

PACS: 64.60.Mu, 81.30.Hd

А.Б. Лысенко, Т.В. Калинина, Г.В. Борисова, О.Л. Косинская,
И.В. Загорулько

КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$

Днепродзержинский государственный технический университет
ул. Днепростроевская, 2, г. Днепродзержинск, 51918, Украина

Статья поступила в редакцию 8 апреля 2011 года

Методами измерения удельного электросопротивления (УЭС), рентгенофазового и дифференциального термического анализа исследована кинетика кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы исходного состава с размерами зерен ~ 8 нм при нагреве быстроокаленных аморфных фольг сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$. Предложен механизм формирования однофазной нанокристаллической структуры, основанный на предположении о бездиффузионном характере процессов роста кристаллов. Получено кинетическое уравнение полиморфной нанокристаллизации, согласующееся с экспериментальными зависимостями УЭС кристаллизующихся лент от времени изотермических отжигов.

Ключевые слова: аморфная фаза, механизм и кинетика, полиморфная нанокристаллизация, бездиффузионный рост

Введение

Исследования структурных превращений при нагреве аморфных сплавов, помимо научного интереса, имеют важное практическое значение для создания материалов с уникальными структурами и комплексами физико-механических свойств. В частности, благодаря подобным исследованиям был открыт новый класс магнитно-мягких материалов типа Finemet, Nanoperm, Nitperm, структура которых состоит из наномасштабных (8–15 нм) кристаллов основного компонента или твердого раствора, распределенных в остаточной аморфной матрице [1,2].

Как показано в работах [3–5], образование нанокомпозитных структур обусловлено особенностями первичной кристаллизации [6]. В ходе ее вокруг растущих кристаллов, состав которых отличается от состава аморфной фазы, возникают оболочки (диффузионные зоны), обогащенные атомами легирующих элементов. Наличие диффузионных зон затрудняет поступление атомов основного компонента к межфазной границе, что приводит к замедлению, а затем и к полному прекращению процесса роста кристаллов.

В то же время, как было показано в работах [7–10], при определенных режимах термической обработки кристаллизация ряда аморфных сплавов происходит путем формирования полностью закристаллизованных однофазных структур, состоящих из наномасштабных кристаллитов, состав которых совпадает с составом аморфной фазы. Такой тип превращения называется полиморфной кристаллизацией [6], и очевидно, что в рассматриваемом случае описанный выше механизм торможения процессов роста за счет «столкновения» диффузионных зон реализоваться не может. Однако опубликованные до настоящего времени немногочисленные результаты исследований полиморфной нанокристаллизации [7–10] не позволяют установить основные параметры, контролирующие этот процесс, что затрудняет создание адекватной физической модели.

Учитывая сказанное, в настоящей работе выполнены детальные экспериментальные исследования и аналитическое описание кинетики формирования метастабильной нанокристаллической ОЦК-фазы, которая кристаллизуется без изменения химического состава сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ в условиях изотермических отжигов быстрозакаленных аморфных фольг [10], и предложен вероятный механизм процесса.

Методика экспериментов

Исследуемый сплав выплавляли из церия с суммарным содержанием примесей не более 1% и спектрально-чистого серебра в вакуумной электропечи СШВЭ-12.5/25–43 при остаточном давлении $\sim 6.7 \cdot 10^{-3}$ Па. Закалку из жидкого состояния осуществляли путем выстреливания сжатым аргоном капли расплава на внутреннюю поверхность вращающегося бронзового цилиндра. Скорость охлаждения полученных таким образом пленок, оцененная по их толщине (30–40 μm), лежала в пределах $(0.7\text{--}1.6) \cdot 10^6$ K/s [11].

Структурные превращения при нагреве аморфных фольг изучали сочетанием рентгенофазового, резистометрического и дифференциального термического анализа. Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. УЭС при нагреве быстроохлажденных фольг измеряли четырехзондовым потенциометрическим методом. Термографический анализ проводили с использованием комбинированной термопары [12], собранной из хромелевой и копелевой проволок диаметром 0.3 mm. Образцы для исследований массой 100–150 mg готовили набором пакетов ($\sim 7 \times 7$ mm) из фрагментов закаленных фольг. В качестве эталона сравнения использовали алюминиевую фольгу. Сигнал от дифференциальной термопары измеряли с помощью автокомпенсационного микровольтнаноамперметра Р 325 и регистрировали потенциометром КСП-4. Нагрев образцов для измерений УЭС и дифференциального термического анализа по заданным режимам проводили в рабочей камере универсального вакуумного поста ВУП-5М.

Энергию активации процесса кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы определяли методами «отношения наклонов» и «секущих» [13] по изменениям УЭС в ходе изотермических выдержек при различных температурах (368–391 К), близких к температуре начала превращения в условиях непрерывного нагрева. С этой целью использовали держатель образцов в виде миниатюрной стальной рамки толщиной 1 мм. Процесс вели в ваннах с вакуумным маслом ВМ-4, температуру которых поддерживали с точностью ± 0.5 К.

Превращения при нагреве быстрозакаленных аморфных лент

На рис. 1 представлены результаты комплексного исследования структурных превращений, происходящих при нагреве быстроохлажденных фольг ($l \approx 30 \mu\text{m}$) сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ со скоростью $v_+ \approx 8 \cdot 10^{-2}$ К/с. Видно, что при заданных условиях нагрева аморфная структура сплава сохраняется до температуры $T_{\text{cr}} \approx 360$ К. В области устойчивости аморфного состояния исследуемые фольги характеризуются типичными для металлических стекол электрическими свойствами [14] – высоким начальным уровнем УЭС ($\rho_a \approx 1.85 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$) и малым по величине отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления ($\alpha \approx -5.2 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$).

При нагреве до температур $T > T_{\text{cr}}$ в сплаве последовательно развиваются 2 этапа структурных превращений, которые отражаются на зависимостях $\rho(T)$ в виде двух участков необратимого падения УЭС и сопровождаются

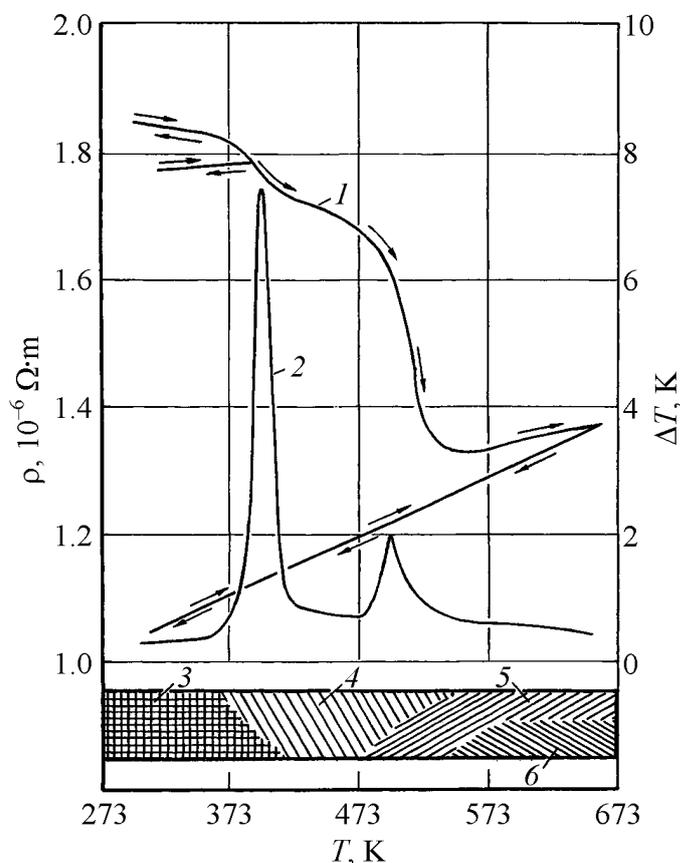


Рис. 1. Результаты резистометрического (1), дифференциального термического (2) и рентгенофазового (3–6) анализа структурных превращений, происходящих при нагреве быстрозакаленного аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$: 3 – аморфная фаза, 4 – метастабильная ОЦК-фаза, 5 – γ -Ce, 6 – CeAg

экзотермическими эффектами с максимумами тепловыделения при температурах 398 и 493 К. Согласно данным рентгеноструктурных исследований на первом этапе происходит кристаллизация аморфных фольг с образованием метастабильной фазы, имеющей ОЦК-решетку с периодом 0.3953 nm. Рассчитанная по периоду решетки величина удельного атомного объема ОЦК-фазы (0.0309 nm^3) практически совпадает с оценочным значением, полученным для сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ линейной интерполяцией удельных атомных объемов Ce и равновесного интерметаллида CeAg. Это свидетельствует о том, что метастабильная ОЦК-фаза имеет исходный химический состав сплава, т.е. образуется путем полиморфной кристаллизации. По результатам резистометрического анализа на стадии полиморфной кристаллизации исчезает $\sim 15\text{--}20\%$ избыточного электросопротивления, а также происходит увеличение абсолютной величины α и изменение его знака с отрицательного на положительный.

Характерной особенностью дифракционных картин ОЦК-фазы является значительное уширение максимумов интенсивности отраженного излучения. В частности, размеры когерентно рассеивающих областей, рассчитанные по интегральной ширине максимума (110) с помощью уравнения Селякова–Шеррера [15], составляют $\sim 4.5 \text{ nm}$. Более строгие расчеты, выполненные методами аппроксимации и моментов [15] с учетом инструментальной поправки и вклада в физическое уширение дифракционных максимумов микроискажений кристаллической решетки, дают для размеров зерен ОЦК-фазы значения $L \approx 8\text{--}9 \text{ nm}$. Отсутствие диффузного гало на дифрактограмме образца, нагретого до температуры 423 К (выше первого максимума тепловыделения, рис. 1), и результаты проведенных оценок свидетельствуют, что на первой стадии кристаллизации аморфной фазы в сплаве $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ по полиморфному механизму формируется нанокристаллическая фаза с ОЦК-структурой.

При используемом режиме нагрева однофазная нанокристаллическая структура, образующаяся вследствие полиморфной кристаллизации, сохраняет устойчивость в интервале температур 423–473 К (область 4 на рис. 1). Дальнейшее повышение температуры вызывает распад ОЦК-фазы, который осуществляется по однофазному механизму путем выделения кристаллов γ (ГЦК)-модификации церия. По мере обеднения основным компонентом состав ОЦК-фазы постепенно приближается к эквиатомному, и после нагрева образцов выше 573 К в сплаве фиксируется равновесный фазовый состав (γ -Ce + CeAg).

Кинетика кристаллизации ОЦК-фазы

Кинетику полиморфной кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы анализировали по методике работы [7] с помощью уравнения, описывающего изменения УЭС исходно аморфных лент сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ со временем изотермических отжигов τ :

$$dp / d\tau = -v_0 F(p) \exp(-E / RT), \quad (1)$$

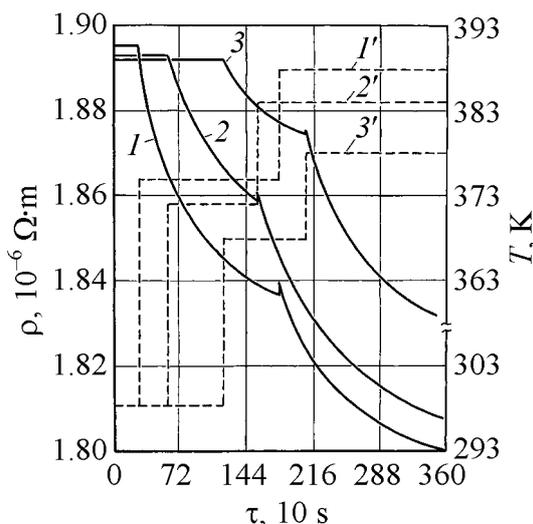


Рис. 2. Изменение наклона изотермических сегментов УЭС (1, 2, 3) при резком изменении температуры отжига (1', 2', 3') аморфных фольг сплава $\text{Se}_{79}\text{Ag}_{21}$

изменения УЭС в процессе кристаллизации ОЦК-фазы. Расчет энергии активации осуществляли по формуле

$$E = R \ln(\dot{\rho}_1 / \dot{\rho}_2) T_1 T_2 / (T_1 - T_2), \quad (2)$$

где $\dot{\rho}_1, \dot{\rho}_2$ – наклоны зависимостей $\rho(T)$ при температурах T_1 и T_2 , соответствующие моменту температурного скачка $T_1 \rightarrow T_2$.

В методе «секущих», используя структурно-идентичные образцы с близкими значениями начального электросопротивления ρ_a , строили зависимости УЭС от времени изотермических выдержек при четырех температурах, принадлежащих интервалу 374–389 К. Обработкой полученных изотерм $\rho(T)$ определяли моменты τ_i достижения трех заданных уровней УЭС ρ_i , при которых относительное снижение электросопротивления за счет кристаллизации ОЦК-фазы составляет $\Delta\rho_i/\Delta\rho = 0.25$ ($i = 1$); 0.5 ($i = 2$); 0.75 ($i = 3$), где $\Delta\rho_i = \rho_a - \rho_i$. Результаты резистометрического анализа представляли в виде графических зависимостей $\ln\tau_i$ от обратной температуры $1/T$ отжига (рис. 3). Величину E находили по углу наклона полученных графиков, поскольку путем элементарных преобразований уравнение (1) можно привести к виду

$$\ln\tau = \ln C + E/RT, \quad (3)$$

где C – постоянная для заданного значения ρ_i .

Результаты выполненных исследований свидетельствуют, что значения E , найденные методом «отношения наклонов», изменяются в пределах $(115.1\text{--}138.5) \cdot 10^3$ J/mol, не демонстрируя систематической зависимости от величины $\Delta\rho^*/\Delta\rho$. Это позволяет предположить, что процесс кристаллизации ОЦК-фазы характеризуется постоянным значением энергии активации.

где ν_0 – частотный фактор; $F(\rho)$ – некоторая непрерывная функция ρ ; E – энергия активации процесса; R – универсальная газовая постоянная.

Величину E определяли методами «отношения наклонов» и «секущих» [13]. Первый из них основан на изменении наклона $\dot{\rho} = d\rho/dt$ изотерм УЭС в момент τ^* скачкообразного изменения температуры отжига от T_1 до T_2 (рис. 2). Для разных образцов температуру отжига меняли при различной степени завершенности превращения, которую оценивали по величине отношения $\Delta\rho^*/\Delta\rho$, где $\Delta\rho^*$ – изменение УЭС от времени начала отжига до момента τ^* , а $\Delta\rho$ – полное

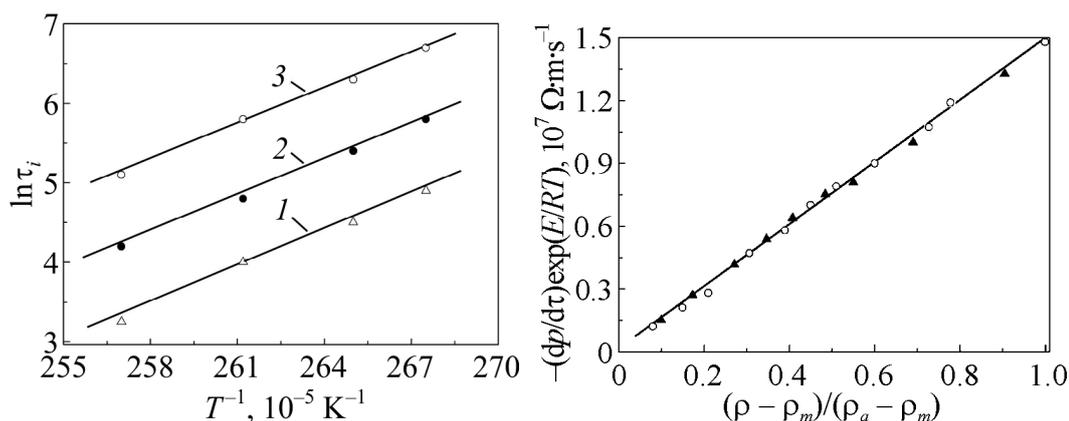


Рис. 3. Зависимости $\ln \tau_i$ от обратной температуры отжига аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$, где τ_i ($i = 1, 2, 3$) – время (в с) достижения трех заданных уровней УЭС (с), $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$: 1 – 1.76, 2 – 1.62, 3 – 1.47

Рис. 4. Зависимость функции $-(dp/d\tau)\exp(E/RT)$ от доли избыточного УЭС $(\rho - \rho_m)/(\rho_a - \rho_m)$, исчезающего в процессе отжига аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ при температурах 374 (○) и 368 К (▲)

К аналогичному заключению приводит и анализ экспериментальных оценок E , полученных с помощью метода «секущих». Как видно из рис. 3, графики $\ln \tau = f(1/T)$ носят линейный характер и для всех трех сечений имеют близкие наклоны, что является признаком независимости энергии активации от степени завершенности процесса. Соответствующие значения E характеризуются меньшим разбросом $(125.4\text{--}134.4) \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ и попадают внутрь более широкого интервала, определенного методом «отношения наклонов». Среднее значение E , полученное по результатам двух циклов экспериментальных исследований, составляет $128.4 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$.

Найденную величину E и экспериментальные кривые $\rho(\tau)$ использовали на следующем этапе кинетического анализа для определения предэкспоненциального множителя в уравнении (1). С этой целью в различных точках изотерм УЭС, полученных при температурах 368 и 374 К, рассчитывали функцию $v_0 F(\rho) = (dp/d\tau)\exp(E/RT)$ и исследовали характер ее зависимости от ρ . Показано (рис. 4), что анализируемая функция с хорошей точностью связана линейной зависимостью с долей избыточного электросопротивления $\Delta\rho_\tau/\Delta\rho$, исчезающего при кристаллизации ОЦК-фазы:

$$-(dp/d\tau)\exp(E/RT) = b(\Delta\rho_\tau/\Delta\rho), \quad (4)$$

где b – коэффициент пропорциональности; $\Delta\rho_\tau = \rho(\tau) - \rho_m$, $\Delta\rho = \rho_a - \rho_m$ (ρ_m – УЭС исследуемого сплава после завершения кристаллизации ОЦК-фазы).

Коэффициент b находили по углу наклона прямой на рис. 4. Согласно полученным данным его численное значение составляет $1.45 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{m/s}$.

В результате определения параметров E и b кинетическое уравнение (1) может быть преобразовано к виду, позволяющему рассчитывать зависимо-

сти УЭС от времени изотермических выдержек. Действительно, интегрируя (4), получаем

$$\rho(\tau) = \rho_m + \Delta\rho \exp(-\alpha\tau), \quad (5)$$

где

$$\alpha = (b / \Delta\rho) \exp(-E / RT). \quad (6)$$

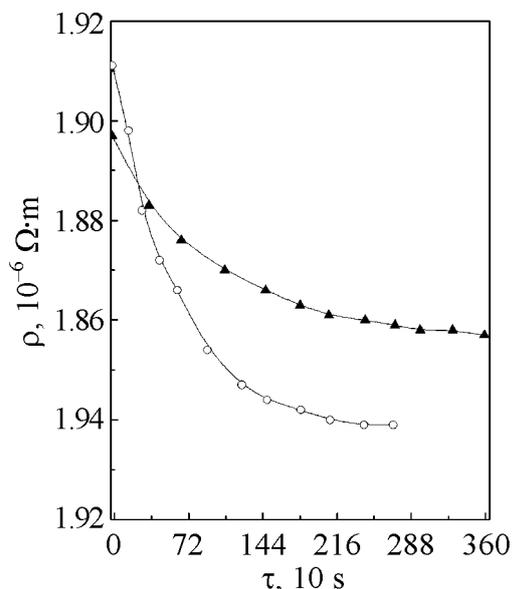


Рис. 5. Зависимости УЭС аморфного сплава $\text{Se}_{79}\text{Ag}_{21}$ от времени отжига при температурах 374 (○) и 368 К (▲). Сплошные линии – расчет по формулам (5), (6); точки – экспериментальные данные

ρ_m и ρ_a , умноженной на объемные доли кристаллической (x) и аморфной ($1 - x$) структурных составляющих:

$$\rho(\tau) = x(\tau)\rho_m + [1 - x(\tau)]\rho_a. \quad (7)$$

С учетом соотношения (7) эмпирическая зависимость (5) трансформируется в кинетическое уравнение общепринятой формы:

$$x(\tau) = 1 - \exp(-\alpha\tau). \quad (8)$$

Обсуждение результатов кинетического анализа

В исследованиях кинетики кристаллизации металлических стекол в качестве основных физических моделей процесса рассматриваются:

1) гомогенное зарождение и дальнейший рост кристаллов в аморфной матрице;

На рис. 5 сплошными линиями изображены зависимости $\rho(\tau)$ для сплава $\text{Se}_{79}\text{Ag}_{21}$, которые были рассчитаны по формулам (5), (6) с использованием значений ρ_a , ρ_m , E , b , полученных обработкой экспериментальных изотерм УЭС. Здесь же точками показаны результаты измерений УЭС на промежуточных стадиях процесса кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы. Наблюдаемое хорошее согласие расчетов с экспериментальными данными свидетельствует о корректности выполненного кинетического анализа.

Для преобразования уравнения (5) к традиционному виду, отражающему временную зависимость доли превращенного объема, исходили из допущения [7,14], что УЭС частично закристаллизованных образцов определяется аддитивной суммой величин

2) рост кристаллов из статистически распределенных в объеме аморфного материала центров кристаллизации (закалочных зародышей), которые образуются при быстром охлаждении расплава.

Для изотермических условий обе упомянутые модели могут быть описаны в рамках классической теории массовой кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами [16] кинетическими уравнениями вида

$$x(\tau) = 1 - \exp(-K\tau^n), \quad (9)$$

где K – кинетическая константа, зависящая от скоростей зарождения I и роста u ; n – так называемый показатель Аврами, который характеризует механизмы зарождения и размерность роста кристаллов.

Для кристаллов сферической формы параметры уравнения (9) определяются выражениями $K = (\pi/3)Iu^3$, $n = 4$ – для модели 1 и $K = (4\pi/3)N_e u^3$, $n = 3$ – для модели 2, где N_e – общее количество закалочных зародышей в единице объема.

Как следует из сопоставления выражений (8) и (9), кристаллизация метастабильной ОЦК-фазы в условиях изотермических отжигов аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ не соответствует ни одному из механизмов, включающих трехмерный рост кристаллов. Приведенные в монографии [16] результаты теоретических исследований механизмов превращений, кинетика которых описывается уравнением (9), свидетельствуют, что значение показателя Аврами, равное 1, характерно лишь для ряда специфических случаев (рост после исчерпания мест зарождения на границах зерен, утолщение иглообразных кристаллов), которые не могут быть реализованы в процессе кристаллизации аморфной фазы. С другой стороны, значение $n = 1$ может характеризовать кинетику превращения, происходящего при доминирующем вкладе в долю кристаллизующегося объема процесса зарождения кристаллов, которые практически мгновенно разрастаются до наноразмеров, фиксируемых структурными исследованиями.

Можно предположить, что этот процесс осуществляется путем коллективизированного упорядочения атомов, составляющих ближайшее окружение зародышевых центров. При этом максимальные перемещения атомов, вследствие которых атомная упаковка трансформируется от характерной для аморфной структуры до координации кристаллической решетки ОЦК-фазы, должны быть меньше кратчайших путей диффузии в аморфных материалах. Вследствие уменьшения объема при переходе из аморфного состояния в кристаллическое вблизи межфазной границы накапливается избыточный свободный объем и создается слой со сниженной атомной плотностью. При достижении этим слоем некоторой критической толщины вероятность кооперативных атомных перестроек аморфной структуры в кристаллическую резко падает и процесс останавливается. Отметим, что возможность кооперативного механизма кристаллизации металлических стекол обсуждалась в работе [17], однако

экспериментальных доказательств реализации такого процесса приведено не было.

В рамках рассмотренных допущений рост кристаллов не оказывает влияния на кинетику превращения, поскольку приращение доли закристаллизованного объема dx за промежуток времени dt будет таким же, как при возникновении в аморфной матрице с некоторой частотой I полностью сформировавшихся кристаллов ОЦК-фазы с линейными размерами L :

$$dx(\tau) = cL^3 I [1 - x(\tau)] d\tau, \quad (10)$$

где c – геометрический фактор (для сферических кристаллов $c = \pi/6$).

Интегрируя (10), получаем

$$x(\tau) = 1 - \exp[-cL^3 I \tau]. \quad (11)$$

Сравнение уравнений (8) и (11) свидетельствует о корреляции результатов экспериментальных исследований с кинетическим уравнением, выведенным с учетом изложенных выше соображений относительно механизма кристаллизации ОЦК-фазы в условиях малой диффузионной подвижности атомов. При этом параметр α , определяемый из выражения (6), связан со скоростью образования зародышей и конечными размерами зерен ОЦК-фазы соотношением

$$\alpha = cL^3 I. \quad (12)$$

Соотношение (12) позволяет по найденным опытным путем значениям α и L оценивать частоту зародышеобразования ОЦК-фазы при различных температурах изотермических отжигов. Например, обработкой результатов резистометрического и рентгеноструктурного анализа, выполненных для $T = 374$ К, получены параметры $\alpha = 17.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ и $L = 8.2 \text{ nm}$, которые дают величину $I = 6 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Для проверки корректности полученного значения I по уравнению (11) рассчитывали промежутки времени τ_i^{cal} , необходимые для перехода в кристаллическое состояние наперед заданных долей объема x_i . Рассчитанные значения сравнивали с соответствующими экспериментальными данными τ_i^{exp} , которые определяли по зависимости отношения $(\rho_a - \rho(\tau))/(\rho_a - \rho_m)$ от времени изотермического отжига, являющейся согласно (7) экспериментальным отображением функции $x(\tau)$. Как видно из таблицы, максимальные относительные отклонения расчетных оценок τ_i^{cal} от опытных данных τ_i^{exp} не превышают 0.07, что свидетельствует об их удовлетворительном согласии, а следовательно, и об адекватности предложенной физической модели процесса нанокристаллизации аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$.

Таблица

Время достижения заданной объемной доли превращения в условиях изотермического (374 К) отжига аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$

x_i	$\tau_i^{\text{cal}}, \text{ s}$	$\tau_i^{\text{exp}}, \text{ s}$	$(\tau_i^{\text{cal}} - \tau_i^{\text{exp}}) / \tau_i^{\text{exp}}$
0.1	60	56	0.07
0.3	204	192	0.06
0.5	402	380	0.06
0.7	696	696	0.00
0.9	1332	1368	-0.03
0.99	2658	2694	-0.01

Выводы

1. Сочетанием методов резистометрического, термического и рентгеноструктурного анализа показано, что при нагреве быстрозакаленного аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ последовательно происходят процессы полиморфной кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы с размерами зерен $\sim 8 \text{ nm}$ и ее дальнейшего однофазного распада на равновесную смесь $\gamma\text{-Ce}$ и соединения CeAg .

2. Предложен механизм формирования нанокристаллической ОЦК-фазы, согласно которому зарождающиеся в аморфной матрице кристаллы очень быстро достигают своих конечных размеров за счет кооперативных бездиффузионных смещений атомов на малые расстояния, после чего процессы роста прекращаются.

3. В рамках предложенной модели полиморфной нанокристаллизации получено кинетическое уравнение (11), которое согласуется с изменениями УЭС быстрозакаленных фольг, кристаллизующихся в изотермических условиях.

1. *M.A. Willard, D.E. Laughlin, M.E. McHenry*, J. Appl. Phys. **87**, 7091 (2000).
2. *J.M. Barandiaran, I. Telleria, J.S. Garitaonandia, H.A. Davies*, J. Non-Cryst. Solids **329**, 57 (2003).
3. *M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell*, Prog. Mater. Sci. **47**, 559 (2002).
4. *J.N. Perepezko, R.J. Hebert, W.S. Tong*, Intermetallics **10**, 1079 (2002).
5. *V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov*, J. Non-Cryst. Solids **351**, 1658 (2005).
6. *У. Кёстер, У. Герольд*, Металлические стекла, Мир, Москва (1983).
7. *S. Mader, A.S. Nowick*, Acta Metall. **15**, 215 (1967).
8. *Y. Waseda, H. Okazaki, T. Masumoto*, J. Mater. Sci. **12**, 1927 (1977).
9. *C.G. Woychik, D.H. Lowndes, T.B. Massalski*, Mater Sci. Eng. **60**, 241 (1983).
10. *А.А. Якунин, А.Б. Лысенко*, Изв. АН СССР. Металлы № 1, 144 (1982).
11. *А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец*, ФТВД **14**, № 1, 44 (2004).
12. *Л.Г. Берг*, Введение в термографию, Наука, Москва (1969).

13. А. Дамаск, Дж. Динс, Точечные дефекты в металлах, Мир, Москва (1966).
14. И.В. Золотухин, Физические свойства аморфных металлических материалов, Металлургия, Москва (1986).
15. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (2002).
16. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, ч. 1, Мир, Москва (1978).
17. М. Ласоцкая, Г. Матья, Сверхбыстрая закалка жидких сплавов, Металлургия, Москва (1986).

О.Б. Лисенко, Т.В. Калинина, Г.В. Борисова, О.Л. Косинська, І.В. Загорулько

КИНЕТИКА ПОЛІМОРФНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНОГО СПЛАВУ $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$

Методами вимірювання питомого електроопору, рентгенофазового та диференційного термічного аналізів досліджено кінетику кристалізації метастабільної ОЦК-фази вихідного складу з розмірами зерен ~ 8 nm під час нагрівання швидкозагартованих аморфних фольг сплаву $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$. Запропоновано механізм формування однофазної нанокристалічної структури, який ґрунтується на припущенні про бездифузійний характер процесу росту кристалів. Отримано кінетичне рівняння поліморфної нанокристалізації, яке узгоджується з експериментальними залежностями питомого електроопору стрічок, що кристалізуються, від часу ізотермічних відпалів.

Ключові слова: аморфна фаза, механізм і кінетика, поліморфна нанокристалізація, бездифузійний ріст

A.B. Lysenko, T.V. Kalinina, G.V. Borisova, O.L. Kosinskaya, I.V. Zagorulko

POLYMORPHIC CRYSTALLIZATION KINETICS OF THE $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ AMORPHOUS ALLOY

The crystallization kinetics of a metastable bcc-phase of initial composition with the grains sizes of ~ 8 nm at heating of rapidly quenched amorphous foils of $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ alloy is studied by methods of resistivity measurements, X-ray diffraction and differential thermal analyses. The mechanism of single-phase nanocrystalline structure formation based on the assumption about diffusionless character of crystals growth processes is suggested. The kinetic equation of polymorphic nanocrystallization consistent with the experimental dependences of the crystallizing ribbon resistivity on the isothermal annealing time is obtained.

Keywords: amorphous phase, mechanism and kinetics, polymorphic nanocrystallization, diffusionless growth

Fig. 1. Results of the resistometric (1), differential thermal (2) and X-ray diffraction (3–6) analysis of the structural transformations occurring at heating of the rapidly quenched

Ce₇₉Ag₂₁ amorphous alloy: 3 – an amorphous phase, 4 – a metastable bcc-phase, 5 – γ -Ce, 6 – CeAg

Fig. 2. Change of resistivity of isothermal segments (1, 2, 3) at abrupt change of annealing temperature (1', 2', 3') of the amorphous ribbons of the Ce₇₉Ag₂₁ alloy

Fig. 3. Relations between $\ln\tau_i$ and the inverse annealing temperature of the Ce₇₉Ag₂₁ amorphous alloy, where τ_i ($i = 1, 2, 3$) is the time of achieving three defined levels of resistivity, $\cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$: 1 – 1.76, 2 – 1.62, 3 – 1.47

Fig. 4. Relations between $-(d\rho/d\tau)\exp(E/RT)$ function and the fraction of the excessive resistivity $(\rho - \rho_m)/(\rho_a - \rho_m)$, which disappears at annealing of the amorphous Ce₇₉Ag₂₁ alloy at temperatures of 374 (○) and 368 K (▲)

Fig. 5. Resistivity changes of the amorphous Ce₇₉Ag₂₁ alloy vs annealing time at the temperatures of 374 (○) and 368 K (▲). Solid lines are calculated using (5), (6); points represent the experimental data