

05

## Анализ процесса зарождения нанокристаллов Al в металлическом стекле AlNiGd в процессе отжига и интенсивной пластической деформации

© Е.А. Свиридова,<sup>1,2</sup> С.В. Васильев,<sup>1,2</sup> Г.Е. Абросимова,<sup>3</sup> В.И. Ткач<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,  
283048 Донецк, Россия

<sup>2</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,  
286123 Макеевка, Россия

<sup>3</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия  
e-mail: ksvir@list.ru

Поступило в Редакцию 21 ноября 2023 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2023 г.

Принято к публикации 25 декабря 2023 г.

В рамках классического уравнения для скорости гомогенного зарождения проведен анализ процесса формирования нанокompозитных структур в металлическом стекле  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  в условиях изотермической выдержки при температуре 448 К и при деформации методом кручения под высоким давлением. В качестве единственного свободного параметра использовалась величина удельной свободной энергии границы раздела зародыш/матрица, значения которой согласовывались с экспериментально установленными значениями объемной плотности нанокристаллов. Скорость зарождения в процессе отжига оценивалась с использованием известного из литературы значения коэффициента эффективной диффузии, в то время как в уравнении для скорости деформационно-индуцированного зарождения использовалось значение коэффициента диффузии, определенное по размерам нанокристаллов в деформированном образце. Установлено, что предложенный подход, который заключается в подстановке в уравнение для скорости зарождения в процессе деформации величины работы образования критического зародыша, соответствующей комнатной температуре, корректно описывает экспериментально установленную повышенную плотность нанокристаллов в деформированных образцах.

**Ключевые слова:** металлическое стекло, термическая обработка, деформация, нанофазные композиты, плотность нанокристаллов, скорость зарождения.

DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57075.289-23

### Введение

Металлические сплавы с аморфно-нанокристаллической структурой (нанокристаллы с размерами  $\leq 30$  nm и плотностью  $\geq 10^{21}$  m<sup>-3</sup>, диспергированные в аморфной матрице), синтезированные в конце прошлого столетия [1,2], в настоящее время превратились в перспективный класс материалов с уникальными комплексами физических свойств. Основными методами получения нанокompозитных структур являются неполная аморфизация затвердевающего расплава [2] и частичная кристаллизация аморфной фазы при нагреве [1,3] или в процессе деформирования [4]. Ввиду того что свойства нанофазных композитов зависят от структурных параметров (размеров нанокристаллов и их объемной доли) [5], значения которых определяются режимами синтеза, то наиболее распространенным методом их получения является контролируемая кристаллизация аморфных фаз.

Очевидно, что по целому ряду физических и технических причин термическая обработка (изотермическая выдержка или нагрев с постоянной скоростью) является более удобным методом, поскольку позволяет

реализовать широкий спектр структурных состояний с использованием хорошо отработанных технологических решений. Однако нанокристаллизация в процессе отжига сопровождается практически полной потерей пластичности [6–8], что существенно ограничивает практическую ценность нанофазных композитов, сформированных термообработкой. В отличие от термообработанных материалы с нанокompозитными структурами, полученными в процессе интенсивной пластической деформации, сохраняют приемлемый уровень пластичности [9,10], что обусловлено повышенной концентрацией свободного объема [11,12] и представляет интерес с практической точки зрения.

Еще одной характерной особенностью структуры деформационно-индуцированных нанокompозитов является существенно (в 2–4 раза) более мелкие размеры нанокристаллов и их более высокая (на 1–2 порядка) объемная плотность, чем в термически обработанных образцах [13,14]. Несмотря на бесспорный фундаментальный интерес и практическую важность материалов с нанокompозитной структурой, закономерности процесса деформационно-индуцированной кристаллизации и,

в частности, процесса зарождения остаются предметом дискуссий [15].

До настоящего времени теоретической основой для анализа процессов кристаллизации стекол служит классическая теория кристаллизации: совокупность разработанных к середине прошлого века уравнений [16], которые описывают температурно-временные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов и кинетику превращения. Несмотря на то, что большинство этих уравнений были выведены для малых отклонений от равновесия, последующая практика показала, что при определенных модификациях классическая теория корректно описывает процессы кристаллизации стекол [17,18], в том числе формирование нанокompозитных структур с высокой плотностью нанокристаллов при нагреве или изотермической выдержке [19–22]. Однако для деформационно-индуцированной кристаллизации такого рода количественное описание отсутствует из-за сложной природы процессов, ограничивающей корректную оценку параметров.

Несомненно, одним из важнейших параметров, определяющих скорости зарождения и роста кристаллов, является коэффициент диффузии на границе раздела материнской и кристаллической фаз. Природа этого вида диффузии, называемой эффективной, отличается от процессов само- и гетеродиффузии (блуждания) атомов, а значения ее коэффициентов ( $D_{\text{eff}}$ ) определяются путем сопоставления модельных расчетов с экспериментально измеренными параметрами процесса кристаллизации [23]. В частности, для характеристики процесса деформационно-индуцированной кристаллизации в методе кручения под высоким давлением (КВД) недавно было предложено [24,25] использовать величину коэффициента диффузии, определенного из размеров частиц новой фазы. Рассчитанные в этих работах из уравнения параболического роста [26] по средним размерам зерен  $L$ , выросшим в процессе деформации за время  $t$ , значения  $D_{\text{eff}}$  для кристаллов твердого раствора олова в меди и для нанокристаллов  $\alpha$ -Fe в стеклах на основе железа оказались на несколько порядков величины выше коэффициентов гетеродиффузии, компонентов этих сплавов при комнатной температуре. На основании полученных оценок был сделан вывод об аналогии процессов термической диффузии и переноса массы, стимулированного деформаций, и введено понятие эффективной температуры процесса деформирования, которая существенно выше комнатной [24,27].

Учитывая, что процессы зарождения и роста кристаллов являются диффузионно-контролируемыми, представлялось интересным использовать значения  $D_{\text{eff}}$  в качестве параметра для оценки скорости зарождения нанокристаллов Al в процессе деформационно-индуцированной кристаллизации. В качестве объекта анализа было выбрано металлическое стекло Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub>, структурные параметры нанокompозитных состояний которого определены как после изотерми-

ческого отжига, так и после деформации методом КВД [14].

## 1. Материалы и методика эксперимента

Исходным материалом для формирования нанокompозитных структур служила аморфная лента толщиной 69  $\mu\text{m}$  и шириной 10 mm, полученная методом спиннингования расплава номинального состава Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub> на бронзовом закалочном валке [23]. Изотермический отжиг ленточного образца осуществлялся в потоке аргона в печи сопротивления, предварительно разогретой до требуемой температуры (448 K). Время выдержки составляло 3600 s. Деформирование образцов проводилось методом кручения со скоростью 1 rpm между наковальнями Бриджмена под давлением (КВД)  $P = 4 \text{ GPa}$  при комнатной температуре. Деформированные образцы имели форму дисков диаметром 10 mm.

Структуры термообработанного и деформированного образцов изучались рентгенографическим методом с использованием дифрактометра Siemens D-500 в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Для оценки структурных параметров нанокompозитов (размеров нанокристаллов и их объемной доли), сформированных в процессе обработки, на дифракционных картинах выделялись вклады от аморфной и нанокристаллической фаз. Размеры нанокристаллов,  $L$ , оценивались по полуширине дифракционной линии (111),  $\Delta\beta$ , с использованием известной формулы Селякова–Шеррера [28]:

$$L = \lambda / (\Delta\beta \cos \theta), \quad (1)$$

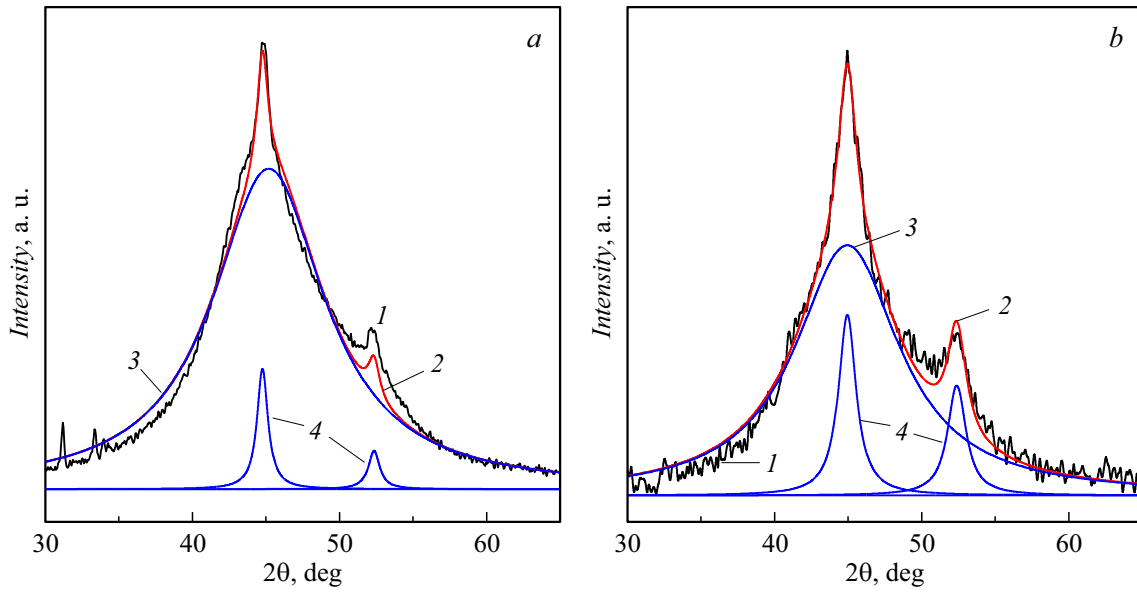
где  $\lambda$  — длина волны излучения,  $\theta$  — угол отражения. Значение  $\Delta\beta$  определялось с учетом инструментального вклада в уширение. Объемная доля кристаллической фазы рассчитывалась по отношению интегральной интенсивности пиков кристаллической фазы к полной интенсивности рассеянного излучения из соотношения [29]

$$X = I_{\text{cr}} / (I_{\text{am}} + \alpha I_{\text{cr}}), \quad (2)$$

где  $I_{\text{cr}}$  и  $I_{\text{am}}$  — интегральные интенсивности отражений от кристаллической и аморфной фаз (в исследуемом угловом интервале) соответственно, а  $\alpha$  — параметр, учитывающий различия рассеивающих способностей нанокристаллов Al и остаточной аморфной матрицы, значение которого для сплава Al<sub>88</sub>8Ni<sub>4</sub>Sm<sub>8</sub> было найдено равным 0.37 [29].

## 2. Результаты и их обсуждение

Обработка дифракционных картин этих образцов (рис. 1) показала, что нанокompозит, сформированный в процессе отжига, содержит нанокристаллы Al, объемная доля которых  $X_d = 0.05$ , средний размер  $L_d = 14 \text{ nm}$ , в то время как деформация при комнатной



**Рис. 1.** Дифрактограммы закаленных из расплава лент сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  после изотермической выдержки 1 h при 448 K (a) и после кручения на 1 оборот под давлением 4 GPa (b): 1 — экспериментальный спектр, 2 — суммарная кривая, 3 — диффузное гало от остаточной аморфной фазы, 4 — линии (111) и (200) нанокристаллов Al.

температуре приводит к формированию нанокристаллов со средним размером 6 nm и долей закристаллизованного объема  $X_d = 0.22$  [14]. Рассчитанные по этим параметрам объемные плотности нанокристаллов ( $N = 6X/(\pi L^3)$ ) в отожженном и деформированном образцах составляют соответственно  $N_h = 3.48 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  и  $N_d = 1.95 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . Эти характеристики были взяты в качестве опорных, а основная задача анализа заключается в разработке подхода для оценки значений физических параметров, входящих в уравнения для скоростей зарождения кристаллов, при которых в процессе отжига и деформации формируются нанофазные композиты с приведенными выше структурными параметрами.

Анализ процесса нанокристаллизации в настоящей работе проводился в предположении гомогенного (флуктуационного) механизма зарождения, применимость которого была установлена в ряде работ [19–22]. Ввиду того что в исследуемом стекле растут нанокристаллы чистого Al (т.е. по мере формирования кристаллической фазы состав материнской (аморфной) фазы обогащается легирующими элементами), для описания процесса зарождения было использовано классическое уравнение [16], учитывающее эффект изменения концентрации (CM) на работу образования критического зародыша в виде [22]

$$J(T, t) = \frac{N_0}{a_0^2} D(T) \exp\left[-\frac{W^*}{T}\right] = \frac{N_0}{a_0^2} D(T) \exp\left\{-\frac{1\pi\sigma^3 V_{in}^2}{3kT\Delta G_c^2(T, C_M)}\right\}, \quad (3)$$

где  $W^*$  — работа образования критического зародыша,  $N_0$  — число атомов в единице объема,  $a_0$  — расстоя-

ние диффузионного прыжка, равное среднему атомному диаметру,  $D(T)$  — коэффициент диффузии, контролирующей переход атомов через границу раздела,  $\sigma$  — удельная свободная энергия границы зародыш–аморфная фаза,  $V_m$  — молярный объем аморфной фазы,  $\Delta G(T, C_M)$  — термодинамическая движущая сила кристаллизации, а  $k$  — постоянная Больцмана. Изменения термодинамической движущей силы, обусловленные изменениями состава матрицы, учитывались в рамках модели регулярных растворов [30]:

$$\Delta G_c(T, C_M) = (T_m - T)\{\Delta S + R \ln[1 - C_M(t)]\}, \quad (4)$$

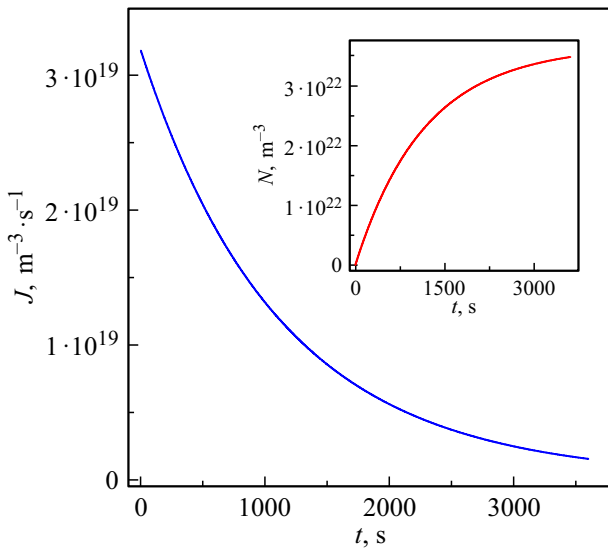
где  $T_m$  — температура плавления,  $R$  — универсальная газовая постоянная, а  $\Delta S$  — скачок энтропии при кристаллизации. Поскольку зарождение в стеклах происходит при глубоких переохлаждениях, величина  $\Delta S$  рассчитывалась по выведенному для такого случая приближенному соотношению [31]:

$$\Delta S = 2H_m T / [T_m(T_m + T)] \quad (5)$$

(где  $H_m$  — теплота плавления при  $T_m$ ), которое базируется всего на двух параметрах и достаточно широко используется в литературе [30]. Изменения концентрации матрицы, обусловленные формированием нанокристаллов Al, рассчитывались по уравнению (4), учитывающему динамику изменения доли закристаллизованного объема [32]:

$$C_M(t) = C_1 - [C_1 - C_M^0] \times \exp(-3\alpha_H D t / r_S^2), \quad (6)$$

где  $C_M^0$  — начальная суммарная концентрация легирующих элементов в аморфной матрице (= 0.13),  $C_1$  — концентрация легирующих элементов на границе растущего



**Рис. 2.** Изменения скорости зарождения и объемной плотности (вставка) нанокристаллов Al в металлическом стекле  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  в процессе изотермической выдержки при 448 K, рассчитанные по уравнению (3).

нанокристалла, взятая как  $2C_M^0$ ,  $\alpha_H (\sim 1)$  коэффициент, зависящий от концентрации легирующих элементов в нанокристалле, матрице и на границе,  $r_S$  — половина среднего расстояния между растущими кристаллитами, равная  $0.5LX^{-1/3}$ .

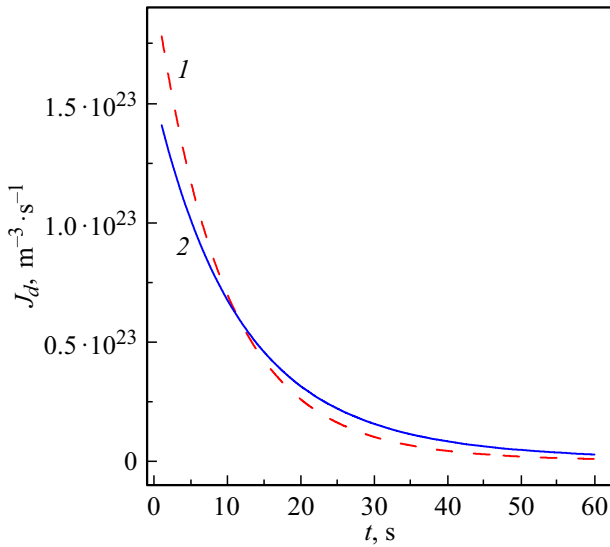
В расчетах скорости зарождения  $J(T, t)$  были использованы параметры чистого Al ( $a_0 = 2.86 \cdot 10^{-10}$  м,  $T_m = 933.5$  K,  $\Delta H_m = 10784$  J/mol,  $N_0 = 3.02 \cdot 10^{28}$  м<sup>-3</sup>,  $V_m = 1.08 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/mol), взятые из справочной литературы [33]. Значение эффективного коэффициента диффузии  $D(T)$ , фигурирующего в уравнениях (1) и (4), для температуры отжига 448 K ( $2.8 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с) было рассчитано из эмпирического соотношения  $D(T)$  [м<sup>2</sup>/с] =  $5.96 \cdot \exp(-20970/T)$ , полученного в работе [23] по результатам анализа процесса нанокристаллизации металлического стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ , анализируемого в настоящей работе. Таким образом, из совокупности параметров уравнения (3), определяющих скорость зарождения нанокристаллов Al при температуре 448 K в анализируемом стекле, неизвестным остается значение  $\sigma$  удельной свободной энергии границы раздела зародыш/матрица. Из-за отсутствия адекватных теоретических подходов для оценки  $\sigma$ , эта величина, как правило, [19,20,22] рассматривается как модельный параметр и ее значения определяются путем подгонки расчетных результатов к экспериментально измеренным. В настоящей работе значение  $\sigma$  при температуре 448 K определялось путем подгонки значения объемной плотности нанокристаллов, рассчитанной из соотношения

$$N(t) = \int_0^t J(t') [1 - X(t')] dt' \quad (7)$$

для  $t = 3600$  с, к оцененному по структурным характеристикам термообработанного образца значению  $N_h = 3.48 \cdot 10^{22}$  м<sup>-3</sup>. Расчеты показали, что величина  $N$  очень чувствительна к значениям  $\sigma$ , а практически полное согласие достигается при  $\sigma = 0.0856(2)$  J/m<sup>2</sup>. Полученное таким образом значение  $\sigma$  хорошо согласуется с аналогичными оценками этого параметра, характеризующего скорость зарождения нанокристаллов для Al в аморфных сплавах системы Al–Ni–Y: 0.07 [19], 0.076 [20] и 0.084 J/m<sup>2</sup> [22].

Расчеты с использованием перечисленных выше параметров также показали, что в процессе формирования 5% нанокристаллов Al суммарная концентрация легирующих элементов в остаточной аморфной матрице возрастает до 17.3 at.%, термодинамическая движущая сила снижается от 3076 до 2869 J/mol, работа образования критического зародыша ( $W^*$ ) возрастает от 9089 до 10450 K, а скорость зарождения снижается более, чем на порядок величины — от  $3.18 \cdot 10^{19}$  до  $1.54 \cdot 10^{18}$  м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup> (рис. 2). Как видно из рис. 2 объемная плотность нанокристаллов возрастает по кривой с насыщением, что характерно для процесса нанокристаллизации [6,20]. Рассчитанные значения скорости зарождения нанокристаллов Al при 448 K в стекле  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  по порядку величины согласуются с аналогичной оценкой  $J = 4 \cdot 10^{19}$  м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup> для аморфного сплава  $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$  при 460 K [21]. Отметим также, что расчеты скоростей зарождения нанокристаллов Al в аморфном сплаве  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  показали, что по мере увеличения доли закристаллизованного объема снижение значений  $J(t)$  может достигать 2–3 порядков величины [22].

Одинаковая форма распределений по размерам нанокристаллов Al, сформированных в стекле в аморфном сплаве в процессе нагрева и деформации методом КВД [10], указывает на идентичность механизма нанокристаллизации. По этой причине для оценок скорости зарождения в процессе деформации стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  был использован подход, аналогичный описанному выше. Основное отличие подхода к анализу деформационно-индуцированной нанокристаллизации заключалось в подстановке в уравнение (3) значения эффективного коэффициента диффузии, определенного по методу, описанному в работах [24,25]. Подстановка в соотношение для параболического роста  $D_D \sim r^2/t$  [26] экспериментально определенного радиуса нанокристалла ( $r = L/2 = 3$  нм), выросшего за время ( $t = 60$  с) одного оборота наковальни, дает  $D_D = 1.5 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с. Оцененная таким способом величина эффективного коэффициента диффузии, контролирующего рост нанокристаллов Al, оказалась существенно ниже  $D_D \sim 10^{-16}$  м<sup>2</sup>/с, оцененной по росту кристаллов твердого раствора олова в меди [24], но близкой к коэффициенту диффузии ( $10^{-20}$ – $10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с), контролирующей начальные стадии кристаллизации металлических стекол на основе Fe [25]. Сопоставление значения  $D_D = 1.5 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с с приведенной выше температурной зависимостью  $D(T)$  для коэффициента эф-



**Рис. 3.** Изменения скорости зарождения нанокристаллов Al в процессе деформирования, рассчитанные без учета (штриховая линия) и с учетом влияния давления на работу образования критического зародыша (сплошная линия).

фактивной диффузии исследуемого стекла из работы [23] показывает, что оно соответствует эффективной температуре деформации, равной  $\approx 465$  К, что согласуется с концепцией [27].

С другой стороны, обобщенные результаты экспериментальных исследований [34] дают основания считать формирование кристаллических фаз в процессе деформации механически индуцированным эффектом. В таком случае стимулированный деформацией перенос массы в уравнении (3) можно характеризовать величиной эффективного коэффициента диффузии, в то время как значения термодинамического множителя будут соответствовать комнатной (300 К) температуре. При реализации этого подхода в настоящей работе был учтен тот факт, что температурная зависимость разности термодинамических потенциалов  $\Delta G(T)$ , описываемая как точной, так и рядом приближенных моделей, имеет максимум при некоторых температурах ниже  $T_m/2$  [18]. В частности, для использованной в работе модели (уравнения (4) и (5)) температура максимума  $\Delta G$  для Al составляет 387 К. Ввиду того что снижение термодинамической движущей силы при увеличении степени отклонения от равновесия физически некорректно, для анализа процессов, происходящих при температурах ниже температуры максимума, используется максимальное значение  $\Delta G(T)$ . При подстановке во второй множитель уравнения (3) значения  $\Delta G(387)$  и температуры  $T = 300$  К величина экспериментально наблюдаемой объемной плотности Al нанокристаллов в деформированном образце ( $1.95 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ) достигается при значении  $\sigma = 0.0649(2) \text{ J/m}^2$ .

По сравнению с изотермическим случаем деформационно-индуцированная кристаллизация стекла

$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  приводит к формированию значительно более высокой доли кристаллической фазы (22%), большому снижению разности термодинамических потенциалов (от 3056 до 2593 J/mol) и значительному возрастанию работы образования критического зародыша (от 4000 до 5558 К). Однако абсолютные значения  $W^*$ , соответствующие температуре 300 К, практически в два раза ниже, чем при 448 К, что обуславливает более высокую, чем в изотермическом процессе, скорость зарождения, которая в процессе деформации снижается практически на два порядка (от  $1.78 \cdot 10^{23}$  до  $9.94 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  (кривая 1 на рис. 3)).

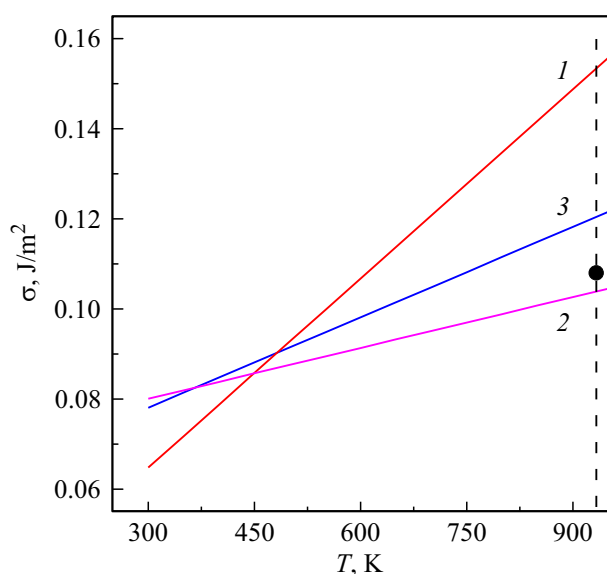
Оцененные параметры деформационно-индуцированной кристаллизации, которые обсуждены ниже, представляются физически разумными, однако эта модель не учитывает, что процесс зарождения в аморфной фазе происходит под приложенным внешним давлением, которое в настоящем случае составляло 4 ГПа. Из опубликованных в литературе результатов [35,36] известно, что давление приводит к снижению термической устойчивости аморфной фазы в стеклах на основе Al, однако количественный анализ процессов зарождения и роста нанокристаллов в этих работах отсутствует. Сложность количественного анализа заключается в том, что давление влияет как на кинетические (коэффициент диффузии), так и термодинамические множители, в уравнениях для скоростей зарождения и роста. В предлагаемом в настоящей работе подходе значение коэффициента диффузии оценивается независимо по среднему размеру нанокристалла, поэтому для оценки влияния давления необходимо оценить его вклад в работу образования критического зародыша. Для этого используем приведенное в работе [36] соотношение для работы образования критического зародыша

$$\Delta W^*(t, T, P) = \frac{16\pi\sigma^3}{3k} \left( \frac{V_m}{\Delta G(t, T)_c + P\Delta V} \right)^2, \quad (8)$$

в рамках которого был проведен анализ деформационно-индуцированной кристаллизации аморфного сплава  $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  в условиях КВД и помола в шаровой мельнице. (Здесь  $P$  — приложенное давление, а  $\Delta V$  — изменение объема, связанное с образованием кристаллического зародыша Al) Как и в работе [36], для оценки влияния давления на скорость зарождения величина  $\Delta V/V_m$  была взята равной 2%.

Как следует из соотношения (8), учет давления приводит к увеличению движущей силы кристаллизации (на 856 J/mol), что для получения экспериментально определенной объемной плотности компенсируется увеличением удельной свободной энергии границы зародыша/матрица. Действительно, плотность  $N_d = 1.95 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$  была достигнута при значении  $\sigma = 0.0801(2) \text{ J/m}^2$ . При этом значении  $\sigma$  работа образования критического зародыша возросла от 4072 до 5238 К, а скорость зарождения в процессе деформирования снижалась от  $1.41 \cdot 10^{23}$  до  $2.88 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$





**Рис. 4.** Температурные зависимости удельной свободной энергии границы раздела зародыш/аморфная фаза: 1, 2 — для стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  для случая кристаллизации при атмосферном и приложенном внешнем давлении соответственно, 3 — данные работы [36] для стекла  $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ . Точкой отмечено оцененное по экспериментальным данным значение  $\sigma = 0.108 \text{ Дж/м}^2$  для чистого Al [18] при температуре плавления, показанной вертикальной штриховой линией.

(кривая 2 на рис. 3). Как видно из рисунка, скорость зарождения нанокристаллов Al под давлением изменяется более плавно, что обусловлено более высоким значением удельной поверхностной энергии.

Оцененные для процесса зарождения в условиях деформации оба значения  $\sigma$ , относящиеся к комнатной температуре, ниже, чем для скорости зарождения при температуре 448 К. Этот результат качественно согласуется с классической теорией кристаллизации, в рамках которой удельная свободная энергия границы раздела зародыш/расплав предполагается линейно возрастающей функцией температуры [37]. Поэтому представлялось интересным сравнить построенные по приведенным выше значениям зависимости  $\sigma(T)$  для стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  с имеющимися в литературе данными и оценками. В аналитическом виде температурная зависимость удельной поверхностной энергии для случая деформационно-индуцированной кристаллизации без учета влияния давления на работу образования критического зародыша имеет вид  $\delta(T) = 0.0229 + 1.4 \cdot 10^{-4} T [\text{Дж/м}^2]$ , а с учетом влияния давления —  $\sigma(T) = 0.0688 + 3.76 \cdot 10^{-5} T [\text{Дж/м}^2]$ . На рис. 4 эти зависимости (1 и 2 соответственно) сравниваются с приведенной в работе зависимостью  $\sigma(T) = 0.058 + 6.69 \cdot 10^{-5} T [\text{Дж/м}^2]$  [36], рассчитанной для зарождения Al нанокристаллов в стекле  $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  по приближенной модели [38]. Если в качестве критерия корректности приведенных зависимо-

стей использовать значение параметра  $\sigma = 0.108 \text{ Дж/м}^2$ , определенное по экспериментальным исследованиям зарождения кристаллов Al в расплаве при температуре плавления, то наиболее корректным выглядит соотношение 2, которое дает значение  $0.104 \text{ Дж/м}^2$ , в то время как соотношения 1 и 3 дают значения  $0.153$  и  $0.12 \text{ Дж/м}^2$  (рис. 4). Отметим также, что угловой коэффициент линейной зависимости  $\sigma(T)$  для случая деформационно-индуцированной кристаллизации при атмосферном давлении ( $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ ) заметно выше приведенных в литературе значений этого параметра для стекла  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  ( $6.4 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ ) [39] и ртути ( $(5-9) \cdot 10^{-5} \text{ Дж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ ) [37].

## Заключение

Для описания изменений скорости зарождения кристаллов в аморфной фазе при интенсивной пластической деформации впервые предложена аналитическая модель, использующая коэффициент стимулированной деформацией диффузии в сочетании с работой образования критического зародыша при комнатной температуре. На примере анализа процесса нанокристаллизации металлического стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  в условиях изотермического отжига и интенсивной пластической деформации установлено, что предложенный подход корректно описывает экспериментально наблюдаемую более высокую объемную плотность нанокристаллов Al в деформированном образце ( $1.95 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ) по сравнению с термообработанным ( $3.48 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ). Оцененные значения термодинамических и кинетических параметров классического уравнения скорости гомогенного зарождения в изотермических условиях и в процессе деформации с учетом вклада приложенного внешнего давления, физически разумны, что открывает возможности для применения предложенного подхода для разработки методов контроля процесса деформационно-индуцированной нанокристаллизации.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. *J. Appl. Phys.*, **64** (10), 6044 (1988). DOI: 10.1063/1.342149
- [2] Y.-H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM*, **31** (8), 747 (1990). DOI: 10.2320/matertrans1989.31.747
- [3] H. Chen, Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon. *Scr. Met. Mater.*, **25** (6), 1421 (1991). DOI: 10.1016/0956-716X(91)90426-2
- [4] H. Chen, Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon. *Nature*, **367**, 541 (1994). DOI: 10.1038/367541a0
- [5] G. Abrosimova, D. Matveev, E. Pershina, A. Aronin. *Mater. Lett.*, **183**, 131 (2016). DOI: 10.1016/j.matlet.2016.07.053

- [6] M.A. Munoz-Morris, S. Surinach, L.K. Varga, M.D. Baro, D.G. Morris. *Scr. Mater.*, **47**, 31 (2002). DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00093-3
- [7] А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.Е. Громов, В.В. Коваленко. *Механическое поведение аморфных сплавов* (СибГИУ, Новокузнецк, 2006)
- [8] Е.А. Свиридова, В.В. Максимов, С.Г. Рассолов, В.К. Носенко, В.И. Ткач. *ФТТ*, **56** (7), 1304 (2014). [Е.А. Sviridova, S.G. Rassolov, V.V. Maksimov, V.I. Tkach, V.K. Nosenko. *Physics Solid State*, **56** (7), 1355 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414070312]
- [9] Y.B. Wang, D.D. Qu, X.H. Wang, Y. Cao, X.Z. Liao, M. Kawasaki, S.P. Ringer, Z.W. Shan, T.G. Langdon, J. Shen. *Acta Mater.*, **60** (1), 253 (2012). DOI: 10.1016/j.actamat.2011.09.026
- [10] S.V. Vasiliev, A.I. Limanovskii, V.M. Tkachenko, T.V. Tsvetkov, K.A. Svyrydova, V.V. Burkhovetskii, V.N. Sayapin, O.A. Naumchuk, A.S. Aronin, V.I. Tkatch. *Mater. Sci. Eng. A*, **850**, 143420 (2022). DOI: 10.1016/j.msea.2022.143420
- [11] Z.Q. Ren, A.A. Churakova, X. Wang, S. Goel, S.N. Liu, Z.S. You, Y. Liu, S. Lan, D.V. Gunderov, J.T. Wang, R.Z. Valiev. *Mater. Sci. Eng. A*, **803**, 140485 (2020). DOI: 10.1016/j.msea.2020.140485
- [12] D.V. Gunderov, E.V. Boltynjuk, V.D. Sitdikov, G.E. Abrosimova, A.A. Churakova, A.R. Kilmametov, R.Z. Valiev. *IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Ser.*, **1134** (1), 012010 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012010
- [13] N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner, R. Valiev, G. Wilde. *Scr. Mater.*, **53** (7), 823 (2005). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.06.004
- [14] A. Aronin, A. Budchenko, D. Matveev, E. Pershina, V. Tkatch, G. Abrosimova. *Rev. Adv. Mater.*, **46**, 53 (2016).
- [15] S.V. Vasiliev, T.V. Tsvetkov, K.A. Svyrydova, V.M. Tkachenko, A.S. Aronin, V.I. Tkatch. *J. Non-Cryst. Sol.*, **699**, 121968 (2023). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121968
- [16] Дж. Кристиан. *Теория превращений в металлах и сплавах* (Мир, М., 1978), ч. 1.
- [17] У. Кёстер, У. Герольд. *Металлические стекла* (Мир, М., 1983), с. 325–371.
- [18] K.F. Kelton. *Solid State Phys. — Advances in Research and Application*, eds. H. Ehrenreich, D. Turnbull (Acad. Press, NY., 1991), p. 75–177.
- [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.*, **317**, 71 (2003). DOI: 10.1016/S0022-3093(02)02004-5
- [20] X.Y. Jiang, Z.C. Zhong, A.L. Greer. *Mater. Sci. Eng. A*, **226–228**, 789 (1997). DOI: 10.1016/S0921-5093(96)10732-2
- [21] J.H. Perepezko, S.D. Imhoff, R.J. Hebert. *J. Alloys Compds.*, **495** (2), 360 (2010). DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.051
- [22] С.Г. Рассолов, В.В. Максимов, Т.Н. Моисеева, В.К. Носенко, В.И. Ткач. *Металлофиз. новейшие технол.*, **34** (12), 1625 (2012).
- [23] V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.K. Nosenko, V.V. Maksimov, T.N. Moiseeva, K.A. Svyrydova. *J. Non-Cryst. Sol.*, **358** (20), 2727 (2012). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.023
- [24] Б.Б. Страумал, А.Р. Кильмамбетов, И.А. Мазилкин, А. Корнева, П. Земба, Б. Барецки. *Письма в ЖЭТФ*, **110** (9), 622 (2019). DOI: 10.1134/S0370274X1921010
- [25] И.Е. Пермякова, А.М. Глезер, А.И. Ковалев, В.О. Вахрушев. *Письма в ЖЭТФ*, **113** (7), 468 (2021). DOI: 10.31857/S1234567821070089
- [26] C. Zener. *J. Appl. Phys.*, **20**, 950 (1949). DOI: 10.1063/1.1698258
- [27] Б.Б. Страумал, А.А. Мазилкин, С.Г. Протасова, А.Р. Кильмамбетов, А.В. Дружинин, Б. Барецки. *Письма в ЖЭТФ*, **112** (1), 45 (2020). DOI: 10.31857/S1234567820130078
- [28] А.А. Рушаков. *Рентгенография металлов* (Атомиздат, М., 1977)
- [29] T. Gloriant, M. Gich, S. Surinach, M.D. Baro, A.L. Greer. *Mater. Sci. Forum*, **343–436**, 365 (2000). DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.343-346.365
- [30] C.V. Thompson, F. Spaepen. *Acta Metall.*, **31** (12), 2021 (1983). DOI: 10.1016/0001-6160(83)90019-6
- [31] C.V. Thompson, F. Spaepen. *Acta Metall.*, **22** (12), 1855 (1979). DOI: 10.1016/0001-6160(79)90076-2
- [32] V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov. *J. Non-Cryst. Sol.*, **351**, 1658 (2005). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.04.057
- [33] Г.В. Самсонов. *Свойства элементов. Справочник* (Металлургия, М., 1976), ч. 1.
- [34] W.H. Jiang, M. Atzmon. *Acta Mater.*, **51**, 4095 (2003). DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00229-5
- [35] F. Ye, K. Lu. *Acta Mater.*, **47** (8), 2449 (1999). DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00104-4
- [36] P. Henits, A. Revesz, L.K. Varga, Zs. Kovacz. *Intermetallics*, **19**, 267 (2011). DOI: 10.1016/j.intermet.2010.10.007
- [37] F. Spaepen. *Solid State Phys. — Advances in Research and Application* (Acad. Press., NY., 1994), p. 1–32.
- [38] M. Palumbo, C. Papandrea, L. Battezzati. *J. Mater. Sci.*, **40**, 2431 (2005). DOI: 10.1007/s10853-005-1970-3
- [39] A.L. Greer. *Mater. Sci. Eng. A*, **179/180**, 41 (1994). DOI: 10.1016/0921-5093(94)90161-9