева T_{te} термически индуцированного охрупчивания ($\varepsilon_f \sim 0,5$) аморфных сплавов на основе Al, приведенных в таблице 1, и отношением упругих модулей. Прямые линии построены (штриховая: для сплавов 1–6, сплошная: для сплавов 1–9) для наглядности.

отношение μ/B , характеризующее пластичность аморфных сплавов [139], может быть также использовано в качестве характеристики сопротивления металлических стекол к термически индуцированному охрупчиванию.

3.4 Оценка склонности к термически индуцированному охрупчиванию стекол $Al_{88}Ni_3Co_3Nd_6$, $Al_{88}Ni_6Nd_6$ и $Al_{88}Ni_3Co_3Gd_6$

Для проверки последнего предположения были приготовлены три сплава системы Al-ПМ-РЗМ, выбор составов которых ($Al_{88}Ni_6Nd_6$, $Al_{88}Ni_3Co_3Nd_6$ и $Al_{88}Ni_3Co_3Gd_6$) был сделан на основе соображений, описанных в п.п. 2.1. Кроме этого, как видно из таблицы 3.1, отношения упругих модулей сплавов, легированных неодимом (7 и 8), заметно ниже, чем сплавов, содержащих другие

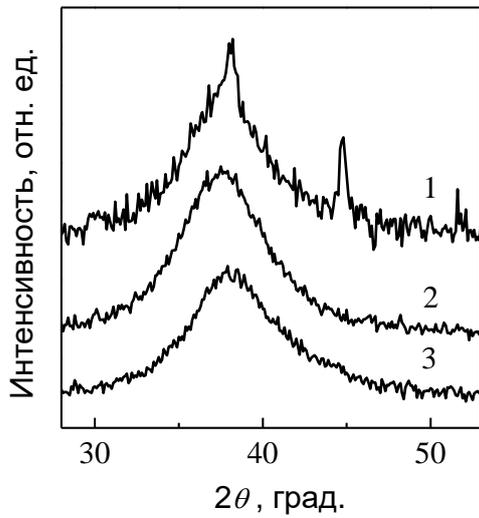


Рисунок 3.7. – Дифрактограммы быстроохлажденных лент сплавов $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ (1), $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$ (2) и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ (3).

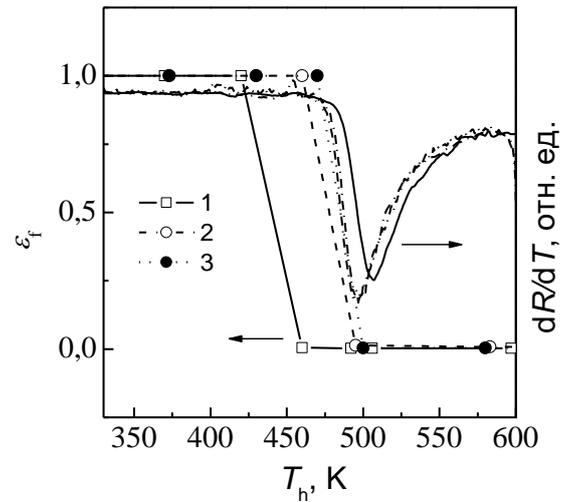


Рисунок 3.8. – Изменения относительной деформации разрушения ε_f и производной изменения электросопротивления dR/dT при нагреве лент аморфных сплавов $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ (1), $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$ (2) и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ (3) со скоростью 0,167 К/с до различных температур.

РЗМ, что позволяет изучить склонность к термически индуцированному охрупчиванию в более широком интервале значений μ/B .

Рентгенографические исследования показали (Рисунок 3.7), что ленты быстроохлажденных сплавов $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ имели аморфную структуру, в то время как анализ дифракционной картины ленты сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ показал, что кроме аморфной фазы в ее структуре присутствуют нанокристаллы Al, средний размер которых составляет 15 нм, а относительная доля – 8%. Ленты всех полученных сплавов, включая $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$, выдерживали испытания на полный загиб, свидетельствуя, что наличие нанокристаллов в аморфной матрице не является причиной охрупчивания.

Исследования ТУ аморфных фаз в сплавах $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$, $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ показали, что температуры начала кристаллизации (при скорости нагрева 0,167 К/с) близки (470, 473 и 465 К соответственно), а переход в кристаллическое состояние осуществляется в три стадии, на первой из которых в матрице формируются нанокристаллы Al. Измерения относительной пластичности этих лент, подвергнутых нагреву до различных температур со скоростью 0,167 К/с, показали, что они, как и ранее исследованные сплавы [121], теряют свою пластичность в относительно узких диапазонах температур нагрева (Рисунок 3.8, Таблица 3.1), при этом охрупчивание лент сплавов $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ происходит в процессе формирования нанокристаллов, в то время как аморфный сплав $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ полностью теряет пластичность при температуре, ниже начала кристаллизации (Рисунок 3.8).

Оцененные по изменениям ε_f значения критических температур нагрева T_{te} , приводящих к охрупчиванию быстроохлажденных лент сплавов $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$, $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$, приведены в таблице 3.1 и показаны светлыми символами на рисунке 3.6. Как видно из приведенных данных, температуры T_{te} сплавов, легированных неодимом (с более низкими значениями μ/B), заметно выше температур охрупчивания сплавов, содержащих Gd, Y и La, с более высокими расчетными отношениями μ/B . Полученный результат подтверждает высказанное выше предположение, что параметр μ/B характеризует не только уровень пластичности аморфных сплавов [31], но и их сопротивление к термически индуцированному охрупчиванию. Дополнительным подтверждением важной роли параметра μ/B является тот факт, что в отличие от результатов, изложенных в работе [121] и приведенных выше п.п. 3.1, где было показано, что сплавы, содержащие Co, охрупчиваются до начала кристаллизации, сплав $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ теряет пластичность в процессе нанокристаллизации (Рисунок 3.8).

Установленная корреляция между температурами нагрева, приводящими к потере пластичности аморфных сплавов на основе Al, и расчетными значениями отношения упругих модулей (Рисунок 3.6), а также экспериментально

установленные повышенные значения T_{te} аморфных сплавов $Al_{88}Ni_6Nd_6$ и $Al_{88}Ni_3Co_3Nd_6$, выбранных на основании этой корреляции, открывают возможности для разработки новых металлических стекол с пониженной склонностью к термически индуцированному охрупчиванию. В частности, из анализа отношений упругих модулей элементов, входящих в состав аморфизирующихся сплавов на основе Al, можно ожидать, что частичная замена наиболее широко используемых переходных металлов Fe, Co и Ni медью ($\mu/B = 0,35$) должна привести к дальнейшему повышению T_{te} .

Косвенным подтверждением этого предположения могут служить результаты работы [142], в которой показано, что быстроохлажденные ленты сплава $Al_{88}Y_3Ni_5Cu_4$ с аморфно-кристаллической структурой сохраняли пластичность при наличии до 40% нанокристаллов Al, в то время как в исследованных в работе сплавах, охрупчивающихся в процессе нанокристаллизации (поз. 3, 4, 6–8 в таблице 3.1), полная потеря пластичности происходила при формировании в них от 21 ($Al_{88}Ni_6Nd_6$) до 28% ($Al_{87}Ni_8La_5$) нанокристаллической фазы. Очевидно, что формирование нанокристаллов чистого Al с наименьшим значением μ/B приводит к обогащению остаточной аморфной матрицы переходными и редкоземельными металлами и соответственно к увеличению отношения упругих модулей, что, вероятнее всего, и приводит к охрупчиванию образцов с нанокompозитными структурами.

3.5 Анализ релаксационных процессов, приводящих к термически индуцированному охрупчиванию в сплавах на основе Al

В отличие от группы сплавов, охрупчивающихся в процессе нанокристаллизации, на дифракционных картинах образцов аморфных сплавов $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$, $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$, $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ и $Al_{88}Ni_3Co_3Gd_6$, после нагрева до температур, приводящих к полной потере пластичности (Рисунок 3.9), не наблюдается заметных изменений по сравнению с дифрактограммами свежеприготовленных лент. Это означает, что охрупчивание лент этих сплавов

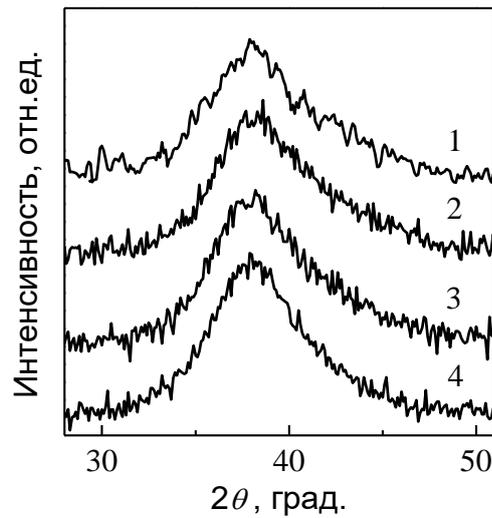


Рисунок 3.9. – Дифрактограммы лент аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ (2), $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (3) и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ (4) после нагрева с постоянной скоростью 0,167 К/с до температур перехода в хрупкое состояние.

не связано с формированием нанокристаллов Al, а обусловлено процессами структурной релаксации. Для более подробного анализа структурных изменений, вызванных нагревом этой группы сплавов, в идентичных условиях была последовательно снята серия дифрактограмм образцов в исходном и термообработанном состояниях. Обработка полученных дифракционных картин показала, что угловые положения диффузных максимумов (θ_m) образцов, подвергнутых нагреву до температур верхней границы диапазона охрупчивания, несколько (на $0,02\text{--}0,05^\circ$) смещены в сторону больших углов. Наблюдаемый эффект свидетельствует об уменьшении среднего кратчайшего межатомного расстояния и, как экспериментально установлено в работе [144], изменения углового положения диффузного гало в аморфных сплавах непосредственно связаны 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 (± 0.08) %. Это означает, что изменение характера разрушения от вязкого к хрупкому в образцах перечисленных выше аморфных сплавов обусловлено уменьшением концентрации свободного объема. Безусловно, диффузный характер дифракционных картин аморфных сплавов существенно ограничивает точность проведенного анализа, тем не менее, полученные в настоящей работе оценки объемных изменений в аморфных сплавах на основе Al близки к проведенной аналогичным методом оценке изменения свободного объема аморфных лент сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ в процессе структурной релаксации (0,2%), корректность которой была подтверждена результатами дилатометрического анализа [144].

Таким образом, из данных рентгеноструктурных исследований следует, что причиной термически индуцированного охрупчивания чисто металлических аморфных 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 $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ является уменьшение концентрации избыточного свободного объема. Это согласуется с результатами работ [25, 27] и подтверждает вывод об определяющем влиянии на механические свойства, характер деформации и разрушения металлических стекол концентрации свободного объема [30, 145, 146], значение которого, как отмечалось выше непосредственно связано с уровнем пластичности и коэффициентом Пуассона (обратно пропорционального отношению μ/B) [30]. С другой стороны, концентрация свободного объема в стеклах (и, следовательно, величина μ/B) существенно зависит от условий их получения, главным образом от скорости охлаждения аморфизирующегося расплава [147]. В теоретической модели для расчета упругих модулей металлических стекол по характеристикам для чистых металлов [31], использованной в настоящей работе, влияние термической предыстории учитывается эмпирическими численными коэффициентами, подобранными путем сравнения расчетных данных с экспериментально измеренными модулями объемных металлических стекол, полученных при скоростях охлаждения порядка 10^2 К/с. Тем не менее, разработанные на основе установленной в работе корреляции (Рисунок 3.6) аморфные сплавы на основе Al, легированные

неодимом, с повышенным сопротивлением термически индуцированному охрупчиванию свидетельствуют о принципиальной возможности использованного в работе подхода для прогнозирования характеристик пластичности аморфных металлических сплавов, охлажденных со скоростями $\geq 10^5$ К/с.

Следует отметить, что уменьшение концентрации (избыточного) свободного объема в процессе структурной релаксации (и, следовательно, снижение пластичности) является универсальным явлением в металлических стеклах [3, 146], однако этот процесс завершается при температуре стеклообразного перехода, выше которой свободный объем начинает увеличиваться [148]. Поэтому тот факт, что многие аморфные сплавы (в том числе и ряд исследованных в настоящей главе) сохраняют пластичность в частично закристаллизованном состоянии [17–19], указывает на существование дополнительных процессов, изменяющих механизм разрушения стекол от вязкого к хрупкому. Непосредственным доказательством этого могут служить результаты работы [14], в которой экспериментально показано, что при повышении температуры отжига процесс термически индуцированной потери пластичности металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ происходит в две стадии, первая из которых обусловлена снижением концентрации свободного объема, а вторая – фазовым расслоением аморфной матрицы. Очевидно, что относительные вклады в процесс охрупчивания аморфных сплавов зависят от их химического состава (природы и концентрации легирующих элементов), и для разработки научного обоснованного подхода к созданию металлических сплавов с аморфной или нанокompозитной структурой с повышенной пластичностью необходимы дальнейшие исследования.

3.6 Выводы к главе 3

1. Проведены экспериментальные исследования и установлены температурные диапазоны процесса термически индуцированного вязко-хрупкого перехода в

- группе аморфных сплавов $\text{Al}_{88-86}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_{6-8}(\text{Y},\text{Gd},\text{Nd})_{5-6}$ при нагреве с постоянной скоростью 0,167 К/с.
2. Обнаружено, что практически полная потеря пластичности образцов происходит в относительно узком диапазоне (21–60 К) температур нагрева, при этом сплавы $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$, $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ охрупчиваются в частично кристаллическом (нанокомпозитном состоянии), а сплавы $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ – в процессе структурной релаксации.
 3. Установлена эмпирическая корреляция между температурой нагрева $T_{\text{те}}$, при которой структурные изменения приводят к потере пластичности, и средним значением отношения модуля сдвига к объемному модулю упругости, рассчитанных по номинальному составу аморфных сплавов. Показано, что сплавы с меньшим значением отношения μ/B 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.
 4. Установлено, что независимо от состава и механизма структурных изменений вязко-хрупкий переход в группе сплавов $\text{Al}_{87-86}(\text{Ni},\text{Co})_8(\text{Y},\text{Gd},\text{Nd})_{5-6}$ происходит при значениях микротвердости, лежащих в диапазоне 3060–3150 МПа.
 5. Результаты рентгеноструктурного анализа 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 позволили установить, что процессом структурной релаксации приводящем к потере пластичности является снижение концентрации свободного объема аморфной фазы на 0,15–0,38%.

Основные результаты, приведенные в главе 3, опубликованы в работах [121] и [149].

ГЛАВА 4 СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ И ПОРОГОВЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Температурно-временные границы существования аморфного и нанокompозитного состояний металлических стекол определяются скоростью формирования кристаллических фаз, следовательно, неразрывно связаны с диффузионными процессами, происходящими в стекле. Важнейшим параметром при этом является коэффициент диффузии на границе кристаллической и аморфной фазы, для определения которого, однако, не существует ни разработанных теоретических моделей, ни экспериментальных методов. В этой ситуации единственным способом для определения коэффициентов диффузии, контролирующих переходы атомов через границу, является сравнение экспериментальных данных по зарождению и росту кристаллов или кинетике кристаллизации с расчетами в рамках соответствующих теоретических моделей. Коэффициенты диффузии при этом являются параметрами соответствующих моделей и носят смысл «эффективных», поскольку, как отмечалось в п.п. 1.4, физический смысл коэффициентов диффузии различен для разных механизмов роста кристаллов.

Как обсуждалось в п.п. 1.4, значения эффективных коэффициентов диффузии для серии МС на основе Al и стекла FeSiBNbCu (Finemet) при существенно различающихся температурах начала кристаллизации оказались практически одинаковыми и составили порядка 10^{-20} м²/с [92], что указывает на существование связи D_{eff} с термической устойчивостью аморфных структур. Объектами исследования в работе [92] были шесть стекол, на первой стадии кристаллизации которых формируются нанофазные композиты. По этой причине для более глубокого понимания роли эффективных коэффициентов диффузии в контроле термической устойчивости аморфных фаз необходимо расширить круг МС, включая стекла, кристаллизующиеся по другим

механизмам, что и составило основное содержание исследований, описанных в настоящей главе.

4.1 Структура нанофазных композитов в МС на основе Al и оценка эффективных коэффициентов диффузии в сплавах $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$

Как обсуждалось в п.п. 1.4, эффективные коэффициенты диффузии определяются путем сравнения экспериментальных данных с соответствующими зависимостями, рассчитанными в рамках теоретических моделей. В частности, для оценки значений D_{eff} , контролирующего нанокристаллизацию в сплавах на основе Al и Fe, использовались аналитические модели, описывающие изменения средних размеров нанокристаллов $L(t)$ и/или $X(t)$ в процессе изотермических выдержек соответственно в виде [90, 92]:

$$L(t)/2 = R_H(t) = \sqrt{2/3} \lambda_H r_S \left[1 - \exp(-3\lambda_H D_{\text{eff}} t / r_S^2) \right]^{1/2}, \quad (4.1)$$

$$X(t) = 1 - \exp\left\{ -(4\pi/3) \left[N R_H^3(t) + I_H R_H^3(t) t \right] \right\}, \quad (4.2)$$

где r_S – половина расстояния между центрами растущих нанокристаллов, а $\lambda_H = [(C_M(0) - C_I)/(C_P - C_I)]^{1/3}$ – параметр, зависящий от концентрации примеси в кристаллической фазе (C_P), в матрице (C_M) и на границе растущего нанокристалла (C_I), N – объемная плотность центров зарождения на начальных стадиях превращения, I_H – скорость зарождения нанокристаллов на завершающих этапах нанокристаллизации.

Эти соотношения были получены в рамках модели «мягкого» столкновения [89], согласно которой диффузионно-контролируемый рост массива нанокристаллов останавливается, когда сталкиваются окружающие нанокристаллы оболочки, обогащенные атомами легирующих элементов, нерастворимых в нанокристаллах. Средний размер растущих нанокристаллов определялся по физическому уширению линий (111) Al и (110) α -Fe на дифрактограммах. Учитывая, что, по мнению ряда исследователей [58], модель мягкого столкновения не носит универсального характера, представлялось

целесообразным провести структурные исследования нанофазных композитов, формирующихся в изучаемых стеклах, с применением дополнительных методов. В качестве таких методов были использованы просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУР).

Исследования, результаты которых описаны в работе [91], показали, в частности, что первая стадия кристаллизации МС номинального состава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_3\text{Y}_2\text{Tb}_1$ происходит путем диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов Al, размеры которых в процессе изотермической выдержки изменяются по кривой с насыщением (Рисунок 4.1). Анализ кривой МУР образца, отожженного в течение ~ 5000 с при температуре 507 К показал, что на графике Гинье можно выделить два линейных участка, которые соответствуют характерным размерам рассеивающих частиц 14 и 30–40 нм (Рисунок 4.2). Из сопоставления результатов, показанных на рисунках 4.1 и 4.2 следует, что рассеивающие частицы меньшего размера представляют собой нанокристаллы

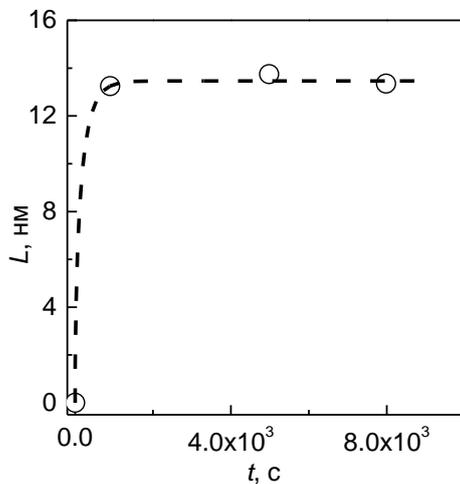


Рисунок 4.1 – Изменения средних размеров нанокристаллов Al в аморфном сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_3\text{Y}_2\text{Tb}_1$ в процессе изотермического отжига при температуре 507 К (○). Штриховая линия – расчет по уравнению (4.1).

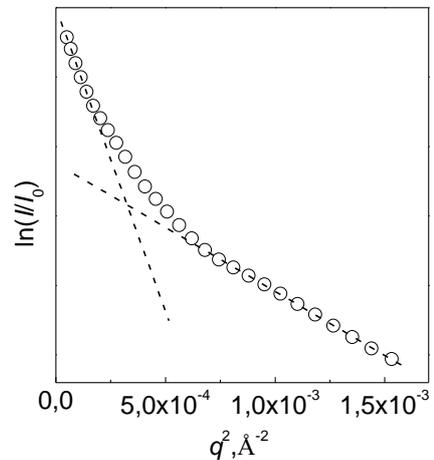


Рисунок 4.2 – Кривые Гинье для ленты сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_3\text{Y}_2\text{Tb}_1$, отожженной 4980 с при температуре 507 К.

Al, в то время более крупные области концентрационных флуктуаций, вероятнее всего, представляют собой диффузионные зоны. Аналогичные кривые МУР, характер которых не противоречит модели «мягкого» столкновения, наблюдались и для ряда других МС на основе Al, исследованных в данной главе.

Как показывают электронномикроскопические исследования, структура термообработанного образца сплава $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_3Y_2Tb_1$, в котором размер нанокристаллов Al вышел на насыщение (Рисунок 4.1), содержит большое количество нанокристаллов Al различных размеров и с различной морфологией – от сферической до дендритной (Рисунок 4.3). Такая структура является типичной для нанофазных композитов, формирующихся в МС на основе Al [50]. Оценки среднего размера нанокристаллов Al, схематично показанные на рисунке 4.3, дали значение 15 ± 1 нм, что хорошо согласуется с оценками по рентгенографическим данным.

Таким образом, из результатов структурных исследований образцов сплава $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_3Y_2Tb_1$, приведенных на рисунках 4.1–4.3, следует, что дифрактометрические исследования позволяют корректно оценить средние размеры нанокристаллов (L), формирующихся в процессе нанокристаллизации. В свою очередь, определенные таким образом значения L могут использоваться для оценки эффективных коэффициентов диффузии с использованием уравнений (4.1) и (4.2).

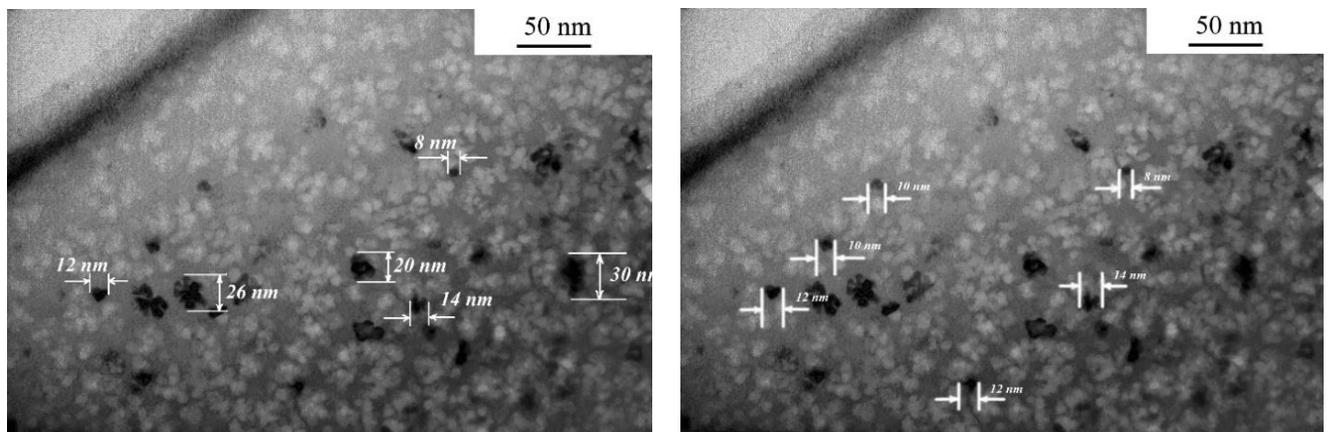


Рисунок 4.3. - Микроструктура ленты сплава $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_3Y_2Tb_1$ после изотермической выдержки в течении 4980 с при температуре 507 К.

Проведенные в работе [150] экспериментальные исследования процесса изотермической нанокристаллизации в МС $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ показали, что в процессе изотермических выдержек размеры кристаллитов меняются по кривым с насыщением (Рисунок 4.4), в то время как быстрое возрастание доли закристаллизованного объема, $X(t)$, на начальных стадиях нанокристаллизации сменяется слабым практически линейным ростом в зависимости от времени выдержки (Рисунок 4.5). Характер экспериментально установленных изменений $L(t)$ и $X(t)$ в $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ аналогичен зависимостям для других МС на основе Al, в частности исследованных в работах [91, 92], которые, как показал анализ, экспериментально могут быть удовлетворительно аппроксимированы уравнениями (4.1) и (4.2).

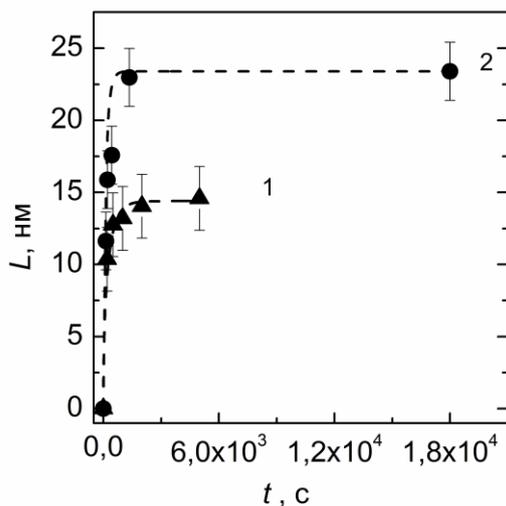


Рисунок 4.4 – Изменения средних размеров нанокристаллов алюминия (L) в процессе отжига ленты $Al_{90}Y_{10}$ (1) при температуре 459 (▲), и в МС $Al_{87}Ni_8La_5$ при 486 К (●). Сплошными линиями показаны зависимости $L(t)$, рассчитанные по уравнению (4.1).

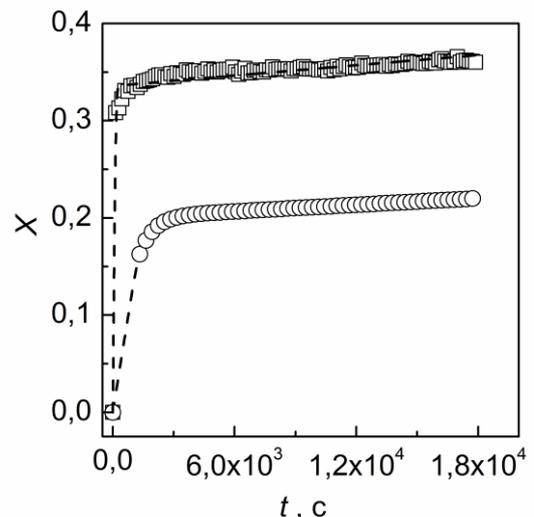


Рисунок 4.5 – Изменения доли нанокристаллов алюминия (X), образующихся в МС $Al_{87}Ni_8La_5$ в процессе изотермического отжига при температурах 487 (○) и 525 К (□). Сплошными линиями показаны зависимости $X(t)$, рассчитанные по уравнению (4.2).

Подгонка расчетных зависимостей к экспериментальным данным (штриховые линии на рисунках (4.4) и (4.5)) дала значения D_{eff} в диапазонах $2,5 \times 10^{-20}$ – $1,7 \times 10^{-18}$ м²/с для МС Al₉₀Y₁₀ при температурах 447–487 К и $2,1 \times 10^{-19}$ – $3,8 \times 10^{-18}$ м²/с для МС Al₈₇Ni₈La₅ при температурах 487–525 К. Как и в работе [92], температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей нанокристаллизацию МС Al₉₀Y₁₀ и Al₈₇Ni₈La₅, хорошо аппроксимировались уравнениями типа Аррениуса, что типично для коэффициентов само- и гетеродиффузии кристаллах и стеклах [151]. Определенные методом наименьших квадратов значения предэкспоненциальных множителей D_0 и энергий активации Q составили соответственно (574 ± 570) м²/с и 22960 ± 2285 К для сплава Al₉₀Y₁₀ и $(1,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ м²/с и 19825 ± 640 К для – Al₈₇Ni₈La₅.

Подстановка экспериментально определенных значений T_{ons} для МС Al₉₀Y₁₀ (467 К) и Al₈₇Ni₈La₅ (492 К) в соответствующие аррениусовские зависимости $D_{\text{eff}}(T)$ показала, что нанокристаллизация этих стекол при скорости нагрева 0,167 К/с начинается при значениях D_{eff} , составляющих $2,6 \times 10^{-19}$ и $3,1 \times 10^{-19}$ м²/с соответственно. Отметим, что полученные для МС Al₉₀Y₁₀ и Al₈₇Ni₈La₅ пороговые значения эффективных коэффициентов диффузии приблизительно на порядок величины выше, чем значения $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$, установленные для группы МС на основе Al [92], несмотря на аналогичный характер нанокристаллизации и близкие размеры нанокристаллов.

4.2 Оценка пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии для аморфных сплавов на основе Fe

Для дальнейшей проверки связи пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии с ТУ стекол и расширения круга материалов с установленными зависимостями $D_{\text{eff}}(T)$ в данной главе были проведены экспериментальные исследования процесса кристаллизации двух стекол на основе Fe (Fe₈₀B₁₄Si₆ и Fe₄₅Ni_{19,4}Co_{8,5}Cr_{5,7}Mo_{1,9}B₁₄Si_{5,5}), кристаллизующихся по

первичному механизму. Кристаллизация тройного сплава FeSiB, который является основой целого ряда промышленных МС с высоким уровнем магнитно-мягких и прочностных свойств, была объектом исследования многих работ (например, [152, 153]). В этих работах установлено, в частности, что на первой стадии кристаллизации в МС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ формируются нанокристаллы твердого раствора Si в α -Fe с размерами порядка 100 нм, что на порядок величины больше, чем в сплаве Finemet [36, 92], однако количественно этот процесс описан не был. Учитывая, что частичная замена железа в МС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ никелем и молибденом приводит к заметному измельчению кристаллитов α -Fe [154, 155], представлялось интересным изучить влияние дополнительных добавок кобальта и хрома на ТУ сплава $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ (FeNiCoCrMoSiB) и параметры структуры, формирующейся на первой стадии, и на эффективные коэффициенты диффузии.

Дифрактограммы лент толщиной 20–25 мкм сплавов FeSiB и FeNiCoCrMoSiB в исходном (быстроохлажденном) состоянии, приведенные на рисунках 4.6 и 4.7, имеют вид типичный для дифракционных картин металлических стекол, что указывает на практически полное подавление кристаллизации. Термограмма ДСК (Рисунок 4.8) ленты сплава FeSiB также имеет вид, аналогичный приведенным в ранее опубликованных работах [152, 154] по аморфным сплавам системы Fe-Si-B. Она содержит два четко разделенных максимума скорости тепловыделения, свидетельствующие о двухстадийном характере перехода аморфного сплава в кристаллическое состояние. Определенные по этой термограмме температуры начала кристаллизации и максимумов скорости тепловыделения при скорости нагрева 0,167 К/с (781, 789 и 811 К соответственно) близки к значениям этих параметров, приведенных в работах [152, 154], что свидетельствует о близости химического состава исследованных лент FeSiB к номинальному.

Из анализа термограмм ДСК следует, что частичная замена Fe никелем, кобальтом, молибденом и хромом в сплаве FeSiB приводит к снижению ТУ

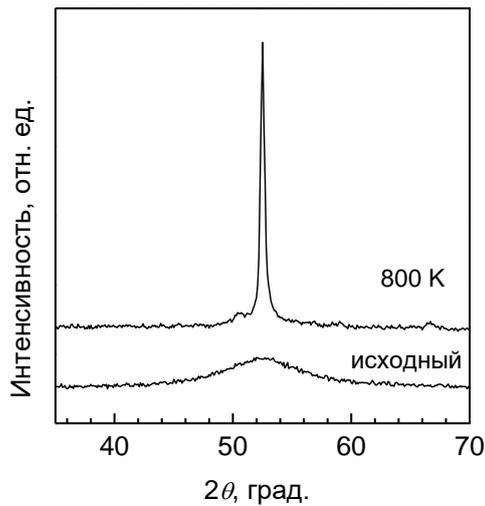


Рис. 4.6 – Дифрактограммы образцов ленты сплава FeSiB в исходном состоянии и после нагрева со скоростью 0,167 К/с до температуры завершения первой стадии превращения (800 К).

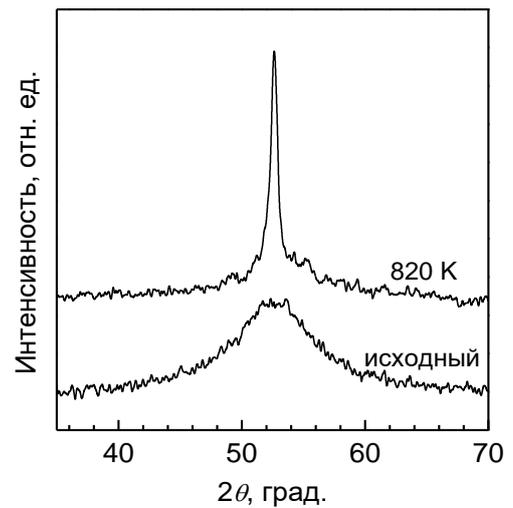


Рис. 4.7 – Дифрактограммы образцов ленты сплава FeNiCoCrMoSiB в исходном состоянии и после нагрева со скоростью 0,167 К/с до температур завершения первой стадий превращения (820 К).

($T_{\text{ons}} = 741 \text{ K}$) и усложнению характера кристаллизации аморфной фазы (Рисунок 4.9).

Как видно из термографических данных, переход MC FeNiCoCrMoSiB в равновесное состояние происходит путем трех экзотермических реакций, максимумы скоростей которых при скорости нагрева 0,167 К/с составляют 750, 840 и 900 К. Как видно из рисунка 4.6, дифрактограмма образца сплава FeSiB, нагретого до 800 К, содержит широкую линию (110) α -Fe и гало от остаточной аморфной фазы. Средний размер кристаллов α -Fe, оцененный по этой картине составляет $51 \pm 2 \text{ нм}$, а их объемная доля – 0,69, что соответствует объемной плотности кристаллов $9,9 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Лента сплава FeSiB, нагретая выше второго максимума термограммы ДСК имеет полностью кристаллическую структуру, состоящую из относительно крупных ($\geq 1 \text{ мкм}$) кристаллов α -Fe и равновесного борида Fe₂B.

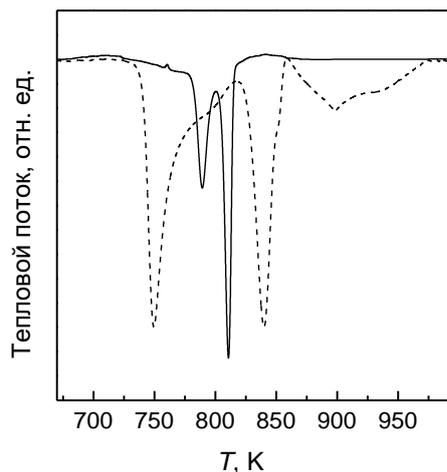


Рис. 4.8 – ДСК термограммы быстроохлажденных лент сплавов FeSiB (сплошная линия) и FeNiCoCrMoBSi (штриховая линия), измеренные при скорости нагрева 0,167 К/с.

Как следует из рисунков 4.7 и 4.8, механизм первой стадии кристаллизации аморфного сплава FeNiCoCrMoBSi идентичен наблюдаемому в сплаве FeSiB. Однако средний размер и объемная доля о.ц.к. нанокристаллов α -Fe, формирующихся в сложнoleгированном сплаве, существенно ниже (22 нм и 0,38 соответственно), а объемная плотность выше ($6,8 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$) значений структурных параметров частично закристаллизованного образца сплава FeSiB. На второй стадии кристаллизации аморфного сплава FeNiCoCrMoBSi в остаточной аморфной матрице образуется смесь кристаллов α -Fe и боридов Me_3B и Me_2B (Me = переходные металлы), точная структура которых в работе не идентифицировалась. Отсутствие признаков аморфной фазы в образце сплава FeNiCoCrMoBSi, нагретом до температуры 860 К, свидетельствует, что кристаллизация аморфной фазы в этом сплаве происходит в две стадии. Дальнейший нагрев до температуры выше третьего экзотермического максимума на термограмме (1038 К) приводит к появлению кристаллов твердого раствора на основе г.ц.к. γ -Fe (вместо кристаллов α -Fe) и борида Me_3B . Для более подробного анализа процессов, происходящих на первых стадиях кристаллизации исследованных аморфных сплавов FeSiB и FeNiCoCrMoBSi,

были проведены измерения структурных параметров в образцах, подвергнутых изотермическим отжигам различной длительности при различных температурах. Общее время отжига при выбранных температурах ограничивалось появлением слабых рефлексов боридов на дифрактограммах отожженных образцов, и для выбранного диапазона температур отжига не превышало 18000 с. Анализ рентгенографических данных изотермически отожженных образцов показал, что в процессе выдержки скорость увеличения размеров нанокристаллов в аморфных сплавах FeSiB и FeNiCoCrMoSiB снижается, причем во втором сплаве рост полностью останавливается (Рисунок 4.9). В то же самое время формы изотермических кинетических кривых $X(t)$, указывающих на снижение скорости превращения, в обоих сплавах были практически одинаковы (Рисунок 4.10). Примечательно, что, как и в образцах, закристаллизованных при непрерывном нагреве, средние размеры нанокристаллов, формирующихся в изотермических условиях в аморфном сплаве FeSiB (58–75 нм), были выше, а и их объемные

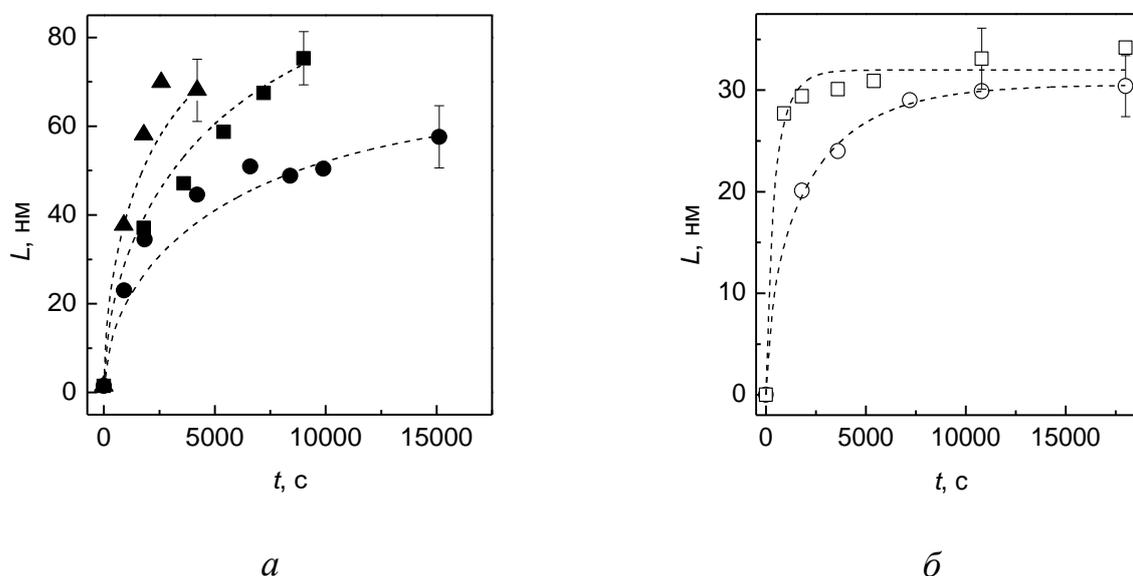


Рисунок 4.9 – Изменения средних размеров нанокристаллов α -Fe в аморфных сплавах FeSiB (а) и FeNiCoCrMoBSi (б) в процессе изотермических отжигов при температурах отжига 720 (●), 727 (■), 740 (▲), 741 (○) и 759 (□) К. Штриховые линии рассчитаны по ур. 4.1 (а) и ур. 4.3 (б) с подгонкой по методу наименьших квадратов.

плотности $(2,7-4,9) \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$) ниже, чем в МС FeNiCoCrMoSiB (30–34 нм и $(1,8-4,4) \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ соответственно).

Общей особенностью первой стадии кристаллизации аморфных сплавов FeSiB и FeNiCoCrMoSiB является формирование наномасштабных кристаллов о.ц.к. α -Fe, распределенных в остаточной аморфной фазе. Это означает, что ТУ аморфных фаз в исследованных сплавах определяет процесс первичной нанокристаллизации. Первичный рост, т.е. рост кристаллов с составом, отличным от состава материнской фазы, контролируется объемной диффузией [46, 47], значения коэффициентов которой (D) могут быть оценены путем аппроксимации экспериментально измеренных изменений средних размеров кристаллитов в зависимости от времени в рамках соответствующих теоретических моделей, как это сделано в ряде работ, например, [48, 91, 92].

Как видно из результатов, представленных на рис. 4.9а, средние размеры нанокристаллов, растущих в аморфном сплаве FeSiB, увеличиваются до

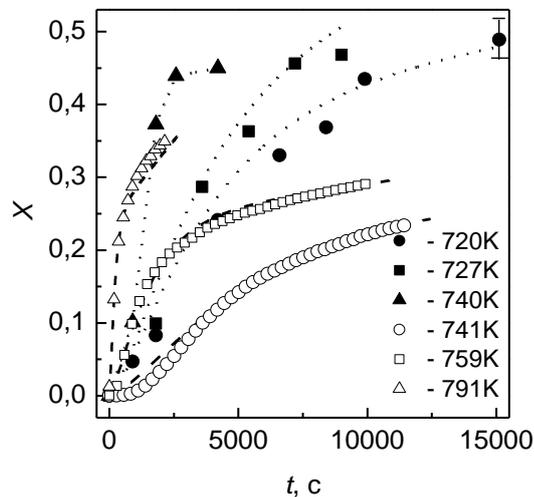


Рисунок 4.10 – Экспериментальные кинетические кривые изотермической нанокристаллизации аморфных сплавов FeSiB (темные символы) и FeNiCoCrMoB (светлые символы). Штриховые линии $X(t)$ для МС FeNiCoCrMoB рассчитаны по уравнению 4.2 и подогнаны методом МНК, точечные линии для МС FeSiB – аппроксимации, построенные для лучшей визуализации.

размеров 58–75 нм с непрерывно снижающейся скоростью. Наблюдаемые изменения характерны для хорошо известного закона параболического роста [46, 47]:

$$R_z = (L/2) = \lambda_z (Dt)^{1/2} \quad (4.3)$$

где λ_z – безразмерный параметр, зависящий от значений концентрации легирующих элементов в кристалле, C_P , и в матрице на границе с кристаллом, C_I , на большом удалении от нее, C_M .

Как было показано в теоретических работах [46, 47] для случая стационарного роста значений выражение для λ_z имеет вид $\lambda_z = [2(C_I - C_M)/(C_I - C_P)]^{1/2}$. Из сказанного следует, что коэффициент диффузии, входящий в уравнение (4.3), которая контролирует рост нанокристаллов α -Fe в аморфном сплаве FeSiB, может быть определен по данным, представленным на рисунке 4.5, для известного значения параметра λ_z . В предположении, твердый раствор на основе α -Fe, формирующийся в аморфном сплаве FeSiB, содержит весь кремний и 7 ат.% В (экстраполяция метастабильной растворимости бора в α -Fe из работы [90] к температурам отжига 720–740 К), и учитывая, что остаточная аморфная матрица превращается в борид Fe₂B, получим, что $C_P = 0,07$, $C_M = 0,14$, а $C_I = 0,33$, что дает $\lambda_z = 1,21$. Отметим, что в аналогичном анализе роста первичных кристаллов α -Fe в бинарных аморфных сплавах Fe₈₆B₁₄ и Fe₈₄B₁₆ авторы работы [48] использовали значения λ_z , равные 1,4 и 1,6, без какого-нибудь обоснования.

Используя полученное таким образом значение λ_z и величину D в качестве свободного параметра, экспериментально измеренные изменения средних размеров кристаллов $L(t)$ были аппроксимированы уравнением (4.1) (методом наименьших квадратов) для различных температур. Результаты аппроксимаций показаны на рисунке 4.9а штриховыми линиями. Оцененные таким образом значения эффективного коэффициента диффузии, контролирующего рост нанокристаллов твердого раствора α -Fe в аморфном сплаве FeSiB при температурах 720–740 К, лежали в диапазоне $(0,55–2,5) \times 10^{-19}$ м²/с.

В отличие от сплава FeSiB, средние размеры нанокристаллов, образующихся в аморфном сплаве FeNiCoCrMoSiB, заметно ниже (30–34 нм по сравнению с 55–75 мкм) и изменяются по кривым с насыщением (Рисунок 4.9б). Наблюдаемый характер изменений $L(t)$ является типичным для процесса нанокристаллизации МС на основе Al и Fe [92, 156]. По этой причине для аппроксимации изменений $L(t)$ в аморфном сплаве FeNiCoCrMoSiB было использовано аналитическое выражение (4.1) из работ [90, 92], которое, кроме неизвестной величины D_{eff} , содержит дополнительный параметр r_s . Значения этого параметра для каждой температуры отжига рассчитывались как $r_s = [3/(4\pi N)]^{1/3}$ по значениям объемной плотности нанокристаллов, определенных из рентгенографических данных частично закристаллизованных образцов. В частности, рассчитанные значения r_s для температур отжига 741 и 759 К составили 15,2 и 15,5 нм соответственно. Значение параметра λ_n для первичных нанокристаллов α -Fe, растущих в аморфной фазе сплава FeNiCoCrMoSiB, было оценено в предположении, что нанокристаллы не содержат атомов Cr и Mo (вследствие низкой растворимости этих элементов в α -Fe при температурах отжига), а бор, как и в сплаве FeSiB, растворен частично (т.е. $C_P = 0,1$, $C_M = 0,216$ и $C_I = 0,33$), что дает $\lambda_n = 0,791$. Отметим, что вариации концентраций, входящих в выражение для λ_n , оказывают слабое влияние на его значение и, следовательно, на значения D .

Расчеты зависимостей $L(t)$ в рамках уравнения (4.1) показали, что оно хорошо аппроксимирует экспериментально установленный эффект насыщения, кривые, полученные подгонкой (штриховые линии на рисунке 4.9б) были рассчитаны при значениях эффективного коэффициента диффузии, составляющих $6,0 \times 10^{-20}$ и $3,5 \times 10^{-19}$ м²/с при температурах 741 и 759 К соответственно.

Очевидно, что описанная процедура оценки значений эффективного коэффициента диффузии по изменениям $L(t)$ достаточно трудоемкая. С другой стороны, как было показано в работе [92], значения D , контролирующей рост нанокристаллов в ряде аморфных сплавов на основе Al, могут быть определены

путем аппроксимации кинетических кривых нанокристаллизации $X(t)$ в рамках уравнения (4.2).

Расчеты кинетических кривых нанокристаллизации аморфного сплава FeNiCoCrMoSiB при температурах отжига 741, 759, 771, 781 и 791 К с использованием экспериментально определенных значений объемной плотности нанокристаллов N и величин D и I_f как свободных параметров показали, что уравнение (4.2) хорошо описывает формы кинетических кривых $X(t)$, рисунок 4.10. Значения эффективного коэффициента диффузии и скорости зарождения нанокристаллов α -Fe в диапазоне температур отжига, которые соответствуют штриховым линиям на рисунок 4.6б, лежат в интервалах $5,2 \times 10^{-20} - 7,0 \times 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ и $2,1 \times 10^{17} - 6,0 \times 10^{18} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ соответственно. Хорошее согласие экспериментальных и расчетных кинетических кривых свидетельствует, что предположения, использованные для вывода уравнения (4.3), являются разумными и для нанокристаллизации аморфного сплава FeNiCoCrMoSiB. Примечательно, что значение D при температуре 741 К, определенное из анализа кинетики нанокристаллизации ($5,2 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$) очень близко к значению, оцененному из описания процесса роста нанокристаллов ($6,0 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$). Этот факт подтверждает возможность определения эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей рост нанокристаллов, по кинетическим кривым процесса нанокристаллизации.

Значения эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей рост первичных нанокристаллов в аморфных сплавах FeSiB и FeNiCoCrMoSiB, определенные по экспериментально измеренным изменениям $L(t)$ (и $X(t)$ для последнего сплава) приведены на рисунке 4.11. Как видно, эти данные удовлетворительно описываются уравнениями типа Аррениуса, характерному для температурных зависимостей коэффициентов само- и гетеродиффузии диффузии в кристаллических и жидких сплавах. Аппроксимация полученных значений линейными зависимостями с применением метода наименьших квадратов дала следующие уравнения $D_{\text{FeSiB}}(T) = 6,0 \times 10^5 \times \exp[(-41940 \pm 5650)/T]$ и $D_{\text{FeNiCoCrMoSiB}}(T) = 1,4 \times 10^{-2} \times \exp[(-29600 \pm 2700)/T]$ в $\text{м}^2/\text{с}$.

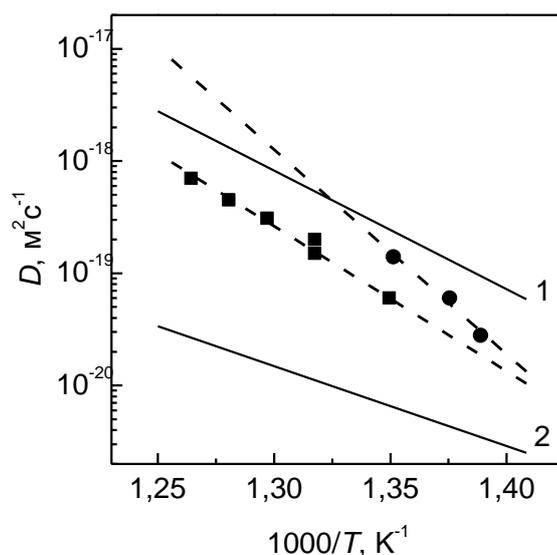


Рисунок 4.11 – Сравнение эффективных коэффициентов диффузии, контролирующих рост нанокристаллов α -Fe в аморфных сплавах $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ (●) и $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{V}_{14}\text{Si}_{5,5}$ (■) со значениями D в сплаве $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ (кривая 2) [92] и с экспериментально определенным коэффициентом диффузии Fe в аморфном сплаве $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ [157] (кривая 1). Штриховые линии – линейные аппроксимации методом МНК.

Оцененные значения эффективных коэффициентов диффузии представляются физически разумными, поскольку они относительно близки к экспериментально измеренным значениям коэффициента диффузии Fe в аморфном сплаве $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ [157] (Рисунок 4.8). В то же самое время, как видно из рисунка 4.11, эффективные коэффициенты диффузии для сплавов FeSiB и FeNiCoCrMoSiB, заметно выше, оцененных аналогично значений D по росту нанокристаллов α -Fe в аморфном сплаве $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ [92], которые, как показано в этой работе, в свою очередь, близки к коэффициенту диффузии Nb в α -Fe. Из приведенных на рисунке 4.11 данных следует, что эффективные коэффициенты диффузии, контролирующей рост нанокристаллов α -Fe, зависят от химического состава аморфной фазы и имеют более низкие значения в сплавах, содержащих «медленные» компоненты (Nb, Cr, Mo).

4.3 Связь пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии с механизмом кристаллизации в МС на основе Fe

Как было установлено в работе [92], значения эффективных коэффициентов диффузии для ряда сплавов на основе Al и сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ при температурах начала кристаллизации лежат в узком диапазоне значений $(1,7 - 4,7) \times 10^{-20}$ м²/с. Этот интервал был интерпретирован как пороговые значения D_{eff} , определяющие ТУ аморфных фаз, склонных к нанокристаллизации. Аналогичные оценки для МС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ и $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$, сделанные по приведенным выше зависимостям $D_{\text{eff}}(T)$, дали значения $2,9 \times 10^{-18}$ и $6,3 \times 10^{-20}$ м²/с соответственно. Если последнее значение D_{eff} относительно близко к приведенному выше интервалу, то эффективный коэффициент диффузии, который контролирует рост нанокристаллов α -Fe в аморфном сплаве FeSiB существенно (на два порядка величины) выше. Это означает, что для начала нанокристаллизации в аморфном сплаве FeSiB необходима более высокая диффузионная подвижность атомов по сравнению со сплавами FeNiCoCrMoSiB и $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ ($1,9 \times 10^{-20}$ м²/с [92]), несмотря на аналогичные механизмы нанокристаллизации этих стекол.

Чтобы установить природу различий пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии в аморфных сплавах FeSiB и FeNiCoCrMoSiB, были рассчитаны скорости диффузионно-контролируемого роста кристаллов в этих стеклах при близких температурах (741 и 740 К) путем численного дифференцирования кривых $L(t)$, приведенных на рисунках 4.9а и 4.9б, соответственно. Расчеты показали, что в процессе выдержки скорость роста в аморфном сплаве FeSiB снижается от 10^{-10} до 10^{-12} м/с, в то время как в сплаве FeNiCoCrMoSiB она снижается от 10^{-11} до 10^{-14} м/с. Как отмечалось выше, существенное торможение роста нанокристаллов α -Fe в аморфном сплаве FeNiCoCrMoSiB обусловлено эффектом столкновения диффузионных полей, возникающим вследствие высокой объемной плотности нанокристаллов ($1,8 \times 10^{22}$ м⁻³ при 741 К). Аналогичное (и даже более четко выраженное)

торможение роста нанокристаллов α -Fe наблюдалось в аморфных сплавах на основе Al и сплаве $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$, для которых было экспериментально показано, что формирование высоких значений объемной плотности нанокристаллов (10^{22} – 10^{24} м^{-3}) обусловлено высокими скоростями зарождения при температурах вблизи начала кристаллизации [79, 158].

Напротив, рост нанокристаллов α -Fe в аморфном сплаве FeSiB происходит по параболическому закону (Рисунок 4.9a), указывая на отсутствие эффекта замедления, обусловленного столкновением диффузионных полей, что обусловлено более низкой объемной плотностью нанокристаллов ($2,7 \times 10^{21}$ м^{-3} при 740 К). Сочетание более высокой скорости роста кристаллов и меньшей объемной плотности нанокристаллов в МС FeSiB означает, что ТУ аморфной фазы в этом случае лимитируется процессом зарождения, для протекания которого необходимы более высокие значения эффективного коэффициента диффузии ($2,9 \times 10^{-18}$ $\text{м}^2/\text{с}$), чем для роста.

Для проверки предположения о влиянии доминирующего процесса (зарождения или роста) на значения пороговых значения эффективных коэффициентов диффузии были сделаны оценки $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ для аморфных сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, кристаллизующихся по эвтектическому механизму. Многочисленными исследованиями кристаллизации этих стекол (например, [45, 99, 101]) было установлено, что кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ протекает путем зарождения и роста эвтектических колоний, состоящих из кристаллов интерметаллида $(\text{Fe},\text{Ni})_3(\text{B},\text{P})$ и твердого раствора γ -(FeNi), в то время как колонии в аморфном сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, образованные кристаллами борида Fe_3B и α -Fe, растут из закалочных центров [44]. Как известно [42], рост эвтектических колоний контролируется диффузией на межфазной границе, а скорость линейного роста колоний в металлических стеклах в основном определяется величиной объемного коэффициента диффузии. Это обстоятельство позволило по экспериментально определенным в работах [45, 101] значениям скоростей роста в стеклах $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ соответственно записать соотношения для температурных зависимостей эффективных

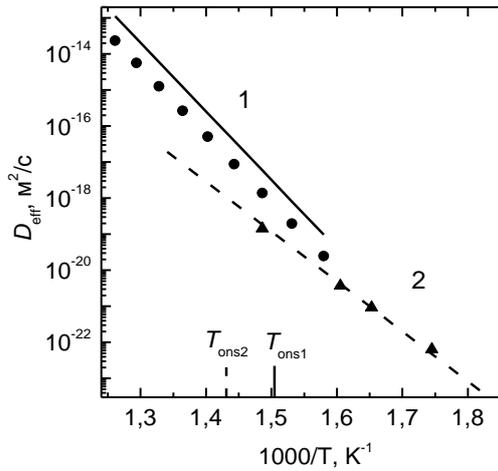


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей кристаллизацию стекол FeNiPB (1) и FeB (2) по данным работ [45, 99] (точки) и [101] (линии).

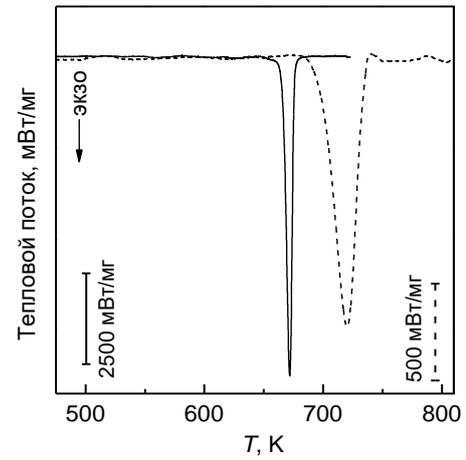


Рисунок 4.13 – Термограммы ДСК быстроохлажденных лент сплавов FeNiPB (сплошная линия) и FeB (штриховая линия) при скорости нагрева 0,167 К/с.

коэффициентов диффузии [101, 159]. Полученные таким образом соотношения имеют следующий вид: $D_{\text{FeNiPB}} = 1,1 \times 10^{11} \exp(-43800/T)$ и $D_{\text{FeB}} = 71,8 \exp(-31900/T)$ [$\text{m}^2/\text{с}$] и графически представлены на рисунке 4.12. Проведенные экспериментальные исследования кинетики кристаллизации быстроохлажденных лент $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, полученных в настоящей работе, показали, что они кристаллизуются в одну стадию (Рисунок 4.13), а температуры максимумов скоростей превращения на термограммах ДСК совпадают со значениями, приведенными в литературе [45, 99, 101], что свидетельствует о близости состава приготовленных образцов к номинальным. Определенные по данным ДСК, измеренным при скорости нагрева 0,167 К/с, температуры начала кристаллизации аморфных сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ составили 666 ± 2 К и 698 ± 2 К соответственно.

Подстановка значений температур начала кристаллизации аморфных сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ в соответствующие уравнения температурных зависимостей эффективных коэффициентов диффузии дали пороговые значения, равные 3×10^{-18} и $1,0 \times 10^{-18}$ м²/с соответственно. Из приведенных данных следует, что пороговое значение эффективного коэффициента аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, кристаллизация которого протекает по механизму зарождения и роста кристаллов почти в 3 раза выше, чем сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, доминирующую роль в кристаллизации которого играют закалочные зародыши. Полученный результат согласуется с высказанным выше предположением, что кристаллизация аморфных сплавов по механизму зарождения и роста начинается при более высоких пороговых значениях эффективного коэффициента диффузии по сравнению с процессом, доминирующую роль в котором играет процесс роста.

4.4 Связь между структурными параметрами металлических стекол при T_{ons} и пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии

Для проверки корректности предположения о том, что ТУ аморфных сплавов с высокими значениями $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ определяется процессом зарождения, а с низкими – процессом роста имеющих в системе центров кристаллизации, было проведено сопоставление структурных параметров стекол при T_{ons} и на завершающих стадиях процесса для более широкого круга МС. В качестве объектов исследований и анализа было выбрано две группы металлических стекол с установленными ранее зависимостями $D_{\text{eff}}(T)$. Первая группа состоит из трех стекол, кристаллизующихся по эвтектическому механизму: рассмотренных выше $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ и МС $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Кристаллизация этих стекол изучалась достаточно подробно (например, [44, 45, 99, 101, 102]) и, как было установлено, четырехкомпонентные стекла кристаллизуются по механизму зарождения и роста, в то время как доминирующим процессом перехода аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ в кристаллическое состояние является рост

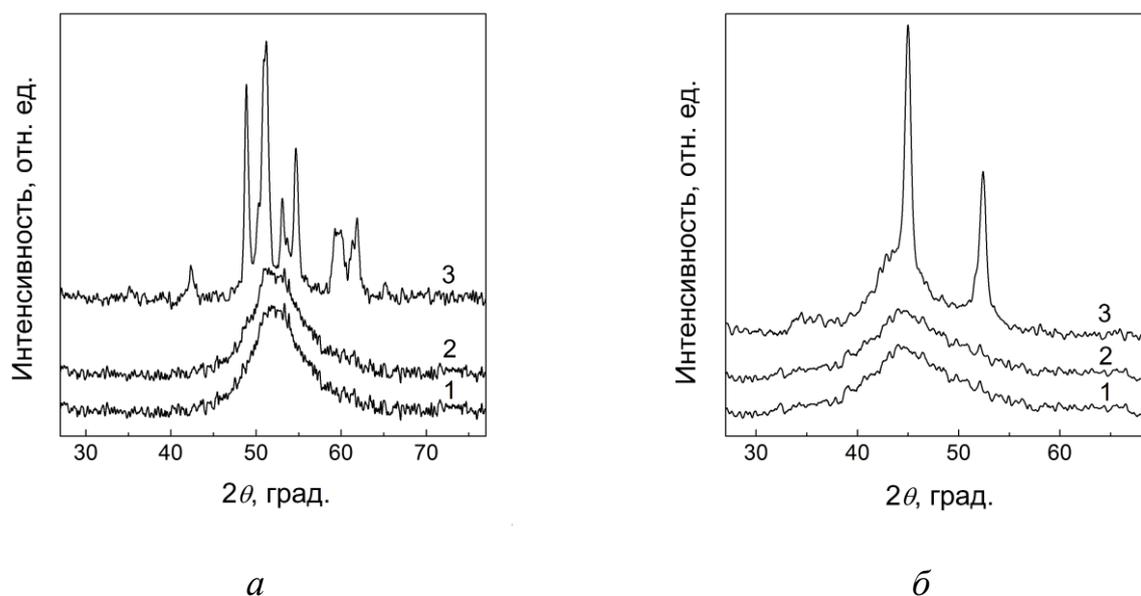


Рисунок 4.14 – Дифрактограммы быстроохлажденных лент сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (а) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ (б) в исходном состоянии (1), в полностью или частично (после первой стадии) закристаллизованном (3) и комбинации дифракционных картин 1 и 3, рассчитанные для аморфных структур, содержащих 5 (а2) и 0,6% (б2) кристаллических фаз.

закалочных зародышей. Тем не менее, данные о структурном состоянии этих стекол на начальных стадиях превращения и даже значения T_{ons} в литературе отсутствуют. Вторая группа стекол состоит из 11 сплавов (7 на основе Al и 4 на основе Fe), составы которых приведены ниже в таблице 4.1. Кристаллизация этих стекол протекает по первичному механизму [90–92, 150, 160, 161] и, как отмечалось выше, начинается при пороговых значениях $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$, лежащих в диапазоне 10^{-18} – 10^{-20} м²/с.

Аморфный характер структуры быстроохлажденных лент всех исследованных сплавов был установлен по диффузному характеру дифрактограмм (примеры которых приведены на рисунке 4.14), типичному для МС. На термограммах ДСК лент первой группы сплавов ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$) присутствует единственный максимум скорости

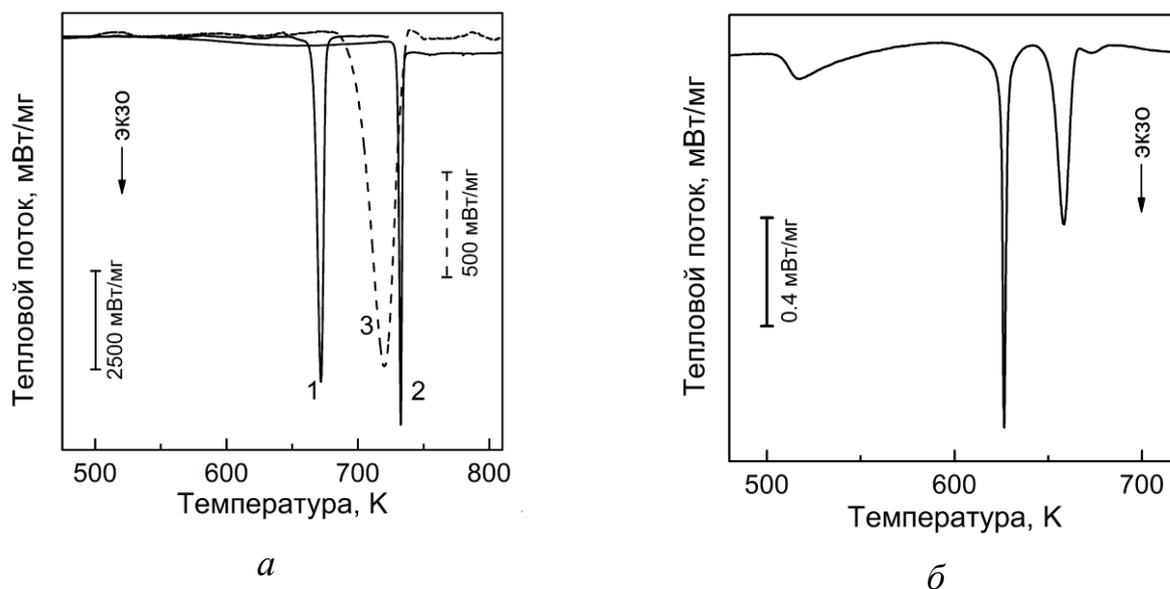


Рисунок 4.15. ДСК термограммы, полученные при скорости нагрева 0,167 К/с, быстроохлажденных лент сплавов (а) $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (1), $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (2), $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (3 – штриховая линия) и (б) сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$.

тепловыделения (Рисунок 4.15а). Структура этих лент, нагретых до температур завершения кристаллизации, состоит из двух фаз: интерметаллидов Me_3X (Me – металлы, а X – металлоиды) и твердых растворов на основе γ -Fe в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (дифрактограмма 3 на рис. 4.14а) или α -Fe в сплавах $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (не показаны). Двухфазный характер структуры, сформированной в одностадийном процессе, согласуется с экспериментально установленным эвтектическим характером кристаллизации этих стекол [44, 45, 99, 101].

Металлические стекла из второй группы, ТУ которых лимитируется первичной кристаллизацией, переходят в полностью кристаллическое состояние путем двух или более последовательных стадий, как показано на рисунке 4.15б на примере аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$. По данным рентгеноструктурного анализа (дифрактограмма 3 на рисунке 4.14б), на первой стадии превращения формируются наномасштабные кристаллы чистого Al, средний размер которых составляет 24 нм, а объемная доля 40%. Аналогичный (двух- и трехстадийный) характер имели термограммы ДСК всех аморфных сплавов, приведенных в таблице 4.1 под номерами 4–9, а образцы после первой стадии кристаллизации

имели нанокompозитную структуру, состоящую из нанокристаллов α -Fe (с размерами от 10 до 80 нм) или Al (13–35 нм) и остаточной аморфной матрицы [91, 92, 160, 161]. На второй стадии кристаллизации этих стекол в остаточной аморфной матрице формировались кристаллы интерметаллических соединений.

Температуры начала кристаллизации всех исследованных стекол определялись по ДСК термограммам как температуры пересечения касательных в точке перегиба максимумов скорости тепловыделения с фоном [134] и, как описано в п.п. 2.4, кривая dX/dT сопоставлялась с кривой $X(T)$, полученной интегрированием сигнала этой же термограммы (Рисунок 4.16). Используемая схема позволила одновременно с значениями T_{ons} , определить и доли закристаллизованного объема при этих температурах. Анализ ДСК термограмм, приведенных на рисунке 4.15а, дал для MC $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ значения T_{ons} и X_{ons} 666 К и 0,05, 730 К и 0,05, 698 К и 0,04 соответственно.

Из проведенного анализа следует, что при T_{ons} металлические стекла,

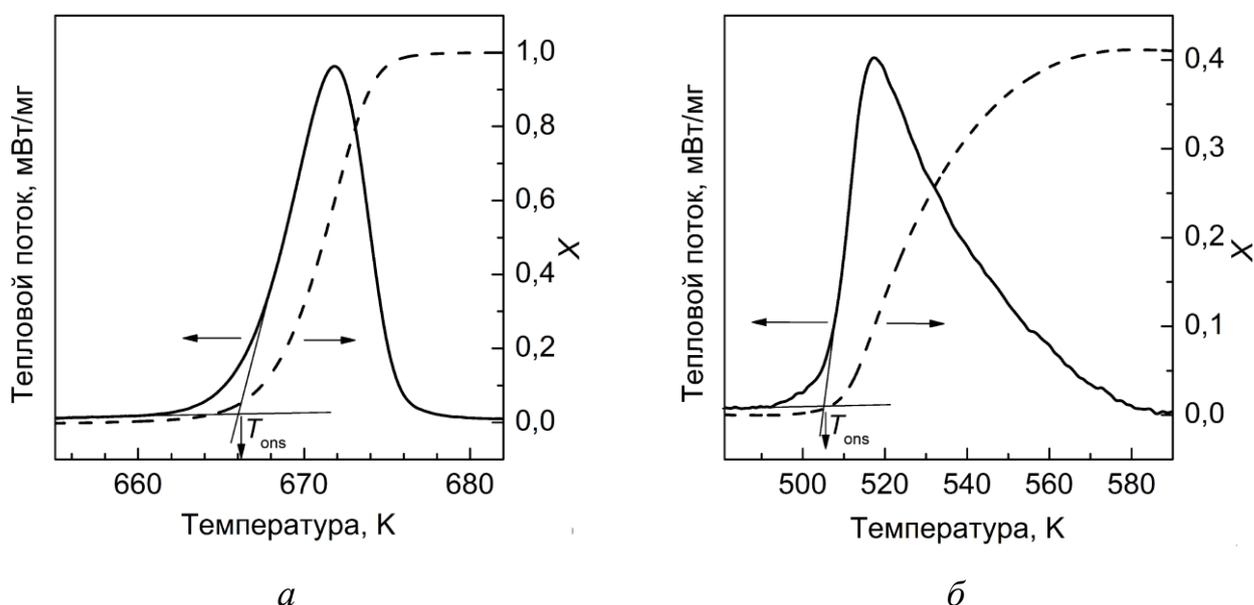


Рисунок 4.16 – Примеры определения температур начала кристаллизации и доли превращенного объема при T_{ons} (X_{ons}) по термограммам ДСК, снятым при скорости нагрева 0,167 К/с, для сплавов: а) $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, кристаллизующегося по эвтектическому механизму ($T_{\text{ons}} = 666$ К, $X_{\text{ons}} = 0,05$) и б) $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$, кристаллизующегося по первичному механизму ($T_{\text{ons}} = 505$ К, $X_{\text{ons}} = 0,006$).

которые кристаллизуются по эвтектическому механизму, содержат 4–5% кристаллической фазы. К сожалению, условия проведения калориметрических экспериментов не позволяют корректно зафиксировать при комнатной температуре структурные состояния образцов, сформированные при T_{ons} . По этой причине дифракционные картины частично кристаллических структур были рассчитаны теоретически как линейные комбинации экспериментально измеренных кривых рассеяния аморфной $I_a(\theta)$ и кристаллической $I_{\text{cr}}(\theta)$ фаз, т.е. $I(\theta) = (1 - X) I_a(\theta) + X I_{\text{cr}}(\theta)$ [162]. Расчеты показали (Рисунок 4.14а), что присутствие 5% кристаллических фаз не приводит к визуально заметным изменениям дифрактограмм по сравнению с картинами исходных образцов.

Таблица 4.1.

Температуры начала кристаллизации, параметры уравнений $D_{\text{eff}}(T)$, пороговые значения $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ и плотность кристаллитов при температурах начала кристаллизации металлических стекол, кристаллизующихся по эвтектическому (1–3) и первичному (4–14) механизмам.

	Сплав	$(T_{\text{ons}} \pm 1,5)$, К	X_{ons}	$(\ln D_0 \pm 6\%)$, $\text{м}^2/\text{с}$	$(Q_D \pm 9\%)$, К	$D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$, $\text{м}^2/\text{с}$	N_{ons} , м^{-3}	Источ-ник
1	$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	666	0,05	25,4	43800	$3,0 \times 10^{-18}$	$3,0 \times 10^{17}$	[101]
2	$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	730	0,05	38,7	57800	$2,6 \times 10^{-18}$	$4,2 \times 10^{17}$	[102]
3	$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	698	0,04	4,3	31900	$1,0 \times 10^{-18}$	$9,9 \times 10^{17}$	[101]
4	$\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$	665	0,008	3,2	28950	$2,9 \times 10^{-18}$	$5,1 \times 10^{20}$	[160]
5	$\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$	781	0,017	13,3	41940	$2,9 \times 10^{-18}$	$5,8 \times 10^{20}$	[161]
6	$\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{-Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$	741	0,01	-4,3	29600	$6,3 \times 10^{-20}$	$1,3 \times 10^{23}$	[161]
7	$\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	778	0,009	-24,3	16400	$1,9 \times 10^{-20}$	$2,9 \times 10^{23}$	[92]
8	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$	453	0,006	1,8	20970	$4,7 \times 10^{-20}$	$3,3 \times 10^{23}$	[92]
9	$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$	473	0,006	-8,2	17590	$2,1 \times 10^{-20}$	$8,9 \times 10^{23}$	[92]
10	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$	484	0,006	-5,4	19023	$4,0 \times 10^{-20}$	$3,0 \times 10^{23}$	[92]
11	$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_3\text{Y}_2\text{Tb}_1$	500	0,008	-3,8	20850	$1,7 \times 10^{-20}$	$1,7 \times 10^{24}$	[92]
12	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$	505	0,006	-19,5	13020	$2,1 \times 10^{-20}$	$3,9 \times 10^{23}$	[92]
13	$\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$	467	0,006	6,3	22960	$2,6 \times 10^{-19}$	$2,0 \times 10^{22}$	[150]
14	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$	492	0,006	-5,5	17980	$5,7 \times 10^{-19}$	$4,9 \times 10^{21}$	[150]

Аналогичный анализ (сопоставление изменений dX/dT и $X(T)$) термограмм ДСК стекол, кристаллизующихся по первичному механизму (Рисунок 4.16б), показал, что в этой группе сплавов доля кристаллической фазы, формирующейся при нагреве до T_{ons} , существенно ниже и лежит в пределах 1,7–0,6 ат.% (Таблица 4.1). Из сравнения результатов, приведенных на рисунках 4.16 (а и б), следует наблюдаемое различие значений X_{ons} носит неслучайный характер, а обусловлено различной формой кривых dX/dT стекол, кристаллизующихся по разным механизмам. Как и в эвтектически кристаллизующихся МС, наличие оцененных количеств первично кристаллизующихся фаз не приводит к визуально обнаружимому изменению дифракционных картин по сравнению с картинками от свежеприготовленных образцов (Рисунок 4.14б).

Дополнительно проведенная обработка серии (более 20-ти) термограмм ДСК различных стекол показала, что точность оценок T_{ons} , по термограммам ДСК относительно низкая (не менее $\pm 1,5$ К), что связано с аппаратурными погрешностями и процедурой определения фона.

Установленное из анализа экспериментальных термограмм ДСК наличие в металлических стеклах определенной доли кристалличности X_{ons} , сформированной в процессе нагрева до T_{ons} , позволяет оценить средние размеры кристаллитов, L_{ons} , и их объемную плотность, N_{ons} , при этой температуре и связать значения этих параметров с пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии. Процедура такой оценки заключается в следующем. В первом приближении, независимо от механизма кристаллизации, доля X_{ons} , образованная кристаллитами сферической формы, составляет $X_{\text{ons}} = (\pi/6)N_{\text{ons}}L_{\text{ons}}^3$ и соответственно плотность кристаллитов при T_{ons} , необходимая для последующего анализа, может быть рассчитана из соотношения

$$N_{\text{ons}} = 6X_{\text{ons}} / (\pi L_{\text{ons}}^3). \quad (4.4)$$

Для расчетов среднего размера кристаллитов, растущих в условиях нагрева с постоянной скоростью, был использован параметр $t_{\text{eff}}(T_{\text{ons}}) = T_{\text{ons}}^2 / (q + Q)$,

имеющий физический смысл эффективного времени термически активируемого процесса (Q – энергия активации диффузии в кельвинах) при нагреве со скоростью q_+ . Этот параметр, имеющий размерность времени, был введен в работе [100] и, как было показано в работах [101, 160, 163], использование t_{eff} вместо реального времени в уравнениях для изотермических процессов, позволяет корректно описать изменения скоростей зарождения и роста кристаллов и кинетику кристаллизации МС при нагреве с постоянной скоростью. С учетом этого обстоятельства для расчета среднего размера эвтектической колонии в стекле, нагретом до T_{ons} , было использовано уравнение вида

$$L_{\text{ons}} = 2U(T_{\text{ons}})t_{\text{eff}}(T_{\text{ons}}), \quad (4.5)$$

где U – скорость линейного роста.

Для расчетов скорости роста, контролируемого диффузией на межфазной границе, использовано классическое уравнение (1.1), записанное в виде [42, 44, 99–101], применимость которого для описания роста кристаллов (эвтектических колоний) в МС при нагреве с постоянной скоростью была подтверждена в работах [99–101]:

$$U(T) = [(D_0 / a_0) \exp(-Q/T)] \times \{1 - \exp[-\Delta G_m(T)/(RT)]\} = (D_{\text{eff}} / a_0) F(T), \quad (4.6)$$

где D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии на межфазной границе; a_0 – длина диффузионного прыжка (средний атомный диаметр), ΔG_m – молярная разность термодинамических потенциалов Гиббса, а R – универсальная газовая постоянная. Подстановка соотношений (4.5) и (4.6) в (4.4) дает выражение

$$N_{\text{ons}}^{\text{eut}} = \frac{3}{4\pi} \frac{a_0^3 X_{\text{ons}}}{D_{\text{eff}}^3(T_{\text{ons}}) F^3(T_{\text{ons}}) t_{\text{eff}}^3(T_{\text{ons}})}, \quad (4.7)$$

которое связывает плотность кристаллитов при T_{ons} в стеклах, кристаллизующихся по эвтектическому или полиморфному механизмам.

Как отмечалось выше, кристаллизация стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ изучена достаточно подробно, включая количественные оценки скоростей роста [44, 45, 99–102, 159]. Результаты этих работ достаточно близки

и зависимости $U(T)$ для исследованных сплавов, приведенные в работах [99–101], были использованы в уравнении (4.6) для определения параметров D_0 и Q температурных зависимостей $D_{\text{eff}}(T)$. Для расчетов значений термодинамического сомножителя, обозначенного $F(T)$, было использовано соотношение [164]

$$\Delta G_m(T) = \frac{2\Delta H_m T (T_m - T)}{T_m (T_m + T)}, \quad (4.8)$$

где ΔH_m и T_m – скрытая теплота и температура плавления сплавов соответственно. Корректность использования соотношения (4.8) для расчетов термодинамической движущей силы кристаллизации металлических стекол была подтверждена, в частности, в работах [99–102]. Приведенные в этих работах величины температур и теплот плавления (1180 К и 10270 Дж/моль) сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, (1262 К и 13700 Дж/моль), $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (1543 К и 12820 Дж/моль) и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ были использованы для расчетов параметра $F(T)$ в уравнении (4.6) и оценке значений эффективных коэффициентов диффузии. Параметры D_0 и Q полученных таким образом уравнений типа Аррениуса, описывающие зависимости $D_{\text{eff}}(T)$ приведены в таблице 4.1, а оцененные по ним пороговые значения $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ составили $3,0 \times 10^{-18}$, $2,6 \times 10^{-18}$ и $1,0 \times 10^{-18}$ м²/с соответственно.

В свою очередь, подстановка оцененных таким образом значений $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ в соотношение (4.7) показала, что плотность кристаллов в стеклах $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ составляет $3,0 \times 10^{17}$, $4,2 \times 10^{17}$ и $9,9 \times 10^{17}$ м⁻³ соответственно. Расчетные значения N_{ons} в стеклах $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ оказались существенно выше, чем оцененные плотности закалочных зародышей (2×10^{14} и 4×10^{16} м⁻³) [102] и несколько ниже, чем плотности кристаллитов в полностью закристаллизованных образцах ($7,5 \times 10^{17}$ и $1,7 \times 10^{19}$ м⁻³) соответственно, приведенные в этой же работе. Это означает, что на начальных стадиях кристаллизации стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ важную роль играет процесс зарождения, скорость которого определяет их ТУ. В то же самое время значение N_{ons} в стекле $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ близко к оценкам плотности закалочных

зародышей $((0,9-3,6) \times 10^{18} \text{ м}^{-3})$ [44] и к плотности кристаллов в закристаллизованных образцах $(1,9 \times 10^{18} \text{ м}^{-3})$ [101], что согласуется с установленной для этого стекла доминирующей роли закалочных зародышей. Вероятнее всего, этим обстоятельством объясняется примерно в 2,5–3 раза более низкое значение $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ этого стекла по сравнению со стеклами $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (Таблица 4.1).

Аналогичные оценки значений N_{ons} были проведены для группы металлических стекол, кристаллизующихся по первичному механизму, пороговые значения $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ лежат в широком интервале значений от 10^{-18} до $10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ [92, 150, 161]. В случае диффузионно-контролируемого роста частиц средний размер кристаллита определяется по известному механизму параболического роста $L \propto 2\sqrt{Dt}$ [46, 47], который для случая нагрева с постоянной скоростью имеет вид [163]

$$L_{\text{ons}} = 2\lambda_z [D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}}) t_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})]^{1/2} \quad (4.9)$$

где $\lambda_z (= [2(C_1 - C_M)/(C_1 - C_P)]^{1/2})$ – безразмерный параметр, зависящий от концентрации легирующих элементов в растущем кристаллите, C_P , и в матрице на границе раздела, C_L , и вдали от нее, C_M , значения которого в исследованных сплавах близки к 1 [48, 92, 161]. Соответственно для случая роста первичных кристаллов уравнение (4.4) запишется в виде

$$N_{\text{ons}}^{\text{pr}} = \frac{3}{4\pi} \frac{X_{\text{ons}}}{\lambda_z^3 D_{\text{eff}}^{3/2}(T_{\text{ons}}) t_{\text{eff}}^{3/2}(T_{\text{ons}})}. \quad (4.10)$$

Группа стекол, кристаллизующихся по первичному механизму, для которых были сделаны оценки N_{ons} по соотношению (4.10), включает в себя 4 сплава на основе Fe и 7 сплавов на основе Al (сплавы 4–14 в таблице 4.1). Расчеты, результаты которых представлены в таблице 4.1 и графически на рисунке 4.17, показали, что при снижении $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ от примерно 10^{-18} до $10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ плотность кристаллитов в стеклах при T_{ons} возрастает от $\sim 10^{20}$ до порядка 10^{23} м^{-3} . Как видно из рисунка 4.17, зависимость N_{ons} от $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ в двойных логарифмических координатах удовлетворительно аппроксимируется прямой линией, наклон

которой, определенный методом наименьших квадратов, составляет $-1,43 \pm 0,1$. Учитывая, что расчетные значения $t_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ для сплавов 4–14 лежат в относительно широком диапазоне (от 59 до 221 с) и не коррелируют с T_{ons} , близость наклона линейной зависимости на рисунке 4.17 к показателю степени $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ ($-1,5$) в соотношении (4.10) дает основания рассматривать эффективный коэффициент диффузии, контролирующей процессы зарождения и роста кристаллов, в качестве основной характеристики, определяющей параметры микроструктуры стекол на начальных стадиях кристаллизации.

Следует отметить, что плотности кристаллитов в сплавах с $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}}) \sim 10^{-18}$ м²/с, кристаллизующихся по эвтектическому механизму, приблизительно на два порядка величины ниже, чем в стеклах с аналогичным уровнем

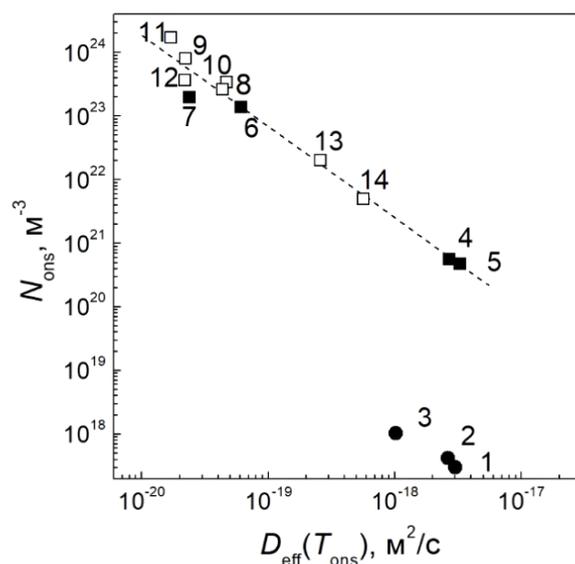


Рисунок 4.17. – Связь между пороговыми коэффициентами диффузии и объемной плотностью кристаллитов при T_{ons} в металлических стеклах, кристаллизующихся по эвтектическому (●) и первичному (■ – сплавы на основе Fe, □ – сплавы на основе Al) механизмам. Штриховая линия – линейная аппроксимация данных по первично кристаллизующимся сплавам с наклоном $-1,43 \pm 0,1$. Числа на графике соответствуют номерам позиций сплавов в таблице 4.1.

пороговых коэффициентов диффузии, T_U которых определяется первичной кристаллизацией (Рисунок 4.17). Это различие связано с тем, что, как показали расчеты, средние размеры эвтектических колоний L_{ons} значительно крупнее (420–680 нм), чем первичных кристаллов (2,1–41,0 нм). Причина существенного различия заключается в том, что скорости роста, контролируемого диффузией на межфазной границе (Уравнение (4.6)), имеют более высокие значения по сравнению с замедляющейся скоростью диффузионно-контролируемого роста $dR_z / dt = (\lambda_z / 2)(D_{\text{eff}} / t)^{1/2}$.

Для проверки корректности расчетных результатов и выяснения влияния процессов зарождения и роста на T_U первично кристаллизующихся сплавов было проведено сравнение значений N_{ons} , приведенных в таблице 4.1, с оценками плотности нанокристаллов в образцах этих сплавов, подвергнутых нагреву до температур завершения нанокристаллизации, N_f . В частности, значения N_f в сплаве $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ составили $9,3 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$ [160], в сплавах $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ и $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ – $9,9 \times 10^{21}$ и $6,8 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ соответственно [161], в группе стекол на основе Al (поз. 8–12) лежали в диапазоне $(1,1–4,4) \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ [92], а в сплавах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ – 2×10^{22} и $1,4 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ соответственно. Кроме этого, проведенный в настоящей главе анализ дифрактограммы ленты сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$, нагретой до температуры завершения нанокристаллизации, дал значение $N_f = 2,1 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

Из сравнения этих оценок с результатами, приведенными в таблице 4.1, следует, что в процесс кристаллизации стекол с высокими ($\sim 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$) 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 $10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$, плотность кристаллов в процессе кристаллизации остается практически неизменной. Хорошее согласие расчетных значений N_{ons} с экспериментально измеренными значениями N_f для большинства сплавов свидетельствует о корректности проведенного анализа.

Ближкие значения N_{ons} и N_f в нанокompозитных структурах согласуются с данными работ [76, 79], в которых экспериментально установлено, что максимальная плотность нанокристаллов в стеклах на основе Al достигается на начальных этапах нанокристаллизации. Это означает, что доминирующим процессом нанокристаллизации стекол с низкими значениями $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ является диффузионно-контролируемый рост, который, следовательно, и определяет ТУ таких стекол.

Эвтектическая кристаллизация исследованных в работе стекол (поз. 1–3 в таблице 4.1) начинается при пороговых значениях эффективного коэффициента диффузии порядка 10^{-18} м²/с и, как показали расчеты, плотность кристаллов в них приблизительно на 2 порядка ниже, чем в первично кристаллизующихся стеклах, имеющих аналогичные значения $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ (Рисунок 4.17). Основная причина отмеченного различия N_{ons} обусловлена, как отмечено выше, более высокими значениями скоростей эвтектического роста при одинаковых значениях эффективного коэффициента диффузии. С другой стороны, как следует из соотношения (4.7), N_{ons} стекол, кристаллизующихся по эвтектическому или полиморфному механизмам, должна иметь более сильную зависимость от $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$. Однако, вследствие относительно высоких значений скоростей роста, контролируемых диффузией на межфазной границе, наномасштабные структуры в таких стеклах формируются крайне редко.

Пороговые значения эффективных коэффициентов диффузии, оцененные для исследованной группы металлических стекол, лежат в пределах двух порядков величины от 3×10^{-18} до $1,7 \times 10^{-20}$ м²/с (Таблица 4.1), а соответствующие им значения N_{ons} – в диапазоне от 10^{17} – 10^{18} до 10^{23} – 10^{24} м⁻³. В свою очередь, диапазон расчетных значений N_{ons} , который соответствует размерам кристаллитов в частично или полностью закристаллизованных стеклах от $L \geq 1$ мкм до 10 нм, включает в себя практически весь спектр известных из литературы структурных параметров. Ввиду того, что формирование структур с плотностью кристаллов выше $\sim 10^{23}$ м⁻³ происходит преимущественно путем роста присутствующих в МС при T_{ons} зародышей, это означает, установленные в

настоящей работе граничные значения $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ характерны для широкого круга металлических стекол.

Таким образом, проведенный анализ начальных стадий кристаллизации металлических стекол показывает, что эффективный коэффициент диффузии, контролирующий 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.

4.5 Выводы к главе 4

1. Установлено, что средние размеры нанокристаллов Al в нанокompозитной структуре, определенные по данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии, в пределах экспериментальной погрешности совпадают с оценками по физическому уширению дифракционных линий, а наличие двух характерных размеров концентрационных неоднородностей на графиках Гинье согласуется с моделью «мягкого столкновения».
2. Проведены экспериментальные исследования изменения размеров нанокристаллов и кинетики их роста в сплавах $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$, $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ в изотермических условиях, и в рамках модели «мягкого столкновения» оценены эффективные коэффициенты диффузии $D_{\text{eff}}(T)$, контролирующие рост нанокристаллов. Показано, что полученные зависимости хорошо описываются уравнениями

типа Аррениуса и находятся в разумном согласии с коэффициентами само- и гетеродиффузии в сплавах на основе Fe и Al соответственно.

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 сплавах, кристаллизующихся по эвтектическому и первичному механизмам, составляет 4–5% и 0,6–1,7% соответственно.
4. Показано, что пороговые значения эффективных коэффициентов диффузии при температурах начала кристаллизации исследованных в работе МС лежат в диапазоне 10^{-18} – 10^{-20} м²/с.
5. Записаны аналитические соотношения, связывающие пороговые значения эффективных коэффициентов диффузии и объемную плотность кристаллов. Установлено, что расчетные значения N_{ons} стекол, кристаллизующихся по эвтектическому и первичному механизмам, лежат 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 $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$.
6. Из сопоставления расчетных значений N_{ons} с опубликованными в литературе значениями объемной плотности кристаллов в закристаллизованных стеклах сделан вывод, что по мере снижения пороговых коэффициентов диффузии снижается вклад процесса зарождения в термическую устойчивость аморфной структуры и ТУ стекол с $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}}) \sim 10^{-20}$ м²/с и $N_{\text{ons}} \sim 10^{-20}$ м⁻³ лимитируется исключительно процессом роста.
7. Установлено, что наклон линейной зависимости N_{ons} от $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ построенной для исследованных в работе первично кристаллизующихся стекол в двойных логарифмических координатах $(-1,43 \pm 0,1)$ близок к значению показателя степени $(-1,5)$ величины $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$, что свидетельствует об определяющем влиянии эффективных коэффициентов диффузии на ТУ стекол и их структурные параметры на начальных стадиях кристаллизации.

8. Ввиду того, что диапазон расчетных значений N_{ons} исследованных в работе МС соответствует размерам кристаллитов в закристаллизованных стеклах от нескольких микрон до нескольких нанометров, диапазон пороговых значений D_{eff} от 10^{-18} до 10^{-20} м²/с является характерным для широкого круга разработанных до настоящего времени металлических стекол.

Основные результаты, приведенные в главе 4, опубликованы в работах [91], [150], [161], [165].

ГЛАВА 5 МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА РАСПАДА НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ОБРАБОТКАХ

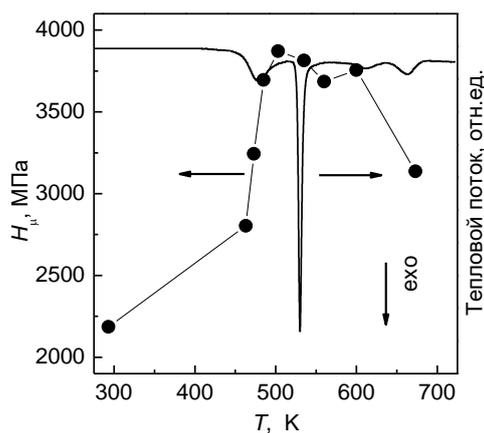
Как обсуждалось выше (п.п. 1.5), значительное (примерно в 1,5 раза) повышение уровня прочностных свойств аморфных сплавов на основе Al, обусловленное формированием нанокompозитной структуры послужило стимулом для разработки на их основе высокопрочных конструкционных наноструктурных материалов, пригодных для практического использования. Вследствие низкой склонности к аморфизации жидких сплавов на основе Al, основные подходы к использованию нанофазных композитов включают в себя либо консолидацию быстроохлажденных материалов [115, 116], либо формирование металл-матричных композитов [117, 118]. Оба эти подхода включают в себя термическое воздействие, следствием которого может быть распад метастабильной нанокompозитной структуры и деградация механических свойств. Из сказанного следует, что важную роль в разработке высокопрочных объемных материалов на основе Al играет термо-временная устойчивость нанокompозитной структуры, верхние границы которой определяются температурами и временами начала вторых стадий кристаллизации аморфных фаз при непрерывном нагреве и изотермических выдержках соответственно. Однако до настоящего времени в литературе закономерности фазовых превращений, происходящих на вторых стадиях кристаллизации MC на основе Al, остаются практически неизученными. Исходя из сказанного выше, в данном разделе была поставлена цель, исследовать кинетику и механизмы второй стадии кристаллизации в аморфных сплавах $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ и установить связь между термической устойчивостью нанокompозитных структур и механизмами их распада. Двойной сплав $Al_{90}Y_{10}$, кинетика нанокристаллизации которого описана выше (п.п. 4.2), а изменения фазового состава изучались в работе [166] был выбран в качестве модельного, а MC $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ – из-за различного характера структурных

изменений, происходящих на второй стадии перехода в равновесное состояние [167].

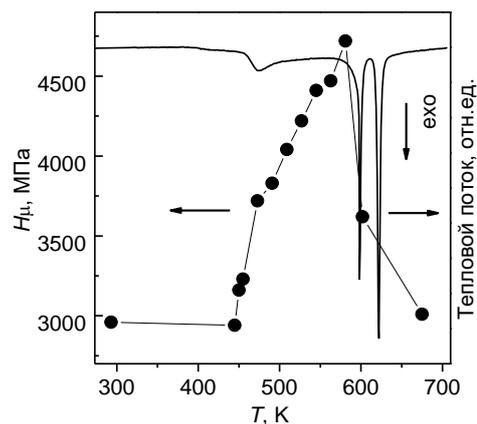
5.1 Структурные изменения в процессе непрерывного нагрева в сплавах на основе Al

Аморфное состояние свежеприготовленных ленточных образцов было идентифицировано по характеру дифракционных картин: дифрактограммы образцов лент сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$ имели вид, аналогичный приведенной на рисунке 3.11 картине для МС $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, свидетельствующий об отсутствии обнаружимого количества кристаллических фаз. На термограммах ДСК быстроохлажденных лент наблюдаются три четко выраженных экзотермических эффекта (Рисунок 5.1), отражающих типичный для МС на основе Al многоступенчатый характер перехода аморфных фаз в равновесное кристаллическое состояние [112, 126, 150, 166–168]. Для оценки влияния структурных изменений, происходящих в исследованных МС при нагреве, на прочностные характеристики были проведены измерения микротвердости (значения которой пропорциональны пределу текучести [115]) образцов, нагретых со скоростью 0,167 К/с до различных температур. Как видно из результатов измерений (Рисунок 5.1), фазовые превращения сопровождаются существенными (почти двукратными) изменениями микротвердости.

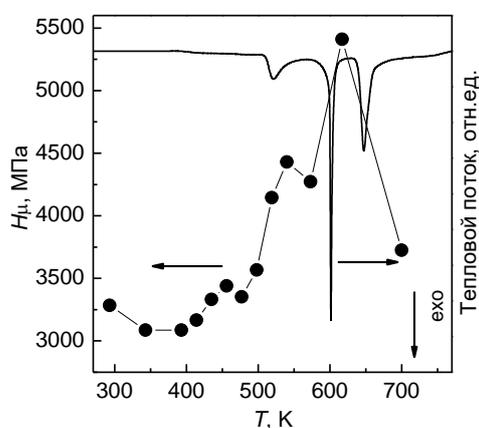
Для выяснения связи наблюдаемых изменений величины H_{μ} со структурой были проведены рентгенографические исследования образцов, подвергнутых нагревам со скоростью 0,167 К/с до температур завершения первой, второй и третьей стадий превращения с последующим быстрым охлаждением на воздухе. Как следует из сопоставления результатов структурных исследований, представленных на рисунке 5.2, и измерений H_{μ} , наибольший прирост микротвердости (от 2185 до 3870 МПа, от 2960 до 4720 МПа и от 3283 до 5410 МПа в аморфных сплавах $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ соответственно) обусловлен процессами, происходящими на



а



б



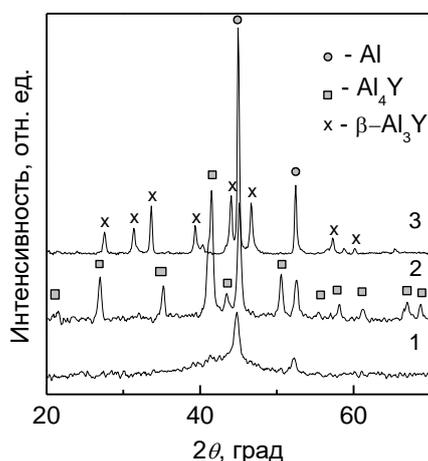
в

Рисунок 5.1 – Изменения микротвердости быстроохлажденных лент сплавов $Al_{90}Y_{10}$ (а), $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (б) и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ (в) на разных стадиях перехода из аморфного в кристаллическое состояние, идентифицируемых максимумами скорости тепловыделения на термограммах ДСК (правая ось) при нагреве со скоростью 0,167 К/с.

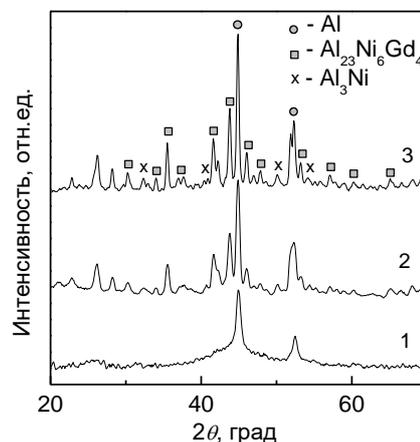
первой стадии кристаллизации, на которой во всех сплавах образуются нанокompозитные структуры, состоящие из аморфной матрицы и нанокристаллов Al, средние размеры которых и доля составляют 17 нм и 27%, 22 нм и 36%, а также 19 нм и 25% для сплавов $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ соответственно.

Наблюдаемый эффект упрочнения, обусловленный формированием нанокompозитных структур на первой стадии кристаллизации, является общим для аморфных сплавов на основе Al [167, 169], однако, процессы, происходящие на вторых стадиях превращения исследованных в работе сплавов, оказывают различное влияние на микротвердость (Рисунок 5.1). В частности, из

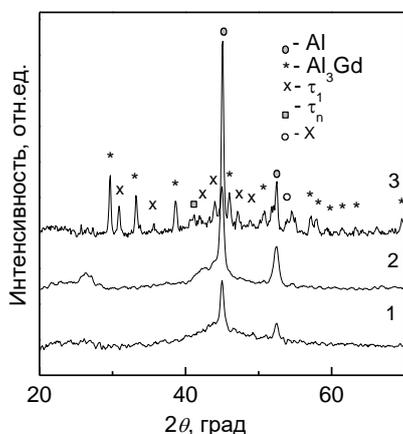
приведенных на этом рисунке данных следует, что микротвердость термообработанных лент сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ снижается (приблизительно на 5 и 23% соответственно), в то время как в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ вторая стадия превращения сопровождается существенным ростом микротвердости (на $\sim 21\%$). Сопоставление этих результатов 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 (дифрактограммы 2 на рисунках 5.2а и 5.2б), 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.



а



б



в

Рисунок 5.2 – Дифрактограммы аморфных сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (а), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (б) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (в) после нагревов со скоростью 0,167 К/с до температур окончания первой (1), второй (2) и третьей (3) стадий превращения.

Из анализа дифракционной картины образца аморфной ленты сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, нагретого до завершения второй стадии кристаллизации (Рисунок 5.2а), следует, что вместо диффузного максимума от аморфной фазы на дифрактограмме наряду с нанокристаллами Al появляется серия дополнительных рефлексов. Согласно равновесной диаграмме состояния Al-Y [170] ближайший к Al интерметаллид имеет состав Al_3Y и может существовать в двух полиморфных модификациях с гексагональной (типа $P6_3/mmc$ с $a = 6,276\text{--}6,28 \text{ \AA}$ и $c = 4,58\text{--}4,582 \text{ \AA}$), устойчивой ниже температуры 645 К, и ромбоэдрической (типа $R\bar{3}mcs$ с $a = 6,195 \text{ \AA}$ и $c = 21,12 \text{ \AA}$) структурами. Однако сравнение экспериментальной картины рассеяния с дифракционными данными перечисленных фаз показало, что положение линий, отмеченных квадратиками на кривой 2 рисунка 5.2а, не совпадают с положениями линий равновесных модификаций интерметаллида Al_3Y . С другой стороны, как упоминается в справочнике [170] и экспериментально установлено в работе [171], в бинарных сплавах Al-Y может формироваться промежуточная фаза состава Al_4Y с тетрагональной решеткой ($a = 4,17 \text{ \AA}$ и $c = 9,77 \text{ \AA}$), однако условия ее образования и структурный тип не описаны. Позднее о формировании метастабильного соединения Al_4Y с тетрагональной элементарной ячейкой типа Al_4Ba (структурный тип $I4/mmm$) при распаде нанокompозитной структуры в аморфном сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ сообщалось в работе [172]. С использованием этих данных анализ дифракционной картины, приведенной на рисунке 5.2а, показал, что линии, отмеченные квадратиками, действительно принадлежат фазе с тетрагональной решеткой типа Al_4Ba (Таблица 5.1) с периодами $a = 4,197 \pm 0,003 \text{ \AA}$ и $c = 9,687 \pm 0,007 \text{ \AA}$. Это означает, что на второй (завершающей) стадии кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ образуется метастабильный интерметаллид Al_4Y , который при последующем нагреве до температуры 673 К (на третьей стадии превращения) распадается с образованием высокотемпературной модификации фазы $\beta\text{-Al}_3\text{Y}$ с ромбоэдрической структурой (Рисунок 5.2а, дифрактограмма 3).

Относительно большая ширина рефлексов Al и метастабильной фазы Al₄Y на дифрактограмме образца, нагретого до температуры завершения второй стадии кристаллизации (Рисунок 5.2a), свидетельствует о наномасштабном характере микроструктуры. Оценки параметров микроструктура по ширине дифракционных линий показали, что средний размер нанокристаллов алюминия и интерметаллида Al₄Y составляют 32 ± 2 и 90 ± 4 нм соответственно, а относительные доли этих фаз одинаковы. Двухфазный характер микроструктуры, состоящей из наномасштабных кристаллитов, полностью закристаллизованной ленты сплава Al₉₀Y₁₀, качественно подтверждается результатами электронномикроскопического анализа, на рис 5.3a.

Таблица 5.1

Экспериментально измеренные межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов метастабильной фазы Al₄Y

№ п/п	$d, \text{Å}$	(hkl)	I/I_0
1	4,834	002	13
2	3,846	101	44
3	2,966	110	27
4	2,557	103	42
5	2,529	112	100
6	2,419	004	17
7	2,098	200	32
8	1,925	202	6
9	1,876	114	2
10	1,843	211	11
11	1,758	105	8
12	1,623	213	13
13	1,586	204	9
14	1,484	220	7
15	1,418	116	9

Как следует из результатов рентгенографических исследований (Рисунок 5.2б), в тройном аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ вторая стадия кристаллизации также является завершающей, а фазовый состав образцов, подвергнутых нагреву до завершения второй и третьей стадии кристаллизации, одинаков. Характер изменений фазового состава аморфных лент сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ в процессе нагрева согласуется с результатами работы [173] по кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, а идентичность дифракционных картин, представленных на рис. 5.2б и приведенных в работе [173], дает основания считать, что на второй стадии кристаллизации в остаточной аморфной матрице сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ формируются кристаллы равновесных интерметаллических соединений $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ и Al_3Ni . Оценка средних размеров кристаллов Al и интерметаллидов по ширине дифракционных линий показала, что они превышают 150–200 нм, что также согласуется с данными микроструктурных исследований (Рисунок 5.3б).

Отметим, что размеры структурных составляющих в полностью закристаллизованном образце сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ существенно выше, чем в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и, вероятно, именно это обстоятельство является причиной значительного снижения микротвердости тройного сплава при переходе из нанокompозитного в кристаллическое состояние (Рисунок 5.1б). Дальнейшее падение микротвердости этого сплава до уровня аморфного состояния после третьего этапа превращения, на котором, согласно рентгенографическим данным

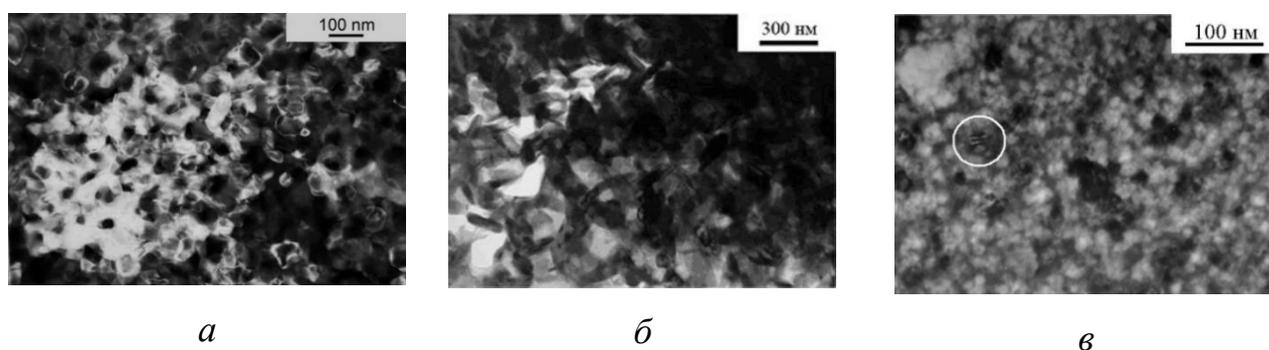


Рисунок 5.3 – Микроструктура образцов аморфных сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (а), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (б) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (в), нагретых до температур окончания второй стадии кристаллизации.

(Рисунок 5.2б), происходит только укрупнение кристаллов всех фаз, свидетельствует, что сохранение твердости, характерной для нанокompозитного состояния в закристаллизованном образце сплава $Al_{90}Y_{10}$ обусловлено наномасштабным характером его микроструктуры [167, 169].

В отличие от рассмотренных выше сплавов вторая стадия кристаллизации аморфной фазы в сплаве $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ не является завершающей и, несмотря на значительное тепловыделение, сопровождается незначительными изменениями дифракционной картины (кривая 2 на рисунке 5.4в) – появлением слабых диффузных максимумов под углами 25 и 42° , снижением ширины линий Al и доли остаточной аморфной фазы. Анализ этой дифрактограммы показал, что размеры нанокристаллов Al на второй стадии увеличиваются от 19 до 24 нм, однако их объемная плотность (порядка 10^{23} м^{-3}) остается практически неизменной. Аналогичные структурные изменения наблюдались после второй стадии кристаллизации аморфных сплавов $Al_{85}Ni_7Gd_8$ [174] и $Al_{87}Ni_7Gd_6$ [175]. Формирование диффузных максимумов трактовались авторами цитированных работ как локальное химическое упорядочение остаточной аморфной матрицы, а вторая стадия превращения – как продолжение процесса формирования нанокompозитной структуры, но по механизму зарождения «новых» кристаллов Al на границе раздела матрицы и ранее сформированных нанокристаллов Al. Однако электронномикроскопические исследования ленты сплава $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, нагретого до завершения второй стадии превращения, показали, что в его структуре наряду с нанокристаллами Al присутствуют наномасштабные частицы слоистой морфологии, отмеченные на рисунке 5.3в светлым кружком. Нагрев до более высоких температур приводит к появлению на месте диффузных максимумов интерференционных линий фазы, обозначенной на рисунке 5.3в (по аналогии с работой [174]) как τ_n , кристаллы которой непосредственно перед третьей стадией превращения по электронномикроскопическим данным приобретают стержнеобразную морфологию. Структура фазы τ_n в работе не расшифровывалась, а по данным [174] эта фаза является метастабильной и при

более высоких температурах (873 К) распадается на интерметаллиды $\text{Al}_{15}\text{Ni}_3\text{Gd}_2$ (τ_1) и Al_3Gd .

Из сопоставления результатов анализа структуры полностью закристаллизованных образцов сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и изменений микротвердости, обусловленных переходом из нанокompозитного в кристаллическое состояние следует, что степень разупрочнения существенно возрастает при увеличении среднего размера зерна структурных составляющих. Этот факт, вероятнее всего, обусловлен увеличением концентрации дефектов типа дислокаций, двойников и дефектов упаковки, формирование которых наблюдалось в нанокристаллах Ni с размерами выше 20 нм [124].

5.2 Кинетика вторых стадий кристаллизации в аморфных сплавах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$

Как следует из приведенных выше экспериментальных результатов, характер процессов распада нанокompозитных структур, сформированных на первых стадиях кристаллизации аморфных сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, существенно различен. Учитывая высокий уровень прочностных свойств нанофазных композитов, представлялось важным выяснить факторы, определяющие термическую устойчивость этих неравновесных структурных состояний. В качестве параметров, термической устойчивости нанокompозитных структур были использованы температура 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 $\Delta T_{2-1} = T_{\text{ons}2} - T_{\text{ons}1}$. Определенные таким образом по термограммам ДСК параметры термической устойчивости исследованных сплавов приведены в таблице 5.2.

Как можно видеть из приведенных данных, значения $T_{\text{ons}2}$ и ΔT_{2-1} лежат в относительно широких диапазонах (520–584 К и 56–126 К соответственно) и не

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

Состав сплава	Кол-во стадий	T_{ons1} , К	T_{ons2} , К	ΔT_{2-1} , К	Q_1 , К	Q_2 , К
Al ₉₀ Y ₁₀	2	464 ± 1	520 ± 1	56	22600 ± 200	22100 ± 1200
Al ₈₇ Ni ₈ Gd ₅	3	457 ± 1	585 ± 1	128	32100 ± 3200	33000 ± 1200
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Gd ₆	3	500 ± 1	582 ± 1	82	29500 ± 3000	29300 ± 1100

коррелируют, как с температурами начала первой стадии кристаллизации и друг с другом, так и с общим содержанием легирующих элементов в сплавах. В качестве дополнительного параметра, характеризующего термическую устойчивость нанокompозитных структур, были также определены эффективные энергии активации первых и вторых стадий кристаллизации с использованием широко распространенного метода Киссинджера [136], базирующегося на сдвиге характерных температур превращения в зависимости от скорости нагрева. Для этой цели были сняты термограммы ДСК с различными скоростями нагрева α (0,083, 0,167, 0,33 и 0,67 К/с), по которым были определены температуры максимумов скоростей кристаллизации на первой и второй стадиях кристаллизации T_{X1} и T_{X2} и построены зависимости $\ln(T_{Xi}^2/\alpha)$ от $1/T_{Xi}$ (Рисунок 5.46). Как видно из приведенных данных, полученные зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями, что является индикатором неизменности механизмов превращений в исследованных диапазонах температур.

Оцененные по этим графикам значения наклонов, которые согласно [136] характеризуют эффективные энергии активации процесса кристаллизации Q/k (где k – постоянная Больцмана), лежат в пределах 22600–32100 и 22100–33000 К для первой и второй стадий превращения соответственно (Таблица 5.2).

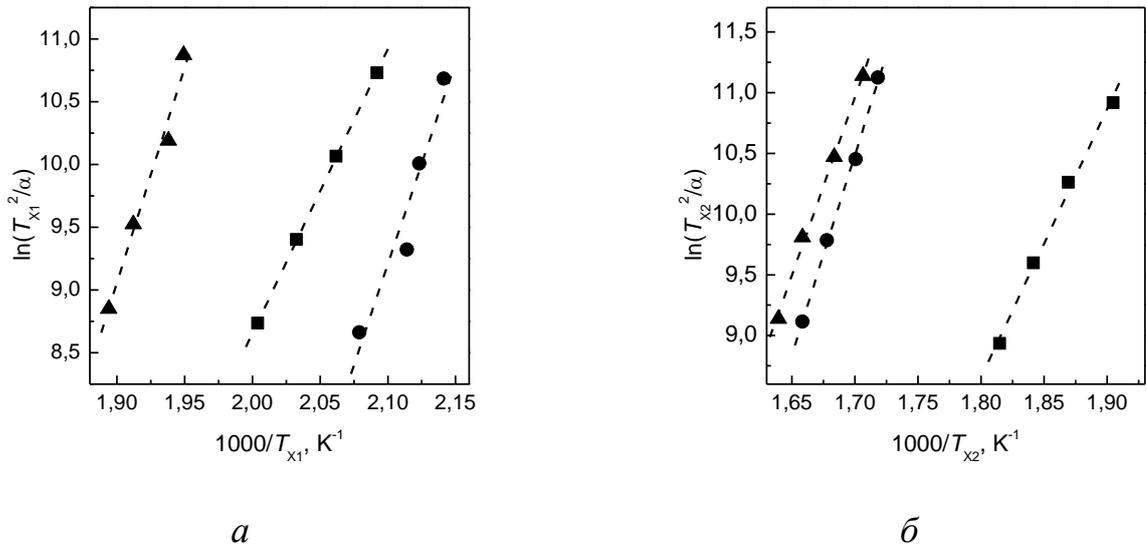


Рисунок 5.4 - Графики Киссинджера, характеризующие эффективные энергии активации первой (а) и второй (б) стадий кристаллизации аморфных сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (\blacksquare, \square), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (\bullet, \circ) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ ($\blacktriangle, \triangle$).

Отметим, что значения Q_1 и Q_2 исследованных в работе сплавов практически одинаковы и по порядку величины согласуются с приведенными в литературе оценками энергии активации процессов, происходящих как на первой (например, [112, 168]), так и на второй [112] стадиях кристаллизации аморфных сплавов на основе Al. Примечательно, что в отличие от параметров, характеризующих термическую устойчивость аморфных фаз (T_{X1} и Q_1), значения Q_2 пропорциональны как T_{X2} , 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. Для первой стадии кристаллизации, на которой по механизму диффузионно-контролируемого роста общему для всех исследованных сплавов формируются нанокристаллы Al, вариации Q_1 , вероятнее всего, связаны с различиями механизма зарождения (вклад «закалочных» центров, степень нестационарности). Что касается вторых стадий кристаллизации, то, по мнению авторов работы [112], энергия активации

второй стадии кристаллизации зависит от механизма процесса и имеет тенденцию к повышению с ростом количества фаз, которые формируются на этой стадии.

5.3 Механизмы распада нанокompозитных структур в аморфных сплавах $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$

Определение механизмов процессов, происходящих на второй стадии кристаллизации, было проведено в рамках классического уравнения кинетики массовой кристаллизации, полученного практически одновременно в работах Колмогорова, Джонсона-Мела и Аврами (КДМА) [94–96], общая форма которого имеет вид

$$X(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n], \quad (5.1)$$

где K – кинетическая постоянная, а n – так называемый показатель Аврами, значение которого зависит от механизма кристаллизации [42]. Поскольку до настоящего времени эта общепринятая методика анализа разработана только для изотермических процессов, были проведены эксперименты по измерению кинетики кристаллизации при постоянной температуре. Об изменениях доли превращенного объема в зависимости от времени выдержки судили по изменениям ЭС $R(t)/R_0$, где R_0 – значение электрического сопротивления в момент достижения образцом температуры ванны, а результаты измерений ЭС нормировались на определенные рентгенографически значения доли закристаллизованного объема на первой и второй стадиях превращения [160]. В свою очередь полученные таким образом кинетические кривые $X(t)$ перестраивались в координатах $\ln[-\ln(1-X)]$ от $\ln(t)$ (графики Аврами), по которым определялись наклоны линейных участков.

На рисунке 5.5 светлыми символами показана кривая $R(t)/R_0$ ленты сплава $Al_{90}Y_{10}$, измеренная в процессе изотермического отжига при 490 К, на которой наблюдаются два участка резкого снижения ЭС. Как показали рентгенографические исследования образцов, отожженных в течение 3600 и

18000 с, первый участок падения ЭС обусловлен формированием нанокристаллов Al, а второй – метастабильной фазы Al_4Y , т.е. структурные изменения на этих участках соответствуют первым двум стадиям кристаллизации этого аморфного сплава при нагреве с постоянной скоростью (Рисунок 5.2а).

Построенная по этим данным кинетическая кривая двухстадийной кристаллизации аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}X(t)$ показана на рисунке 5.5 темными символами, а соответствующий ей график Аврами приведен на вставке. Обращает на себя внимание существенно нелинейный характер графика Аврами, как для первой, так и для второй стадий кристаллизации. Проведенный в ряде работ (например, [81, 91] анализ кинетики нанокристаллизации аморфных сплавов на основе Al показал, что снижение показателя Аврами n , характерное для завершающих этапов этого процесса обусловлено уменьшением скорости диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов за счет столкновения диффузионных полей. Определенное по кинетическим данным значение показателя Аврами для начального участка второй стадии кристаллизации

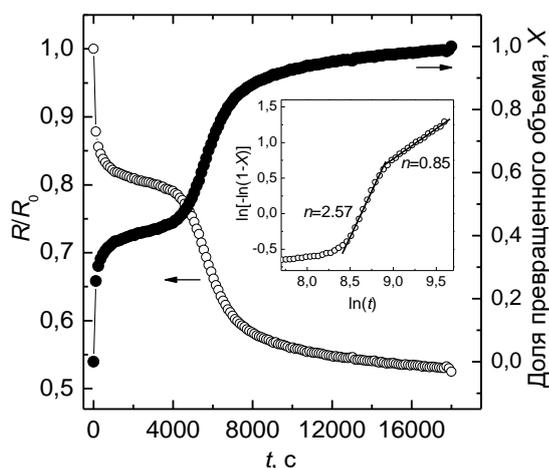


Рисунок 5.5 – Изменения относительного электрического сопротивления (левая ось) и доли закристаллизованного объема (правая ось) при изотермическом отжиге аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ при 490 К. На вставке: график Аврами, на котором показаны наклоны линейных участков первой и второй стадии превращения.

составляет 2,57, что несколько выше значения 2,5, характерного для процесса кристаллизации по механизму гомогенного зарождения и диффузионно-контролируемого роста [42].

На возможность реализации такого механизма указывают результаты анализа структурных данных, из которых следует, что доминирующим процессом на второй стадии кристаллизации аморфной фазы сплава $Al_{90}Y_{10}$ является формирование наномасштабных кристаллов метастабильной фазы Al_4Y (Рисунок 5.2а) в остаточной аморфной матрице, средняя концентрация иттрия в которой (15 ат.%) недостаточна для полиморфного превращения. Кроме зарождения и диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов интерметаллида Al_4Y на второй стадии происходит также увеличение размеров нанокристаллов Al . Это означает, что остаточная аморфная фаза в сплаве $Al_{90}Y_{10}$ кристаллизуется путем совместных реакций первичной кристаллизации алюминия и интерметаллического соединения с разным типом концентрационных профилей примесей: зоны вокруг растущих нанокристаллов алюминия обогащены иттрием, а вокруг интерметаллида Al_4Y – алюминием. Такой механизм перехода аморфной фазы в полностью кристаллическое состояние установлен впервые и расширяет перечень реакций (полиморфная и эвтектическая), которые реализуются на завершающей стадии кристаллизации металлических стекол в известной классификации, предложенной Кестером и Герольд [37].

Как и в рассмотренном выше бинарном сплаве $Al_{90}Y_{10}$, переход аморфного сплава $Al_{87}Ni_8Gd_5$ в полностью кристаллическое состояние завершается на второй стадии превращения (Рисунок 5.2б), на которой формируются кристаллы равновесных интерметаллидов $Al_{23}Ni_6Gd_4$ и Al_3Ni , что согласуется с результатами работы [173]. С учетом этого обстоятельства и результатов оценки доли превращенного объема на первой стадии кристаллизации по экспериментально измеренным изменениям ЭС аморфной ленты сплава $Al_{87}Ni_8Gd_5$ в процессе отжига при 566 К была построена кинетическая кривая двухстадийной кристаллизации (Рисунок 5.6). Ввиду того, что температура

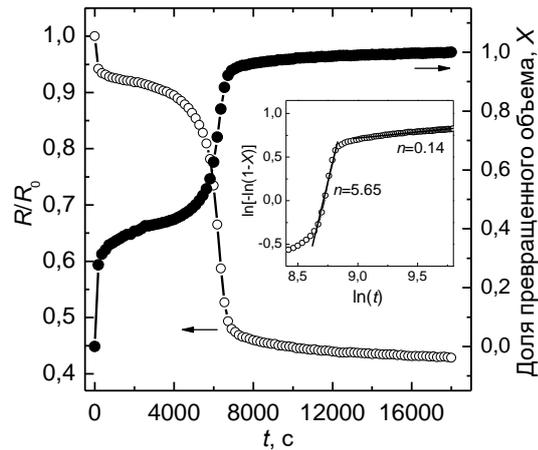


Рис. 5.6 –Изменения относительного электрического сопротивления (левая ось) и доли закристаллизованного объема (правая ось) при изотермическом отжиге аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ при 566 К. На вставке: график Аврами, на котором указаны наклоны линейных участков второй стадии превращения.

изотермической выдержки в этом эксперименте была существенно выше T_{ons1} , кинетическая кривая $X(t)$ и соответствующий ей график Аврами отражают преимущественно процессы, происходящие на второй стадии кристаллизации. Как следует из этих данных, наклон графика Аврами выше 4 ($n_2 = 5,6$), что соответствует механизму кристаллизации, происходящему путем нестационарного зарождения с возрастающей скоростью и трехмерного роста кристаллов, контролируемого процессами на межфазной границе [42].

Как известно [37, 42], к числу процессов, контролируемых диффузией на межфазной границе, относятся полиморфный рост кристаллов и рост эвтектических колоний. Однако средняя концентрация Al в остаточной аморфной матрице сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ после первой стадии кристаллизации составляет 78 ат.%, ($X_1 = 0,41$), что заметно выше необходимой для полиморфного роста кристаллов как фазы $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ (~ 70 ат.%), так и Al_3Ni . С учетом высокого значения показателя Аврами это означает, что наиболее вероятным механизмом формирования кристаллов интерметаллических соединений в сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ является нестационарное зарождение и

последующий одновременный (или кооперативный) рост с кристаллами Al. Для однозначного выяснения механизмов роста кристаллов промежуточных фаз $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ и Al_3Ni и укрупнения нанокристаллов Al, происходящих на начальных этапах второй стадии кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, необходимы дополнительные электронномикроскопические исследования с более высоким разрешением, чем микроструктура, приведенная на рисунке 5.3б.

В отличие от двух предыдущих сплавов вторая стадия кристаллизации АС $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ не только не является завершающей, но и, как отмечалось выше, в определенной мере является продолжением процесса формирования нанокompозитной структуры (Рисунок 5.2в). Как и для сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, кинетическая кривая процесса кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ при температуре 577 К отражает преимущественно процессы, происходящие на второй стадии превращения (Рисунок 5.7). График Аврамы для этой стадии также существенно нелинейный и характеризуется значениями n , снижающимися от 1,38 на начальной стадии до 0,17. Первое из этих значений близко к 1,5, что соответствует процессу трехмерного диффузионно-контролируемого роста при нулевой скорости зарождения [42], а последующее

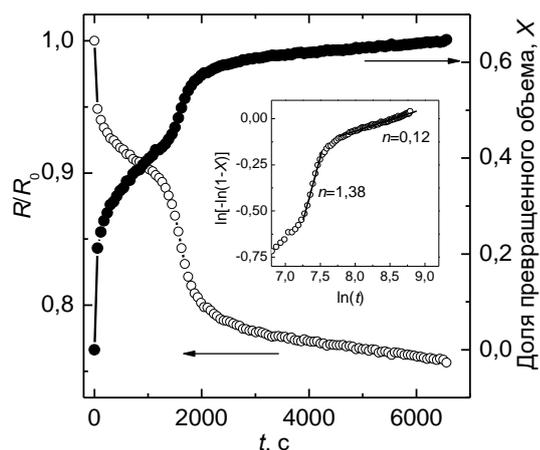


Рисунок 5.7. Изменения относительного электрического сопротивления (левая ось) и доли закристаллизованного объема (правая ось) при изотермическом отжиге аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ при 577 К. На вставке: график Аврамы второй стадии превращения, на котором указаны наклоны линейных участков.

снижение указывает на торможение процесса роста, что, как отмечалось выше, типично для процесса первичной нанокристаллизации [81, 91]. Это свидетельствует о том, что вторая стадия процесса превращения в аморфном сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ происходит по аналогичному первой стадии механизму, что согласуется с результатами приведенных выше структурных исследований.

В таком случае, однако, остается непонятной причина разделения первой и второй стадий кристаллизации, которая четко проявляется при непрерывном нагреве на термограммах ДСК (Рисунок 5.1в) и в изотермических условиях на характере изменения электрического сопротивления (Рисунок 5.7). Наиболее вероятной причиной разблокировки процесса роста нанокристаллов Al является появление в остаточной аморфной матрице, обогащенной легирующими элементами, наномасштабных частиц метастабильной фазы τ_n , проявляющееся на дифрактограммах в виде размытых максимумов под углами около 25° и 42° (Рисунок 5.2в) и обнаруживающихся на электронномикроскопических снимках (Рисунок 5.3в). Если предположить, что формирующиеся нанокристаллы интерметаллида τ_n имеют концентрацию легирующих элементов выше, чем остаточная аморфная матрица ($\text{Al}_{77}\text{Ni}_{10}\text{Co}_3\text{Gd}_{10}$), то их появление приводит к снижению уровня легирования аморфной фазы, и тем самым создает условия для продолжения роста нанокристаллов Al. Косвенным подтверждением этого предположения могут служить результаты рентгенографических исследований, согласно которым вторая стадия кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ приводит к увеличению размеров и доли нанокристаллов Al, в то время как их объемная плотность остается неизменной. В то же самое время относительное количество нанокристаллов интерметаллида τ_n , образующихся на второй стадии кристаллизации, относительно мало (Рисунок 5.3в), и соответственно этот процесс оказывает слабое влияние на форму кинетической кривой $X(t)$.

Очевидно, что следствием аналогии механизмов первой и второй стадий кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, доминирующую роль в котором играет процесс диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов

Al, является относительно узкий температурный интервал ($\Delta T_{2-1} = 56$ К) между этими стадиями (Таблица 5.1). В свою очередь, наличие процесса зарождения метастабильных (Al_4Y) или равновесных ($Al_{23}Ni_6Gd_4$ и Al_3Ni) фаз в остаточной аморфной матрице сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$ соответственно проявляется в повышенных энергиях активации вторых стадий кристаллизации по сравнению с первыми и увеличении температурных интервалов существования нанокompозитных структур в этих сплавах до 82 и 128 К.

Оцененные по наклонам графиков Аврами значения показателя n_2 носят характер эффективных, поскольку кроме доминирующих процессов формирования кристаллов метастабильного интерметаллида Al_4Y в сплаве $Al_{90}Y_{10}$, равновесной фазы $Al_{23}Ni_6Gd_4$ в сплаве $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и роста нанокристаллов Al в сплаве $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ на второй стадии кристаллизации бинарного сплава дополнительно увеличиваются размеры нанокристаллов Al, тройного сплава – образуются кристаллы фазы Al_3Ni и растут нанокристаллы Al, а в сплав $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ формируется некоторое количество нанокристаллов фазы τ_n (Рисунок 5.3). Принципиальная возможность использования модели КДМА для описания кинетики многофазной кристаллизации для случая одновременного или раздельного процесса формирования фаз была установлена в работах [176, 177] и [160, 178] соответственно. Анализ кинетических уравнений, в которых суммарная доля закристаллизованного объема описывается как сумма превращенных объемов, показал, что увеличение вклада от формирования второй фазы приводит к снижению эффективного показателя Аврами. Это означает, что показатели Аврами, определяющие механизмы формирования доминирующих на второй стадии фаз в сплавах $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, несколько выше оцененных по экспериментальным данным значений n_2 равных 2,57, 5,6 и 1,38–0,17 соответственно, первые два из которых свидетельствуют о наличии процесса зарождения.

В заключение отметим, что нанокompозитные структурные состояния, которые формируются в аморфных сплавах $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, обладают высокой твердостью (4,7 и 5,4 ГПа соответственно, рисунки 5.2б и

5.2в, что соответствует пределам текучести на сжатие 1450–1660 МПа [115]), при этом изменения структуры, которые сопровождаются снижением прочностных характеристик в этих сплавах, начинаются при относительно высоких температурах (579 и 620 К). Это означает, что алюминиевые сплавы со структурами нанофазных композитов могут рассматриваться в качестве потенциальных кандидатов для изготовления деталей, способных сохранять высокий уровень прочности при повышенных температурах, или использоваться как упрочняющие компоненты композитных материалов с пластичной матрицей.

5.4 Выводы к главе 5

1. Установлено, что нанокompозитные структуры (нанокристаллы Al + остаточная аморфная матрица), образующиеся на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, в первых двух сплавах переходят в полностью кристаллическое состояние на второй стадии кристаллизации, в то время как в третьем сплаве аморфная фаза исчезает на третьей стадии превращения.
2. Показано, что максимальные значения микротвердости сплавов (3,8–5,4 ГПа), достигаемые в аморфно-нанокристаллических нанокompозитных структурах, снижаются при переходе в полностью кристаллическое состояние, при этом степень разупрочнения существенно возрастает при увеличении среднего размера структурных составляющих (кристаллитов или эвтектических колоний).
3. Установлено, что процессы на вторых стадиях кристаллизации в исследованных сплавах происходят по различным механизмам:
 - 1) гомогенное зарождение нанокристаллов метастабильного интерметаллида Al_4Y и диффузионно-контролируемый рост одновременно с нанокристаллами Al ($Al_{90}Y_{10}$);
 - 2) 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) ($\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$); 3) диффузионно-контролируемый рост сформированных на первой стадии нанокристаллов Al, инициированный образованием наномасштабных частиц неидентифицированного метастабильного интерметаллического соединения ($\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$).

4. Показано, что температурные диапазоны существования двухфазных нанокompозитных структур 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 ($\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$), в которых вторые стадии кристаллизации являются завершающими и включают в себя процессы зарождения.

Основные результаты, приведенные в главе 5, опубликованы в работе [179].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе экспериментальные исследования процессов структурной релаксации и кристаллизации в двух группах металлических стекол на основе Al и Fe, изменений структуры и механических свойств и анализ факторов, определяющих термическую устойчивость структуры и свойств сплавов в аморфном и нанокompозитном состояниях, позволили сформулировать следующие основные выводы.

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 $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$, $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$, $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ и $Al_{88}Ni_3Co_3Gd_6$ в исходном пластичном и хрупком состояниях установлено, что процессом структурной релаксации, приводящим 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 ($Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$), 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.

В заключение считаю своим долгом и приятной обязанностью выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, старшему научному сотруднику В.И. Ткачу - за многолетнее научное руководство, плодотворные идеи, помощь в создании диссертации.

Доктору физико-математических наук, профессору В.М. Юрченко – за ценные замечания и внимание к работе.

Кандидатам физико-математических наук И.В. Жихареву, С.В. Васильеву, С.Г. Рассолову – за своевременные полезные советы, плодотворные научные дискуссии и развивающие беседы, А.И. Лимановскому – за помощь в овладении методикой проведения рентгеновских экспериментов и компьютерной обработке результатов.

Хочу поблагодарить своих коллег – сотрудников отдела электронных свойств металлов – за многолетнее плодотворное сотрудничество, поддержку, творческую атмосферу.

Глубоко благодарна своей семье за помощь, поддержку и терпение.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

D_{eff} -	эффективный коэффициент диффузии
ε_f -	относительная деформация
H_c -	коэрцитивная сила
L -	средний размер нанокристаллов
L_d -	средний размер областей когерентного рассеяния
T_g -	температура стеклования
T_L -	температура ликвидуса сплава
T_{ons} -	температура начала кристаллизации
T_{te} -	критическая температура нагрева термически индуцированного охрупчивания
T_x -	температура максимума скорости кристаллизации при непрерывном нагреве
X -	доля нанокристаллической фазы
АМС -	аморфные металлические сплавы;
ДСК -	дифференциальная сканирующая калориметрия;
ДТА -	дифференциальный термический анализ;
МС -	металлические стекла;
МУР -	малоугловое рассеяние рентгеновских лучей
НК -	нанокompозитные
ОКР -	область когерентного рассеяния
ПМ -	переходные металлы
ПЭМ -	просвечивающая электронная микроскопия
РЗМ -	редкоземельные металлы
СР -	структурная релаксация
ТУ -	термическая устойчивость;
ЭС -	электросопротивление

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tool, A. Q. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range [Text] / A. Q. Tool // J. Amer. Ceram. Soc. – 1946. – Vol. 29, No. 9. – P. 240–253.
2. Чен, Х. С. Структурная релаксация в металлических стеклах [Текст] / Х. С. Чен // Аморфные металлические сплавы / Под ред. Люборского Ф. Е.: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1987. – Гл. 10. – С. 164–183.
3. Greer, A. L. Structural relaxation and atomic transport in amorphous alloys [Text] / A. L. Greer // Rapidly Solidified Alloys / Ed. by H. N. Liebermann. – N. Y.: Marcel Decker, 1993. – Ch. 10. – P. 269–301.
4. Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела [Текст] / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 558 с.
5. Inoue, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [Text] / A. Inoue // Acta Mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 279–306.
6. Золотухин, И. В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах [Текст] / И. В. Золотухин, Ю. В. Бармин. – М.: Metallurgia, 1991. – 158 с.
7. Boesch, L. P. Spectrum of volume relaxation times in B_2O_3 [Text] / L. P. Boesch, A. Napolitano, P. B. Macedo // J. Am. Ceram. Soc. – 1970. – Vol. 53. – P. 148–153.
8. Wang, X. Crystallization behavior of preannealed bulk amorphous alloy $Zr_{62}Al_8Ni_{13}Cu_{17}$ [Text] / X. Wang, H. Lee, S. Yi // Materials Letters. – 2006. – Vol. 60. – P. 935–938.
9. Van den Beukel, A. On the analysis of structural relaxation data in amorphous $Pb_{82}Si_{18}$ [Text] / A. Van den Beukel // Scripta Metall. – 1986. – Vol. 20. – P. 783–786.
10. Grest, G. S. Liquids, glasses and glass transition: a free volume approach [Text] / G. S. Grest, M. Cohen // Adv. Chem. Phys. – 1981. – Vol. 48. – P. 252–259.
11. Tsao, S. S. Structural relaxation of a metallic glass near equilibrium [Text] / S. S. Tsao, F. Spaepen // Acta Metall. – 1985. – Vol. 33, No. 5. – P. 881–889.

12. Spaepen, F. Defects in amorphous metals [Text] / F. Spaepen // *Physics of defects* / Ed. by R. Balian et al. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company. – 1981. – P. 136–174.
13. Resistivity changes during structural relaxation of amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ [Text] / E. Kokmeijer, E. Huizer, B.J. Thijsse, A. van den Beukel // *Mater. Sci. and Eng.* – 1988. – Vol. 97. – P. 505–508.
14. Gerling, F. Two-stage embrittlement of amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ resulting from a loss of free volume and phase separation [Text] / F. Gerling, F.P. Schimansky, R. Wagner // *Acta Metall.* – 1988. – Vol. 36. – P. 575–583.
15. Изменения структуры и свойств металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в процессе непрерывного нагрева [Текст] / В.И. Ткач, В.И. Крысов, В.Ю. Каменева [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2001. – Т. 3, № 1. – С. 46–48.
16. Structural relaxation process in $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ glass under continuous heating [Text] / V. I. Tkatch, S. G. Rassolov, V. I. Krysov [et al.] // *Solid State Phenomena.* – 2006. – Vol. 115. – P. 133–138.
17. Kim, H.S. A model of the ductile-brittle transition of partially crystallized amorphous Al-Ni-Y alloys [Text] / S.H. Kim, S.I. Hong // *Acta mater.* – 1999. – Vol. 7. – P. 2059–2066.
18. Annealing embrittlement of $\text{Al}_{89}\text{Fe}_{10}\text{Zr}_1$ amorphous alloy [Text] / L. Wang, L. Ma, M. Chen [et al.] // *Mater. Sci. and Eng.* – 2002. – A325. – P. 182–185.
19. The influence of composition and low temperature annealing on hardness and ductility of rapidly solidified Al-Ni-Ce alloys [Text] / M.A. Muñoz-Morris, S. Suriñach, L.K. Varga [et al.] // *Scr. Mater.* – 2002. – Vol. 47. – P. 31–37.
20. Schuh, C.A Mechanical behavior of amorphous alloys [Text] / C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty // *Acta Mater.* – 2007. – Vol. 55. – P. 4067–4109.
21. Crystallization of a Al-4Ni-6Ce glass and its influence on mechanical properties [Text] / M.A. Muñoz-Morris, S. Suriñach, M. Gich [et al.] // *Acta Mater.* – 2003. – Vol. 51. – P. 178–183.

22. Meng, Z. The mechanism study on annealing embrittlement of $\text{Al}_{88}\text{Ce}_2\text{Ni}_9\text{Fe}_1$ metallic glass [Text] / Z. Meng, Q. Wang, H. Long // *Science in China (Series E)*. – 1997. – Vol. 40. – P. 935–938.
23. Ductile to brittle transition of $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$ metallic glass composites [Text] / J.T. Fan, Z.F. Zhang, F. Jiang [et al.] // *Mater. Sci. Eng.* – 2008. – A487. – P. 144–151.
24. Walter, J.L. Stability of amorphous metallic alloys [Text] / J.L. Walter, F.E. Luborsky // *J. Appl. Phys.* – 1976. – Vol. 47. – P. 3648–3650.
25. Глезер, А.М. Структурные причины отпускной хрупкости аморфных сплавов типа металл-металлоид [Текст] / А.М. Глезер, Б.В. Молотилов, О.Л. Утевская // *ФММ*. – 1984. – Т. 58, №5. – С. 991–1000.
26. Niu, Y.C. Origin of ductile-brittle transition of amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ribbon during low temperature annealing [Text] / Y.C. Niu, X.B. Bian, W.M. Wang // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2004. – Vol. 341. – P. 40–45.
27. Murali, P. Embrittlement of a bulk metallic glass due to sub- T_g annealing [Text] / P. Murali, U. Ramamurty // *Acta Mater.* – 2005. – Vol. 53. – P. 1467–1478.
28. Embrittlement of Zr-based bulk metallic glasses [Text] / G. Kumar, D. Rector, R.D. Conner, J. Schroers // *Acta Mater.* – 2009. – Vol. 57. – P. 3572–3583.
29. Механическое поведение аморфных сплавов [Текст] / А. М. Глезер [и др.]. – Новокузнецк: СибГИУ, 2006. – 416 с.
30. Correlation between internal states and plasticity in bulk metallic glass [Text] / J. Tan, Y. Zhang, B.A. Sun [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98. – 151906.
31. Lewandowski, J.J. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses [Text] / J.J. Lewandowski, W.H. Wang, A.L. Greer // *Phil. Mag. Lett.* – 2005. – Vol. 85, No. 2. – P. 77–87.
32. Raghavan, R. On factors influencing the ductile-to-brittle transition in a bulk metallic glass [Text] / R. Raghavan, P. Murali, U. Ramamurty // *Acta Mater.* – 2009. – Vol. 57. – P. 3332–3340.
33. Ductile-to-brittle transition in a Ti-based bulk metallic glass [Text] / X.J. Gu, S.J. Poon, G.J. Shiflet, J.J. Lewandowski // *Scr. Mater.* – 2009. – Vol. 60. – P. 1027–1030.

34. Schroers, J. Ductile bulk metallic glass [Text] / J. Schroers, W.L. Johnson // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93. – 255506.
35. Kim, Y.-H. Ultrahigh tensile strengths of $\text{Al}_{88}\text{Y}_2\text{Ni}_9\text{M}_1$ (M=Mn or Fe) amorphous alloys containing finely dispersed fcc-Al particles [Text] / Y.-H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto // *Mater. Trans. JIM* – 1990. – Vol. 31, No. 8. – P. 747–749.
36. Yoshizawa, Y. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure [Text] / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 64, No.10. – P. 6044–6046.
37. Кёстер, У. Кристаллизация металлических стекол [Текст] / У. Кёстер, У. Герольд // В кн. *Металлические стекла.* – М.: Мир, 1983. – С. 325–371.
38. Скотт, М. Кристаллизация [Текст] / М. Скотт // *Аморфные металлические сплавы.* – М.: Metallургия, 1987. – С. 137–164.
39. Kelton, K.E. Crystal nucleation in liquids and glasses [Text] / K.E. Kelton // *Solid State Phys. – Advances in Research and Application.* –1991. – Vol. 45. – P. 75–177.
40. Crystallisation kinetics and microstructure development in metallic systems [Text] / M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell // *Progr. Mater. Sci.* – 2002. – Vol. 47. – P. 559–619.
41. Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей [Текст] / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
42. Кристиан, Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. [Текст] / Дж. Кристиан. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
43. Zuercher, M.-H. Crystallization in Ni-Si-B glass: the influence of dispersoid additions [Text] / M.- H. Zuercher, D.G. Morris // *J. Mater. Sci.* – 1990. – Vol. 25. – P. 4717–4725.
44. Greer, A.L. Crystallization kinetics of $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ glass [Text] / A.L. Greer // *Acta Metall.* – 1982. – Vol. 30, No. 1. – P. 171–192.
45. Morris, D.G. Early crystallization behavior of an amorphous metal alloy [Text] / D.G. Morris // *Scr. Metall.* – 1982. – Vol. 16. – P. 585–588.
46. Zener, C. Theory of growth of spherical precipitates from solid solution [Text] / C. Zener // *J. Appl. Phys.* – 1949. – Vol. 20, No. 10. – P. 950–953.

47. Aaron, H.B. Diffusion-limited transformations: A comparison and critical evaluation of the mathematical approximations [Text] / H.B. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler // *J. Appl. Phys.* – 1970. – Vol. 41, No 11. – P. 4404–4410.
48. Diffusion in some iron-based metallic glasses [Text] / U. Köster, U. Herold, H.-G. Hillerbrand, J. Denis // *J. Mater. Sci.* – 1980. – Vol. 15. – P. 2125–2128.
49. Köster, U. Formation of nanocrystalline materials by crystallization of metallic glasses [Text] / U. Köster, T. Meinhardt, H. Alres // *Materials Science Forum.* – 1995. – Vols. 179-181. – P. 533–538.
50. Inoue, A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems [Text] / A. Inoue // *Progr. Mater. Sci.* – 1998. – Vol. 43. – P. 365–520.
51. McHenry, M.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets [Text] / M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin // *Progr. Mater. Sci.* – 1999. – Vol. 44. – P. 291–433.
52. О стабильности и кристаллизации сплавов Fe-B [Текст] / Т. Кемени., И. Винче, Б. Фогараси, С. Арейс // В кн. *Металлические стекла.* – М.: Мир, 1983. – С. 154–160.
53. Дональд, И.В. Образование и стабильность некоторых аморфных сплавов на основе железа и никеля [Текст] / И.В. Дональд, Х.А. Дэвис // В кн. *Быстрозакаленные металлы.* – М.: Металлургия, 1983. – С. 139–147.
54. Turnbull, D. Under what conditions can a glass be formed? [Text] / D. Turnbull // *Contemp. Phys.* – 1969. – Vol. 10, No. 5. – P. 473–488.
55. New amorphous alloys with good ductility in Al-Y-M and Al-La-M (M=Fe, Co, Ni or Cu) systems [Text] / A. Inoue, K. Ohtera, A.P. Tsai, T. Masumoto // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 27. – P. L280–L282.
56. Dependences of the crystallization behavior of Al-Ni-La amorphous alloys on La and Ni contents [Text] / Zh. Huang, J. Li, Q. Rao, Y. Zhou // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2008. – Vol. 354. – P. 1671–1677.
57. Saini, S. Effect of glass short-range order on crystallization onset in Al-Y-Ni glasses [Text] / S. Saini, A. Zaluska, Z. Altounian // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1999. – Vols. 250–252. – P. 714–718.

58. Battezzati, L. The difference in devitrification paths in $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Sm}_6$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{La}_6$ amorphous alloys [Text] / L. Battezzati, P. Rizzi, V. Ronto // *Mater. Sci. Eng. A* – 2004. – Vols. 375–377. – P. 927–931.
59. Gangopadhyay, A.K. Effect of rare-earth atomic radius on the devitrification of $\text{Al}_{88}\text{RE}_8\text{Ni}_4$ amorphous alloys [Text] / A.K. Gangopadhyay, K.F. Kelton // *Philos. Mag. A*. – 2000. – Vol. 80. – P. 1193–1206.
60. Croat, T.K. Crystallization in $\text{Al}_{88}\text{RE}_8\text{Ni}_4$ glass-forming alloys [Text] / T.K. Croat, A.K. Gangopadhyay, K.F. Kelton // *Philos. Mag. A*. – 2002. – Vol. 82. – P. 2483–2497.
61. Nanocrystallization in amorphous $\text{Al}_{83}\text{Ni}_{10}\text{La}_7$ and $\text{Al}_{83,5}\text{Ni}_{9,5}\text{La}_{5,6}\text{Si}_{1,4}$ alloys during thermal annealing and flash lamp processing [Text] / O.K. Belousov, V.V. Vavilova, Yu.E. Kalinin [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2009. – Vol. 45, No. 8. – P. 941–948.
62. Glass formability and structural stability Al-based alloy systems [Text] / H.W. Yang, P. Dong, J.L. Wang, Y. Li // *Mater. Sci. Eng. A* – 2007. – Vols. 449–451. – P. 273–276.
63. Glass formability of ferrous- and aluminium-based structural metallic alloys [Text] / S.J. Poon, G.J. Shiflet, F.Q. Guo, V. Ponnambalam // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2003. – Vol. 317. – P. 1–9.
64. Влияние легирования на термическую устойчивость и микротвердость аморфных сплавов $\text{Al}_{86}(\text{Ni},\text{Co})_8(\text{Gd},\text{Y},\text{Tb})_6$ [Текст] / В.В. Маслов, В.К. Носенко, В.А. Машира и др. // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2005. – Т.27, №7. – С.937–948.
65. Lovas, A. Hardness and thermal stability of Fe-Cr-metalloid glasses [Text] / A. Lovas, L.F Kiss, F Sommer // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1995. – Vols. 192–193. – P. 608–611.
66. Phase formation during the devitrification of Al-rich melt-spun $\text{Al}_{8,5}\text{Ni}_{5,0}\text{Y}_{3,0}(\text{Co},\text{Fe})$ alloys [Text] / A.L. Vasiliev, M. Aindow, M.J. Blackburn, T.J. Watson // *Scr. Mater.* – 2005. – Vol. 52. – P. 699–704.

67. Senkov, O.N. Crystallization kinetics of anamorphous $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Y}_{2.5}\text{La}_{2.5}$ alloy [Text] / O.N. Senkov, J.M. Scott, D.B. Miracle // *J. Alloys and Compounds* – 2002. – Vol. 337. – P. 83–88.
68. Crystallization behavior of amorphous $\text{Al}_{84}\text{Y}_9\text{Ni}_5\text{Co}_2$ alloy [Text] / N. Bassim, C.S. Kiminami, M.J. Kaufman [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A* – 2001. – Vols. 304–306. P. 332–337.
69. Development of fcc-Al nanocrystals in Al–Ni–Gd metallic glasses during continuous heating DSC scan [Text] / M.C. Gao, F. Guo, S.J. Poon, G.J. Shiflet // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2008. – Vol. 485. – P. 532–543.
70. Kulik, T. Nanocrystallization of metallic glasses [Text] / T. Kulik // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2001. – Vol. 287. – P. 145–161.
71. Zhong, Z.C. Microstructure and hardening of Al-based nanophase composites [Text] / Z.C. Zhong, X.Y. Jiang, A.L. Greer // *Mater. Sci. Eng. A* – 1997. – Vols. 226–228 – P. 531–535.
72. Allen, D.R. Nanocrystal development during primary crystallization of amorphous alloys [Text] / D.R. Allen, J.C. Foley, J.H. Perepezko // *Acta Mater.* – 1998. – Vol. 46, No. 2. – P. 431–440.
73. Foley, J.C. Analysis of nanocrystal development in Al–Y–Fe and Al–Sm glasses [Text] / J.C. Foley, D.R. Allen, J.H. Perepezko // *Scr. Mater.* – 1996. – Vol. 35, No 5. – P. 655–660.
74. Gloriant, T. Nanostructured $\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{Sm}_8$ alloys investigated by transmission electron and field-ion microscopies / T Gloriant, D.H. Ping, K. Hono [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A* – 2001. – Vols. 304–306. – P. 315–320.
75. Sabet-Sharghi, R. Formation, structure, and crystallization of Al-rich metallic glasses [Text] / R. Sabet-Sharghi, Z. Altounian, W.B. Muir // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 75. – P. 4438–4441.
76. Kinetics of primary nanocrystallization in Al-rich metallic glass with quenched-in nuclei [Text] / J.O. Wang, H.W. Zhang, X.J. Gu [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 980–984.

77. Nitsche, H. The Al nano-crystallization process in amorphous $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Y}_5\text{Co}_2$ [Text] / H. Nitsche, F. Sommer, E.J. Mittemeijer // *J. Non-Cryst. Solids* – 2005. – Vol. 351. – P. 3760–3771.
78. Radiguet, B. Segregation-controlled nanocrystallization in Al-Ni-La metallic glass [Text] / B. Radiguet, D. Blavette, N. Wanderka et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – P. 103216.
79. Phase separation mediated devitrification of $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ glasses [Text] / K.K. Sahu, N.A. Mauro, L. Longstrech-Spoore et al. // *Acta Mater.* – 2010. – Vol. 58. – P. 4199–4106.
80. Perepezko, J.H. Nanostructured development during devitrification and deformation [Text] / J.H. Perepezko, S.D. Imhoff, R.J. Hebert // *J. Alloys Compds.* – 2010. – Vol. 495. – P. 360–364.
81. Gangopadhyay, A. K. The effect of phase separation on subsequent crystallization in $\text{Al}_{88}\text{Gd}_6\text{La}_2\text{Ni}_4$ [Text] / A. K. Gangopadhyay, T. K. Croat, K. F. Kelton // *Acta Mater.* – 2000. – Vol. 48. – P. 4035–4043.
82. Mechanisms for nanocrystals formation in metallic alloys [Text] / K.F. Kelton, T.K. Croat, A.K. Gangopadhyay et al. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2003. – Vol. 317. – P. 71–77.
83. Competition driven nanocrystallization in high B_s and low coreloss Fe–Si–B–P–Cu soft magnetic alloys [Text] / P. Sharma, X. Zhang, Y. Zhang, A. Makino // *Scr. Mater.* – 2015. – Vol. 95. – P. 3–6.
84. Microstructural evaluation of primary crystallization with diffusion-controlled grain growth [Text] / D. Crespo, T. Pradell, M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55, No. 6. – P. 3435–3444.
85. Solute partitioning in partially crystallized Al-Ni-Ce(-Cu) metallic glasses [Text] / K. Hono, Y. Zhang, A.P. Tsai et al. // *Scr. Metall. Mater.* – 1995. – Vol. 32, No. 2. – P. 191–196.
86. Mudry, S. Nanocrystallization in $\text{Fe}_{75}\text{Mn}_{2.5}\text{Mo}_{2.5}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ amorphous alloy [Text] / S. Mudry, Y. Kulyk, S. Zhovneruk // *J. Alloys Comp.* – 2014. – Vol. 586. – S126–S129.

87. Simulation of crystallization processes in amorphous iron-based alloys [Text] / H. Hermann, N. Mattern, S. Roth, P. Uebele // *Phys. Rev.* – 1997. – B56, No. 21. – P. 13888–13897.
88. Bruna, P. On the validity of Avrami formalism in primary crystallization [Text] / P. Bruna, D. Crespo, R. Gonzalez-Cinca // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – art. 054907 (11 P.).
89. Ham, F.S. Theory of diffusion-limited precipitation [Text] / F.S. Ham // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1958. – Vol. 6. – P. 335–351.
90. Analytical description of isothermal primary crystallization of glasses: Fe₈₅B₁₅ amorphous alloy [Text] / V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2005. – Vol. 351. – P. 1658–1664.
91. 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.
92. Estimation of diffusivity governing primary nanocrystallization and its relation to thermal stability of amorphous phases [Text] / V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.K. Nosenko [et al.] // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2012. – Vol. 358. – P. 2727–2733.
93. Palumbo, M. Modeling of primary bcc-Fe crystal growth in a Fe₈₅B₁₅ amorphous alloy [Text] / M. Palumbo, M. Baricco // *Acta Mater.* – 2005. – Vol. 53. – P. 2231–2239.
94. Колмогоров, А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов [Текст] / А.Н. Колмогоров // *Изв. АН СССР. Сер. матем.* – 1937. – № 3. – С. 355–360.
95. Johnson, W.A. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth [Text] / W.A. Johnson, R.E. Mehl // *Trans. Amer. Inst. Min. Met.* – 1939. – Vol. 135. – P. 416–434.
96. Avrami, M. Kinetics of phase change I. General theory [Text] / M. Avrami // *J. Chem. Phys.* – 1939. – Vol. 7, No. 12. – P. 1103–1112; II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei / M. Avrami // *J. Chem. Phys.* – 1940. – Vol. 8, No. 2. – P. 212–224; III. Granulation, phase change, and microstructure / M. Avrami // *J. Chem. Phys.* – 1940. – Vol. 9, No. 2. – P. 177–184.

97. Беленький, В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации [Текст] / В.З. Беленький. – М.: Наука, 1980. – 88 с.
98. Anisotropic atomic motion at under cooled crystal/melt interface [Text] / W.-L. Chan, R.S. Averbach, Y. Ashkenazy // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – 020201 (1–4).
99. Morris, D.G. Crystallization of Metglas 2826 amorphous alloy [Text] / D.G. Morris // Acta Metallurg. – 1981. – Vol. 29. – P. 1213–1220.
100. Кристаллизация аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ при нагреве с постоянной скоростью [Текст] / В.П. Набережных, В.И. Ткач, А.И. Лимановский, В.Ю. Каменева // ФММ. – 1991. – Т. 71, №2. – С. 157–164.
101. Tkatch, V.I. Studies of crystallization kinetics of $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ and $Fe_{80}B_{20}$ metallic glasses under non-isothermal conditions [Text] / V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva // J. Mater. Sci. – 1997. – Vol. 32. – P. 5669–5677.
102. Effect of replacement of Ni by Co on thermal stability of $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ metallic glass [Text] / V.V. Popov, V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, A.S. Aronin // J. Non-Cryst. Sol. – 2010. – Vol. 356. – P. 1344–1348.
103. Глезер, А.М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения [Текст] / А.М. Глезер // УФН. – 2012. – Т. 182, №5. – С. 559-566.
104. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
105. Глезер, А.М. Нанокристаллы, закаленные из расплава [Текст] / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова. – М: Физматлит, 2012. – 360 с.
106. Herzer, G. Surface crystallization and magnetic properties in amorphous iron rich alloys [Text] / G. Herzer, H.R. Hilzinger // J. Magn. Mat. – 1986. – Vol. 62, No. 2–3. – P. 143–151.
107. Herzer, G. Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets [Text] / G. Herzer // IEEE. Trans. Mag. – 1989. – Vol. 25. – P. 3327–3329.

108. Inoue, A. High-strength aluminium alloys containing nanoquasicrystalline particles [Text] / A. Inoue, H. Kimura // Mater. Sci. Eng. – 2000. – A286 – P. 1–10.
109. Ultrahigh tensile strength of amorphous Al-Ni-(Nd,Gd)-Fe alloys containing nanocrystalline Al particles [Text] / G.S. Choi, Y.H. Kim, H.K. Cho [et al.] // Scr. Metall. et Mater. – 1995. – Vol. 33, No. 8. – P. 1301–1306.
110. Kim, H.S. Hardening behavior of partially crystallised amorphous Al alloys [Text] / H.S. Kim // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – Vol. 304–306. – P. 327–331.
111. Greer, A.L. Partially or fully devitrified alloys for mechanical properties alloys [Text] / A.L. Greer // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – Vol. 304–306. – P. 68–72.
112. Effect of La on the crystallization behavior of amorphous $Al_{94-x}Ni_6La_x$ ($x = 4-7$) alloys [Text] / K.L. Sahoo, M. Wollgarten, J. Haug, J. Banhart // Acta Mater. – 2005. – Vol. 53. – P. 3861–3870.
113. Hillenbrand, H.G. Influence of soft crystalline particles on the mechanical properties of (Fe, Co, Ni) – B metallic glasses [Text] / H.G. Hillenbrand, E. Hornbogen, U. Köster // Proc. of the Fourth Intern. Conf. RQM, Sendai, Japan. – 1981. – Vol. 2. – P.1369–1372.
114. High-strength $Al_{87}Ni_8La_5$ bulk alloy produced by spark plasma sintering of gas atomized powders [Text] / S. Scudino, K.B. Surreddi, H.V. Nguyen [et al.] // J. Mater. Res. – 2009. – Vol. 24, No. 9. – P. 2909–2916.
115. Compaction of amorphous aluminum powder by direct extrusion and equal channel angular extrusion [Text] / O.N. Senkov, S.V. Senkova, J.M. Scott, D.B. Miracle // Mater. Sci. Eng. A. – 2005. – Vol. 393. – P. 12–21.
116. Nanostructured $Al_{86}Gd_6Ni_6Co_2$ bulk alloy produced by twist extrusion of amorphous smelt-spun ribbons [Text] / A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – Vol. 425. – P. 172–177.
117. Microstructure and compressive behavior of Al-base amorphous/nanocrystalline alloys fabricated by powder forging [Text] / S.-J. Noh, T.-K. Jung, D.-S. Lee, M.-S. Kim // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – Vol. 449–451. – P. 799–803.

118. Synthesis of nanocrystalline aluminum matrix composites in forced in-situ devitrified Al-Ni-La amorphous particles [Text] / Zh. Zhang, B.Q. Han, D. Witkin [et al.] // *Scr. Mater.* – 2006. – Vol. 54. – P. 869–874.
119. Li, J.C. Properties of high strength Al₈₅La₁₀Ni₅ alloy [Text] / J.C. Li, Z.K. Zhao, Q. Jiang // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2003. – Vol. 339. – P. 205–208.
120. High cycle fatigue behavior of a nanostructured composite produced via extrusion of amorphous Al₈₉Gd₇Ni₃Fe₁ alloy powders [Text] / A.B. El-Shabasy, H.A. Hassan, Y. Liu [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A* – 2009. – Vol. 513-514. – P. 202–207.
121. Вязкохрупкий переход в аморфных и нанокристаллических сплавах Al₈₇₋₈₆(Ni,Co)₈(Y,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.
122. Нанокристаллизация в сплавах типа Finemet [Текст] / В.В. Маслов, В.К. Носенко, Л.Е. Тараненко, А.П. Бровко // *ФММ.* – 2001. – Т. 91, № 5. – С. 47–55.
123. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Текст] / Я.С. Уманский [и др.]. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
124. Абросимова, Г.Е. Тонкая структура ГЦК-нанокристаллов в сплавах на основе Al и Ni [Текст] / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин // *ФТТ.* – 2002. – Т. 44, № 6. – С. 961–965.
125. Абросимова, Г.Е. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах [Текст] / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Н. Н. Холстинина // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52, № 3. – С. 417–423.
126. Wesseling, P. Quantitative evaluation of α -Al nano-particles in amorphous Al₈₇Ni₇Gd₆ — comparison of XRD, DSC, and TEM [Text] / P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski // *Scr. Mater.* – 2003. – Vol. 48. – P. 1537–1541.
127. Kusy, M. A comparative study of Al precipitation in amorphous Al₈₇Ni₇La₅Zr by means of WAXS, SAXS, TEM and DSC techniques [Text] / M. Kusy, P. Riello, L. Battezzati // *ActaMater.* – 2004. – Vol. 52. – P. 5031–5041.

128. Evaluation of the volume fraction of nanocrystals devitrified in Al-based amorphous alloys [Text] / H.W. Yang, J. Wen, M.X. Quan, J.Q. Wang // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2009. – Vol. 355. – P. 235–238.
129. Evaluation of the crystal volume fraction in a partially nanocrystallized bulk metallic glass [Text] / S. Gravier, P. Donnadieu, S. Lay [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2010. – Vol. 504S. – P. S226–229.
130. Comparison of nanocrystalline fractions determined by various methods [Text] / K. Pėkała, P. Jaskiewicz, A. Grabias, J. Latuch // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 18. – P. 476–480.
131. Evaluation of the Volume Fraction Crystallised during Devitrification of Al-Based Amorphous Alloys [Text] / T. Gloriant, M. Gich, S. Suriñach [et al.] // *Mater. Sci Forum.* – 2000. – Vol. 343-346. – P. 365–370.
132. Guinier, A. Small-angle scattering of X-rays [Text] / A. Guinier, G. Fournet. – New York: J. Wiley and Sons, Inc., 1955 – 268 p.
133. Свергун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние [Текст] / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. – 280 с.
134. Mathot, V. B. F. Thermal analysis and calorimetry beyond 2000: challenges and new routs [Text] / V. B. F. Mathot // *Thermochim. Acta.* – 2000. – Vol. 355. – P. 1–33.
135. Henderson, D. W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids [Text] / D. W. Henderson // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1979. – Vol. 30. – P. 301–315.
136. Kissinger, H.E. Variation of peak temperature with heating rate [Text] / H.E. Kissinger // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* – 1956. – Vol. 57, No. 4. – P. 217–220.
137. Landauer, R. The electrical resistance of binary metallic mixtures [Text] / R. Landauer // *J. Appl. Phys.* – 1952. – Vol. 23, No. 7. – P. 779–784.
138. Crystallization study of amorphous $\text{Al}_{87,5}\text{Ni}_7\text{Mm}_5\text{Fe}_{0,5}$ alloy by electrical resistivity measurement [Text] / K. L. Sahoo, A. K. Panda, S. Das, V. Rao // *Mater. Lett* – 2004. – Vol. 58. – P. 316–320.

139. Zhang, Y. Correlation for predicting plasticity or brittleness of metallic glasses [Text] / Y. Zhang, L. Greer // *J. Alloys Comp.* – 2007. – Vol. 434–435. – P. 2–5.
140. *Smithells Metals Reference Book* [Text] / Ed. V.F. Gale, T.C. Totemeir. – Oxford: Elsevier Butterworth–Heinemann, 2004. – 2072 p.
141. The periodic table of the elements [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.webelements.com>.
142. Latuch, J. The effect of Cu addition on the formation of f.c.c.-Al phase in rapidly quenched Al-Y-Ni alloys [Text] / J. Latuch, A. Kokoszkiwicz, H. Matyja // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1997. – Vol. 226–228. – P. 809–812.
143. Влияние частичной замены никеля кобальтом на термическую устойчивость аморфных и нанокompозитных структур в сплавах $Al_{86}(Ni,Co)_8Gd_6$ [Текст] / В.В. Попов, С.Г. Рассолов, В.И. Ткач [и др.] // *ФТВД.* – 2009. – Т. 19, №2. – С. 79–87.
144. Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction [Text] / A.R. Yavari, A.L. Moulec, A. Inoue [et al.] // *Acta Mater.* – 2005. – Vol. 53. – P. 1611–1619.
145. Структурные превращения в аморфном сплаве $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$ при многократной прокатке [Текст] / Г. Абросимова, А. Аронин, О. Баркалов [и др.] // *ФТТ.* – 2011. – Т. 53, №2. – С. 215–219.
146. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов [Текст] / В.И. Бетехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова. // *ФТТ.* – 1998. – Т. 40, №1. – С. 85–89.
147. Free-volume-induced enhancement of plasticity in a monolithic bulk metallic glass at room temperature [Text] / L.Y. Chen, A.D. Setyawan, H. Kato [et al.] // *Scr. Mater.* – 2008. – Vol. 59. – P. 75–78.
148. Free-volume changes in the bulk metallic glass $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ and the undercooled liquid [Text] / C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57, No. 17. – P. 10224–10227.

149. Влияние химического состава аморфных сплавов на основе Al на термически индуцированное охрупчивание [Текст] / Е.А. Свиридова, В.В.Максимов, С.Г.Рассолов [и др.] // ФТТ. – 2014. – Т. 56, №7. – С. 1304–1311.
150. Эффективные коэффициенты диффузии и структура металлических стекол $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_{18}La_5$ при температурах начала кристаллизации [Текст] / О.В. Коваленко, Е.А. Свиридова, С.В. Васильев [и др.] // ФТВД. – 2017. – Т. 27, №4. – С. 79–93.
151. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts [Text] / F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht [et al.] // Rev. Mod. Phys. – 2003. – Vol. 75. – P. 237–280.
152. Crystallization characteristics in the Fe-Si-B glassy ribbons [Text] / L. Mat'ko, E. Illeкова, P. Svec, P. Duhaj // Mater. Sci. and Eng. – 1997. – Vol. A225. – P. 145–152.
153. Структура и термическая стабильность аморфных сплавов базовой системы Fe-Si-B [Текст] / В.В. Маслов, В.К. Носенко, А.П. Бровко [и др.] // Металлофиз. новейшие технол. – 2002. – Т. 24, № 11. – С. 1509–1523.
154. Термическая стабильность и магнитные свойства аморфных сплавов Fe-Si-B-(Ni, Mo) [Текст] / В.В. Маслов, В.К. Носенко, Г.М. Зелинская, В.А. Машира // Металлофиз. нов. технол. – 2005. – т. 27, № 6. – С. 817–832.
155. Nanocrystallization and structure of $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ amorphous alloy. [Text] / L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – Vol. 354. – P.4359–4362.
156. Botta, W.J. Crystallization of Fe-based amorphous alloys [Text] / W.J. Botta, F.D Negri, A.R. Yavari // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – Vol. 247 – P. 19–25.
157. The pre-factor, D_0 , of the diffusion coefficient in amorphous alloys and in grain boundaries [Text] / V. Naundorf, M.-P. Mach, A.S. Bakai, N. Lazarev // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – Vol. 224. – P. 122–134.
158. Three-dimensional atom probe study of Fe-B-based nanocrystalline soft magnetic materials [Text] / Y.M. Chen, T. Ohkubo, M. Ohta [et al.] // Acta Mater. – 2009. – Vol. 57. – P. 4463–4472.

159. Battezzati, L. Growth of crystals from amorphous alloys [Text] / L. Battezzati, M. Baricco // *Phil. Mag. B.* – 1993. – Vol. 68, No. 6. – P. 813–824.
160. Экспериментальные исследования и аналитическое описание двухстадийной кристаллизации аморфного сплава $Fe_{85}B_{15}$ [Текст] / В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, Т.Н. Моисеева, В.В. Попов // *ФММ.* – 2007. – Т. 104, №5. – С. 497–505.
161. Nanocrystallization and thermal stability of the $Fe_{45}Ni_{19,4}Co_{8,5}Cr_{5,7}Mo_{1,9}B_{14}Si_{5,5}$ amorphous alloy [Text] / Tkatch V.I., Nosenko V.K., Moiseeva T.N. [et al.] // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2015. – Vol. 430. – P. 108–114.
162. *In situ* x-ray studies of rapid crystallization of amorphous $NiZr_2$ [Text] / S. Brauer, J.O. Ström-Olsen, M. Sutton, Yang Y.S. [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 45, №14. – P. 7704–7715.
163. Rassolov, S.G. Diffusion-limited crystal growth in metallic glasses under continuous heating [Text] / S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, N.I. Selyakova // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 92, No. 10. – P. 6340–6342.
164. Thompson, C.V. On the approximation of the free energy change on crystallization [Text] / C.V. Thompson, F. Spaepen // *Acta Metallurg.* 1979. – Vol. 22, №12. – P. 1855–1859.
165. 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 // *ФММ.* – 2017. – Т. 118, №8. – С.806–814.
166. Analysis of nanocrystallization process of amorphous $Al_{90}Y_{10}$ alloy [Text] / J. Antonowicz, P. Jaskiewicz, L. Nowinski, K. Pekala // *J. Non-Cryst. Solids* – 2003. – V. 329. – P. 77–81.
167. Микротвердость и структура нанофазных композитов, формирующихся при нагреве аморфных сплавов $Al_{87}Ni_8RE$ ($RE = Y, Gd$) и $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$ ($x = 2, 6$) [Текст] / В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко [и др.] // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2011. – Т. 33, № 5. – С. 661–672.

168. Влияние содержания иттрия на термическую устойчивость и процессы нанокристаллизации аморфных сплавов $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_{6-x}Y_x$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_{6-x}Y_x$ [Текст] / В.К. Носенко, Е.А. Сегида, Е.А. Свиридова [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии – 2013. – Т. 11, № 1. – С. 57–71.
169. Rizzi, P. Microhardness and devitrification of Al-TM-RE alloys [Text]/ P. Rizzi, L. Battezzati // J. Alloys Comp. – 2007. – Vols. 434–435. – P. 36–39.
170. Шанк, Ф. Структуры двойных сплавов. Справочник. [Текст] / Ф. Шанк // М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
171. Крипьякевич, П.И. Кристаллические структуры соединений в системах Nd–Al, Y–Al, Gd–Fe [Текст] / П.И. Крипьякевич, Е.И.Гладышевский // Кристаллография. – 1961. – Т.6, №1. – С. 118.
172. Crystallization of Al-based metallic glasses. Structural aspects [Text] / Q. Li, E. Johnson, M.B. Madsen [et al.] // Philosophical Magazine B. – 1992. – Vol. 66, No.4. – P. 427–442.
173. Temperature changes of structure in $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous alloy [Text] / S. Mudry, Y. Kulyk, M. Kovbuz [et al.] // Arch. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 25, No. 4. – P. 373–278.
174. Gao, M.C. Devitrification phase transformations in amorphous $Al_{85}Ni_7Gd_8$ alloy [Text] / M.C. Gao, G.J. Shiflet // Intermetallics. – 2002. – Vol. 10. – P. 1131–1139.
175. Development of fcc-Al nanocrystals in Al–Ni–Gd metallic glasses during continuous heating DSC scan [Text] / M.C. Gao, F. Guo, S.J. Poon, G.J. Shiflet // Mater.Sci.Eng.A. – 2008. – Vol. 485. – P. 532–543.
176. Yu, G. Kinetics of transformation with nucleation and growth mechanism: Two- and three-dimensional models [Text]/ G. Yu, J.K.L. Lai // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79, No 7. – P. 3504–3511.
177. Real and extended volumes in simultaneous transformations [Text] / T. Kasuya, K. Ichikawa, M. Fuji, K.D.H. Bhadeshia // Mater. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 15. – P. 471–473.

178. Kristiakova, K. High order analysis of the distribution of crystallization processes in metallic glasses [Text] / K. Kristiakova, P. Svec // Mater. Sci. Eng. – 2001. – Vols. A304–306. – P. 343–348.

179. 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.