

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.-j, 61.46.Hk, 81.07.Bc, 81.16.Rf, 81.30.Fb, 82.60.Qr

## Дослідження кінетики росту нанокристалів Al при кристалізації аморфного стопу $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$

С. І. Мудрий, Ю. О. Кулик

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8,  
79000 Львів, Україна*

Методом високотемпературної рентгеноструктурної аналізи досліджено кінетику кристалізації аморфного стопу  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ . Встановлено, що ізотермічний відпал при 453 К призводить до виділення з аморфної фази нанокристалів Al, розмір яких змінюється від 6 до 14 нм. Аналізу кінетики ізотермічної кристалізації виконано на основі рівняння Джонсона–Мела–Аврамі. Запропоновано методу часової аналізи інтенсивностей дифракційних максимумів для визначення кінетики фазових перетворень при неперервному лінійному нагріванні аморфних стопів.

The crystallization kinetics of amorphous  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  alloy is studied by X-ray high-temperature diffraction method. As shown, the Al nanocrystals with sizes changing from 6 to 14 nm precipitate from amorphous phase during isothermal annealing at 453 K. Analysis of isothermal crystallization kinetics is performed using the Johnson–Mehl–Avrami equation. The method of diffraction-peak time-dependence analysis is proposed to determine the kinetics of phase transformation during continuous linear heating of amorphous alloys.

Методом високотемпературного рентгеноструктурного аналізу досліджено кінетику кристалізації аморфного сплаву  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ . Установлено, що ізотермічний відпал при 453 К приводить до виділення з аморфної фази нанокристалів Al, розмір яких змінюється від 6 до 14 нм. Аналіз кінетики ізотермічної кристалізації проведено з використанням рівняння Джонсона–Мела–Аврамі. Предложено метод часової аналізу інтенсивностей дифракційних максимумів для визначення кінетики фазових перетворень при неперервному лінійному нагріванні аморфних сплавів.

**Ключові слова:** аморфний стоп, нанокристалізація, кінетика фазових перетворень.

*(Отримано 3 грудня 2007 р.)*

## 1. ВСТУП

Легкі нанокристалічні стопи на основі Al, вперше одержані шляхом часткової кристалізації з аморфної фази [1, 2], знаходять дедалі ширше промислове застосування. Зокрема, серед металевих стопів вони мають рекордні міцнісні характеристики. Вивчення механічних властивостей нанокристалічних стопів Al–ПМ–РМ (ПМ — перехідний метал, РМ — рідкісноземельний метал) показало, що границя міцности може досягати значень до 1,6 ГПа [3]. Саме з цих причин дослідження механізмів зародження та росту нанокристалів в аморфній матриці має важливе фундаментальне і практичне значення. В даній роботі проаналізовано кінетику кристалізації аморфного стопу  $Al_{87}Ni_8Y_5$  методом високотемпературної Рентгенової дифрактометрії, що дає змогу прослідкувати за кінетикою фазових перетворень безпосередньо при нагріванні.

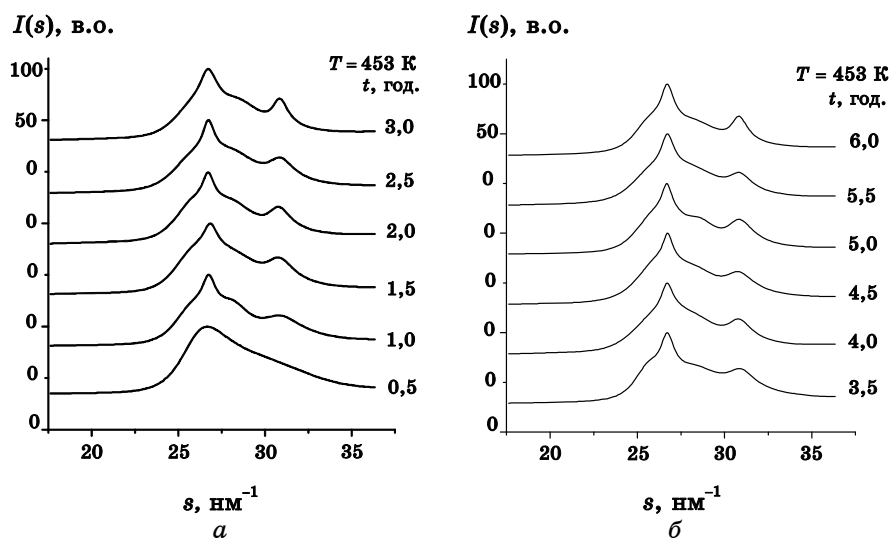
## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження кінетики кристалізації аморфного стопу в ізотермічних умовах виконувалось на автоматизованому Рентгеновому дифрактометрі ДРОН-3, оснащеному високотемпературною камерою УВД-2000 в  $CuK_{\alpha}$ -випромінненні ( $\lambda = 0,1542$  нм). Запис кривих інтенсивності виконувався в дискретному режимі ( $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ ) через однакові проміжки часу витримки зразка.

Методу високотемпературної рентгенографії було використано також при аналізі кінетики неізотермічної кристалізації. Досліджуваний зразок аморфного стопу встановлювався у високотемпературній камері УВД-2000 Рентгенового дифрактометра. Детектор Рентгенового випроміннення встановлювався в кутове положення, що відповідає дифракційному відбиттю найінтенсивнішої лінії (111)Al ( $d = 0,234$  нм,  $2\theta = 38,45^\circ$ ). Для забезпечення режиму лінійного нагрівання зразка використовувався високоточний програмований регулятор температури РИФ-101. Швидкість нагрівання в температурному інтервалі 293–673 К становила 0,08 К/с. Імпульси з виходу дискримінатора електронно-обчислювального пристрою УМВУ-2М надходили на вхід аналогово-цифрового перетворювача і записувались в пам'ять комп'ютера. Таким чином, можна одержати температурно-часові залежності дифракційних максимумів, та за їх зміною прослідкувати кінетику фазового перетворення.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено криві інтенсивності розсіяння Рентгенових променів, одержані при відпалі зразків у камері дифрактометра



**Рис. 1.** Дифрактограми аморфно-кристалічного ступу  $Al_{87}Ni_8Y_5$  після ізотермічної витримки при 453 К.

протягом різного часу при 453 К. Як видно, суттєві зміни в дифракційній картині спостерігаються вже при тривалості відпалу 1,0 год. На фоні дифузного максимуму виділяються рефлекси (111) та (200) нанокристалічної фази на основі Al. Збільшення тривалості відпалу призводить до зростання інтенсивності та зменшення напівширин дифракційних максимумів. Для детальнішої аналізи кінетики ізотермічного перетворення була одержана часова залежність об'ємної частки кристалічної фази  $X(t)$ . Для визначення  $X(t)$  нами була використана метода інтегральної аналізи кривих інтенсивності розсіяння. Дифракційні криві, одержані в інтервалі значень хвильового вектора 12,5–37,5 нм, розкладали на складові, що відповідають аморфній та кристалічним фазам. Об'ємну частку кристалічної фази розраховували за формулою:

$$X(t) = \frac{I_c}{(I_c + I_a)},$$

де  $I_c$ ,  $I_a$  — інтегральні інтенсивності розсіяння кристалічною та аморфною фазами.

Результати розрахунку наведені на рис. 3, *a* показують, що найбільш суттєва зміна  $X(t)$  має місце на початкових стадіях кристалізації, тоді як при відпалі тривалістю 3,5–6 год. вона практично не змінюється.

Для аналізу фазових перетворень в аморфних стопах використовують рівняння ізотермічної кристалізації Джонсона–Мела–Аврамі:

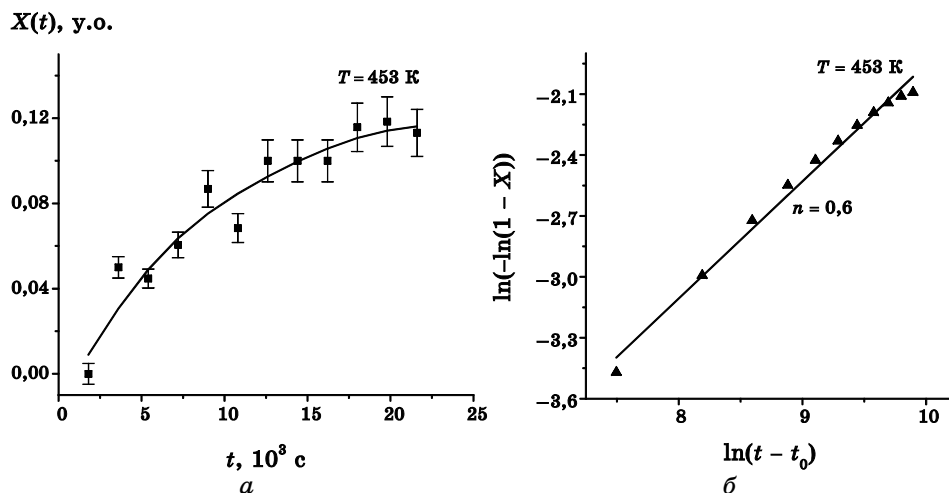


Рис. 2. Часова залежність об'ємної частки первинної фази (а), перебудована в координатах Аврамі (б).

$$X(t) = 1 - e^{-(Kt)^n},$$

де  $n$  — кінетичний коефіцієнт.

Значення показника  $n$  вказує на характер перетворення. Для визначення  $n$  перебудовуємо  $X(t)$  в подвійних логаритмічних координатах:

$$\ln(-\ln(1-X)) = \ln K + n \ln(t - t_0),$$

де  $t_0$  — інкубаційний період кристалізації. Таким чином,  $n$  можна визначити з нахилу одержаних прямолінійних залежностей (рис. 3, б).

Результати розрахунку показали, що значення кінетичного коефіцієнта дорівнює  $n = 0,6$ . З іншого боку відомо [4], що при первинній кристалізації показник  $n = 2,5$ . Одержаний нами результати вказує на дифузійно-контрольований механізм росту нанокристалів Al в процесі ізотермічної кристалізації аморфного стопу  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  при  $453 \text{ K}$ .

Профілі дифракційних максимумів (111)Al та (200)Al використовували для розрахунку середнього розміру нанокристалів Al за допомогою формули Селякова-Шеррера. В процесах дифузійно-контрольованого росту, середній розмір зерна залежить від часу згідно параболічного закону [5]:

$$L(t) = \lambda \sqrt{Dt}$$

( $\lambda$  — параметер, що залежить від хемічного складу нанокристалу,

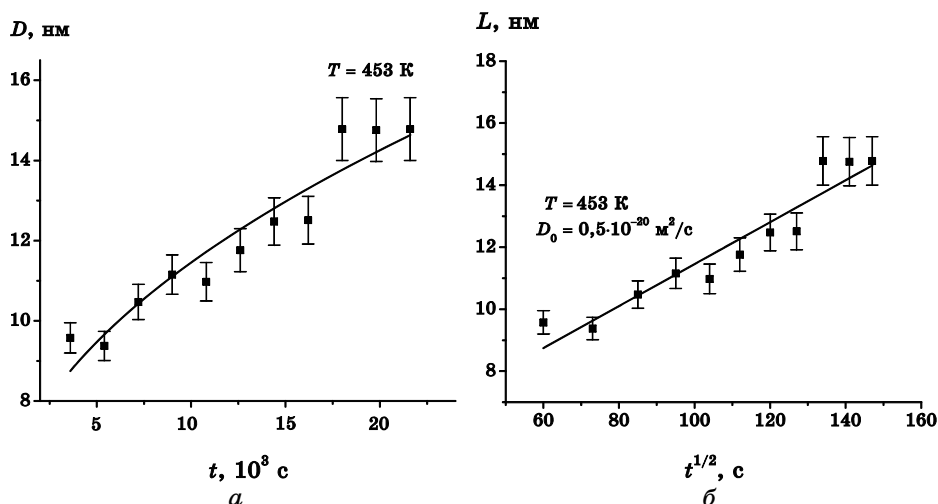


Рис. 3. Часові залежності середнього розміру нанозерен Al при ізотермічному відпалі.

міжфазної межі та аморфної матриці;  $D$  — коефіцієнт дифузії).

З наведених на рис. 3, б залежностей розміру нанозерен від часу в координатах  $L-\sqrt{t}$  видно, що вони задовільно описуються лінійною функцією. Одержані результати дають змогу оцінити значення коефіцієнта дифузії на міжфазній межі. В результаті виконаних розрахунків встановлено, що  $D = 0,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ . Таке аномально низьке значення коефіцієнта дифузії дозволяє стверджувати, що процес нанокристалізації аморфного ступу  $Al_{87}Ni_8Y_5$  обмежується дифузією атомів Y з міжфазної межі. Проведені нами рентгеноструктурні дослідження прямо підтверджують літературні дані [6]. Як видно з профільної аналізи дифракційних кривих поряд з максимумами (111)Al та (200)Al (рис. 4) спостерігаються дифузні максимуми від двох аморфних фаз з різним хемічним складом та типом близького упорядкування. Дифузний максимум локалізований при  $s = 25,5 \text{ нм}^{-1}$  суттєво зміщений відносно положення максимуму (111)Al в бік менших значень  $s$ . Середня міжатомова віддаль, оцінена за формулою  $r = 7,73/s$ , становить  $0,303 \text{ нм}$ . Враховуючи, що атомовий діаметр Y ( $0,360 \text{ нм}$ ) більший ніж Al ( $0,286 \text{ нм}$ ) та Ni ( $0,250 \text{ нм}$ ), причиною появи дифузного максимуму можна вважати розсіяння на розупорядкованих мікрообластях, збагачених атомами Y.

На рисунку 5 наведена залежність інтенсивності дифракційного максимуму (111)Al при неперервному нагріванні. На одержаній кривій можна виділити ряд характерних ділянок. Так на ділянці 1, що відповідає температурному інтервалу  $293-503 \text{ К}$ , інтенсивність розсіяння практично не залежить від температури. Ця ділянка відповідає області термічної стабільності аморфного ступу при швид-

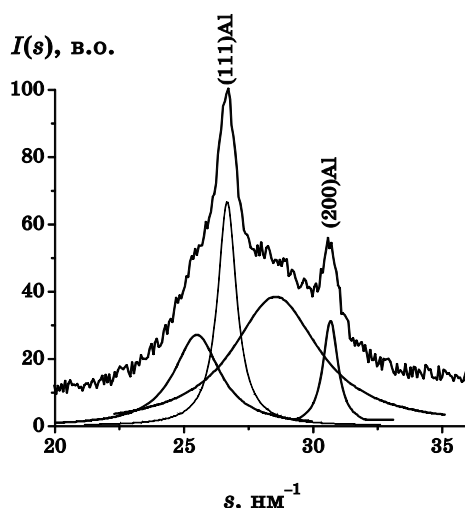
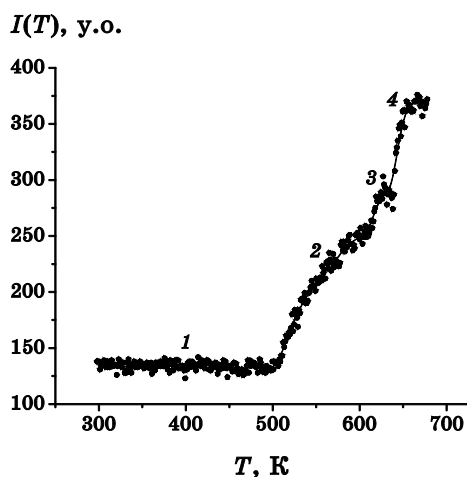


Рис. 4. Крива інтенсивності розсіяння стопу  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ , відпаленого при 453 К протягом 6 год.

кості нагрівання 0,08 К/с. В іншому температурному інтервалі 503–597 К (ділянка 2) спостерігається неперервне зростання інтенсивності розсіяння, що зумовлене виділенням з аморфної фази первинних нанокристалів фази на основі Al. Зміна інтенсивності дифракційного максимуму максимальна на початковій стадії і стає меншою при завершенні перетворення на стадії встановлення метастабільної рівноваги між первинними нанокристалом та залишковою аморфною фазою.

При збільшенні температури нагрівання в стопі спостерігаються два структурні перетворення (ділянки 3 та 4), вказують різкі зміни на температурній залежності інтенсивності максимуму (111)Al при нагріванні до вищих температур (ділянки 3 та 4 кривої  $I(T)$ ) двох структурно-фазових перетворень, пов'язаних з розпадом залишкової аморфної фази. Помітне збільшення інтенсивності та порівняно вузький температурний інтервал (598–618 К) на ділянці 3 є характерним для евтектичного типу перетворення. Виконані нами раніше в роботі [7] структурні дослідження показали, що на завершальних стадіях розпаду аморфного стопу  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  спостерігається формування інтерметалічних фаз  $\text{Al}_3\text{Ni}$  та  $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$ , що узгоджується з результатами досліджень діаграми фазової рівноваги потрійної системи Al–Ni–Y [8]. Можна припустити, що при  $T_{x2} = 598$  К з аморфного стопу виділяється евтектична суміш кристалів Al та інтерметалічної фази  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

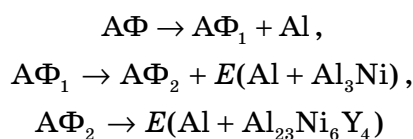
Як видно з рисунку 5, при нагріванні стопу до 629 К інтенсивність дифракційного максимуму (111)Al суттєво зростає, що вказує на збільшення об'ємної частки фази на основі Al. Виконані високо-



**Рис. 5.** Температурна залежність інтенсивності дифракційного максимуму (111)Al при неперервному нагріванні аморфного ступу  $Al_{87}Ni_8Y_5$  (• — експериментальні точки; — згладжена крива).

температурні структурні дослідження показали [7], що при нагріванні ступу до 643 К на дифрактограмах спостерігається різке збільшення інтегральної інтенсивності та зменшення напівширини максимумів Al.

Крім того, спостерігається кінцевий розпад аморфної матриці, на що вказує поява на дифрактограмах серії інтенсивних максимумів, які відповідають кристалічній фазі. Порівняння дифрактограм від кристалічної фази з теоретично розрахованими на основі даних робіт [8–10] показує, що на останній стадії кристалізації поряд з фазою на основі Al виділяється хемічна сполука  $Al_{23}Ni_6Y_4$  (моноклинна сингонія, просторова група  $C2/m$ , параметри елементарної комірки  $a = 1,5836$  нм,  $b = 0,40681$  нм,  $c = 1,8311$  нм,  $\beta = 112,97^\circ$ ). Кооперативний ріст обох структурних складових дозволяє стверджувати, що при 629 К залишкова аморфна фаза розпадається згідно евтектичної реакції. Таким чином, зміну фазового складу аморфного ступу  $Al_{87}Ni_8Y_5$  можна описати наступною послідовністю реакцій:



( $A\Phi$  — вихідна аморфна фаза,  $A\Phi_1$ ,  $A\Phi_2$  — залишкові аморфні фази).

Температурна залежність інтенсивності  $I(T)$  дозволяє визначити об'ємний вміст фази на основі Al та прослідкувати за кінетикою фа-

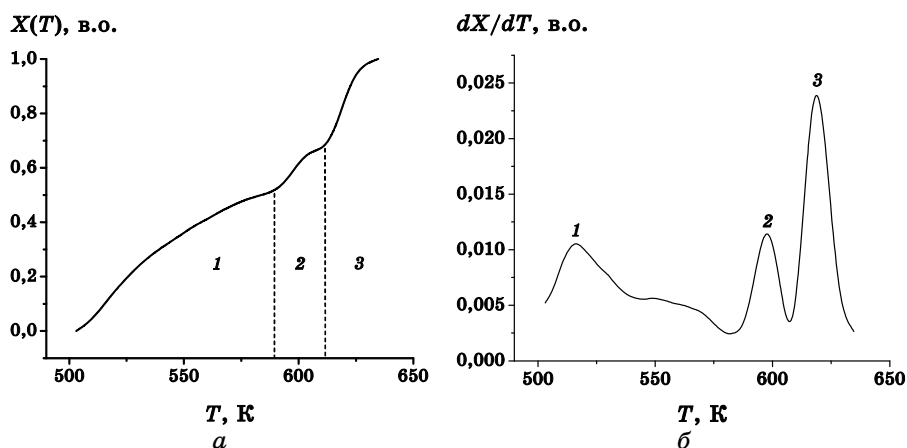


Рис. 6. Залежність об'ємної частки фази на основі Al (а) та швидкості кристалізації (б) при неперервному нагріванні аморфного стопу  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ .

зових перетворень. Для розрахунку залежності об'ємної частки кристалічної фази  $X(T)$  використано методу, запропоновану в роботі [11]. Інтенсивність розсіювання аморфно-кристалічної суміші фаз можна представити адитивною сумою інтенсивностей розсіювання від аморфної та кристалічної фаз:

$$I(T) = X(T)I_c + (1 - X(T))I_a$$

( $I_c$  — інтенсивність максимуму (111)Al повністю закристалізованого зразка;  $I_a$  — інтенсивність розсіювання аморфною фазою). З цього співвідношення одержуємо:

$$X(T) = \frac{I(T) - I_a}{I_c - I_a}.$$

На рисунку 6, а наведено температурну залежність об'ємної частки  $X(T)$  при неперервному нагріванні. В процесі первинної кристалізації об'ємний вміст фази на основі Al збільшується на 50,3%. В евтектичних реакціях (2) та (3) зміна об'ємного вмісту (Al) становить відповідно 15,6% та 34,1%. Для аналізу кінетики перетворення досліджено температурні зміни швидкості кристалізації  $dX/dT$  (рис. 6, б). На одержаній кривій спостерігається ряд характерних максимумів. В процесі первинної кристалізації (1) максимальна швидкість перетворення спостерігається при 519 К, що ймовірно пов'язано з домінуванням процесу зародження нанокристалів в аморфній матриці. В температурному інтервалі 519–545 К швидкість кристалізації Al зменшується та залишається стабільною в інтервалі 545–571 К. Одержаний результат свідчить про перехід до дифузійно-конт-



рольованої стадії нанокристалізації, при якій домінуючим стає фактор росту нанокристалів. Підвищення температури до 598 К призводить до зменшення швидкості кристалізації, що пов'язано із встановленням метастабільної термодинамічної рівноваги між кристалічною та аморфною фазами. Максимуми на кривій, локалізовані при температурах 619 та 693 К, відповідають евтектичним реакціям (2, 3). При  $T > 643$  К швидкість кристалізації різко зменшується, що зумовлено переходом у термодинамічно рівноважний стан.

#### 4. ВИСНОВКИ

В процесі ізотермічного відпалу аморфного стопу  $Al_{87}Ni_8Y_5$  при 453 К виділяються первинні нанокристали Al, розмір яких змінюється від 6 до 14 нм. Аналіза кінетики кристалізації на основі формалізму Джонсона–Мела–Аврамі вказує на домінуючу роль фактора дифузійно-контрольованого росту нанокристалів. На основі оцінки коефіцієнта дифузії показано, що ріст нанокристалів Al контролюється дифузиею атомів Y від міжфазної межі. Прямими структурними дослідженнями підтверджено факт формування областей різного хемічного складу, що зумовлено неоднорідним розподілом легувальних компонентів при кристалізації.

За допомогою метод аналізу часових залежностей інтенсивності дифракційного максимуму (111)Al досліджено кінетику фазових перетворень при неперервному лінійному нагріванні аморфного стопу  $Al_{87}Ni_8Y_5$ . Встановлено факт наявності двох перетворень евтектичного типу при 598 та 600 К, пов'язаних з формуванням евтектичних сумішей Al з інтерметалічними сполуками  $Al_3Ni$  та  $Al_{23}Ni_6Y_4$ .

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. He, J. F. Poon, and G. Y. Shiflet, *Science*, **241**: 1640 (1998).
2. A. Inoue, T. Ochiai, Y. Horio, and T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng. A*, **179–180**: 649 (1994).
3. Y. H. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Sci. Transactions JIM*, **32**: 331 (1991).
4. У. Кестер, У. Герольд, *Кристаллізація металічних стекел*. В кн.: *Металічні стекла* (Ред. Г.-Й. Гюнтеродт, Г. Бек) (Москва: Мир: 1983), т. 1.
5. Дж. Кристиан, *Теорія превращень в металах и сплавах* (Москва: Мир: 1978), т. 1.
6. В. К. Носенко, *Формування аморфних та наноструктурних станів в сплавах на основі Fe та Al* (Автореф. дис. ... докт. фіз.-мат. наук) (Київ: ІМФ НАНУ: 2005).
7. S. Mudry, L. Bednarska, Y. Kulyk, B. Kotur, M. Kovbuz, and O. Hertsyk, *Archives of Materials Science*, **25**, No. 4: 373 (2004).
8. *Phase Equilibrium Diagram of Ternary Al–Ni–Y System*.

9. R. E. Gladyshevskii and E. Parthé, *Acta Cryst.*, **C48**: 232 (1992).
10. R. E. Gladyshevskii, K. Cenxual, H. D. Flack, and E. Parthé, *Acta Cryst.*, **B49**: 468 (1993).
11. R. Raggio, G. Borzone, and R. Ferro, *Intermetallics*, **8**: 247 (2000).
12. А. Г. Ильинский, В. В. Маслов, В. К. Носенко, А. П. Бровко, И. К. Евлаш, *Металлофиз. новейшие технол.*, **22**, № 3: 45 (2000).