

PACS: 61.85.Rx, 61.46.Hk, 68.55.A, 81.10.Aj

С.Г. Рассолов, В.И. Ткач, В.В. Максимов, О.В. Коваленко,  
Т.Н. Моисеева, В.В. Попов

## ЗАРОЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ Al В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Al_{87}Ni_8Y_5$ ПРИ НАГРЕВЕ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ

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

Статья поступила в редакцию 6 декабря 2012 года

*Методами рентгенографического анализа, резистометрии и измерения микротвердости исследован процесс формирования нанокompозитной структуры в аморфном сплаве  $Al_{87}Ni_8Y_5$  при нагреве со скоростью 5 K/min. Из сопоставления экспериментально измеренных изменений среднего размера нанокристаллов и их объемной доли установлено, что при повышении температуры нагрева скорость зарождения нанокристаллов Al изменяется по кривой с максимумом. Показано, что наблюдаемые изменения скорости зарождения могут быть удовлетворительно описаны в рамках классической модели гомогенного зарождения с учетом снижения термодинамической движущей силы превращения, обусловленного обогащением остаточной аморфной матрицы легирующими элементами. Установлено, что инициация процесса зарождения в ходе предварительного нагрева приводит к увеличению (на ~ 9.5%) микротвердости образцов с нанокompозитной структурой.*

**Ключевые слова:** аморфные сплавы, нанокристаллизация, скорость зарождения, диффузионно-контролируемый рост, термодинамическая движущая сила, микротвердость

*За методами рентгенографічного аналізу, резистометрії та вимірювання мікротвердості досліджено процес формування нанокompозитної структури в аморфному сплаві  $Al_{87}Ni_8Y_5$  при нагріванні зі швидкістю 5 K/min. Из зіставлення експериментально виміряних змін середнього розміру нанокристалів і їхньої об'ємної частки встановлено, що при підвищенні температури нагрівання швидкість зародження нанокристалів Al змінюється по кривій з максимумом. Показано, що зміни швидкості зародження, які спостерігаються, можуть бути задовільно описані в рамках класичної моделі гомогенного зародження з урахуванням зниження термодинамічної рушійної сили перетворення, що обумовлено збагаченням залишкової аморфної матриці легуючими елементами. Встановлено, що ініціація процесу зародження в процесі попереднього нагріву призводить до збільшення (на ~ 9.5%) мікротвердості зразків з нанокompозитною структурою.*

**Ключові слова:** аморфні сплави, нанокристалізація, швидкість зародження, дифузійно-контрольований ріст, термодинамічна рушійна сила, мікротвердість

## 1. Введение

Высокий уровень физических свойств (магнитно-мягких в сплавах на основе Fe [1] и прочностных в сплавах на основе Al [2]) материалов с аморфно-кристаллическими нанокомпозитными структурами, представляющими собой распределенные в аморфной матрице нанокристаллы с размерами от 5 до 30 nm и объемной плотностью  $10^{21}-10^{24} \text{ m}^{-3}$ , вызвал большой интерес к исследованиям процессов их формирования. Основным способом получения нанофазных композитов – частичная кристаллизация аморфных прекурсоров, которая позволяет контролировать структурные параметры (размеры нанокристаллов и их объемную долю) и, следовательно, физические свойства аморфно-кристаллических структур.

Очевидно, что необходимыми условиями формирования нанокомпозитных структур являются высокие скорости зарождения и низкие скорости роста кристаллических фаз. Анализ, проведенный Кестером [3], показал, что наибольшей склонностью к образованию нанофазных композитов обладают металлические стекла, кристаллизующиеся по так называемому первичному механизму, в процессе которого в аморфной матрице образуются кристаллы с составом, отличающимся от состава матрицы. Рост кристаллитов по этому механизму происходит с вытеснением атомов нерастворимых компонентов в матрицу, в результате чего вокруг каждого растущего кристаллита образуется оболочка, обогащенная легирующими элементами (диффузионная зона). Формирование диффузионных зон затрудняет поступление атомов базового элемента к поверхности кристаллитов, вследствие чего скорость их роста, контролируемая объемной диффузией, является снижающейся функцией времени [4].

Проведенный в [4] анализ диффузионно-контролируемого роста относится к случаю свободно растущего кристалла, однако в случае высокой плотности растущих кристаллитов контакт их диффузионных зон («мягкое» столкновение [5]) приводит к дополнительному снижению скорости роста вплоть до нулевого значения [6]. Формирование диффузионных зон вокруг нанокристаллов Al в процессе кристаллизации аморфных сплавов на основе Al [7,8] наблюдалось экспериментально, и к настоящему времени разработан ряд аналитических и численных теоретических моделей, описывающих процесс диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов в условиях «мягкого» столкновения [5,9,10].

В то же самое время механизмы процесса формирования высокой объемной плотности нанокристаллов в аморфной матрице остаются до настоящего времени дискуссионными. В частности, ряд исследователей считают, что в процессе закалки расплава формируются зародыши нанокристаллов [9], наличие которых в структуре аморфных фаз подтверждено экспериментально [11]. Однако анализ структурных изменений показал, что в процессе формирования нанокомпозитной структуры плотность нанокристаллов возрастает, причем наиболее интенсивно – на начальных стадиях [8,11,12], что однозначно свидетельствует о наличии нестационарного процесса зарождения в аморфной фазе. Исходя из анализа распределения нанокристаллов по размерам, авторы работы [13] сделали вывод, что зарождение происходит по гетерогенно-

му механизму, а его высокая скорость на начальных этапах обусловлена наличием в аморфной фазе обогащенных Al кластеров, на которых формируются зародыши. Действительно, такого рода концентрационные флуктуации наблюдались в структуре ряда аморфных сплавов (например,  $\text{Al}_{89}\text{Ni}_6\text{La}_5$  [8] и  $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$  [12]). Однако если в первом из этих сплавов плотность обогащенных Al областей была такой же, как и нанокристаллов в нанокompозитной структуре ( $\sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ), то во втором она была существенно выше и составляла  $10^{24}-10^{25} \text{ m}^{-3}$ , т.е. центром зарождения должен быть 1 из 1000 кластеров.

Очевидно, что непосредственная информация о характере процесса зарождения может быть получена из оценок скорости этого процесса, однако число таких исследований для нанокристаллизации весьма ограничено. В частности, в работе [14] было установлено, что в изотермических условиях скорость зарождения нанокристаллов Al в аморфном сплаве  $\text{Al}_{82}\text{Sm}_8$  снижается практически экспоненциально со временем отжига, а при непрерывном нагреве частота зародышеобразования нанокристаллов  $\alpha\text{-FeCo}$  в металлических стеклах  $\text{CoFeMnNbV}$  изменяется в зависимости от температуры по кривой с максимумом [15]. Однако в работах [14,15] не обсуждалась физическая природа наблюдаемых изменений скорости зарождения, и ее оценки были сделаны только по изменениям доли закристаллизованного объема без учета роста (что противоречит выводам ряда работ (напр., [9,16]) о доминирующем вкладе процесса роста в кинетику нанокристаллизации).

Исходя из сказанного, в настоящей работе была поставлена задача – оценить скорость зарождения нанокристаллов Al в аморфном сплаве  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  по совокупности изменений доли закристаллизованного объема и размеров нанокристаллов. Выбор объекта исследования обусловлен относительно высокой склонностью этого сплава к аморфизации, наибольшим приростом микротвердости в процессе нанокристаллизации [17] и наличием значений эффективного коэффициента диффузии, контролирующего нанокристаллизацию [18]. Анализ проводили для условий непрерывного нагрева, что позволило избежать неопределенностей в нахождении структурных параметров нанофазных композитов, связанных с их изменениями в процессе прогрева образцов до температур изотермических выдержек.

## 2. Материалы и методы исследования

Слиток массой 50 g сплава номинального состава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  готовили дуговой плавкой в атмосфере чистого Ar из химически чистых элементов (Al – 99.99 wt%, Y – 99.5 wt% и Ni – 99.96 wt%). Образцы с аморфной структурой получали в форме лент толщиной  $50 \pm 3 \mu\text{m}$  методом спиннингования расплава в атмосфере He [17].

Структурные изменения, происходящие в аморфных лентах, подвергнутых нагреву до различных температур, изучали рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3М в Co  $K_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.179 \text{ nm}$ ). На дифракционных картинах нанофазных композитов в угловом диапазоне аморфного гало

выделяли вклады от остаточной аморфной матрицы и нанокристаллов Al, по отношению площадей которых ( $A_a$  и  $A_{cr}$  соответственно) оценивали долю кристаллической фазы  $X = A_{cr}/(A_{cr} + A_a)$  [19]. Размеры нанокристаллов  $L$  оценивали по полуширине линий (111) и (200) по соотношению  $L = \lambda/B\cos\theta$  [20], а их объемную плотность рассчитывали из выражения  $N = 6X/(\pi L^3)$ .

О кинетике нанокристаллизации при скорости нагрева 5 K/min судили по изменениям электросопротивления  $R$  (стандартный четырехзондовый потенциометрический метод на постоянном токе) с автоматической регистрацией в компьютере значений падения напряжения, измеренных при двух направлениях тока. Кинетическую кривую  $X(T)$  строили путем нормализации значений  $R(T)$  на долю нанокристаллов, измеренную в образце, нагретом до температуры завершения процесса нанокристаллизации.

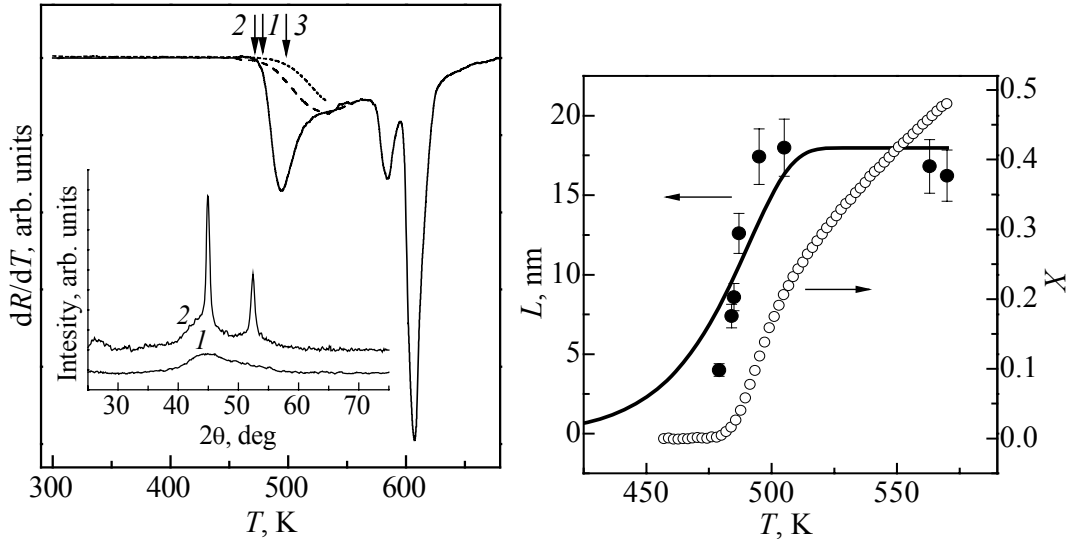
Микротвердость образцов измеряли с помощью стандартного прибора ПМТ-3 (нагрузка 0.29 N, время выдержки 10 s) с погрешностью  $\pm 1.5\%$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследованные в работе быстроохлажденные ленты сплава  $Al_{87}Ni_8Y_5$  были пластичными и по данным рентгенографического анализа (вставка на рис. 1) имели аморфную структуру. Согласно результатам резистометрического анализа переход аморфной фазы в равновесное кристаллическое состояние при нагреве со скоростью 5 K/min начинается при температуре  $T_{ons} = 484$  K и происходит в три четко выраженные стадии (рис. 1), на первой из которых в диапазоне температур 484–570 K формируется наноконкомпозитная структура. Расшифровка дифрактограммы образца, подвергнутого нагреву до 570 K (вставка на рис. 1), показала, что средние размеры нанокристаллов Al составляют  $17 \pm 1$  nm, их относительная доля – 0.48, а объемная плотность –  $1.87 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . При более высоких температурах в остаточной аморфной матрице происходят процессы формирования равновесных интерметаллических соединений и рост нанокристаллов Al [17].

Исследования структуры образцов, нагретых до различных температур в диапазоне 484–570 K, показали, что при повышении температуры нагрева средние размеры нанокристаллов Al изменяются по кривой с насыщением (рис. 2), что наблюдалось и в других аморфных сплавах на основе Al [6,16]. В то же самое время, как видно из рис. 2, в интервале температур 550–570 K, в котором скорость роста нанокристаллов становится равной нулю, доля кристаллической фазы  $X$  продолжает увеличиваться. Это означает, что кинетика завершающего этапа нанокристаллизации аморфного сплава  $Al_{87}Ni_8Y_5$  контролируется процессом зарождения и, как было показано в работе [14], для случая  $L = \text{const}$  скорость зарождения может быть приближенно оценена по изменениям  $X(t)$ , как

$$I(t) \approx \frac{3}{4\pi} \frac{1}{(L/2)^3} \frac{dX}{dt}. \quad (1)$$



**Рис. 1.** Изменения производной электросопротивления в процессе нагрева со скоростью 5 K/min аморфных лент сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  в исходном состоянии (—) и подвернутых предварительному нагреву до температур 484 (---) и 518 K (⋯). Нумерованными стрелками отмечены температуры начала кристаллизации соответствующих образцов. На вставке: дифрактограммы лент в исходном состоянии (1) и после нагрева до 570 K (2)

**Рис. 2.** Изменения средних размеров нанокристаллов Al (●) и доли превращенного объема (○) в аморфном сплаве  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  в процессе нагрева со скоростью 5 K/min. Сплошная линия – зависимость  $L(T)$ , рассчитанная по соотношению (3)

Несложно показать, что для случая нагрева с постоянной скоростью ( $q_+ = dT/dt$ ) и учета вклада роста нанокристаллов в долю превращенного объема соотношение (1) преобразуется к виду

$$I(T) \approx \frac{3}{4\pi} \frac{q_+}{r_H^3(T)} \frac{dX}{dT}, \quad (2)$$

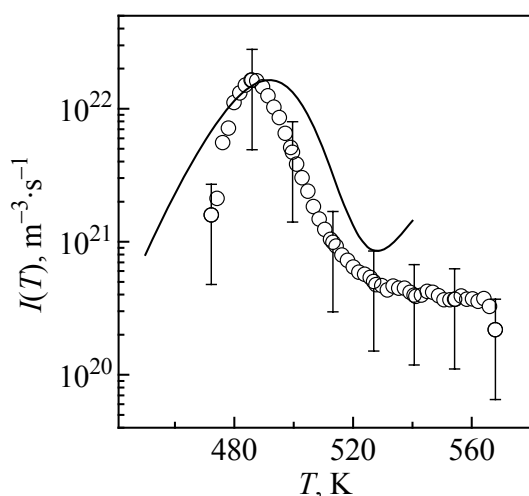
где  $r_H = L/2$  – радиус нанокристалла. В принципе, представленные на рис. 2 экспериментальные данные позволяют оценить значения скорости зарождения в аморфном сплаве  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  при непрерывном нагреве, однако лишь для температур, при которых были измерены значения  $L(T)$ . Для более подробного анализа зависимости  $I(T)$  экспериментально измеренная зависимость  $L(T)$  была аппроксимирована соотношением

$$r_H(T) \approx \sqrt{2/3} \lambda_H r_S \left\{ 1 - \exp \left[ -3\lambda_H D(T) t_{\text{eff}}(T) / r_S^2 \right] \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

которое, как было показано в работе [16], корректно описывает динамику изменения размеров нанокристаллов Al в аморфном сплаве  $\text{AlNiCoGdY Tb}$  при непрерывном нагреве. Здесь  $2r_S = 6/(\pi N^{1/3})$  – среднее расстояние между нанокристаллами, определенное в конце процесса нанокристаллизации;  $D(T)$  – коэффициент диффузии, контролирующей рост нанокристаллов;  $t_{\text{eff}}(T) =$

$= T^2/(Qq_+)$  – эффективное время термически активируемого неизотермического процесса;  $Q$  – энергия активации диффузии;  $\lambda_H = [(C_I - C_M)/(C_I - C_P)]^{1/3}$  – параметр, зависящий от суммарной концентрации легирующих элементов в нанокристалле  $C_P$ , в аморфной матрице на границе растущего кристаллита  $C_I$  и вдали от нее  $C_M$ . С учетом того, что для сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$   $C_M = 0.13$ , а растущие нанокристаллы свободны от легирующих элементов ( $C_P = 0$ ) и что  $C_I = 2C_M - C_P$  [16], значение параметра  $\lambda$  составило 0.794.

Значения коэффициента диффузии рассчитывали непосредственно по эмпирическому уравнению  $D(T) = 1.1 \cdot 10^{-3} \exp(-18320/T) \text{ m}^2/\text{s}$ , установленному для исследуемого сплава в работе [18], а значение энергии активации из этого соотношения использовали для расчета  $t_{\text{eff}}(T)$ . Как видно из рис. 2, рассчитанная по уравнению (3) кривая  $L(t)$  достаточно корректно описывает характер экспериментально определенных изменений среднего размера нанокристаллов Al. В свою очередь, подстановка расчетных значений  $r_H(T)$  и результатов численного дифференцирования кривой  $X(T)$  в соотношение (2) позволила оценить значения скорости зарождения нанокристаллов Al в аморфном сплаве  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  при нагреве со скоростью 5 K/min, показанные точками на рис. 3. Следует отметить, что погрешность значений  $I(T)$  обусловлена прежде всего наличием шума на экспериментальной кривой  $X(T)$ , содержащей более 20000 точек.



**Рис. 3.** Изменения скорости зарождения нанокристаллов Al в аморфном сплаве  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  в процессе нагрева со скоростью 5 K/min, оцененные по экспериментальным данным (○) и рассчитанные по соотношению (4) (---)

Как видно из данных, приведенных на рис. 3, при повышении температуры нагрева скорость зарождения нанокристаллов Al возрастает, достигает максимальных значений порядка  $1.6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  в диапазоне температур 488–491 K, а к завершению процесса нанокристаллизации снижается до значений  $\sim 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Отметим, что характер изменений  $I(T)$  (рис. 3) качественно согласуется с оценками скорости зарождения нанокристаллов  $\alpha$ -Fe в аморфных сплавах  $\text{CoFeMnNbB}$  [15], а максимальное значение близко к оценке  $I_{\text{max}}$  ( $\sim 10^{21} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) нанокристаллов Al на начальных стадиях кристаллизации аморфного сплава  $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$  [12], сделанной по данным струк-

турных исследований. Снижение скорости зарождения в процессе нанокристаллизации авторы цитируемых работ качественно связывают с обеднением матрицы элементами, необходимыми для формирования новых зародышей [15], или с исчерпанием обогащенных Al наномасштабных областей, сформированных в процессе закалки из расплава [12].

В то же время, как предполагается в ряде работ (напр., [11,21]), причиной снижения скорости кристаллизации на завершающей стадии формирования нанокompозитной структуры может служить уменьшение термодинамической движущей силы превращения  $\Delta G$ , обусловленное повышением концентрации легирующих элементов в остаточной аморфной матрице. Ввиду того, что для процесса нанокристаллизации по механизму зарождения и диффузионно-контролируемого роста величина  $\Delta G$  определяет прежде всего значение скорости зарождения, в настоящей работе сделана попытка учесть влияние изменений разности термодинамических потенциалов аморфной фазы и кристаллического Al на изменения  $I(T)$  при нагреве с постоянной скоростью.

Анализ проводили с использованием классического уравнения для скорости гомогенного зарождения в виде [22]:

$$I(C_M, T) = \frac{N_0}{a_0^2} D(T) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT\Delta G_C^2(C_M, T)}\right), \quad (4)$$

где  $N_0$  – число атомов в единице объема;  $a_0$  – расстояние диффузионного прыжка, равное среднему атомному диаметру;  $D(T)$  – коэффициент диффузии на границе раздела;  $\sigma$  – удельная свободная энергия границы зародыш–аморфная фаза;  $V_m$  – молярный объем материнской фазы;  $k$  – постоянная Больцмана.

Для описания изменений термодинамической движущей силы зарождения Al, обусловленных изменением состава остаточной аморфной матрицы, в настоящей работе было использовано соотношение, полученное в рамках модели регулярных растворов в [23]:

$$\Delta G_C(C_M, T) = (T_m - T) \{ \Delta S(T) + R \ln[1 - C_M(T)] \}, \quad (5)$$

где  $T_m$  – температура плавления,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta S(T)$  – скачок энтропии при кристаллизации. С учетом того, что процесс зарождения происходит при глубоких переохлаждениях, величину  $\Delta S(T)$  можно представить как [24]:

$$\Delta S(T) = 2\Delta H_m T / [T_m (T_m + T)], \quad (6)$$

где  $\Delta H_m$  – теплота плавления при  $T_m$ . В свою очередь, для описания кинетики изменения состава аморфной матрицы, обусловленного формированием нанокристаллов чистого Al, было использовано уравнение из работы [10], модифицированное для условий непрерывного нагрева [16]:

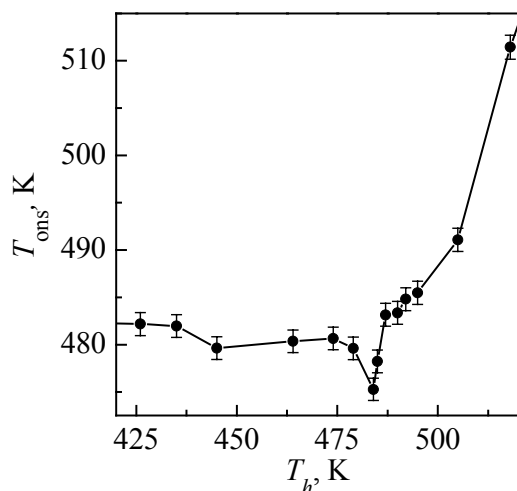
$$C_M(T) = C_I - (C_I - C_M^0) \exp(-3\lambda_H D t_{\text{eff}} / r_S^2). \quad (7)$$

Для расчетов изменений  $I(T)$  по комбинации соотношений (4)–(7) были использованы параметры чистого Al ( $a_0 = 2.86 \cdot 10^{-10}$  м,  $T_m = 933.5$  К,  $\Delta H_m = 10784$  Дж/моль,  $N_0 = 6.02 \cdot 10^{28}$  м<sup>-3</sup>,  $V_m = 1.062 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль) [25] и значения  $C_M^0 = 0.13$ ,  $C_I = 0.26$  и  $r_S = 9.85$  нм. Изменения  $D(T)$  рассчитывали с помощью приведенного выше уравнения, характеризующего рост нанокристаллов, как это сделано в работе [13], а значение удельной свободной энергии границы раздела зародыш–аморфная фаза было взято в качестве свободного параметра. Расчеты показали, что величина  $I(C_M, T)$ , вычисленная по соотношению (4) для скорости нагрева 5 К/мин, при температуре 484 К имеет максимум, высота которого существенно зависит от значения  $\sigma$ . В частности, приведенная на рис. 3 кривая  $I(C_M, T)$  была рассчитана при значении  $\sigma = 0.0765$  Дж/м<sup>2</sup>, которое ниже, чем 0.108 Дж/м<sup>2</sup> для зародыша Al в контакте с собственным расплавом при температуре плавления [26], но несколько выше оценок (0.07 и 0.076 Дж/м<sup>2</sup>), приведенных в работах [27] и [6] для нанокристаллов Al, зарождающихся в аморфных сплавах Al<sub>88</sub>Y<sub>7</sub>Fe<sub>5</sub> и Al<sub>88</sub>Ni<sub>4</sub>Y<sub>8</sub> соответственно.

Как видно из рис. 3, расчетная кривая  $I(C_M, T)$  в температурном диапазоне максимума хорошо воспроизводит оценки скорости зарождения, сделанные по экспериментальным данным. Это означает, что установленное в ряде аморфных сплавов на основе Al снижение скорости зарождения в процессе нанокристаллизации может быть интерпретировано в рамках формализма классической модели зародышеобразования путем учета снижения термодинамической движущей силы. Наблюдаемые на рис. 3 различия между расчетными и экспериментальными оценками (подъем расчетной кривой при температурах выше 530 К) могут быть связаны как с приближенным (упрощенным) характером модели и значений использованных параметров, так и с погрешностями измерений  $L(T)$  и  $X(T)$ , что указывает на необходимость дальнейших исследований.

Представлялось интересным изучить влияние немоного характера скорости зарождения нанокристаллов Al на термическую устойчивость аморфной фазы, структуру и микротвердость нанофазных композитов. С этой целью была приготовлена серия образцов, подвергнутых двойной термической обработке, которая заключалась в нагреве исходных ленточных образцов со скоростью 5 К/мин до различных температур в диапазоне 400–570 К с последующим быстрым охлаждением на воздухе и повторным нагревом до температуры завершения процесса нанокристаллизации в исходном образце (570 К). Исследования показали, что предварительный нагрев приводит к изменению как температуры начала кристаллизации, так и кинетики этого процесса (см. рис. 1). Оценки значений  $T_{\text{ons}}$  при повторном нагреве показали (рис. 4), что термическая устойчивость аморфной фазы в термообработанных образцах



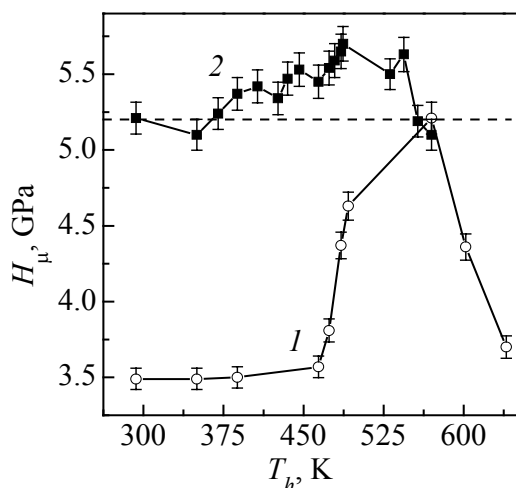


**Рис. 4.** Влияние температуры предварительного нагрева  $T_h$  на температуру начала кристаллизации  $T_{ons}$  аморфных лент сплава  $Al_{87}Ni_8Y_5$

и ростом в свежеприготовленных лентах к контролируемому росту имеющихся в системе зародышей, которые успевают образоваться при нагреве в область температур с высокими значениями  $I(T)$ . Аналогичное явление (снижение  $T_{ons}$ , обусловленное повышением концентрации закалочных зародышей и изменением механизма кристаллизации) наблюдалось в лентах различной толщины аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  [28], однако в стеклах на основе Al до настоящего времени не обнаруживалось.

Выше отмечалось, что процесс нанокристаллизации приводит к значительному возрастанию микротвердости  $H_\mu$  (от 3480 до 5210 МПа в образце, нагретом до температуры завершения первой стадии превращения), значения которой резко снижаются (кривая  $I$  на рис. 5) при формировании в структуре образцов относительно крупных кристаллов интерметаллических соединений [17]. Как показали эксперименты, предварительный нагрев образцов приводит к дополнительному немонотонному упрочнению нанокompозитной структуры, формирующейся при нагреве до 570 К (повышению  $H_\mu$  до 5700 МПа, что соответствует пределу текучести  $\sim 1900$  МПа [29]) (рис. 5, кривая 2). Из сопоставления характера кривой  $I$  на рис. 5 с кинетической кривой нанокристаллизации  $X(T)$  (см. рис. 2) следует, что возрастание  $H_\mu$  главным образом обусловлено увеличением относительной доли нанокристаллов Al. Действительно, анализ дифрактограммы образца, подвергнутого предварительному нагреву до 484 К, в котором достигается наибольшее значение микротвердости, показал, что дополнительная термообработка не влияет на средние размеры нанокристаллов Al ( $17 \pm 1$  nm), но приводит к увеличению их доли (от 0.48 до 0.55) и соответственно объемной плотности (от  $1.87 \cdot 10^{23}$  до  $2.14 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) по сравнению с образцом, однократно нагретым до 570 К. Из приведенных результатов следует, что предварительный нагрев в область

изменяется немонотонно – незначительно снижается в образцах, нагретых до температур 478–486 К, а затем непрерывно возрастает при повышении температуры предварительного нагрева. Причиной возрастания  $T_{ons}$  термообработанных образцов, которое наблюдалось в целом ряде аморфных сплавов на основе Al [21], является обогащение остаточной аморфной фазы легирующими элементами. Что касается снижения  $T_{ons}$  (максимум на 9 К в образце, нагретом до 487 К), то этот эффект, вероятнее всего, обусловлен изменением механизма нанокристаллизации от контролируемого зарождением и



**Рис. 5.** Изменения микротвердости образцов аморфного сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ , нагретых со скоростью 5 K/min до различных температур ( $\circ$ ), и образцов, подвергнутых предварительному нагреву до различных температур, с последующим нагревом до 570 К ( $\blacksquare$ )

температур максимума  $I(T)$  инициирует преимущественно процесс зарождения, а не роста, в результате чего в нанокompозитной структуре, формирующейся при повторном нагреве, суммарное количество нанокристаллов Al увеличивается. В свою очередь, это означает, что предварительная термическая обработка аморфных сплавов, склонных к нанокристаллизации, может использоваться в качестве дополнительного метода модификации структуры нанофазных композитов и их физических свойств.

#### 4. Выводы

1. Путем сопоставления экспериментально измеренных изменений средних размеров нанокристаллов и доли закристаллизованного объема в образцах аморфного сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  в процессе нагрева со скоростью 5 K/min установлено, что при повышении температуры скорость зарождения нанокристаллов Al возрастает до максимального значения  $1.6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  в диапазоне температур 488–491 К, а к завершению процесса нанокристаллизации (570 К) снижается примерно на порядок величины.

2. Показано, что экспериментально определенные изменения скоростей зарождения нанокристаллов Al удовлетворительно описываются в рамках классического уравнения для скорости гомогенного зарождения с учетом снижения движущей силы кристаллизации, обусловленного обогащением остаточной аморфной матрицы легирующими элементами.

3. Установлено, что предварительный нагрев образцов до температур, соответствующих максимуму скорости зарождения, приводит к снижению температуры начала кристаллизации при повторном нагреве на 9 К и увеличению микротвердости нанокompозитной структуры от 5210 до 5700 МПа, что обусловлено повышением объемной плотности нанокристаллов Al от  $1.87 \cdot 10^{23}$  до  $2.14 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума НАН Украины в рамках программы «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (проект 23-12-Н).

1. M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, Prog. Mater. Sci. **44**, 291 (1999).
2. A. Inoue, Prog. Mater. Sci. **43**, 365 (1998).
3. U. Koster, J. Meinhardt, H. Alves, Mater. Sci. Forum **179–181**, 533 (1995).
4. C. Zener, J. Appl. Phys. **20**, 950 (1949).
5. M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell, Prog. Mater. Sci. **47**, 559 (2002).
6. X.Y. Jiang, Z.C. Zhong, A.L. Greer, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 789 (1997).
7. K. Hono, Y. Zhang, A.P. Tsai, A. Inoue, T. Sakurai, Scr. Metall. Mater. **32**, 191 (1995).
8. B. Radiguet, D. Blavette, N. Wanderka, J. Banhart, K.L. Sahoo, Appl. Phys. Lett. **92**, 103216 (2008).
9. D.R. Allen, J.C. Foley, J.H. Perepezko, Acta Mater. **46**, 431 (1998).
10. V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov, J. Non-Cryst. Solids **351**, 1658 (2005).
11. H. Nitsche, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, J. Non-Cryst. Solids **351**, 3760 (2005).
12. K.K. Sahu, N.A. Mauro, L. Longstreich-Spoor, D. Saha, Z. Nussinov, M.K. Miller, K.F. Kelton, Acta Mater. **58**, 4199 (2010).
13. J.H. Perepezko, S.D. Imhoff, R.J. Hebert, J. Alloys Comp. **495**, 360 (2010).
14. J. Antonowicz, J. Non-Cryst. Solids **351**, 2383 (2005).
15. J.S. Blazquez, M. Millan, C.F. Conde, A. Conde, J. Alloys Comp. **505**, 91 (2010).
16. S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, V.V. Maksimov, K.A. Svyrydova, I.V. Zhi-kharev, Phys. Stat. Sol. **C7**, 1340 (2010).
17. В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, В.В. Попов, В.В. Максимов, Е.С. Сегуда, Металлофиз. новейшие технол. **33**, 663 (2011).
18. V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.K. Nosenko, V.V. Maksimov, T.N. Moiseeva, K.A. Svyrydova, J. Non-Cryst. Solids **358**, 2727 (2012).
19. P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski, Scripta Mater. **48**, 1537 (2003).
20. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Рассторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
21. J.H. Perepezko, R.J. Hebert, W.S. Tong, J. Hamann, H.R. Rozner, G. Wilde, Mater. Trans. **44**, 1982 (2003).
22. M.-H. Zuercher, D.G. Morris, J. Mater. Sci. **25**, 4717 (1990).
23. C.V. Thompson, F. Spaepen, Acta Metall. **31**, 2021 (1983).
24. C.V. Thompson, F. Spaepen, Acta Metall. **22**, 1855 (1979).
25. Свойства элементов. Справочник, Г.В. Самсонов (ред.), Металлургия, Москва (1976), ч. 1.
26. K.F. Kelton, in: Solid State Phys.: Advances in Research and Application, H. Ehrenreich, D. Turnbull (eds.), Academic Press, New York, **45**, 75 (1991).
27. K.F. Kelton, T.K. Croat, A.K. Gangopadhyay, L.-Q. Xing, A.L. Greer, M. Weyland, X. Li, K. Rajan, J. Non-Cryst. Solids **317**, 71 (2003).
28. A.L. Greer, Acta Metall. **30**, 171 (1982).
29. O.N. Senkov, S.V. Senkova, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mater. Sci. Eng. **A393**, 12 (2005).

S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, V.V. Maksimov, O.V. Kovalenko, T.N. Moiseeva, V.V. Popov

## NUCLEATION OF Al NANOCRYSTALS IN THE AMORPHOUS $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ ALLOY AT CONSTANT RATE HEATING

The process of formation of a nanocomposite structure in the amorphous  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  alloy at constant heating rate of 5 K/min was studied by X-ray diffraction and measurements of electrical resistance and microhardness changes. By comparison of the experimentally measured changes of the average sizes of nanocrystals and their volume fraction, it was established that the nucleation rate of Al nanocrystals increased with temperature up to about  $1.6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  in the range of 488–491 K and then decreased by about an order of magnitude at the final stage of nanocrystallization (570 K). It was shown that the observed behavior of the nucleation rate can be satisfactorily described within the classical model of homogeneous nucleation accounting lowering of the thermodynamic driving force of transformation due to the enrichment of the residual amorphous matrix with the alloying elements. It was found that preliminary heating of the samples up to temperatures corresponding to the nucleation rate maximum resulted in lowering of the onset crystallization temperature by about 9 K and enhancement of microhardness of the nanocomposite structure from 5210 to 5700 MPa that was caused by increment of the volume density of Al nanocrystals from  $1.87 \cdot 10^{23}$  to  $2.14 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

**Keywords:** amorphous alloys, nanocrystallization, rate of nucleation, diffusion-limited growth, thermodynamic driving force, microhardness

**Fig. 1.** Variations of the derivative of electrical resistance at heating with the rate of 5 K/min of the amorphous  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  ribbons in the as-cast state (—) and after preliminary heating up to 484 K (---) and to 518 K (⋯⋯). The numbered arrows mark the onset crystallization temperatures of the corresponding samples. Inset: X-ray diffraction patterns of the ribbons in the as-cast state (I) and after heating up to 570 K (2)

**Fig. 2.** Changes of the average grain size of Al nanocrystals (●) and the transformed volume fraction (○) in the amorphous  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  alloy during heating with a rate of 5 K/min. The solid line is the  $L(T)$  dependence calculated from Eq. (3)

**Fig. 3.** Changes of the nucleation rate of Al nanocrystals in amorphous  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  alloy during heating with the rate of 5 K/min estimated from the experimental data (○) and calculated from Eq. (4) (---)

**Fig. 4.** Effect of preliminary heating temperature  $T_h$  on the onset crystallization temperature  $T_{\text{ons}}$  in the amorphous  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  ribbons

**Fig. 5.** Variations of microhardness of the amorphous  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  as-cast samples heated up with the rate of 5 K/min to different temperatures (○) and those of the samples subjected to preliminary heating up to various temperatures and succeeding heating up to 570 K (■)