

PACS: 61.43.Dg, 81.07.Bc, 81.10.Aj, 66.30.-h

О.В. Коваленко¹, Е.А. Свиридова¹, С.В. Васильев^{1,2},
В.В. Бурховецкий¹, В.И. Ткач¹

ЭФФЕКТИВНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФфуЗИИ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ $Al_{90}Y_{10}$ И $Al_{87}Ni_8La_5$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НАЧАЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2017 года

Методами рентгенографического анализа и измерения электросопротивления изучены изменения структуры и кинетика нанокристаллизации металлических стекол $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ в изотермических условиях и при нагреве со скоростью 0.167 K/s. По результатам анализа экспериментальных данных в рамках опубликованных ранее моделей определены параметры аррениусовских температурных зависимостей эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей нанокристаллизацию. Установлено, что «пороговые» (при температурах начала кристаллизации) значения эффективных коэффициентов диффузии для сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ составляют $2.6 \cdot 10^{-19}$ и $3.1 \cdot 10^{-19}$ m^2/s соответственно. Данные значения лежат в границах диапазона $10^{-18} - 10^{-20}$ m^2/s , установленного ранее для ряда металлических стекол, и свидетельствуют о существенной роли зарождения в процессе нанокристаллизации. Это предположение подтверждено более низкими расчетными значениями плотности нанокристаллов Al при температурах начала кристаллизации по сравнению с экспериментально определенной плотностью в конце нанокристаллизации.

Ключевые слова: металлические стекла, нанокристаллизация, структурные параметры, аналитические модели, эффективные коэффициенты диффузии, пороговые значения, зарождение и рост

1. Введение

Термическая устойчивость аморфного состояния в металлических стеклах определяется скоростью процесса кристаллизации, связанной со скоростями зарождения и роста кристаллов. В качестве количественной характеристики термической устойчивости стекол в условиях непрерывного нагрева широко используется температура начала кристаллизации T_{ons} . Этот экспериментально измеряемый параметр имеет важное практическое значение как верхняя граница температурного интервала сохранения структуры и, следовательно, комплекса физических свойств, присущих аморфной фазе. С дру-

гой стороны, процессы зарождения и роста кристаллов имеют диффузионную природу, что подразумевает наличие связи между T_{ons} и значениями коэффициента диффузии при этой температуре. Следует иметь в виду, что применительно к процессу кристаллизации речь идет о потоках атомов через границу раздела фаз и соответственно коэффициенты, характеризующие данный процесс, отличаются от коэффициентов диффузии, описывающих случайные блуждания атомов.

Экспериментальные измерения коэффициентов диффузии на межфазной границе невозможны, а разработанные до настоящего времени теоретические модели не позволяют описать этот процесс количественно даже для чистых металлов [1]. Однако логично предположить, что для анализа термической устойчивости металлических стекол могут быть использованы величины эффективных коэффициентов диффузии D_{eff} , определяющей скорости зарождения и роста кристаллов в аморфных фазах. Численные значения этих коэффициентов находят из анализа экспериментальных оценок скоростей зарождения и роста кристаллов или кинетики кристаллизации в рамках соответствующих теоретических моделей [2–9].

Анализ температурных зависимостей D_{eff} для ряда металлических стекол на основе Fe и Al с различной термической устойчивостью [8,9] показал [10], что их значения при температурах начала кристаллизации («пороговые» значения) лежат в относительно узком диапазоне: 10^{-18} – 10^{-20} m^2/s . В работе [10] также было установлено, что объемные плотности кристаллов N_{ons} (сформированных в процессе нагрева до T_{ons}) в стеклах с минимальными пороговыми коэффициентами $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ составляют 10^{23} – 10^{24} m^{-3} , а в стеклах с максимальными $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ значения N_{ons} существенно ниже: 10^{20} m^{-3} (в случае первичной кристаллизации) и 10^{17} m^{-3} (в случае эвтектической кристаллизации). На основании полученных результатов было выдвинуто предположение [10], что термическая устойчивость стекол с высокими значениями $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ лимитируется процессом зарождения кристаллов, а с низкими значениями – процессом роста.

Результаты работы [10] базируются на анализе зависимостей $D_{\text{eff}}(T)$ для девяти стекол (5 на основе Al и 4 на основе Fe), кристаллизующихся по первичному механизму, и трех стекол на основе Fe, кристаллизующихся по эвтектическому механизму. Для проверки корректности этих результатов и сделанных на их основе выводов представляется целесообразным расширить круг анализируемых стекол. С этой целью в настоящей работе проведены экспериментальные исследования процесса первичной нанокристаллизации двух стекол на основе Al ($\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$) и установлены температурные зависимости $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$, с использованием которых оценены плотности кристаллов, сформированных при T_{ons} .

Следует отметить, что процесс нанокристаллизации стекла $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ изучался в работах [11,12], в то время как для стекла $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, обладающего

высокой склонностью к аморфизации [13], результаты таких исследований в литературе отсутствуют.

2. Материалы и методы исследования

Быстроохлажденные образцы лент сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ (шириной 10 mm и толщиной 38 и 50 μm соответственно) получены методом спиннингования расплава в атмосфере He. Более подробно методика приготовления сплавов алюминия с редкоземельными и переходными металлами и параметры процесса спиннингования расплавов описаны в более ранних работах [8,12]. Структуру аморфных и частично закристаллизованных образцов изучали рентгенографически в $Co K_{\alpha}$ -излучении на стандартном автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М. Средние размеры кристаллов L частично закристаллизованных образцов рассчитывали по ширине линии (111) по формуле Селякова–Шеррера с учетом геометрического вклада [14], а долю закристаллизованного объема – по отношению площадей остаточной аморфной матрицы A_a и нанокристаллов A_{cr} : $X = A_{cr}/(A_{cr} + A_a)$ [15].

Термическую устойчивость аморфных структур лент $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ устанавливали по термограммам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученным на аппарате NETZSCH DSC 404 при линейной скорости нагрева 0.167 K/s. Температуры начала кристаллизации аморфных фаз определяли по стандартной методике как точки пересечения касательных в точке перегиба максимумов скорости тепловыделения на термограммах ДСК с линией фона [16]. О кинетике изотермической нанокристаллизации 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 нормирования значений $R(T)$ на измеренную рентгенографически долю нанокристаллов в образце, нагретом до температуры завершения процесса нанокристаллизации.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рентгенографические исследования быстроохлажденных лент сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ показали (рис. 1), что они имеют аморфную структуру без видимых признаков кристалличности. Термограммы ДСК ленточных образцов содержат два максимума тепловыделения (рис. 2), что свидетельствует о двухстадийном характере перехода аморфной фазы в кристаллическое состояние, типичном для подавляющего большинства металлических стекол на основе Al.

Для анализа процессов, происходящих в аморфных сплавах $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ на первой стадии кристаллизации, свежеприготовленные образцы подвергали нагреву со скоростью 0.167 K/s до температур окончания первой стадии кристаллизации с последующим быстрым охлаждением на воздухе.

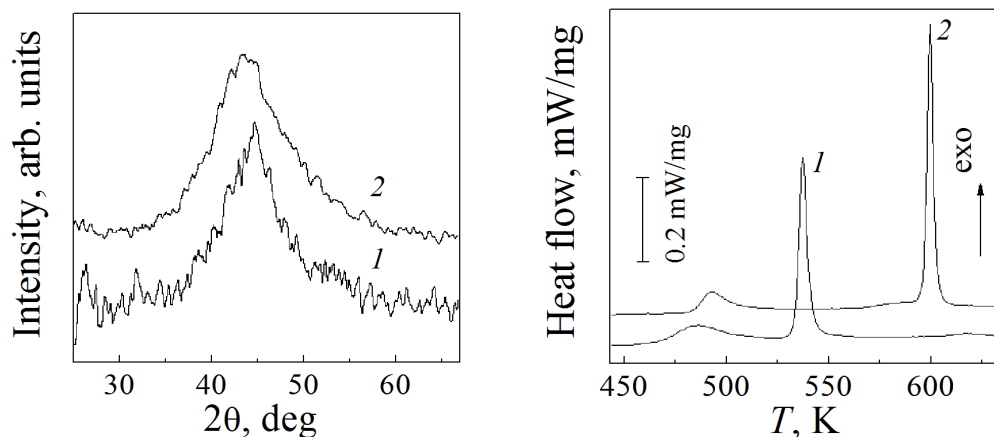


Рис. 1. Дифракционные картины свежеприготовленных быстроохлажденных лент сплавов Al₉₀Y₁₀ (1) и Al₈₇Ni₈La₅ (2)

Рис. 2. Термограммы ДСК аморфных лент сплавов Al₉₀Y₁₀ (1) и Al₈₇Ni₈La₅ (2), полученные при скорости нагрева 0.167 K/s

Диффрактограммы термообработанных образцов представляли собой суперпозицию аморфного гало, соответствующего остаточной аморфной матрице, и широких рефлексов (111) и (200) Al (рис. 3). Анализ этих картин показал, что доля закристаллизованного объема, средние размеры нанокристаллов алюминия и их объемная плотность N в образце ленты Al₉₀Y₁₀, нагретом до температуры 502 K, составили соответственно 0.33, 20 ± 1.5 nm и $7.9 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, а в ленте Al₈₇Ni₈La₅ после нагрева до температуры 580 K – соответственно 0.29, 19.8 ± 1.5 nm и $7.3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Отметим, что параметры нанокompозитных структур, сформированных в исследованных стеклах, лежат в диапазоне значений, типичном для аморфных сплавов на основе Al (см., напр., [4,5,7–9,11]).

Как указано выше, значения T_{ons} определяли по стандартной методике анализа термограмм ДСК, пример которой для стекла Al₉₀Y₁₀ показан на рис. 4. Из рисунка видно, что найденная таким образом температура T_{ons} лежит несколько выше температуры, при которой скорость тепловыделения отклоняется от линии фона. Это означает, что при T_{ons} в объеме образца формируется некоторое количество кристаллической фазы X_{ons} . Кроме того, из рис. 4 следует, что значение X_{ons} может быть определено путем сопоставления термограммы ДСК (dX/dT) с кинетической кривой $X(T)$, полученной интегрированием термографической кривой и нормированной на долю объема, закристаллизованного на первой стадии. Анализ, проведенный для стекол Al₉₀Y₁₀ и Al₈₇Ni₈La₅, показал, что при нагреве со скоростью 0.167 K/s до температур T_{ons} , составляющих соответственно 467 ± 1 K (рис. 4) и 492 ± 1 K, в них образуется практически одинаковая доля нанокристаллов Al, равная 0.006. Оцененные таким образом значения X_{ons} для стекол Al₉₀Y₁₀ и Al₈₇Ni₈La₅ практически совпадают с аналогичными оценками для ряда сте-

кол на основе Al [10], и, как показано в этой работе, наличие 0.6% нанокристаллов Al в аморфной матрице не проявляется визуально на дифракционных картинах.

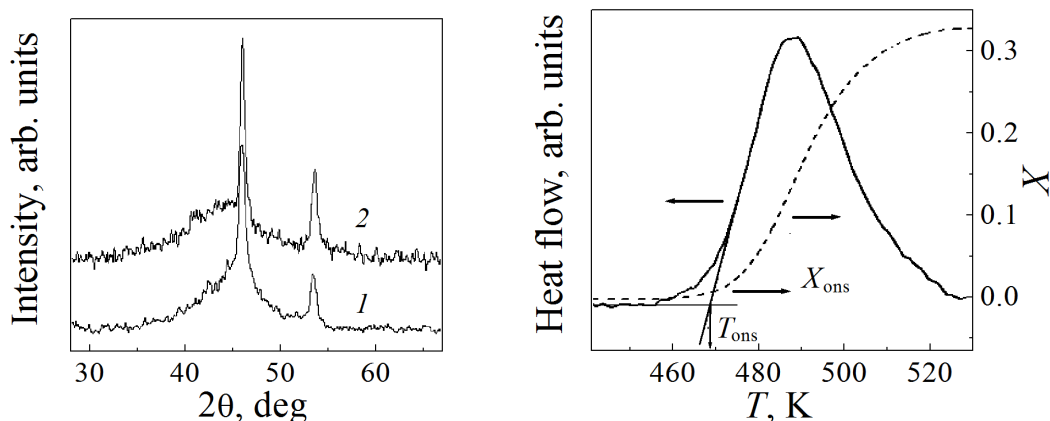


Рис. 3. Дифрактограммы лент после нагрева до температур завершения первичной кристаллизации: 1 – Al₉₀Y₁₀ (502 К); 2 – Al₈₇Ni₈La₅ (580 К)

Рис. 4. Схема определения доли закристаллизованного объема при температуре начала кристаллизации по термограмме ДСК ленты сплава Al₉₀Y₁₀, показанной на рис. 2 ($T_{\text{ons}} = 467$ К, $X_{\text{ons}} = 0.006$)

Для определения значений эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей рост нанокристаллов в аморфных сплавах Al₉₀Y₁₀ и Al₈₇Ni₈La₅, были проведены изотермические отжиги быстроохлажденных лент и установлены изменения средних размеров нанокристаллов Al и доли кристаллической фазы в зависимости от времени изотермических выдержек. Как видно из результатов, представленных на рис. 5, средние размеры нанокристаллов алюминия $L(t)$ изменяются по кривым с насыщением. В то же время быстрое возрастание доли закристаллизованного объема $X(t)$ на начальных стадиях нанокристаллизации сменяется слабым, практически линейным ростом в зависимости от длительности выдержки (рис. 6). Из рис. 5,а следует, что средние размеры нанокристаллов Al, формирующихся в аморфном сплаве Al₉₀Y₁₀ при температурах 447–487 К, в пределах погрешности практически не зависят от температуры отжига и составляют 14.5 ± 1 nm. Эти значения несколько выше, чем приведенные в работе [11] средние размеры нанокристаллов (10–11 nm) в образцах стекла Al₉₀Y₁₀, отожженных при существенно более низких (383–403 К) температурах. Нанокристаллы Al, которые формируются в аморфном сплаве Al₈₇Ni₈La₅ при температуре 486 К, несколько крупнее (23.4 ± 1 nm) (рис. 5,б), а их относительная доля возрастает от 0.22 до 0.36 при увеличении температуры отжига от 486 до 525 К (рис. 6).

Аналогичный характер изменений $L(t)$ и $X(t)$ наблюдался в целом ряде стекол на основе Al и Fe [8,9], и, как показано в этих работах, экспериментальные данные могут быть удовлетворительно аппроксимированы в

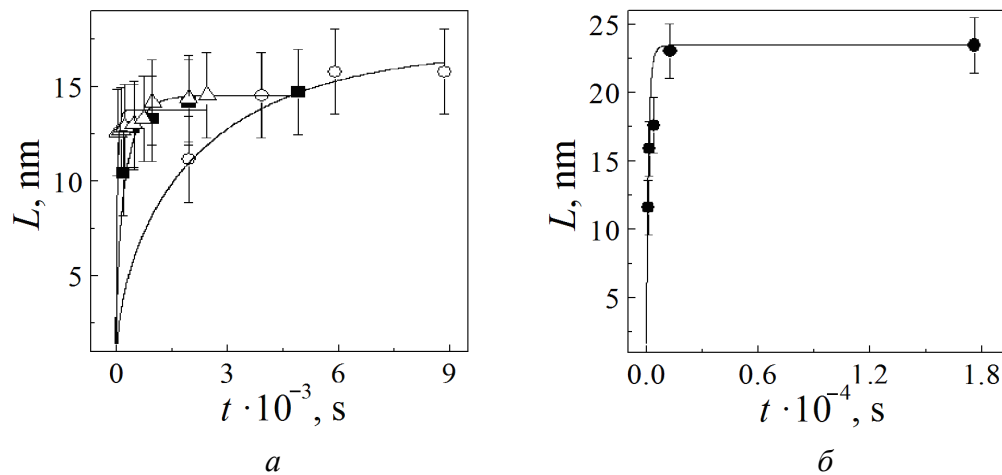


Рис. 5. Изменения средних размеров нанокристаллов алюминия L в процессе отжига ленты $Al_{90}Y_{10}$ (а) при температурах 447 (○), 459 (■), 487 К (△) и ленты $Al_{87}Ni_8La_5$ (б) при 486 К (●). Сплошные линии – расчет $L(t)$ по уравнению (1)

рамках приближенного решения [6,17] модели Хэма [18], описывающей рост массива кристаллов, состав которых отличен от состава матрицы. В рамках этой модели снижение скорости роста кристаллов до нуля обусловлено столкновением диффузионных зон (оболочек, обогащенных атомами легирующих элементов, выталкиваемых растущими кристаллами).

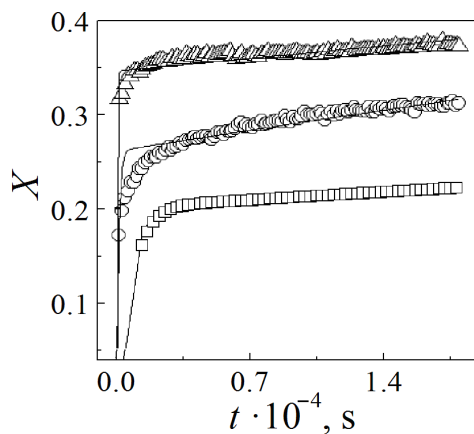


Рис. 6. Изменения доли нанокристаллов алюминия X , образующихся в сплаве $Al_{87}Ni_8La_5$ в процессе изотермического отжига при температурах 487 (□), 506 (○) и 525 К (△). Сплошные линии – расчет $X(t)$ по уравнению (2)

Строгое решение задачи Хэма имеет достаточно сложную форму, включающую трансцендентные уравнения [4,18], что затрудняет его использование для анализа экспериментальных данных. Для этой цели более удобным является полученное в работе [6] приближенное соотношение

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

где $2R_s$ – расстояние между растущими кристаллами; D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии, контролирующей рост нанокристаллов; $\lambda_H = \left[(C_i - C_0) / (C_i - C_p) \right]^{1/3}$ – множитель, зависящий от концентрации при-

месей в кристалле C_p , в исходной аморфной матрице C_0 и на границе растущего кристалла C_i . В предположении, что концентрация легирующих элементов на границе нанокристалла составляет $C_i = 2C_0 - C_p$ [8], и с учетом того, что концентрация редкоземельных и переходных металлов C_p в нанокристаллах Al близка к нулю, значение параметра λ_H для сплавов на основе Al составляет 0.794.

Ввиду того, что уравнение (1) было выведено для завершающих этапов процесса нанокристаллизации, когда столкновение диффузионных зон имеет существенное значение, величину $2R_s$ можно оценить как $(6/\pi N_f)^{1/3}$, где N_f – объемная плотность кристаллов в конце первой стадии кристаллизации. В свою очередь, величина N_f может быть рассчитана из рентгеноструктурных данных: $N_f = 6X_f/\pi L_f^3$ (где L_f – конечный средний размер нанокристалла), откуда $2R_s = L_f/X_f^{1/3}$. С другой стороны, из уравнения (1) следует, что конечные (предельные) размеры нанокристаллов непосредственно связаны с величиной R_s соотношением $L(t \rightarrow \infty) = (8/3)^{1/2} \lambda_H R_s$, т.е. среднее расстояние между нанокристаллами в 1.54 раза больше среднего диаметра.

Однако подгонка расчетных кривых $2R_H(t)$ к экспериментально оцененным зависимостям $L(t)$, приведенным на рис. 5, показала, что наилучшее согласие достигается при небольшой корректировке значений в пределах $(1.5-1.6)L_f$. Расчеты свидетельствуют, что уравнение (1) корректно описывает характер изменений средних размеров нанокристаллов, а сплошные линии, представленные на рис. 5, были рассчитаны для значений $D_{\text{eff}} = 4.0 \cdot 10^{-19}$, $1.48 \cdot 10^{-18}$ и $5.8 \cdot 10^{-18}$ м²/с для сплава Al₉₀Y₁₀ при температурах соответственно 447, 459 и 487 К и для $D_{\text{eff}} = 3.8 \cdot 10^{-19}$ м²/с для Al₈₇Ni₈La₅ при 486 К.

В отличие от кривых $L(t)$ объемная доля нанокристаллов $X(t)$ в стекле Al₈₇Ni₈La₅ на завершающей стадии нанокристаллизации непрерывно возрастает (рис. 6), что свидетельствует о наличии процесса зарождения. Как было показано в работах [8,9,17], наблюдаемые изменения могут быть описаны уравнением

$$X(t) \approx 1 - \exp \left\{ -(4\pi/3) \left[NR_H^3(t) + J_f R_H^3(t)t \right] \right\}, \quad (2)$$

где N – объемная плотность нанокристаллов, сформированных из зародышей, имеющих в системе к началу кристаллизации; J_f – скорость зарождения на конечных стадиях кристаллизации. Отметим, что кинетическое уравнение (2) базируется на предположении, что основной вклад в долю превращенного объема обусловлен диффузионно-контролируемым ростом центров, образовавшихся или в процессе закалки расплава и/или при нагреве до температуры отжига. В то же время вклад от нанокристаллов, зародившихся в процессе изотермической выдержки, относительно невелик, что характерно для процесса нанокристаллизации стекол на основе Al [19].

Анализ дифрактограмм лент сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, отожженных при температурах 487, 506 и 525 К в течение 18000 с (рис. 6), показал, что объемные плотности нанокристаллов в них составляют соответственно $(1.1, 1.2 \text{ и } 1.33) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Расчеты с использованием этих значений и величин D_{eff} и J_f как подгоночных параметров свидетельствуют, что уравнение (2) корректно описывает форму экспериментальных зависимостей $X(t)$.

Полученные в результате подгонки значения D_{eff} лежат в диапазоне $4.0 \cdot 10^{-19} - 5.8 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ (рис. 7). Примечательно, что значение D_{eff} , определенное для стекла $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ по изменениям $L(t)$ при 486 К, практически совпадает со значением, оцененным по аппроксимации кинетической кривой, что подтверждает возможность использования менее трудоемкого метода оценки эффективных коэффициентов диффузии по кривым $X(t)$. Полученные подгонкой кривых $X(t)$ значения скоростей зарождения нанокристаллов Al в стекле $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ на завершающих стадиях нанокристаллизации при температурах 487, 506 и 525 К составляют соответственно $(2, 9 \text{ и } 6) \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Оценки объемной плотности кристаллов, зародившихся в процессе всей изотермической выдержки ($N_n = J_f t_{\text{ann}}$), дают значения $\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$, которые на порядок величины ниже значений N_f , оцененных по данным рентгеноструктурного анализа, что подтверждает корректность предположений, лежащих в основе уравнения (2).

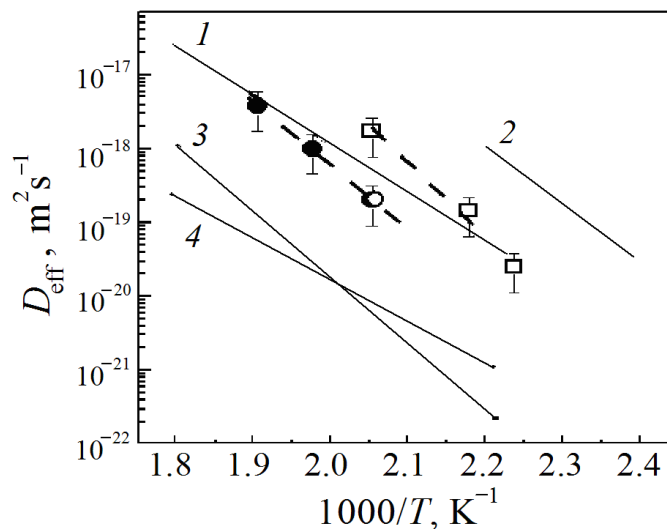


Рис. 7. Эффективные коэффициенты диффузии, контролирующей нанокристаллизацию сплавов на основе алюминия: $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, оцененные по изменениям $L(t)$ (\square), и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, оцененные по $L(t)$ (\circ) и по $X(t)$ (\bullet). Штриховые линии – линейные аппроксимации по методу наименьших квадратов с корреляционным фактором ≥ 0.85 . Сплошные линии 1 и 2 – коэффициенты соответственно самодиффузии кристаллического алюминия [21] и диффузии, контролирующей нанокристаллизацию сплава $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$ [7]; 3, 4 – эффективные коэффициенты диффузии сплавов соответственно $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_3\text{Y}_2\text{Tb}_1$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ [8]

Как видно из результатов, представленных на рис. 7, значения эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей рост нанокристаллов в стеклах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ при различных температурах, удовлетворительно аппроксимируются зависимостями типа Аррениуса, что типично для коэффициентов само- и гетеродиффузии [20]. Определенные методом наименьших квадратов значения предэкспоненциальных множителей D_0 и энергий активации Q составляют соответственно $574 \pm 470 \text{ m}^2/\text{s}$ и $22960 \pm 2285 \text{ K}$ для сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $(1.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ и $19825 \pm 640 \text{ K}$ – для $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (таблица). Из сравнения с литературными данными (рис. 6) следует, что абсолютные значения эффективных коэффициентов диффузии для обоих сплавов практически совпадают с коэффициентом самодиффузии кристаллического Al [21], лежат несколько ниже значений D_{eff} для бинарного стекла $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$, определенных по кинетике нанокристаллизации [7], но несколько выше, чем D_{eff} для стекол $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_3\text{Y}_2\text{Tb}_1$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ [8]. Из результатов, приведенных в таблице, обращают на себя внимание существенные (~ 13 порядков) различия предэкспоненциальных множителей D_0 в уравнениях, описывающих температурные зависимости D_{eff} . Следует отметить, что эта особенность характерна и для температурных зависимостей коэффициентов гетеродиффузии в металлических стеклах, величина D_0 которых лежит в еще более широком диапазоне значений от 10^{-15} до $10^{15} \text{ m}^2/\text{s}$, в то время как в кристаллических сплавах этот диапазон намного уже (10^{-6} – $10^2 \text{ m}^2/\text{s}$) [20]. Причина столь существенных различий величины D_0 до настоящего времени не установлена и, вероятно, обусловлена неупорядоченным характером структуры стекол.

Подстановка экспериментально определенных значений T_{ons} для стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ в соответствующие аррениусовские зависимости $D_{\text{eff}}(T)$ показала, что нанокристаллизация этих стекол при скорости нагрева 0.167 K/s начинается при значениях D_{eff} , составляющих соответственно $(2.6 \text{ и } 3.1) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$. Отметим, что расчет порогового значения D_{eff} для стекла $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$ по данным, приведенным в [7], дал величину $4.9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$, близкую к оценкам $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ для исследованных нами стекол.

Сравнение сделанных в данной работе оценок с пороговыми значениями D_{eff} кристаллизующихся по аналогичному механизму стекол, приведенными в [8] и [9], показывает, что значения $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ для стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ лежат между величинами $2.9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ для стекла $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ и $(2\text{--}6) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ для группы стекол на основе Al и Fe (таблица).

Ввиду промежуточного положения значений $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ для исследованных в работе стекол представлялось интересным оценить факторы, лимитирующие их термическую устойчивость. Для этой цели было выполнено сравнение приведенных выше значений объемной плотности нанокристаллов в стеклах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ на завершающих стадиях нанокрис-

таллизации N_f с плотностью нанокристаллов при T_{ons} . Так как доля закристаллизованного объема X_{ons} (0.006) мала и не обнаруживается рентгенографически, объемную плотность нанокристаллов, сформированных при нагреве стекол до T_{ons} , оценивали расчетным путем [10] из соотношения

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

где X_{ons} и L_{ons} – соответственно объемная доля и средний диаметр нанокристаллов Al при T_{ons} .

Поскольку на начальных стадиях кристаллизации столкновение диффузионных зон отсутствует, для расчета среднего размера нанокристалла, растущего в процессе нагрева с постоянной скоростью q , использовали соотношение [22]:

$$L_{\text{ons}} = 2\lambda_Z [D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})t_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})]^{1/2}, \quad (4)$$

где λ_Z – параметр, аналогичный λ_H , который для случая диффузионно-контролируемого роста свободного кристалла имеет вид [21,22]: $\lambda_Z = [2(C_i - C_0)/(C_i - C_p)]^{1/2}$; $t_{\text{eff}} = T^2 / qQ$. Отметим, что если параметр t_{eff} рассматривать как некоторое эффективное время термически активированного процесса при нагреве с постоянной скоростью, то уравнение (4) формально совпадает с классическим уравнением параболического роста в изотермических условиях [23]. Отметим, что применимость параметра t_{eff} для описания роста нанокристаллов в неизотермических условиях была показана в работе [17].

Расчеты $L(T_{\text{ons}})$ и N_{ons} дали значения соответственно 8.4 nm и $2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ для стекла $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и 9.3 nm и $1.4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ – для $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$. Как видно из данных таблицы, значения N_{ons} для исследованных в работе стекол также занимают промежуточное положение между значениями соответствующих параметров стекол $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ и хорошо укладываются на общую зависимость N_{ons} от $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ (рис. 8). Физическая природа приведенной на рис. 7 корреляции заключается в том, что, как следует из соотношения (4), размеры нанокристаллов при температурах начала кристаллизации пропорциональны $(D_{\text{eff}})^{1/2}$, в то время как значения доли кристаллических фаз первично кристаллизующихся стекол при T_{ons} лежат в относительно узком (0.006–0.017) диапазоне (таблица). Следовательно, величина N_{ons} должна быть убывающей функцией порогового значения эффективного коэффициента диффузии.

Из приведенных выше соотношений следует, что значения N_{ons} для каждого сплава описываются уравнением

$$N_{\text{ons}} = \frac{3}{4\pi} \frac{X_{\text{ons}}}{\lambda_Z^3 D_{\text{eff}}^{3/2} (T_{\text{ons}}) t_{\text{eff}}^{3/2} (T_{\text{ons}})}, \quad (5)$$

согласно которому объемная плотность кристаллов при T_{ons} пропорциональна $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})^{-3/2}$. Однако рассчитанный методом наименьших квадратов наклон эмпирической линейной зависимости на рис. 8, построенной для различных сплавов, заметно ниже и составляет -1.22 ± 0.11 . Это означает, что на корреляцию между N_{ons} и $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ оказывает влияние эффективное время (T^2/qQ), значения которого, представленные в таблице, лежат в диапазоне от 221 s (для $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$) до 57 s (для $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$).

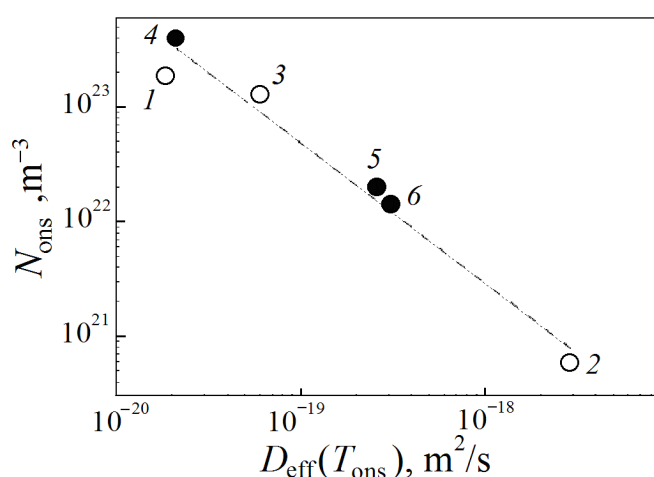


Рис. 8. Связь между объемной плотностью кристаллов, формирующихся при T_{ons} в сплавах на основе Fe (\circ) и Al (\bullet), и пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии. Номера точек на графике соответствуют номерам составов сплавов, приведенным в таблице. Штриховая линия – аппроксимация по методу наименьших квадратов

Из сопоставления приведенных в таблице расчетных значений объемной плотности нанокристаллов при T_{ons} и плотности нанокристаллов на завершающей стадии нанокристаллизации N_f , определенной по рентгенографическим данным, следует, что по мере уменьшения пороговых значений эффективного коэффициента диффузии различие между указанными параметрами снижается. Это означает, что вклад зарождения в процесс нанокристаллизации уменьшается и термическая устойчивость стекол с $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}}) \leq 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ определяется скоростью диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов. Лимитирующее влияние скорости роста на термическую устойчивость характерно для металлических стекол, обладающих высокими скоростями зарождения кристаллов, что обусловлено прежде всего их химическим составом и особенностями аморфной структуры, в частности наличием кластеров, снижающих работу образования критических зародышей [19].

Таблица
 Параметры, характеризующие термическую устойчивость, диффузионную подвижность и структуру стекол на основе Fe и Al, кристаллизующихся по первичному механизму

№ п/п	Сплав	T_{ons} , К	X_{ons}	D_0 , m^2/s	Q_D , К	$D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$, m^2/s	λ_Z	$L(T_{\text{ons}})$, nm	N_{ons} , m^{-3}	N_f , m^{-3}	источник
1	$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	778	0.009	$2.7 \cdot 10^{-11}$	16400	$1.9 \cdot 10^{-20}$	0.953	3.9	$1.9 \cdot 10^{23}$	$2.06 \cdot 10^{23}$	[8]
2	$\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$	781	0.017	$6.0 \cdot 10^5$	41940	$2.9 \cdot 10^{-18}$	1.21	38.5	$5.8 \cdot 10^{20}$	$9.9 \cdot 10^{21}$	[9]
3	$\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$	741	0.010	$1.4 \cdot 10^{-2}$	29600	$6.3 \cdot 10^{-20}$	0.996	5.3	$8.2 \cdot 10^{22}$	$6.8 \cdot 10^{22}$	[9]
4	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_4\text{Gd}_5$	505		$3.3 \cdot 10^{-9}$	13020	$2.1 \cdot 10^{-20}$	0.98	3.1	$3.9 \cdot 10^{23}$	$(1.8-4.4) \times 10^{23}$	[8]
5	$\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$	467	0.006	$5.7 \cdot 10^2$	22960	$2.6 \cdot 10^{-19}$	1.095	8.4	$2.0 \cdot 10^{22}$	$7.9 \cdot 10^{22}$	[*]
6	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_{18}\text{La}_5$	492		$9.8 \cdot 10^{-2}$	19825	$3.1 \cdot 10^{-19}$	0.98	9.3	$1.4 \cdot 10^{22}$	$7.3 \cdot 10^{22}$	[*]

[*] – результаты настоящей работы.

Полученные в работе результаты анализа процесса нанокристаллизации металлических стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, которые согласуются с данными аналогичных исследований и дополняют их, показывают, что эффективные коэффициенты диффузии, контролирующей процесс роста кристаллов, позволяют не только установить факторы, определяющие термическую устойчивость аморфной структуры, но и рассчитать структурные параметры стекол на начальных стадиях превращения, что открывает новые возможности для анализа механизмов кристаллизации.

4. Выводы

1. Экспериментально установлено, что кристаллизация металлических стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ при нагреве со скоростью 0.167 K/s начинается при температурах соответственно 467 и 492 K, происходит в две стадии, на первой из которых формируются нанофазные композиты, состоящие из аморфной фазы нанокристаллов Al с размерами соответственно 20 и 19.8 nm, относительная доля которых составляет 0.33 и 0.29.

2. Проведены исследования изменений размеров нанокристаллов и кинетики их формирования в стеклах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ в изотермических условиях в диапазонах температур соответственно 447–487 K и 486–525 K. Путем анализа экспериментальных данных в рамках приближенных аналитических моделей нанокристаллизации оценены значения эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей рост нанокристаллов. Показано, что значения $D_{\text{eff}}(T)$ хорошо описываются уравнениями типа Аррениуса и согласуются с результатами, опубликованными в литературе.

3. Рассчитанные по полученным данным значения D_{eff} при температурах начала кристаллизации стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ составляют соответственно $2.6 \cdot 10^{-19}$ и $3.1 \cdot 10^{-19}$ m^2/s и лежат в диапазоне пороговых значений D_{eff} (10^{-18} – 10^{-20} m^2/s), установленном ранее для группы металлических стекол на основе Al и Fe, кристаллизующихся по аналогичному (первичному) механизму.

4. Расчеты объемной плотности нанокристаллов Al, сформированных в стеклах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ в процессе нагрева со скоростью 10 K/min до температур начала кристаллизации, дали значения соответственно $2 \cdot 10^{22}$ и $1.4 \cdot 10^{22}$ m^{-3} , которые хорошо коррелируют с ранее установленной эмпирической зависимостью N_{ons} от пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии для серии аморфных сплавов. Расчетные значения N_{ons} оказались примерно в 4–5 раз меньше определенных по рентгенографическим данным объемных плотностей нанокристаллов Al на завершающих стадиях нанокристаллизации исследованных стекол ($7.9 \cdot 10^{22}$ и $7.3 \cdot 10^{22}$ m^{-3} соответственно), что указывает на заметный вклад зарождения в процесс нанокристаллизации. Последний результат согласуется с концепцией изменения фактора, лимитирующего термическую устойчивость аморфной структуры, от процесса зарождения к процессу роста при снижении пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии от 10^{-18} до 10^{-20} m^2/s .

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику С.Г. Рассолову за помощь в обработке экспериментальных данных.

1. *W.L. Chan, R.S. Averback, Y. Ashkenazy*, Phys. Rev. **B82**, 1 (2010).
2. *U. Köster, U. Herold, H.-G. Hillerbrand, J. Denis*, J. Mater. Sci. **B15**, 2125 (1980).
3. *D.G. Morris*, Scripta Metallurg. **B16**, 585 (1982).
4. *D.R. Allen, J.C. Foley, J.H. Perepezko*, Acta Mater. **B46**, 431 (1998).
5. *D. Jacovkis, Y. Xiao, J. Rodriguez-Viejo, M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera*, Acta Mater. **B52**, 2819 (2004).
6. *V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov*, J. Non-Cryst. Sol. **B351**, 1658 (2005).
7. *J. Antonowicz, E. Jezierska, M. Kedzierski, A.R. Yavari, L. Greer, P. Panine, M. Sztucki*, Rev. Adv. Mater. Sci. **B18**, 454 (2008).
8. *V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.K. Nosenko, V.V. Maksimov, T.N. Moiseeva, K.A. Svyrydova*, J. Non-Cryst. Sol. **B358**, 2727 (2012).
9. *V.I. Tkatch, V.K. Nosenko, T.N. Moiseeva, S.G. Rassolov, O.V. Kovalenko, M.S. Nizameev, K.A. Svyrydova*, J. Non-Cryst. Sol. **B430**, 108 (2015).
10. *В.И. Ткач, Е.А. Свиридова, С.В. Васильев, О.В. Коваленко*, ФММ **118**, 806 (2017).
11. *J. Antonowicz, P. Jaskiewicz, L. Nowinski, K. Pekala*, J. Non-Cryst. Sol. **B329**, 77 (2003).
12. *С.Г. Рассолов, Е.А. Свиридова, В.В. Максимов, В.К. Носенко, И.В. Жихарев, Д.В. Матвеев, Е.А. Перишина, В.И. Ткач*, Металлофиз. новейшие технол. **37**, 1089 (2015).
13. *W.S. Sanders, J.S. Warner, D.B. Miracle*, Intermetallics **B14**, 348 (2006).
14. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Рассторгуев*, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
15. *P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski*, Scr. Mater. **B48**, 1537 (2003).
16. *V.B.F. Mathot*, Thermochim. Acta **B355**, 1 (2000).
17. *S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, V.V. Maksimov, K.A. Svyrydova, I.V. Zhikharev*, Phys. Stat. Sol. **B7**, 1340 (2010).
18. *F.S. Ham*, J. Phys. Chem. Sol. **B6**, 335 (1958).
19. *K.F. Kelton, T.K. Croat, A.K. Gangopadhyay, L.Q. Xing, A.L. Greer, M. Weyland, X. Li, K. Rajan*, J. Non-Cryst. Sol. **B317**, 71 (2003).
20. *F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Ratzke, H.R. Shrober, S.K. Sharma, H. Teichler*, Rev. Mod. Phys. **B75**, 237 (2003).
21. *T.E. Volin, R.W. Baluffi*, Phys. Stat. Sol. **B25**, 163 (1968).
22. *S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, N.I. Selyakova*, J. Appl. Phys. **B92**, 6340 (2002).
23. *H.B. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler*, J. Appl. Phys. **B41**, 4404 (1970).

O.V. Kovalenko, K.A. Svyrydova, S.V. Vasiliev, V.V. Burkhovetskii, V.I. Tkatch

EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENTS AND THE STRUCTURE OF THE $Al_{90}Y_{10}$ AND $Al_{87}Ni_8La_5$ METALLIC GLASSES AT THE ONSET CRYSTALLIZATION TEMPERATURES

The studies of the structural changes and nanocrystallization kinetics of the $Al_{90}Y_{10}$ and $Al_{87}Ni_8La_5$ metallic glasses at isothermal conditions and continuous heating at the rate of 0.167 K/s have been carried out by X-ray diffraction and electrical resistance measurements techniques. The analysis of the experimental data within the relevant analytical models has

been performed and the parameters of Arrhenius-type temperature dependencies of the effective diffusion coefficients governing nanocrystallization have been estimated. It has been established that the «threshold» (at the onset crystallization temperatures) values of the effective diffusivity are $2.6 \cdot 10^{-19}$ and $3.1 \cdot 10^{-19}$ m²/s for the Al₉₀Y₁₀ and Al₈₇Ni₈La₅ alloys, respectively. These values are in the range of the limiting values of 10^{-18} and 10^{-20} m²/s established earlier for a number of metallic glasses. This fact indicates that nucleation plays a significant role in the nanocrystallization process. The assumption has been supported by essentially lower values of the calculated volume densities of the Al nanocrystals at the onset crystallization temperatures as compared to those experimentally found in the glasses at the end of nanocrystallization.

Keywords: metallic glasses, nanocrystallization, structural parameters, analytical models, effective diffusion coefficients, threshold values, nucleation and growth

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the as-prepared rapidly quenched ribbons of Al₉₀Y₁₀ (1) and Al₈₇Ni₈La₅ (2)

Fig. 2. DSC thermograms of the amorphous Al₉₀Y₁₀ (1) и Al₈₇Ni₈La₅ (2) alloys measured during continuous heating at 0.167 K/s

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the amorphous Al₉₀Y₁₀ (1) и Al₈₇Ni₈La₅ (2) ribbons heated up to the temperatures corresponding to the end of primary crystallization (502 and 580 K, respectively)

Fig. 4. Scheme of determination of the volume fraction crystallized at the onset crystallization temperature for the DSC thermogram for the amorphous Al₉₀Y₁₀ ribbon shown in Fig. 2 ($T_{\text{ons}} = 467$ K, $X_{\text{ons}} = 0.006$)

Fig. 5. Annealing time dependence of the average size of Al nanocrystals L in the Al₉₀Y₁₀ amorphous alloy (a) at the temperatures of 447 (○), 459 (■), 487 K (△) and in Al₈₇Ni₈La₅ (b) at 486 K (●). The lines are the results of fitting of $L(t)$ curves by Eq. (1)

Fig. 6. Fraction of Al nanocrystals X formed in the Al₈₇Ni₈La₅ amorphous alloy during isothermal annealing at the temperatures of 487 (□), 506 (○) and 525 K (△). The lines are the results of fitting of $X(t)$ curves by Eq. (2)

Fig. 7. The effective diffusion coefficients governing nanocrystallization of amorphous Al-based alloys: Al₉₀Y₁₀ estimated from the $L(t)$ (□) changes and Al₈₇Ni₈La₅ estimated from $L(t)$ (○) and from $X(t)$ (●). The dashed lines are the linear approximations by the least square method with correlation factor ≥ 0.85 . The solid lines 1 and 2 represent the self-diffusion coefficient of crystalline Al [21] and the diffusivity governing nanocrystallization of amorphous Al₉₂Sm₈ [7]; 3 and 4 show the effective diffusion coefficients of the Al₈₆Ni₆Co₂Gd₃Y₂Tb₁ and Al₈₇Ni₄Fe₄Gd₅ glasses, respectively [8]

Fig. 8. Relation between the volume density of crystals formed at T_{ons} in amorphous Fe- (○) и Al-based (●) alloys and the threshold values of the effective diffusivity. Numbers in the plot correspond to the alloy compositions in the Table. The dashed line is the least square linear approximation