01,07 Девитрификация аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇ при термической обработке

© П.А. Ужакин, В.В. Чиркова, Н.А. Волков, Г.Е. Абросимова

Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: uzhakin@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 10 октября 2023 г. В окончательной редакции 10 октября 2023 г. Принята к публикации 11 октября 2023 г.

> Методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы структура и тепловые эффекты кристаллизации аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇. Показано, что кристаллизация проходит в три стадии. Рассчитана энергия активации трех стадий кристаллизации аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇. Установлено, что после третьей стадии кристаллизации структура сплава является полностью кристаллической и состоит из кристаллов Al, Al₁₁Nd₃ и ранее неизвестной фазы.

> Ключевые слова: аморфные сплавы, нанокристаллические сплавы, тепловые эффекты, энергия активации, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56928.225

1. Введение

Развитие новых технологий требует разработки новых материалов с хорошими физическими и химическими свойствами. К таким материалам относятся аморфные и нанокристаллические сплавы [1-8]. Аморфные сплавы получают быстрым охлаждением расплава. При охлаждении со скоростью примерно 10⁶ K/s фиксируется неупорядоченная структура расплава, и после затвердевания структура сплавов является аморфной. Свойства аморфных сплавов заметно отличаются от свойств их кристаллических аналогов. Аморфная структура является метастабильной и при нагреве и/или деформации происходит кристаллизация. В зависимости от состава сплава и условий обработки (температуры, скорости нагрева, вида, температуры и скорости деформации) кристаллизация приводит к формированию разной структуры (однофазной и многофазной, крупно- или мелкокристаллической, однородной, текстурированной и др.). Фазовые превращения из аморфного в равновесное кристаллическое состояние обычно протекают в несколько стадий, причем на первой стадии, как правило, образуются метастабильные фазы [9,10]. Образование нанокристаллов происходит на первой стадии кристаллизации, структура нанокристаллических сплавов состоит из нанокристаллов, распределенных в аморфной матрице. Размер, морфология и распределение кристаллов зависят от способа воздействия на аморфную структуру. Свойства наноматериалов, формирующихся при кристаллизации аморфных сплавов, часто превосходят свойства и аморфных, и кристаллических аналогов [11,12].

Существует ряд способов формирования нанокристаллической структуры в аморфных сплавах [13–19]. Одним из основных способов является термическая обработка. Образование нанокристаллов в аморфных сплавах при термической обработке происходит путем первичной реакции кристаллизации, и образующиеся нанокристаллы имеют отличный от матрицы химический состав. Образование нанокристаллов происходит по диффузионному механизму, оставшаяся аморфная матрица обогащается тугоплавкими компонентами сплава, что способствует увеличению ее стабильности. Аморфная матрица измененного состава, сохраняющаяся между нанокристаллами, стабилизирует нанокристаллическую структуру и предотвращает рост и коалесценцию образовавшихся нанокристаллов.

Как было отмечено выше, многие нанокристаллические сплавы характеризуются уникальными физическими свойствами. Одними из наиболее перспективных аморфно-кристаллических сплавов являются сплавы на основе алюминия [20–29], имеющие высокую прочность в сочетании с низким удельным весом [30–33]. Нанокристаллические сплавы группы Al-TM-RE (TM переходный металл, RE — редкоземельный элемент) состоят из нанокристаллов алюминия и окружающей их аморфной фазы. При этом размер нанокристаллов обычно составляет 20–25 nm, а доля кристаллической фазы не превышает 23–25% [34]. Следует отметить, что особенностью нанокристаллов в этих сплавах является отсутствие линейных дефектов [35,36].

Как уже отмечалось, физические свойства и, в частности, механические свойства аморфных сплавов Al-TM-RE, существенно зависят от параметров образующейся в них нанокристаллической структуры: от размера кристаллов, их морфологии, доли кристаллической фазы. В свою очередь, параметры структурной составляющей в аморфной фазе определяются химическим составом сплавов и условиями обработки. Ранее было установлено, что наилучшие свойства достигаются при некотором промежуточном размере кристаллов [37,38]. Для получения материалов с оптимальными комплексными свойствами важно выяснить принципы формирования нанокристаллической структуры. В настоящее время имеется много работ, посвященных исследованию процессов кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-RE, содержащих La, Gd, Yb, Y. Целью настоящей работы является исследование процесса кристаллизации еще одного сплава обсуждаемой группы — аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇.

2. Материалы и методы

Аморфный сплав номинального состава Al₈₈Ni₆Nd₆ был получен в виде ленты методом скоростной закалки расплава на быстродвижущуюся подложку. Скорость охлаждения составляла 10⁶ К/s. Ширина полученной ленты составляет 12 mm, а толщина — 20 µm. Состав полученной аморфной ленты контролировался методом локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе ZeissSupra 50VP. Измерение тепловых характеристик фазовых превращений при переходе из аморфное в кристаллическое состояние проводилось методом калориметрии на дифференциальном сканирующем калориметре PerkinElmer DSC-7. Измерения проводились при нагреве с постоянной скоростью, скорости нагрева составляли 5, 10, 20 K/min. Для исследования фазовых превращений образцы подвергались нагреву в калориметре со скоростью 20 K/min. Энергия активации кристаллизации рассчитывалась методом Киссинджера [39]:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C,$$

где T — температура начала пика при определенной скорости нагрева (K), β — скорость нагрева (K/min), E_a — энергия активации (kJ/mol), R — газовая постоянная (J/(mol·K)).

Структура образцов исследовалась на рентгеновском дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием Со Ка-излучения. При обработке спектров использовалась специальная программа, позволяющая проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и др.

3. Результаты

Как отмечалось выше, состав сплавов контролировался методом рентгеноспектрального анализа. На рис. 1 представлен график изменения состава, полученный с участка образца длиной $300 \,\mu$ m, данные по компонентом сплава приведены в табл. 1. Реальный состав аморфной ленты немного отличается от номинального состава. Распределение компонентов по длине ленты однородно.



Рис. 1. Распределение компонентов сплава $Al_{87}Ni_6Nd_7$ по длине ленты: 1 - Al, 2 - Nd, 3 - Ni.



Рис. 2. Рентгенограмма исходного аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇. Исследование процессов кристаллизации проводилось при нагреве с постоянной скоростью.

На рентгенограммах образцов после получения отражений от кристаллических фаз обнаружено не было. На рис. 2 представлена рентгенограмма исходного аморфного сплава $Al_{87}Ni_6Nd_7$ (область основного диффузионного максимума). На рис. 3 представлена термограмма аморфного сплава $Al_{87}Ni_6Nd_7$, полученная при скорости

Таблица 1. Химический состав образцов аморфного сплава после закалки

Элемент	at.%
Al K	86.89
Ni K	5.81
Nd L	7.30
Полный	100

Состав	1 стадия Состав кристаллизации		к	2 стадия кристаллизации		3 стадия кристаллизации			Ссылки	
	$T_{\rm cr},{ m K}$	T _{peak} , K	ΔH , J/g	$T_{\rm cr},{ m K}$	T _{peak} , K	ΔH , J/g	T _{cr} K,	T _{peak} , K	ΔH , J/g	
Al ₈₇ Ni ₆ Nd7	469	491	21.5	575	602	22.6	627	639	28.5	Наст. работа
Al ₈₈ Ni ₆ Y ₆	443	460	41.4	576	598	40.0	610	623	39.2	[41]
Al ₈₇ Ni ₈ La ₅	504	512	26.9	571	598	_	610	613	_	[42]
Al ₈₇ Ni ₈ Gd ₅	474	487	26.2	605	606	39.0	631	635	53.5	[43]

Таблица 2. Тепловые характеристики аморфных сплавов Al-Ni-(Nd, Y, La, Gd) при скорости нагрева 20 K/min: *T*_{cr} — температура начала конкретной стадии кристаллизации; *T*_{peak} — температура вершины пика, соответствующего конкретной стадии кристаллизации; *АH* — тепловой эффект или энтальпия тепловыделения конкретной стадии кристаллизации

Таблица 3. К расчету энергии активации трёх стадий кристаллизации аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇: β — скорость нагрева; T_{cr} — температура начала кристаллизации каждой из стадий

	Температура начала кристаллизации, T _{cr} , К				
K/min	1 стадия кристаллизации	2 стадия кристаллизации	3 стадия кристаллизации		
5	461	567	613		
10	465	571	620		
20	469	575	627		

нагрева 20 К/min. На термограмме присутствуют три пика, соответствующие трем стадиям кристаллизации.

По термограмме (рис. 3) были определены температуры начала кристаллизации и тепловые эффекты для каждой стадии кристаллизации. Температура начала кристаллизации и тепловой эффект первой стадии составляют 469 К и 21.5 J/g; второй стадии — 575 К и 22.6 J/g; третьей стадии — 627 К и 28.5 J/g, соответственно. На кривой нагрева особенности, связанной с



Рис. 3. Термограмма аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇ при скорости нагрева 20 K/min

температурой стеклования T_{g} , не наблюдалось. Согласно литературным данным, ряд аморфных сплавов системы Al-TM-RE не имеют четко выраженной T_{g} [40], а в некоторых сплавах этой системы температура стеклования может совпадать с температурой начала кристаллизации [28]. В табл. 2 для сравнения приведены известные данные по тепловым характеристикам каждой стадии кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-(Y, La, Gd) близкого концентрационного состава (скорость нагрева 20 K/min) [41-43]. Видно, что тепловые эффекты трех стадий кристаллизации аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇ заметно меньше, чем в сплавах с другими редкоземельными элементами. При этом температура начала первой стадии кристаллизации в исследуемом аморфном сплаве Al₈₇Ni₆Nd₇ больше по сравнению с таковой в сплаве состава Al88Ni6Y6 и заметно меньше, чем в сплавах Al₈₇Ni₈La₅ и Al₈₇Ni₈Gd₅.

По данным калориметрии проводился расчет энергии активации кристаллизации аморфного сплава (табл. 3). Энергия активации рассчитывалась как наклон прямой (рис. 4), проходящий через экспериментальные значения, построенные в координатах $\ln(T^2/\beta)$ от $10^3/T_{\rm p}$.

Энергия активации E_a первой, второй и третьей стадий кристаллизации составляет 304, 460 и 306 kJ/mol, соответственно. Полученные результаты для энергии активации первой стадии кристаллизации аморфного сплава $Al_{87}Ni_6Nd_7$ хорошо согласуются с данными об энергии активации сплавов Al-Ni-Nd, представленными в



Рис. 4. График Киссинджера, построенный для определения энергии активации кристаллизации аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇: треугольники — 1 стадия кристаллизации; кружки — 2 стадия кристаллизации; квадраты — 3 стадия кристаллизации.

работе [40]. Увеличение концентрации редкоземельного элемента Nd приводит к увеличению энергии активации первой стадии кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Nd [40].

Для сравнения с исследуемым в настоящей работе сплавом в табл. 4 приведены значения энергии активации первой стадии кристаллизации для сплавов Al-Ni-(Dy, Gd, Sm, Y, Ce, La). Значения энергии активации аморфных сплавов Al-Ni-RE, состав которых отличается от исследуемого в данной работе сплава примерно на 1-2 at.%, приведены по данным работ [21,40,44].

Изменение фазового состава при нагреве проводилось на образцах, нагревавшихся в калориметре со скоростью 20 К/min до температур, соответствующих окончанию каждой из трех стадий кристаллизации. На рис. 5 представлена рентгенограмма аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇, нагретого до температуры 533 К (окончание первой стадии кристаллизации). Анализ рентгенограммы пока-

Таблица 4. Энергия активации E_a первой стадии кристаллизации в аморфных сплавах Al-Ni-(Nd, Dy, Gd, Sm, Y, Ce, La)

Состав	E_a , kJ/mol	Ссылки
Al ₈₇ Ni ₈ Dy ₅	163	[21]
Al ₈₇ Ni ₈ Gd ₅	199	[21]
Al ₈₇ Ni ₇ Sm ₆	260	[44]
Al ₈₇ Ni ₆ Y ₇	283	[40]
Al ₈₇ Ni ₆ Nd7	304	Наст. работа
Al ₈₇ Ni ₆ Ce ₇	363	[40]
Al ₈₇ Ni ₇ La ₆	311	[40]

зал, что на первой стадии кристаллизации происходит образование нанокристаллов алюминия, и после ее окончания структура сплава состоит из нанокристаллов алюминия и оставшейся аморфной фазы.

На второй стадии кристаллизации (при температуре около 613 K) происходит выделение кристаллов $Al_{11}Nd_3$ (пространственная группа Immm), что находится в соответствии с равновесной фазовой диаграммой Al-Nd. После окончания второй стадии кристаллизации структура состоит из кристаллов Al, $Al_{11}Nd_3$ и небольшого количества оставшейся аморфной фазы (рис. 6).

На рис. 7 представлена рентгенограмма образца, нагретого до температуры, соответствующей окончанию третьей стадии кристаллизации. После этой стадии структура сплава является полностью кристаллической. Фазовый анализ показал, что после третьей стадии кри-



Рис. 5. Рентгенограмма сплава $Al_{87}Ni_6Nd_7$, нагретого до температуры 533 К (после первой стадии кристаллизации).



Рис. 6. Рентгенограмма сплава Al₈₇Ni₆Nd₇, нагретого до температуры 613 К (после второй стадии кристаллизации): стрелки — отражения от кристаллов Al; ромбики — Al₁₁Nd₃.

Рис. 7. Рентгенограмма сплава Al₈₇Ni₆Nd₇ после третьей стадии кристаллизации: стрелки — отражения от кристаллов Al; ромбики — Al₁₁Nd₃; кружки — неизвестная фаза.

сталлизации на рентгенограмме помимо отражений от кристаллов Al и $Al_{11}Nd_3$ присутствуют также отражения еще одной ранее неизвестной фазы. Определение структуры новой фазы требует дополнительных исследований.

4. Заключение

Исследована кристаллизация аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇ при термической обработке. Показано, что кристаллизация проходит в три стадии. Определены тепловые эффекты всех трех стадий кристаллизации; они составляют 21.5, 22.6 и 28.5 J/g соответственно. Рассчитана энергия активации первой стадии кристаллизации (304 kJ/mol). Проведено сравнение тепловых эффектов исследуемого в данной работе аморфного сплава Al₈₇Ni₆Nd₇ и сплавов Al-Ni-RE с другими редкоземельными элементами.

Установлена последовательность фазовых превращений при термообработке аморфного сплава $Al_{87}Ni_6Nd_7$. На первой стадии кристаллизации происходит образование кристаллов алюминия, на второй стадии кристаллизации формируются кристаллы фазы $Al_{11}Nd_3$, на третьей стадии происходит образование кристаллов ранее неизвестной кристаллической фазы.

Благодарности

Авторы благодарят Р.И. Усманову за проведение дифференциальной сканирующей калориметрии.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научнного фонда, проект 23-23-00171.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- C. Morón, C. Cabrera, A. Morón, A. García, M. González. Sensors 15, 11, 28340 (2015). https://doi.org/10.3390/s151128340
- [2] G. Herzer. Acta Mater. 61, 3, 718 (2013). http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.040
- [3] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. J. Appl. Phys. 64, 6044 (1988). http://dx.doi.org/10.1063/1.342149
- [4] A. Aronin, G. Abrosimova. Metals 10, 358, (2020). https://doi.org/10.3390/met10030358
- [5] A. Inoue, M. Yamamoto, H.M. Kimura, T. Masumoto.
 J. Mater. Sci. Lett. 6, 194 (1987). https://doi.org/10.1007/BF01728983
- [6] A. Inoue. J. Mater. Sci. Lett. 43, 365 (1998). https://doi.org/10.1201/9781420033816.ch3
- [7] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, О.И. Баркалов, М.М. Дементьева. ФТТ 55, 9, 1773 (2013). https://doi.org/10.1134/S1063783413090023
- [8] Z. Huo, G. Zhang, J. Han, J. Wang, S. Ma, H. Wang. Processes 10, 6, 1203 (2022). https://doi.org/10.3390/pr10061203
- [9] S. Spriano, C. Antonione, R. Doglione, L. Battezzati, S. Cardoso, J.C. Soares, M.F. Da Silva. Phil. Mag. B 76, 4, 529 (1997). https://doi.org/10.1080/01418639708241119
- [10] L.Q. Xing, J. Eckert, W. Löser, L. Schultz. Appl. Phys. Lett. 74, 5, 664(1999). https://doi.org/10.1063/1.122980
- [11] В.В. Чиркова, Н.А. Волков, И.А. Шолин, Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. ФТТ 64, 7, 759 (2022). https://doi.org/10.21883/FTT.2022.07.52558.307
- [12] S.P. Mondal, K.H. Maria, S.S. Sikder, S. Choudhury, D.K. Saha, M.A. Hakim. J. Mater. Sci. Technol. 28, 1, 21 (2012). https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60018-8
- [13] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненков, В.А. Лукшина, О.П. Смирнов, Д.А. Шишкин. ФТТ 63, 7, 834 (2021). https://doi.org/10.21883/FTT.2021.07.51032.041
- [14] R.J. Hebert, J.H. Perepezko, H. Rösner, G. Wilde. Beilstein J. Nanotechnol. 7, 1428 (2016). https://doi.org/10.3762/bjnano.7.134
- [15] G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, E. Pershina. Mater. Lett. 97, 15 (2013). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.092
- [16] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. ФТТ **59**, *11*, 2227(2017). https://doi.org/10.21883/FTT.2017.11.45066.142
- [17] A. Aronin, D. Matveev, E. Pershina, V. Tkatch, G. Abrosimova.
 J. Alloys Compd. **715**, 176 (2017). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.305
- [18] Zs. Kovács, P. Henits, S. Hóbor, Á. Révész. Rev. Adv. Mater. Sci. 18, 593 (2008).
- https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2006.02.004 [19] Н.Н. Ситников, А.В. Шеляков, Р.В. Сундеев, И.А. Ха-
- бибуллина. ФТТ **62**, *5*, 644 (2020). https://doi.org/10.21883/FTT.2020.05.49223.14M
- [20] Y.H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto. Mater. Trans. JIM 32, 4, 331 (1991). https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.331
- [21] T. Mika, M. Karolus, L. Boichyshyn, G. Haneczok, B. Kotur, V. Nosenko. Chem. Met. Alloys 5, 50 (2012). https://doi.org/10.30970/cma5.0208



- [22] M.Y. Na, K.C. Kim, W.T. Kim, D.H. Kim. Appl. Micro. 43, 127 (2013). http://dx.doi.org/10.9729/AM.2013.43.3.127
- [23] Z.C. Zhong, X.Y. Jiang, A.L. Greer. Phil. Mag. B 76, 4, 505 (1997). http://dx.doi.org/10.1080/01418639708241116
- [24] T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok, L. Bednarska, E. Łagiewka, B. Kotur. J. Non-Cryst. Solids 354, 27, 3099 (2008). https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.01.020
- [25] M. Calin, U. Köster. Mater. Sci. Forum 269–272, 749 (1998). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.269-272.749
- [26] M.C. Gao, F. Guo, S.J. Poon, G.J. Shiflet. Mater. Sci. Eng. 485, 532 (2008). https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.009
- [27] P. Rizzi, A. Habib, A. Castellero, L. Battezzati. Intermetallics 33, 38–43 (2013).
 - https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.09.026
- [28] J. Zhang, P. Shi, A. Chang, T. Zhao, W. Lia, C. Chang, J. Jia, Q. Wang, F. You, D. Feng, X. Wang, Y. Zhao, Tao Li, Y. Huang, S. Ana. J. Non-Cryst. Solids X 1, 100005 (2019). https://doi.org/10.1016/J.NOCX.2018.100005
- [29] P. Rizzi, L. Battezzati. J. Alloys Compd. 434-435, 36 (2007). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.186
- [30] D.V. Louzguine, A. Inoue. J. Non-Cryst. Solids 311, 281 (2002). https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01375-3
- [31] D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue. J. Alloys Comp. 399, 1–2, 78 (2005). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.018
- [32] A. Inoue, T. Ochiai, Y. Horio, T. Masumoto. Mater. Sci. Eng. 179-180, 649 (1994).
- https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90286-0
- [33] Y. He, Y.F. Poon, G.Y. Shiflet. Science. 241, 1640 (1988). https://doi.org/10.1126/science.241.4873.1640
- [34] G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, Yu.V. Kir'janov, T.F. Gloriant, A.L. Greer. Nanostruct. Mater. 12, 617620 (1999).
- [35] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. ФТТ 44, 6, 961 (2002).
- [36] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. ФТТ 51, 9 (2009).
- [37] K. Lu. Mater. Sci. Eng. 16, 4, 161 (2019).
 https://doi.org/10.1016/0927-796X(95)00187-5
- [38] G. Herzer. Magn. Hysteresis Nov. Mater. **338**, 711 (1997). https://doi.org/10.1007/978-94-011-5478-9_77
- [39] H.E. Kissinger. J. Res. Natl. Bur. Stand. 57, 4, 2712 (1956). https://doi.org/10.6028/jres.057.026
- [40] Z.H. Huang, J.F. Li, Q.L. Rao, Y.H. Zhou. Mater. Sci. Eng. 489, 380 (2008). https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.027
- [41] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. ФТТ 51, 9 (2009).
- [42] A. Aronin, D. Matveev, E. Pershina, V. Tkatch, G. Abrosimova.
 J. Alloys Compd. **715**, 176 (2017). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.305
- [43] G. Abrosimova, V. Chirkova, E. Pershina, N. Volkov, I. Sholin, A. Aronin. Metals 12, 2, 332 (2022). https://doi.org/10.3390/met12020332
- [44] L. Battezzati, P. Rizzi, V. Rontó. Mater. Sci. Engin. 375–377, 927 (2002). https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.042

Редактор Т.Н. Василевская