01,07

Термодинамические параметры кристаллизации при нагреве металлических аморфных сплавов металл-металлоид

© Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина, И.В. Лунегов

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

E-mail: lspivak2@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 марта 2025 г.
В окончательной редакции 28 марта 2025 г.
Принята к публикации 29 марта 2025 г.

Дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения впервые получена информация об энтальпии и энтропии этапов кристаллизации при нагреве аморфных металлических сплавов (АМС) металл-металлоид на основе железа и кобальта $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ и $Fe_5Co_{58}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$. Проведен анализ термодинамических характеристик АМС при кристаллизации, а также базовых элементов Fe и Co при их кристаллизации из расплава. Во всех без исключения случаях, значение энтальпии и энтропии при кристаллизации АМС заметно меньше, чем при кристаллизации из расплава базовых элементов. Определены энергии активации фазовой трансформации при нагреве АМС на первом и втором этапах их реализации. Установлено заметное влияние скорости нагрева (5−40 K/min) на энтальпию и энтропию кристаллизации сплава металл-металлоид на основе Co. Показано, что выдержка сплава на основе железа при комнатной температуре в течение 10 лет приводит к заметному снижению экзотермического эффекта его кристаллизации при сохранении двухэтапного характера такого превращения.

Ключевые слова: калориметрия, энтальпия, энтропия, энергия активации, аморфное состояние.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60541.60-25

1. Введение

Изучению процессов (явлений) кристаллизации при нагреве аморфных металлических сплавов (АМС) посвящено значительное число публикаций и отдельных монографий. Некоторые результаты многочисленных исследований интегрированы, например, в [1,2]. Однако, как оказалось, сравнению закономерностей кристаллизации АМС с кристаллизацией металлических расплавов уделено значительно меньше внимания. *A priori* понятно, что кристаллизация из расплава происходит при существенно меньшем термодинамическом стимуле, чем для такого превращения в АМС. Во-вторых, в случае кристаллизации расплавов, что чаще всего происходит при их охлаждении с определенных температур, как термодинамический стимул фазового перехода, так и диффузионная подвижность участвующих в перестройке структуры атомов разнонаправлены. В случае кристаллизации АМС они равнонаправлены и увеличиваются с ростом температуры аморфной матрицы. В-третьих, возникшие центры кристаллизации при охлаждении расплавов растут в среде (жидкая фаза) с относительно слабым сопротивлением росту частиц новой фазы, тогда как при кристаллизации АМС рост центров кристаллизации происходит в среде, вязкость которой на порядки выше, чем в жидкой фазе. И, наконец, как показано в [1], в АМС диффузионная подвижность металлических атомов выше, а металлоидных ниже, чем в кристаллических аналогах.

Использование методов дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) при изучении кристаллизации из расплавов часто используется для определения таких важных термодинамических параметров, как энтальпия и энтропия фазового перехода. Однако нами в литературе не были обнаружены какие-либо данные по определению энтальпии и энтропии фазовых превращений, ответственных за переход аморфной матрицы в кристаллическое состояние, в частности, в сплавах $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ и $Fe_5Co_{58}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$. В редких случаях на базе DSC-исследований определялись температурные интервалы этапов кристаллизации и, еще реже, энергия активации таких превращений [3–9]. Сопоставление этих двух типов кристаллизации, при кристаллизации АМС и кристаллизации из расплава, и составило один из аспектов настоящего исследования.

2. Методика исследования

Объектом исследования служили сплавы металл-металлоид следующего состава: $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ (обозначение в массовом производстве — 2HCP), молярный вес 47.98 g/mol, и $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ (обозначение в массовом производстве — 71K), молярный вес 49.3 g/mol. Сплавы были получены методом планарного литья. Скорость охлаждения $\sim 10^6$ K/min. Толщина ленты 40×50 mcm.

Исследование поверхности проводилось на свободной (неконтактной) поверхности ленты. Для этого использовали атомно-силовой микроскоп Ntegra Prima со

сканирующей головкой высокого разрешения 1×1 mcm и кантиливером NSG-01Au с золотым покрытием и диаметром острия не более 1 nm. При сканировании реализован метод полуконтактной топографии. Кантиливер настраивался на рабочую резонансную частоту 150 kHz с амплитудой сигнала 25 nÅ. Скорость сканирования выбиралась с учетом рельефа поверхности и чувствительности кантиливера. Полученные сканы обрабатывались программно для удаления шумов и наклона поверхности.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе STA „Jupiter“ 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение образцов производили со скоростью 5, 10, 20 и 40 K/min в атмосфере аргона (99.998% Ar). Скорость потока газа 25–30 ml/min. Масса образцов лежала в пределах 15–20 mg.

Обработка экспериментальных данных по DSC, в том числе и определение температур критических точек, реализованы с использованием программного обеспечения Proteus Analyses и пакета Fityk. Для уменьшения влияния трудно учитываемых факторов на DSC-измерения проводили аппроксимацию экспериментальной зависимости сигнала DSC-полиномом 6-8-й степени.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные DSC для сплава 2HCP, полученных при различных скоростях его нагрева. По оси ординат отложена так называемая приведенная теплоемкость C_{Pexcess}, представляющая собой нормированные на скорость нагрева (β) и массу (m_s) образцов данные DSC-анализа (см. [10]):

$$C_{\mathrm{P_{excess}}} = \frac{\dot{Q}_s - \dot{Q}_{\mathrm{Bl}}}{m_s \beta}, \quad \mathrm{Jg^{-1}K^{-1}}. \qquad (1)$$

Здесь $\dot{Q}_s$ и $\dot{Q}_{\mathrm{Bl}}$ — тепловые потоки при нагреве с образцом и базовыми тепловыми потоками соответственно.

Наблюдается типичный вид такой зависимости для сплавов металл-металлоид, содержащих менее 17 at.% металлоидов [1]: раздвоение экзотермического эффекта кристаллизации на два участка с различной скоростью выделения тепла. С увеличением скорости нагрева наблюдается смещение соответствующих максимумов P_1 и P_2 в сторону более высоких температур. Последнее позволяет (см. [11]) оценить энергию активации процессов, ответственных за появление таких максимумов на кривых DSC.

Эти величины оказались близкими для обоих процессов кристаллизации: низкотемпературный $E_1 = 430 \pm 20$ kJ/mol, высокотемпературный $E_2 = 420 \pm 20$ kJ/mol. В [3] для первого процесса в сплаве $Fe_{34}Co_{26}Si_6B_{14}$ для превращения α-(Fe,Co) получено 208 kJ/mol, что значительно меньше, чем для не содержащего кобальт сплава (превращение α-(Fe,Si)). В сплаве $Fe_{77.5}Si_{13.5}B_9$ для первого этапа кристаллизации получено (см. [4]) значение энергии

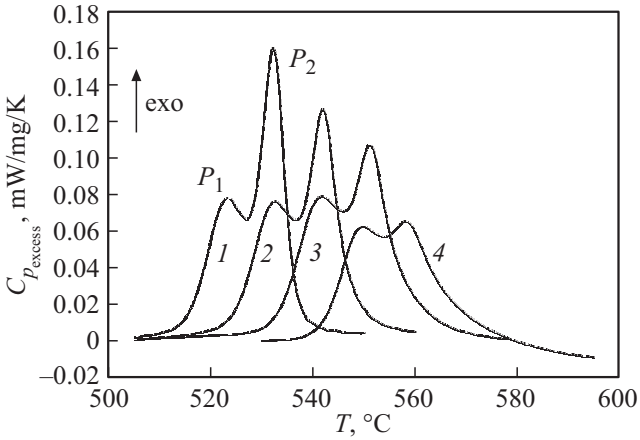

Рис. 1. Влияние скорости нагрева на изменение сигнала DSC при нагреве АМС 2HCP. Скорость нагрева: кривая *1* — 5, *2* — 10, *3* — 20, *4* — 40 K/min.

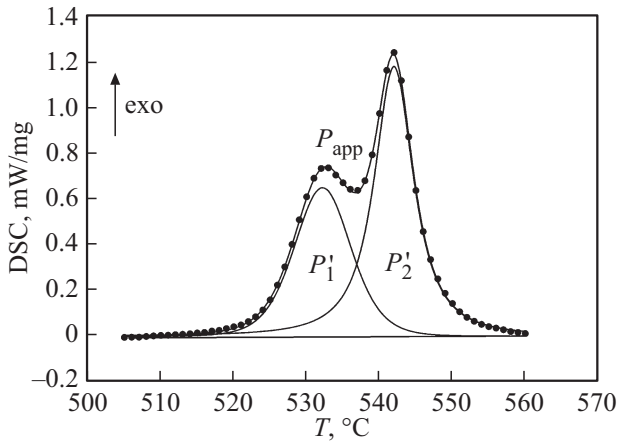

Рис. 2. Структура экзотермического эффекта при нагреве со скоростью 10 K/min АМС 2HCP. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P'_1 и P'_2 — подпики.

активации 390 kJ/mol, а для второго этапа — 400 kJ/mol. Эти значения достаточно близки полученным нами на сплаве с практически одинаковым содержанием железа.

Чтобы оценить парциальный вклад в общий баланс экзотермического эффекта кристаллизации каждого из механизмов фазовой трансформации, было произведено разложение экзотермического эффекта на кривых DSC на соответствующие подпики P'_1 и P'_2. Пример такого разложения представлен на рис. 2. Это процедура была реализована для каждой скорости нагрева: 5–10–20–40 K/min.

Естественно, с увеличением скорости нагрева в область более высоких температур смещаются температуры всех экстремальных точек P'_1 и P'_2. Скорость нагрева влияет на энтальпию процесса ΔH и конфигурационную энтропию ΔS. Для процесса P'_1 с увеличением скорости нагрева энтальпия превращения уменьшается с 2.1 до 1.0 kJ/mol и соответственно уменьшается и энтропия

такого перехода, с 2.4 до 1.2 J/(mol · K). Для процесса P_2' с увеличением скорости нагрева энтальпия и энтропия такого перехода увеличиваются, соответственно с 2.5 до 3.4 kJ/mol и с 3.2 до 4.1 J/(mol · K). С увеличением скорости нагрева превращение P_1' уменьшает свой вклад в общий экзотермический эффект превращения, а превращение P_2' увеличивает его.

Исходя из значений энтропии, состояние АМС перед прохождением превращения P_1' можно считать более упорядоченным, чем состояние системы перед прохождением процесса P_2'. Возможно, это следствие того, что в аморфном состоянии в матрице существуют „замороженные“ центры кристаллизации, наличие которых постулируется в многочисленных исследованиях (см., например, [12–21]). Одним из первых исследований, выдвинувших это предположение, следует считать [12].

Проведено сравнение энтальпии и энтропии при кристаллизации данного АМС с его значением при кристаллизации железа из расплава как базового элемента этого сплава. Для чистого железа $\Delta H = 13.8$ kJ/mol и $\Delta S = 7.6$ J/(mol · K) [22]. Поскольку железа в данном АМС 78 at.%, то можно принять, что при кристаллизации из жидкого состояния этого сплава соответственно энтальпия и энтропия превращения в этих условиях должны быть около 10−11 kJ/mol и 6 J/(mol · K).

Если считать, что конфигурационная энтропия является мерой перетасовки атомов при переходе системы из одного состояния в другое, то переход из неупорядоченного состояния с ближним порядком в дальний порядок при обычной кристаллизации связан с более выраженной перетасовкой атомов, чем в случае кристаллизации аморфных сплавов. Этому можно предложить по крайней мере два объяснения. Первое из них связано с большим термодинамическим стимулом фазового превращения, а второе — с тем обстоятельством, что в АМС сразу после изготовления на поверхности наблюдаются ленты образования, которые можно рассматривать как „замороженные“ центры кристаллизации. По-видимому, они зарегистрированы и в наших исследованиях (рис. 3).

Размер таких образований по высоте не превышает 20 nm и по диаметру 100 nm. Понятно, что при разрешающей способности обычной дифференциальной рентгеновской спектроскопии такие образования не обнаруживаются. Поэтому такой сплав считается „рентгеноаморфным“. Эти образования („замороженные“ центры кристаллизации) обычно отсутствуют при кристаллизации металлических расплавов.

Наличие таких особенностей структуры в быстрозакаленных сплавах металл-металлоид уже изначально ставило вопрос о стабильности их состояния. Уже в [1] этому вопросу была посвящена отдельная глава. Однако, как следовало из [1] и последующих многочисленных исследований в этом направлении (см., например, [23]), все свелось к влиянию различных факторов на температуру расстеклования Tx. Если обратиться к одному из последних исследований стабильности АМС (см. [5]),

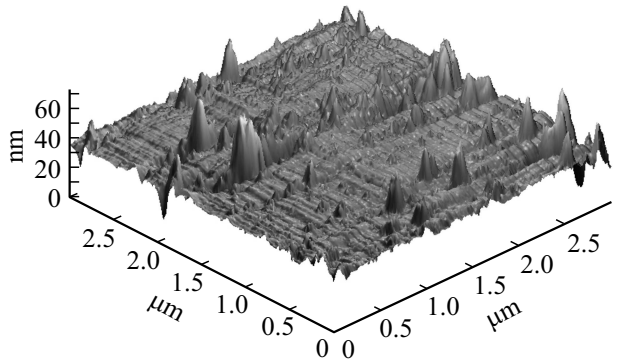

Рис. 3. Структура поверхности сплава 2HCP в аморфном состоянии.

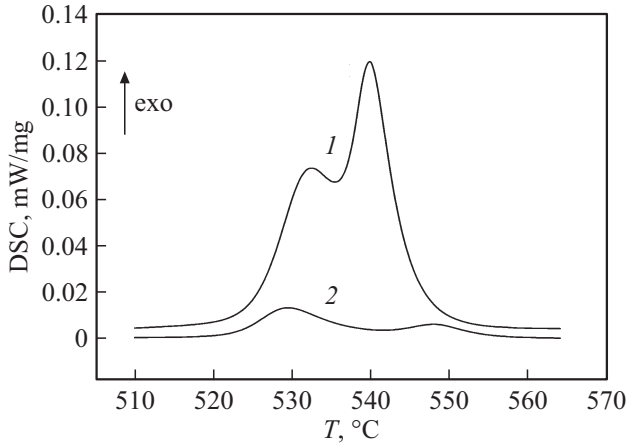

Рис. 4. Влияние вылеживания при комнатной температуре на вид сигнала DSC при нагреве АМС 2HCP. Скорость нагрева 10 K/min. Кривая *1* — исходное состояние, *2* — после 10 лет выдержки.

то оно относится к изучению этого явления в массивных АМС-системах металл-металл. Как вывод, из него следует, что большинство исследованных металлических стекол, хранившихся в условиях окружающей среды более 15 лет, сохранили исходный серебристый металлический цвет и первоначальную либо стекловидную, либо частично кристаллическую структуру. Видимых изменений в рентгенограммах не обнаружено. Наблюдения с помощью просвечивающей электронной микроскопии также подтвердили сохранение стекловидной структуры в сплавах. Хотя температура кристаллизации немного снизилась после более чем 15 лет естественного старения, но снижение составило всего несколько кельвинов.

Нам также представилась во многом уникальная возможность сравнить поведение одного и того же сплава через 10 лет после его изготовления. На рис. 4 показаны DSC-зависимости этого сплава сразу после изготовления и через 10 лет его вылеживания при комнатной температуре. Полученные результаты говорят сами за себя. Такой сплав релаксирует к некоторому состоянию термодинамического равновесия в течение всего процесса

наблюдения. Контрольные измерение проводились через 3 года и после 6-ти лет вылеживания.

Из приведенных на рис. 4 данных следует, что после 10 лет выдержки при комнатной температуре наблюдается сохранение двух этапов кристаллизации и значительное снижение теплового эффекта кристаллизации. Кроме того, процесс P_1 обладает бóльшим вкладом в общий тепловой поток, чем это фиксировалось в начальный момент наблюдения. Температура максимальной скорости реализации первого этапа кристаллизации несколько снижается (3 °C), тогда как температура максимума скорости второго этапа несколько повышается (11 °C).

И в этом случае тепловой эффект кристаллизации можно представить как суперпозицию двух эффектов, реализуемых в близких и перекрывающих друг друга температурных интервалах.

Конкретные результаты расчета для этого случая следующие.

- Начальное состояние:
  P_1' $\Delta H = 2.0$ kJ/mol, $\Delta S = 2.3$ J/(mol · K);
  P_2' $\Delta H = 2.6$ kJ/mol, $\Delta S = 3.5$ J/(mol · K).
- После вылеживания:
  P_1' $\Delta H = 0.4$ kJ/mol, $\Delta S = 0.5$ J/(mol · K);
  P_2' $\Delta H = 0.2$ kJ/mol, $\Delta S = 0.2$ J/(mol · K).

Полученные значения ΔH и ΔS показывают, что имеется различие в структурном строении аморфного сплава перед кристаллизацией в начальный момент времени и после его вылеживания.

Важно было идентифицировать тип фазовых переходов, отвечающих за появление экзотермических максимумов, P_1 и P_2. Одним из таких методов [24–26] является сравнение температур максимумов сигнала DSC и максимума его второй производной по температуре. При этом обнаружилось следующее. Для пика P_1 в среднем для всех скоростей нагрева это расхождение составляло 1.1 ± 0.2 °C; для пика P_2 расхождение составляло 0.6 ± 0.2 °C; для пика P_1' расхождение составляло 0.4 ± 0.1 °C; для пика P_2' расхождение составляло 0.3 ± 0.1 °C. Отсюда видно, что максимальное расхождение составляет около 1 °C для исходного сигнала DSC и лишь 0.5 °C для пиков, полученных разложением сигнала DSC на два подпика. Последнее следует считать операцией, более адекватно отражающей реальную ситуацию. Приведенные данные позволяют утверждать, что появление пиков P_1 и P_2 есть следствие процессов, происходящих при реализации фазовых переходов I рода. С увеличением скорости нагрева эта разница между температурами экстремальных точек имеет тенденцию к некоторому увеличению, но остается в рамках соответствия сделанным выводам.

Существует и иной подход к рассмотрению механизмов фазового превращения, который заключается в том, что кривые DSC в режиме нагрева характеризуются параметром порядка реакции при данном фазовом переходе (см. [11]).

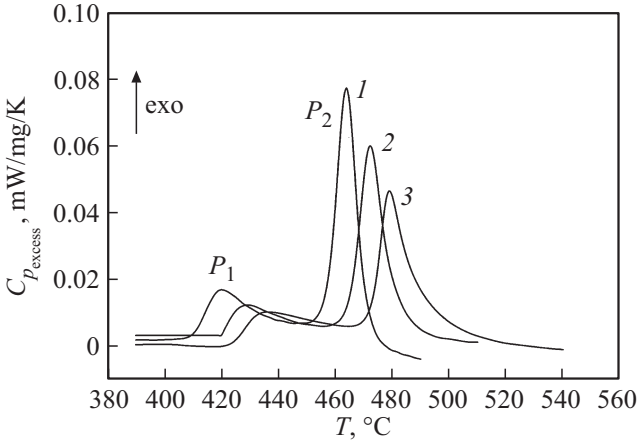

Рис. 5. Влияние скорости нагрева на изменение сигнала DSC при нагреве АМС $Fe_5Co_{58}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$. Кривая *1* — 10, *2* — 20, *3* — 40 K/min.

Порядок реакции n можно определить из приведенного в [11] соотношения:

$$n = 1.26\sqrt{S}. \quad (2)$$

Здесь S — фактор формы кривой DSC в районе температур регистрации теплового эффекта: отношение тангенсов наклона касательных в точках перегиба экспериментальной DSC-зависимости.

Теоретически были рассчитаны формы кривых DTA [27] и DSC [28,29] для различных механизмов фазовой трансформации: диффузионного, реакции на границе раздела фаз, процесса роста зародышей. Из них для первых двух механизмов с учетом фактора формы порядок реакции $n < 1$. Для процесса, контролируемого ростом зародыша, $n \to 1.3$. В этом случае зависимость $\frac{d\alpha}{dT}(T)$, где $\frac{d\alpha}{dt}$ — скорость реакции, проходит через максимум и представляет собой в идеале симметричную кривую ($S = 1$). Среднее значение параметра порядка n для процесса P_1' оказалось равным 1.3 ± 0.1. Среднее значение n для процесса P_2' оказалось равным 1.4 ± 0.1. Следовательно, превращения P_1' и P_2' относятся и по этой характеристике к фазовому превращению I рода и развиваются путем зарождения и роста зародышей новой фазы.

После 10 лет вылеживания эти значения параметра порядка n оказались соответственно равны 1.5 и 1.2. Т. е. вылеживание практически не влияет на характеристики такого перехода. Можно отметить, что и по первому варианту оценки типа фазового перехода в сплаве после 10 лет вылеживания расхождение между экстремальными точками для процесса P_1 составило 0.2 °C, для процесса P_2 составило 0.3 °C.

На рис. 5 показано влияние скорости нагрева на вид DSC-зависимости для АМС на основе кобальта (71K). Как и для АМС 2HCP, наблюдается расщепление экзотермического эффекта кристаллизации этого сплава при нагреве. С увеличением скорости нагрева эти два максимума скорости выделения тепла смещаются в область

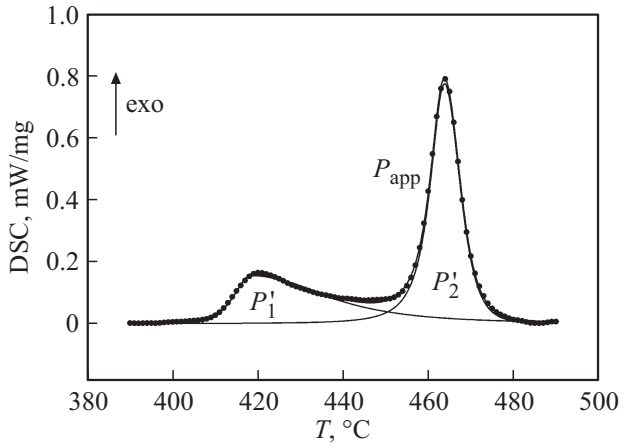

Рис. 6. Структура экзотермического эффекта при нагреве со скоростями 10 K/min АМС $Fe_5Co_{58}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1' и P_2' — подпики.

более высоких температур. Оценка энергии активации процессов, ответственных за появление максимумов P_1 и P_2, показывает, что эти величины оказались равными $E_1 = 340 \pm 25$ kJ/mol, $E_2 = 410 \pm 20$ kJ/mol. Для нагрева с различными скоростями парциальный вклад каждого процесса (рис. 6) в общий тепловой эффект превращения характеризуется следующими особенностями.

Для процесса P_1' с увеличением скорости нагрева значение энтальпии ΔH изменяется с 480 до 2450 kJ/mol, энтропия ΔS с 0.7 до 6.5 J/(mol · K). Соответственно, для процесса P_2' ΔH изменяется с 536 до 4800 kJ/mol, энтропия ΔS с 0.3 до 2.0 J/(mol · K). В зависимости от скорости нагрева эти характеристики заметно отличаются от полученных для сплава 2HCP. По-видимому, это связано с наличием кобальта как основного компонента этого аморфного сплава.

Разница температур максимума второй производной сигнала DSC по температуре и максимума DSC (и максимума DSC-сигнала после разделения теплового эффекта на его составляющие) для всех скоростей нагрева такова: для пика P_1' 0.3 ± 0.1 °C, для пика P_2' 0.4 ± 0.1 °C. Таким образом, процессы, обуславливающие появление пиков P_1' и P_2', можно отнести, по формальному признаку, к фазовым превращениям I рода.

Для аморфного сплава $Fe_5Co_{58}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ для процесса P_1' получено значение параметра порядка $n = 2.8 \pm 0.2$ (асимметричный пик DSC), которое в литературе не встречается. Для процесса P_2' среднее значение $n = 1.4 \pm 0.2$. Имеется некоторый тренд к уменьшению n для процесса P_1', и его увеличение для процесса P_2' с ростом скорости нагрева.

Согласно сложившимся представлениям, при нагреве закаленных аморфных сплавов системы металл-металлоид протекают следующие процессы: сначала в аморфной фазе выделяется высокодисперсная метастабильная фаза MS-I, затем такая смешанная структура полностью переходит в кристаллическую метастабильную фазу MS-II, которая и превращается при более высоких температурах в стабильную равновесную структуру ST. Фаза MS-I представляет собой мелкие кристаллы твердого раствора на базе основного металла. Из этого конгломерата кристаллических и аморфных составляющих вследствие неравномерности зарождения фаза MS-II растет очень быстро, в результате чего аморфная матрица полностью исчезает. Структура этой фазы в случае низкой температуры образования однородна, а в случае высокой температуры представляет собой структуру типа эвтектоидной. При этом низкотемпературный максимум на DSC соответствует выделению фазы MS-I, а высокотемпературный максимум — фазы MS-II. Схематично происходят превращения: Am → MS-I → MS-II → ST. Вероятно, фаза MS-II близка к химическим соединениям типа M_3X (M — металл, X — металлоид).

Как показано на рис. 5, наблюдается явная асимметрия пика P_1 при кристаллизации сплава 71К. Скорее всего, форма экзотермического сигнала (высокое значение параметра порядка n) является в этом случае следствием развития превращения по теории Лифшица–Слезова [30]: в диффузионном процессе формирования новой фазы при распаде пересыщенного твердого раствора следует учитывать, что наряду со стадиями зарождения и роста частиц существует стадия коалесценции. На первых двух стадиях происходит флуктуационное образование зародышей новой фазы и их дальнейший рост непосредственно из твердого раствора.

На стадии роста частиц новой фазы, когда их размер уже достаточно велик, а при этом пересыщение твердого раствора матричной фазы становится малым и флуктуационное зарождение новой фазы практически исключено (критический размер зародышей должен достигать макроскопической величины), превалирующим является процесс коалесценции. Механизм процесса коалесценции заключается в росте крупных частиц за счет растворения мелких частиц, в результате чего на асимптотике процесса суммарный объем частиц новой фазы остается неизменным. Надо отметить, что на роль процессов коалесценции при кристаллизации АМС впервые обратил внимание Столтенберг [31].

Проведенный в работе [32] теоретический анализ одно- и двухступенчатого процесса кристаллизации также показал, что протекание в АМС других кинетических процессов с тепловыми эффектами может приводить к асимметрии соответствующих пиков на термограммах DSC при переходе из аморфного состояния в кристаллическое.

4. Заключение

Использование DSC-анализа для получения информации об энтальпии и энтропии фазовой трансформации на первом и втором этапах перехода аморфной матрицы в кристаллическую, в отличие от структурных методов,

позволяет выделить эффекты, характеризующие происходящие изменения во всем объеме претерпевающего превращение материала. Из приведенных данных DSC для АМС 2HCP и 71K следует, что переход на первом этапе кристаллизации этих сплавов металл-металлоид характеризуется меньшей перетасовкой атомов, чем это характерно для второго этапа кристаллизации. По-видимому, это связано с тем, что на первом этапе из аморфной матрицы выделяются кристаллы твердого раствора, тогда как на втором — химическое соединение с более сложной пространственной организацией атомной структуры. Относительно невысокие значения конфигурационной энтропии на первом этапе кристаллизации также могут быть следствием более значительной степени структурной организации в аморфном состоянии в отличие от моделей плотной случайной упаковки [33], тем более в жидкой фазе.

Следует обратить внимание на то, что в АМС на основе Co наблюдается более выраженная зависимость термодинамических параметров от скорости нагрева, чем в АМС на основе Fe. По-видимому, это связано со специфической ролью Co, присутствие которого в АМС рассматривается как фактор стабилизации аморфного состояния [33,34].

С практической точки зрения показано, что на основе данных по вылеживанию сплава 2HCP при обычных температурах следует считать, что сплавы этой системы сразу после изготовления релаксируют в течение длительного времени к термодинамически стабильному состоянию. В то же время в АМС металл-металл существенных изменений не происходит даже при вылеживании 15 лет. Возможная причина этого расхождения может быть связана с различной диффузионной подвижностью атомов металлоида и атомов металла в АМС [1].

Как первый, так и второй этапы кристаллизации исследованных сплавов 2HCP и 71K относятся к фазовым переходам I рода, и развиваются путем возникновения центров кристаллизации и их дальнейшего роста. Для этого перехода характерно спонтанное образование более мелких центров кристаллизации и, в гораздо меньшей степени, развитие превращения за счет их роста. В этом можно усмотреть некоторую параллель с обнаруженными особенностями кристаллизации двухкомпонентных сплавов [35]. В сплаве 71K возможен еще и этап, связанный с коалесценцией элементов структуры, возникших в процессе реализации первого этапа.

5. Выводы

Получена информация о величинах энтальпии и энтропии при двухэтапной кристаллизации АМС металл-металлоид на основе железа и кобальта. Показана возможность описать на базе этой информации особенности трансформации структуры АМС при переходе от аморфного состояния в кристаллическое: при кристаллизации АМС наблюдается менее выраженная перетасовка атомов, чем это имеет место при кристаллизации металлических расплавов.

Определены значения энергии активации фазовых превращений на первом и втором этапах кристаллизации данных АМС при нагреве. Их величины указывают на диффузионный характер механизмов, контролирующих перетасовку атомов при таких превращениях.

Длительное вылеживание при комнатных условиях не влияет на двухэтапный характер процессов кристаллизации при нагреве АМС 2HCP, но существенно снижает тепловой эффект превращения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. (1987). 328 с. [K. Suzuki, H. Fujimori, K. Hashimoto. Materials Science of Amorphous Metals / Ed. T. Masumoto. Ohmsha, Tokyo (1982). 281 p.]

[2] D.V. Louzguine-Luzgin. Mater. **17**, *14*, 3573 (2024). https://doi.org/10.3390/ma17143573

[3] I.C. Rho, C.S. Yoon, C.K. Kim, T.Y. Byun, K.S. Hong. J. Non-Cryst. Solids **316**, *2–3*, 289 (2003).

[4] S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin. Thermochimica Acta **280/281**, 303 (1996). https://doi.org/10.1016/0040-6031(96)02926-7

[5] D.V. Louzguine-Luzgin, J. Jiang. Metals **9**, *10*, 1076 (2019). https://doi.org/10.3390/met9101076

[6] Б.А. Русанов, В.Е. Сидоров, П. Швец, П. Швец ст., Д. Яничкович, С.А. Петрова. Неорг. материалы **56**, *1*, 16 (2020). https://doi.org/10.31857/S0002337X1912011X [B.A. Rusanov, V.E. Sidorov, P. Svec, P. Svec Sr, D. Janickovic, S.A. Petrova. Inorg. Mater. **56**, *1*, 14 (2020).]

[7] Г.Г. Горанский, Б.Б. Хина, В.И. Жорник, А.И. Поболь. Вестник Витебского технологического университета **27**, 126 (2014).

[8] C. Parra-Velásquez, D. Perea-Cabarcas, F.J. Bolivar. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia **95**, 44 (2020).

[9] H. Dhurandhar, A.T. Patel, T.L.S. Rao, K.N. Lad, A. Pratap. J. ASTM Int. **7**, *10*, 1 (2010). https://doi.org/10.1520/JAI102577

[10] S.M. Sarge, G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger. Calorimetry. Fundamentals Instrumentation and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany (2014). 280 p.

[11] H.E. Kissinger. Analytical Chem. **29**, *11*, 1702 (1957). https://doi.org/10.1021/ac60131a045

[12] I. Guyzov, S. Toschev. In: Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses / Eds L.L. Hench, S.W. Freiman. Am. Ceram. Soc., Inc. (1971). P. 10–23.

[13] В.М. Иевлев, С.В. Каиныкин, Т.Н. Ильинова, М.С. Володина, Е.В. Бобринская, А.С. Баикин, В.В. Вавилова, Д.В. Сериков. Неорг. материалы **52**, *7*, 734 (2016). [V.M. Ievlev, S.V. Kannykin, T.N. Il'inova, M.S. Volodina, E.V. Bobrinskaya, A.S. Baikin, V.V. Vavilova, D.V. Serikov. Inorg. Mater. **52**, *7*, 677 (2016).]

[14] Р.А. Назипов, А.В. Митин, Н.А. Зюзин. Ученые записки Казанского государственного университета. Сер. Физ.-мат. науки **147**, *кн. 2*, 80 (2005).
[15] K. Hono, D.H. Ping. Mater. Characterization **44**, *1–2*, 203 (2000).
[16] E. Jakubczyk, L. Krajczyk, P. Siemion, M. Jakubczyk. Optica Applicata **XXXVII**, *4*, 359 (2007).
[17] G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, E. Pershina. Mater. Lett. **97**, 15 (2013).
[18] Э.Н. Занаева, А.И. Базлов, Е.В. Убыйвовк, Д.А. Милькова. ФММ **124**, *6*, 453 (2023). [E.N. Zanaeva, A.I. Bazlov, E.V. Ubyivovk, D.A. Milkova. Phys. Metals. Metallogr. **124**, *6*, 537 (2023).]
[19] Ю.Н. Гойхенберг, В.Е. Рощин, С.И. Ильин. Вестник ЮУрГУ. Сер. Металлургия **16**, *3*, 134 (2016).
[20] K. Yang, B. Li, X.-H. Fan, X. Wang. J. Therm. Anal. Calorimetry **148**, *3*, 689 (2023). https://doi.org/10.1007/s10973-022-11778-7
[21] S. Sharma, C. Suryanarayana. J. Apl. Phys. **102**, *8*, 083544 (2007). https://doi.org/10.1063/1.2800840
[22] W.F. Gale, T.C. Totemeier. „Smithhells Metal Reference“, 8th Edition, Butterworth-Heinemann, Waltham, (2004), 2080 p.
[23] А.М. Глезер, И.Е. Пермякова. Материаловедение **6**, 30 (2006).
[24] P.J. Van Ekeren. In: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry; v. l. / Ed. M.E. Brown. Elsevier Science B.V. (1998). P. 75–84.
[25] Introduction to Thermal Analysis / Ed. M.E. Brown. Kliwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordricht, London, Moscow (2001). 264 p.
[26] В.А. Алешкевич. Молекулярная физика. Физматлит, М. (2016). 307 с.
[27] J. Piatkowski, V. Przeliorz, V. Szymszal. Archives. Foundry Eng. **17**, *2*, 207 (2017).
[28] J. Šesták. Thermophysical Properties of Solids. Measurments. Their Theoretical Thermal Analysis. Academia Prague (1984). 456 p.
[29] A.K. Galwey, M.E. Brown. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 1 / Ed. M.E. Brown. Elsevier Science B.V. (1998). 147 p.
[30] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ **35**, *2*, 479 (1959). [I.M. Lifshitz, V.V. Slezov. JETP **8**, *2*, 331 (1959).]
[31] P. Haasen. Physikalische Metallkude. Springer Verlag, Berlin (1984). 342 p.
[32] С.В. Терехов. ФММ **121**, *7*, 731 (2020). [S.V. Terekhov. Phys. Metals. Metallogr. **121**, *7*, 664 (2020).]
[33] S. Lesz, R. Nowosielski, B. Kostrubiec, Z. Stoklosa. J. Achievements. Mater. Manufacfurinq Eng. **16**, *1–2*, 35 (2006).
[34] V.S. Kraposhin, V.S. Khmelevskaya, M.Y. Yazvitsky, I.A. Antoshina. J. Non-Cryst. Solids **353**, *32–40*, 3057 (2007).
[35] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина. ФТТ **61**, *8*, 1407 (2019). [L.V. Spivak, N.E. Shchepina. Phys. Solid State **61**, *8*, 1347 (2019).]

Редактор Е.В. Толстякова