

Образование и структура нанокристаллов в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$

© А.С. Аронин, Г.Е. Абросимова, Ю.В. Кирьянов

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: aronin@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 7 мая 2001 г.)

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции исследованы формирование и структура нанокристаллической фазы в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$, образующейся при контролируемой кристаллизации аморфного сплава, полученного скоростной закалкой на быстродвижущуюся подложку. Обнаружено, что нанокристаллический сплав состоит из нанокристаллов алюминия размером 5–12 nm, распределенных случайным образом в аморфной матрице. Максимальная доля нанокристаллической фазы не превосходит 25%. Размер нанокристаллов наиболее существенно увеличивается в начальный период изотермической выдержки (при 473 K), а затем меняется незначительно. Нанокристаллы, как правило, являются бездефектными, однако обнаружено, что некоторые из них имеют более сложную микроструктуру: в них наблюдаются двойниковые границы и дислокации. Получено распределение нанокристаллов по размерам при нескольких длительностях изотермической выдержки. Показано, что зарождение основной доли нанокристаллов идет по гетерогенному механизму. Проведено сравнение распределений, определенных экспериментально и с помощью компьютерного моделирования. Получены оценочные значения энергии активации кристаллизации, длительности инкубационного периода и коэффициента диффузии Yb в сплаве.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (проекты № 99-02-17477 и 99-02-17459).

Легкие нанокристаллические сплавы (на основе Al и Mg), впервые полученные частичной девитрификацией аморфных сплавов сравнительно недавно [1,2], имеют рекордные среди металлических материалов прочностные характеристики в пересчете на грамм веса. Эти материалы содержат обычно 6–15 at.% переходного металла (Fe или Ni) и несколько процентов редкоземельного металла (Y, Ce, Nd, Sm). Значения полученного предела текучести в таких сплавах доходят до 1.6 GPa [3], при этом образцы в ряде случаев остаются пластичными. Структуру данных материалов составляют наночастицы Al и аморфная матрица. Объемная доля частиц составляет обычно около 0.25. Существует несколько точек зрения на механизм повышения прочностных свойств в таких материалах, которое происходит при первичной кристаллизации. Согласно одной из них [4], свойства определяются аморфной матрицей, которая меняет свой состав при выделении кристаллов алюминия и при этом упрочняется. Вторая [3] учитывает влияние нанокристаллов. При этом важно ответить на следующие вопросы. Являются ли частицы Al деформируемыми? Содержат ли они дислокации или свободны от них? Как они расположены в аморфной матрице? Получить ответы на эти вопросы — одна из целей настоящей работы.

Второй важной целью работы является изучение процесса образования нанокристаллических частиц при нагреве аморфных сплавов. Данное фазовое превращение проходит по механизму зарождения и роста. Рост нанокристаллов при первичной кристаллизации изучался в ряде работ; было показано, например, на сплавах системы Al–Ni–Ce [5], что он является диффузионно контролируемым. О механизмах зарождения нанокри-

сталлов в литературе имеются противоречивые данные. Так, согласно [4], процесс зарождения нанокристаллов Al является гомогенным, а по данным [6] — гетерогенным.

Считается, что гомогенный процесс, связанный с флуктуационным зарождением зародышей критического размера, может происходить только при температуре выше T_g (температура стеклования). При $T < T_g$ вязкость сплава слишком высока для таких флуктуаций и зарождение может идти только по гетерогенному механизму [7]. В легких нанокристаллических сплавах определить, в каком температурном интервале относительно T_g происходит процесс зарождения, затруднительно, поскольку величина T_g в этих сплавах неизвестна. Следовательно, сделать корректное заключение о механизме зародышеобразования, исходя из температурного интервала превращения, нельзя.

Для достоверного заключения о механизме зародышеобразования при нанокристаллизации необходимы данные о распределениях нанокристаллов по размерам при различной длительности изотермической выдержки и соответствующий анализ этих распределений.

Выяснению механизма зарождения нанокристаллов в легких нанокристаллических сплавах на примере сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ также посвящена эта работа.

1. Методика эксперимента

Аморфный сплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ был получен в виде лент закалкой расплава на быстродвижущуюся подложку. Скорость охлаждения при таком способе получения составляет $\sim 10^6$ K/s. Ленты были 3 mm шириной и ~ 30 μm

толщиной. Измерения тепловых свойств и изотермическая термообработка проводились с помощью дифференциального сканирующего калориметра Perkin–Elmer DSC-7. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500. Изучение микроструктуры осуществлялось с помощью высокократного электронного микроскопа JEM-4000EX при ускоряющем напряжении 400 кВ. Для получения прямого изображения решетки нанокристаллов применялся метод получения серий изображений с разной величиной дефокусировки и их компьютерной регистрацией. В работе приводятся микрофотографии, полученные при оптимальной дефокусировке $\delta = -46$ nm, соответствующей шерцеровской ($\delta = 0.286 C_s^{1/2} \lambda^{1/2}$, где C_s — константа сферической aberrации, равная 1 mm, λ — длина волны электронов). Другие вопросы, касающиеся методических аспектов данной работы, приведены в соответствующих разделах.

2. Результаты эксперимента

Исходная структура образцов после получения была аморфной. На соответствующих рентгенограммах и электронограммах присутствуют только широкие максимумы, никаких пиков от кристаллических фаз не обнаружено. На высокократных изображениях структуры исходного сплава существует только "лабиринтный" контраст, типичный для аморфной структуры. На рис. 1 представлена термограмма, полученная при исследовании тепловых свойств сплава с помощью калориметра в условиях нагрева с постоянной скоростью (40 K/min). Кривая содержит два пика, свидетельствующих об экзотермических фазовых превращениях при нагреве. Первый, широкий, пик начинается при температуре 463 K. Этот пик связан с первой стадией кристаллизации (первичной кристаллизацией) аморфного сплава, при которой в аморфной матрице образуются кристаллы Al. На соответствующих дифрактограммах на фоне гало появляются отражения от кристаллической фазы (Al). Второй (двойной) пик связан с последующей стадией кристаллизации — эвтектической кристаллизацией, при которой происходит распад оставшейся аморфной матрицы.

В соответствии с данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) общий тепловой эффект кристаллизации составляет около 116 J/g, тепловой эффект первой стадии кристаллизации — 36 J/g, а второй стадии — 80 J/g.

Структура и ее эволюция в аморфном сплаве $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ исследовались в условиях изотермических выдержек при температуре 473 K, которая была выбрана на основе данных ДСК. Можно ожидать, что при этой температуре процессы образования и роста кристаллов на первой стадии кристаллизации будут идти с оптимальной для исследований скоростью.

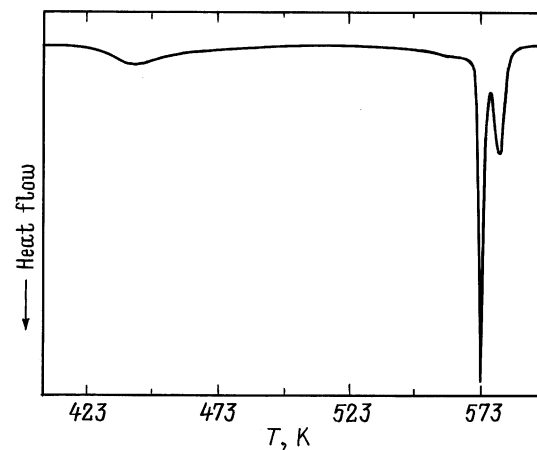


Рис. 1. Термограмма сплава, полученная при скорости нагрева 40 K/min.

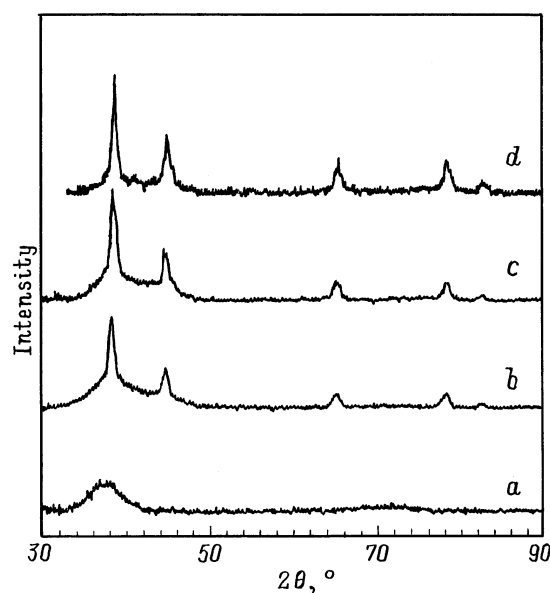


Рис. 2. Дифрактограммы исходного образца (a) и отожженно-го при 473 K в течение 5 (b), 15 (c) и 30 min (d).

При так называемой первичной кристаллизации в сплаве образуются кристаллы ГЦК Al, при этом состав аморфной матрицы меняется, обогащаясь никелем и иттербием, практически не растворимыми в алюминии. С увеличением длительности выдержки доля кристаллической фазы растет. На рис. 2 показаны дифрактограммы от образцов после выдержек разной длительности при 473 K. На фоне гало от аморфной матрицы появляется пик от ГЦК Al, интенсивность которого растет с увеличением длительности выдержки.

Долю кристаллической фазы можно оценить по данным ДСК, используя метод [8]. Полученные результаты представлены на рис. 3. Видно, что при увеличении длительности выдержки с 5 до 60 min доля кристаллической фазы растет от 0.15 до 0.23. Наибольшая скорость

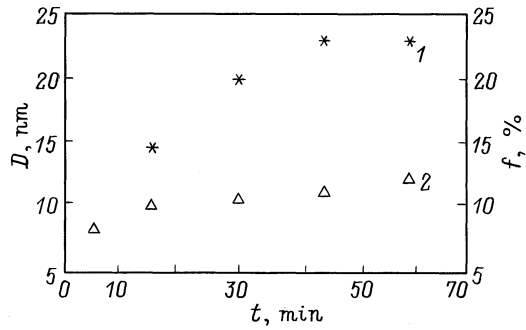


Рис. 3. Зависимость доли f кристаллической фазы (1) от длительности изотермической выдержки и изменение среднего размера D нанокристаллов (2) при изотермической выдержке.

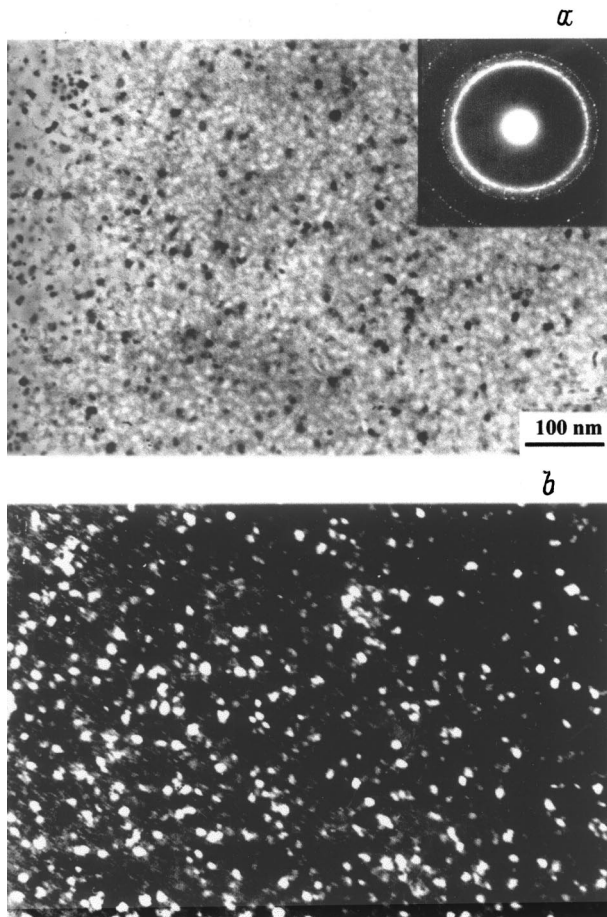


Рис. 4. Микроструктура сплава после отжига в течение 30 min: a — светлопольное изображение, b — темнопольное изображение.

прироста доли кристаллической фазы наблюдается при начальных временах выдержки. Рост кристаллов ГЦК Al прекращается при достижении состояния метастабильного равновесия между кристаллической фазой и оставшейся аморфной фазой (измененного по сравнению с первоначальным составом).

В результате первичной кристаллизации образуется структура, состоящая из аморфной матрицы, содержащей распределенные в ней случайным образом кристаллы ГЦК Al размером в несколько нанометров. Такая структура показана на рис. 4. Как правило, нанокристаллы Al изолированы друг от друга аморфной матрицей. В отдельных случаях наблюдаются нанокристаллы, непосредственно контактирующие друг с другом.

Изменение среднего размера нанокристаллов, измеренного по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, показано на рис. 3. Средний размер меняется от 7 nm (при 5 min выдержки) до 13 nm (при 60 min). Наиболее резкие изменения среднего размера нанокристаллов, как видно, происходят на начальных стадиях превращения. Экспериментально полученные распределения нанокристаллов по размерам для выдержек длительностью 5 и 15 min представлены на рис. 5. Следует отметить, что из-за трудности наблюдения доля кристаллов самых малых размеров может быть занижена. Это особенно существенно для полученного распределения по размерам при длительности выдержки 5 min, когда распределение сдвинуто в область малых размеров.

Нанокристаллы, как правило, являются бездефектными. Однако мы наблюдали частицы с большеугловыми границами, разориентировка которых соответствует двойниковым. Такой нанокристалл показан на рис. 6. Полученное методом Фурье-преобразования прямого изо-

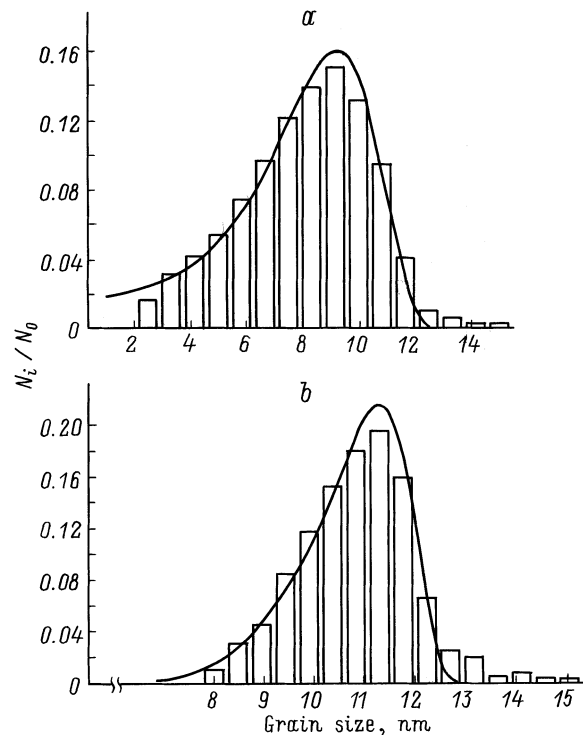


Рис. 5. Распределение нанокристаллов по размерам после изотермической выдержки при 473 K в течение 5 (a) и 15 min (b). Экспериментальные данные показаны столбцами, теоретические — сплошными кривыми.

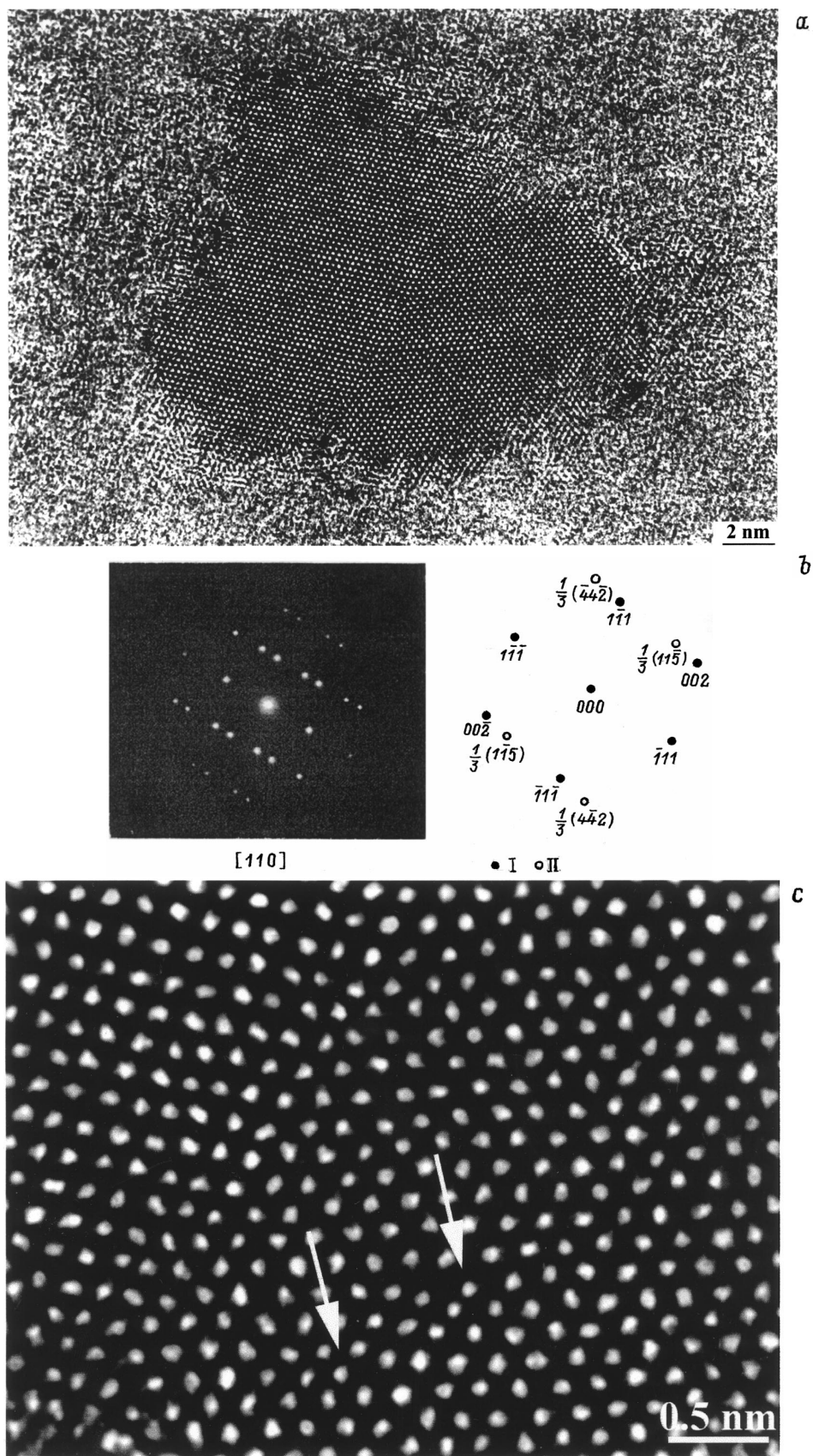


Рис. 6. Нанокристаллическая частица в отожженном образце (*a*), картина Фурье-преобразования и ее схема для представленной частицы (*b*): I — изображение рефлексов от части A нанокристалла, II — изображение рефлексов от сдвойникованной части B нанокристалла, рефлексы $(1\bar{1}\bar{1})$ и $(\bar{1}11)$ совпадают для обеих частей; *c* — увеличенное изображение участка нанокристалла, содержащего дислокации.

бражения решетки этого нанокристалла изображение сечения обратной решетки (соответствующее электронограмме с нее) показано на рис. 6, *b*). На этой "дифракционной" картине присутствуют рефлексы от части 1 нанокристалла (типа *A*) и части 2 (типа *B*). Плоскость двойникования в этом случае может быть либо $(\bar{1}11)$, либо $(1\bar{1}1)$, а части сдвойникового кристалла имеют ось зоны (направление, параллельное падающему пучку электронов) $[110]$. Сопоставляя положение границы на изображении с двумя возможными расположениями следа двойниковой границы на сечении обратной решетки, можно заключить, что в данном случае плоскостью двойникования является $(\bar{1}11)$. Рефлексы сдвойникованной части кристалла (*B*) можно получить из части *A* с помощью ориентационной матрицы соответствия

$$\begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{2} & \bar{2} \\ \bar{2} & 1 & \bar{2} \\ \bar{2} & 2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}.$$

Схема этой "дифракционной" картины показана на рис. 6, *b*.

Характерной особенностью этого сечения обратной решетки, как и других от сдвойникованных кристаллов, является такое взаимное расположение рефлексов от частей нанокристалла, при котором кратчайшее расстояние между рефлексами типа *A* и *B* в направлениях $\{111\}$ равно $1/3$ от кратчайшего расстояния между рефлексами типа *A* (*AA*) или *B* (*BB*) в том же направлении.

Нанокристаллы в легких сплавах обычно не содержат дислокаций. Однако в частице, представленной на рис. 6, *a*, содержатся две близкорасположенные нетипичные для ГЦК-кристаллов дислокации, имеющие противоположно направленные векторы Бюргерса $b = 1/2 [1\bar{1}0]$ и $1/2 [\bar{1}10]$ (линии дислокаций параллельны $[110]$). Эти дислокации (рис. 6, *c*) могут двигаться только с образованием дефекта упаковки.

3. Обсуждение результатов

Обсудим сначала вопросы, связанные с формированием нанокристаллической структуры при распаде аморфной фазы в сплаве $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$. Доля закристаллизовавшегося сплава в зависимости от времени выдержки, как уже отмечалось, представлена на рис. 3. Ее определение проводилось по формуле

$$f = (\Delta h_{1s}/\Delta H_0) - (\Delta h_{1a}/\Delta H_0), \quad (1)$$

где Δh_1 — энтальпия первой части пика и плеча на термограмме, ΔH_0 — полная энтальпия кристаллизации. Для получения такой зависимости из данных ДСК, следуя [8], необходимо сделать некоторые допущения: 1) объемная доля закристаллизованной части материала пропорциональна выделившейся при данном превра-

щении теплоте (это может быть верно, если помимо кристаллизации в сплаве не происходит никаких других процессов); 2) теплоты образования различных фаз одинаковы. Для проведения достаточно грубых оценок такой подход представляется оправданным, поскольку реально теплоты образования различных фаз сопоставимы.

Отношение $(\Delta h_{1s}/\Delta H_0)$ дает объемную долю материала, закристаллизованного при первичной реакции (выделение ГЦК-кристаллов α -Al). Для образца, отожженного во время изотермической выдержки, часть первичной реакции уже прошла, так что при повторном нагреве количество вещества, образовавшегося по механизму первичной реакции, будет меньше. Тогда величина $(\Delta h_{1a}/\Delta H_0)$ определит объемную долю ГЦК-кристаллов α -Al, полученных во время последующего нагрева, и по формуле (1) можно оценить долю сплава, закристаллизованного во время первоначальной изотермической выдержки.

Как уже отмечалось, нанокристаллическая структура представляет собой аморфную матрицу с внедренными в нее частицами алюминия. Если считать, что максимальная доля частиц алюминия составляет 23%, средний размер частиц при этом равен 12 nm и они равномерно распределены в аморфной матрице, то можно оценить среднюю толщину зоны аморфной матрицы между частицами. Она составляет около 8 nm.

Полученные экспериментальные распределения нанокристаллов по размерам имеют характерные черты. Для их анализа рассмотрим теоретически возможные распределения кристаллов по размерам и сравним их с наблюдаемыми экспериментально. На рис. 7 приведены все возможные распределения по размерам кристаллов, образующихся по механизму зарождения и роста, для гомогенного и гетерогенного зародышеобразования.

Сравним эти распределения с наблюдаемыми экспериментально. На рис. 5, *a* и *b* представлены распределения по размерам для выдержки в течение 5 и 15 min соответственно. Экспериментальные распределения по размерам показаны столбцами. Очевидно, что в нашем случае имеет место гетерогенное зарождение с инкубационным периодом. На это указывают: 1) отсутствие кристаллов малого размера в распределении при выдержке в течение 15 min; 2) существенный спад в области малых размеров при выдержке в течение 5 min (такое невозможно при гомогенном зарождении); 3) постепенное уменьшение доли частиц большого размера (правая ветвь распределения), что характерно для нестационарной скорости зарождения нанокристаллов (с инкубационным периодом).

Таким образом, в самом начале отжига металлического стекла существует определенный отрезок времени, в течение которого достигается стационарное распределение по размерам докритических зародышей, соответствующее классической теории. Для такого случая зависящая от времени скорость образования центров кристаллиза-

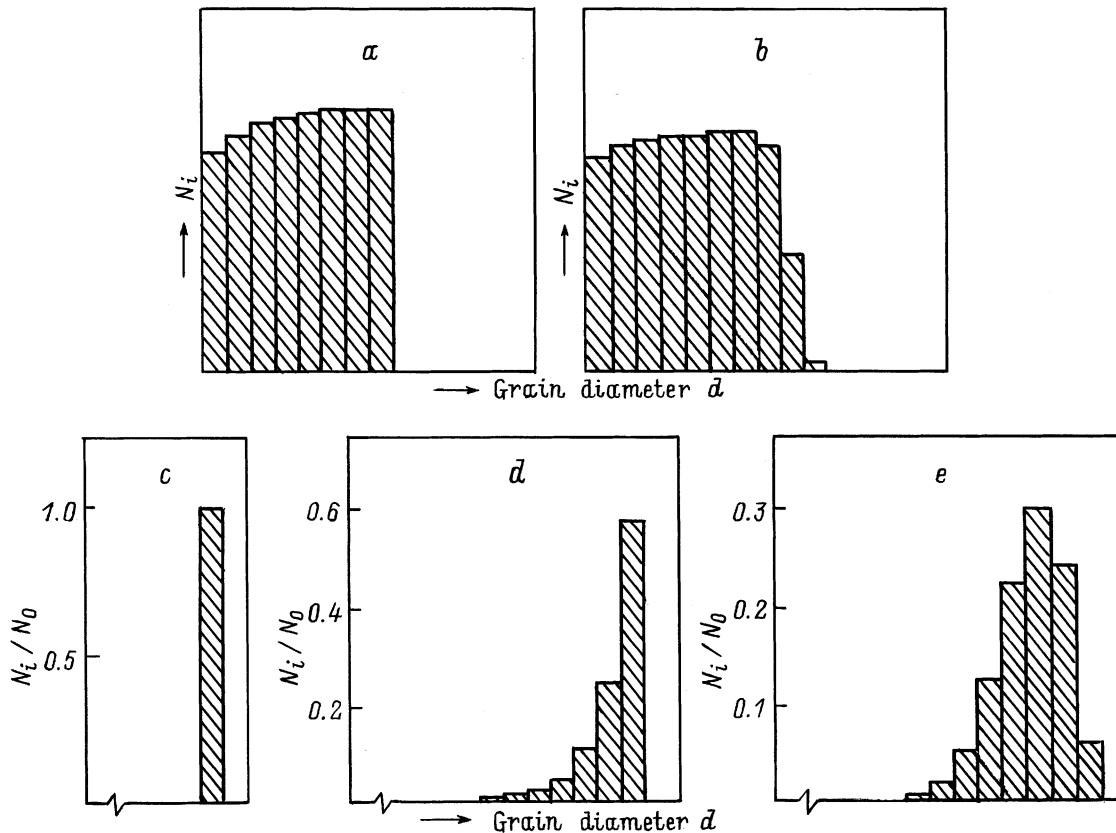


Рис. 7. Гистограммы распределения зерен по размерам в случае гомогенного (*a, b*) и гетерогенного зародышеобразования (*c–e*); *b* и *e* — случаи неустановившегося зародышеобразования.

ции $I(t)$ определяется, согласно [9], уравнением

$$I(t) = I_{st} \left\{ 1 + 2\sum (-1)^n \exp[-n^2(t/\tau)] \right\}, \quad (2)$$

где суммирование проводится по n в интервале от 1 до ∞ ; τ — инкубационный период, который резко увеличивается с понижением температуры, I_{st} — скорость зарождения в стационарных условиях, которая в свою очередь описывается уравнением

$$I_{st} = I_0 \exp(-L\Delta G_c/RT) \exp(-Q_N/RT), \quad (3)$$

L — число Лошмидта, Q_N — энергия активации процесса перехода атома через поверхность фронта кристаллизации, ΔG_c — свободная энергия, необходимая для образования зародыша.

При большом переохлаждении величина ΔG_c очень мала, тогда

$$I_{st} = I_0 \exp(-Q_N/RT). \quad (4)$$

Рассмотрим рост образовавшихся нанокристаллов. Поскольку в нашем случае перед растущими кристаллами алюминия в аморфной матрице возникает градиент концентраций остальных компонентов сплава, матрица обогащается Ni и Yb, атомы которых диффундируют на большие расстояния. Со временем скорость роста образующихся кристаллов уменьшается. Известно в то

же время [7], что в аморфных сплавах при первичной кристаллизации или нанокристаллизации радиус растущих кристаллов параболически зависит от времени изотермической выдержки. В нашем случае рост кристаллов определяется объемной диффузией Ni и Yb в аморфной матрице

$$r = \alpha \sqrt{Dt}, \quad (5)$$

где D — коэффициент объемной диффузии, t — время изотермической выдержки, r — радиус растущего кристалла, α — безразмерный параметр порядка единицы. В данной работе мы считаем параметр α не зависящим от доли кристаллической фазы.

Такая зависимость $r(t)$ приводит к тому, что распределение по размерам нанокристаллов в случае гетерогенного зарождения становится со временем более узким. Так, для распределения, представленного на рис. 5, *a*, дисперсия составила 15.76 nm^2 , а для распределения, показанного на рис. 5, *b*, — 4.96 nm^2 . К сужению и сдвигу гистограмм распределения по размерам нанокристаллов со временем может приводить и процесс коалесценции нанокристаллов по Оствальду, описываемый теорией Лифшица–Слезова [10]. Однако в наши экспериментальные результаты он не вносит существенного вклада; мы обсудим этот вопрос позднее.

После выяснения наиболее вероятного механизма зарождения и роста нанокристаллов во время изотермической выдержки сплава $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ для сравнения с экспериментом был проведен компьютерный расчет и построены гистограммы распределения нанокристаллов по размерам для гетерогенного зарождения и диффузионно контролируемого роста.

Для такого расчета по формулам (2)–(5) необходимо знать некоторые параметры: количество зародышей N_0 , которое при гетерогенной кристаллизации ограничено; инкубационный период (длительность неустановившейся стадии) τ ; скорость зарождения в стационарных условиях I_{st} ; постоянную величину, отвечающую за стационарную скорость зарождения центров кристаллизации, I_0 ; энергию активации процесса перехода атома через поверхность фронта кристаллизации Q_N .

При расчетах мы полагали $I_0 = 3 \cdot 10^{30} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, такое значение является типичным для случая зародышеобразования нанокристаллического алюминия в сплавах систем алюминий–никель–редкоземельный металл [4].

Величина N_0 была получена из экспериментальных данных следующим образом. При выдержках длительностью более 30 min существенного изменения доли кристаллической фазы не происходит (она составляет около 0.23). Средний размер нанокристаллов при этом около 12 nm. Тогда количество нанокристаллов, т.е. N_0 (предполагая, что все места гетерогенного зарождения реализованы, и пренебрегая возможной коалесценцией нанокристаллов), будет составлять приблизительно $2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Такая оценка хорошо согласуется с литературными данными. Так, в [4] сообщается, что N_0 при нанокристаллизации может достигать величины 10^{25} m^{-3} .

Для расчета распределения нанокристаллов по размерам, следуя [11], необходимо разделить все время изотермической выдержки на малые временные интервалы Δt и затем определить число нанокристаллов, образующихся во всех интервалах Δt . Для гетерогенной кристаллизации при ограниченном числе N_0 активных зародышей имеем

$$N_i = I(t)(1 - x_{i-1})(1 - N_0^{-1} \sum N_j) \Delta t, \quad (6)$$

где суммирование ведется по j в интервале от 1 до i для $\sum N_j \leq N_0$; $N_i = 0$ для всех остальных значений i ; x_i — объемная доля материала, закристаллизовавшегося за интервал времени Δt ;

$$x_i = (4\pi/3) D^{3/2} \sum N_j \{ \Delta t (i + 1 - j) \}^{3/2}, \quad (7)$$

где суммирование ведется по j в интервале от 1 до i .

Форма и положение теоретической кривой на осях распределения по размерам зависят от значений параметров, подставляемых в формулы. Коррекция таких параметров, как Q_N , τ и коэффициента диффузии D , дает возможность максимально приблизить теоретическую кривую к распределению, определенному экспериментально.

Как уже обсуждалось выше, нами получены две кривые распределения нанокристаллов по размерам для сплава $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ после изотермической выдержки при 473 K в течение 5 и 15 min соответственно (рис. 5), которые мы сопоставили с теоретическими.

При расчете обеих гистограмм необходимо использовать одни и те же значения параметров кристаллизации, изменение их формы и положения должно быть связано только с разным временем процесса (5 и 15 min). Это условие является довольно жестким. Оказалось, что обе экспериментальные кривые могут достаточно хорошо совпадать с теоретическими при одних и тех же значениях Q_N , τ , но разных коэффициентах диффузии D (рис. 5). Для хорошего соответствия кривых необходимо, чтобы коэффициент диффузии уменьшался с увеличением времени выдержки (и, естественно, доли образовавшейся кристаллической фазы). Уменьшение D при первичной кристаллизации аморфных сплавов вполне обычно при увеличении доли закристаллизованного материала [7]. Такое же явление, видимо, наблюдается и в нашем случае. Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных следует, что при 473 K эффективный коэффициент диффузии Ni и Yb в аморфном сплаве $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ составляет $1.4 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, величина инкубационного периода — 150 s. Поскольку обычно коэффициент диффузии никеля существенно больше, чем коэффициент диффузии иттербия, можно считать, что именно скорость отвода иттербия лимитирует рост нанокристаллов. Тогда полученное значение коэффициента диффузии относится именно к диффузии иттербия. Следует отметить, что в [12] наблюдалось увеличение концентрации Ce перед растущими нанокристаллами Al при кристаллизации сплавов систем Al–Ni–Ce, в то время как Ni был однородно распределен в аморфной матрице. Учитывая близость свойств атомов Ce и Yb, сделанное ранее предположение о соотношениях коэффициентов диффузии Ni и Yb выглядит вполне корректным.

Еще одно отличие расчетных и экспериментальных распределений по размерам заключается, как хорошо видно из рис. 5, в наличии на экспериментальных гистограммах "хвоста" для крупных частиц. Вероятно, наличие более крупных частиц может быть связано с присутствием в исходном сплаве небольшого количества так называемых "вмороженных центров кристаллизации". Образование кристаллов из таких центров облегчено, в результате частицы начинают расти раньше (до полного окончания инкубационного периода установления стационарного распределения докритических зародышей по размерам) и достигают большого размера.

Рассмотрим теперь вопрос, связанный с возможным влиянием на наблюдаемые гистограммы распределений нанокристаллов по размерам процессов коалесценции по Оствальду. В теории Лифшица–Слезова эволюция разме-

ров кристаллов описывается следующим уравнением:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8}{9} \frac{D\sigma V_m C(\infty)t}{RT}, \quad (8)$$

где \bar{r} — средний размер частиц, \bar{r}_0 — начальный средний размер, V_m — молярный объем выделений, σ — энергия поверхности раздела частица/матрица, $C(\infty)$ — равновесная растворимость компонента на большом расстоянии от частицы. Максимальная скорость роста, связанная с коалесценцией, будет

$$(dr/dt)_{\max} = \left(8D\sigma V_m C(\infty)\right) / (27RT\bar{r}^2). \quad (9)$$

Оцененная по уравнению (9) максимальная скорость роста, обусловленная коалесценцией, составила приблизительно 0.2 nm/h (для 473 K, $r \approx 4$ nm после выдержки в течение 5 min и $D = 1.4 \cdot 10^{-19}$ m²/s). Для $r \approx 5.5$ nm (после выдержки в течение 15 min) максимальная скорость роста будет менее 0.03 nm/h. Видно, что эти скорости незначительны на рассматриваемом временном интервале формирования и эволюции нанокристаллической структуры (выдержка до 60 min). Арделл [13] ввел в (8) поправки, учитывающие объемную долю выделений. Он получил уравнение, отличающееся от уравнения Лифшица–Слезова параметром K , который является функцией только объемной доли выделений,

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K \frac{8}{9} \frac{D\sigma V_m C(\infty)t}{RT}, \quad (10)$$

причем $K = 1$ при нулевой объемной доле выделений, $K \approx 4$ при доле кристаллической фазы, образовавшейся при выдержке исследуемого сплава в течение 5 min, и $K = 7$ при доле, равной 15%, что примерно соответствует выдержке в 15 min в нашем случае. Тогда максимальные скорости роста, обусловленные коалесценцией, будут < 1 nm/h и < 0.2 nm/h для нанокристаллов в сплаве после выдержек в течение 5 и 15 min соответственно. Следует отметить, что эти оценки являются завышенными, так как коэффициент диффузии уменьшается со временем (в данной работе не учитывается зависимость параметра α в уравнении $dr/dt = (\alpha/2)(D/t)^{1/2}$ от доли кристаллической фазы и он считается постоянным и равным единице). Полученные величины могут рассматриваться как оценки ”сверху” значений мгновенной скорости роста (при выдержках в течение 5 и 15 min), уменьшающейся со временем. Поэтому даже учет параметра K , связанного с объемной долей выделений, не делает в данном случае эти скорости существенными для эволюции распределения нанокристаллов по размерам.

Кроме того, в теории Лифшица–Слезова полагается, что система находится в равновесии и образования и роста частиц второй фазы за счет матрицы не происходит. Таким образом, изменение размера нанокристаллов, обусловленное прохождением процессов коалесценции, описываемое теорией Лифшица–Слезова, может быть значительным после завершения роста нанокристаллов

из аморфной фазы во время существования метастабильного равновесия системы нанокристаллы–аморфная матрица. Это равновесие должно сохраняться достаточно долго для осуществления процессов коалесценции, и при этом не должно происходить последующей кристаллизации аморфной фазы. Следует отметить, что в настоящей работе распределения частиц по размерам получены для стадий, при которых метастабильное равновесие между нанокристаллической и аморфной фазами еще не достигнуто и доля нанокристаллов продолжает увеличиваться.

Итак, зарождение нанокристаллов при девитрификации аморфного сплава Al₈₆Ni₁₁Yb₃ происходит по гетерогенному механизму и из ”вмороженных” центров кристаллизации. Поскольку зарождение идет по гетерогенному механизму, возникают вопросы: что является центрами гетерогенного зарождения, при каких условиях и когда они образовались? В [4,7] полагалось, что существует возможность образования некоторого распределения зародышей докритического размера при получении исходного аморфного сплава (т.е. во время закалки расплава) по гомогенному механизму (при более высокой температуре). Эти зародыши могут являться центрами гетерогенного зародышеобразования нанокристаллов при последующем нагреве. Конечно, необходимо некоторое время (инкубационный период) для установления стационарного распределения этих зародышей.

Таким образом, при контролируемой кристаллизации сплава Al₈₆Ni₁₁Yb₃ сформирована нанокристаллическая структура с размером нанокристаллов 5–12 nm. Нанокристаллы представляют собой частицы алюминия, как правило бездефектные, однако обнаружены нанокристаллы, состоящие из сдвойникованных областей и содержащие дислокации. Средний размер нанокристаллов и доля кристаллической фазы увеличиваются со временем изотермической выдержки, причем скорость их роста максимальна в начальный период выдержки, а затем падает. Образование нанокристаллов происходит по механизму неустановившегося гетерогенного зарождения и из ”вмороженных” центров кристаллизации. Сопоставлением экспериментальных и рассчитанных распределений по размерам получены значения длительности инкубационного периода установления стационарного распределения зародышей по размерам и значения коэффициента диффузии Yb в аморфном сплаве.

Авторы выражают благодарность J. Walker (Университет г. Кембриджа) за проведение калориметрических измерений, В.И. Никитенко и В.Б. Тимофееву за полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Y. He, J.F. Poon, G.Y. Shiflet. Science **241**, 1640 (1988).
- [2] A. Inoue, T. Ochiai, Y. Horio, T. Masumoto. Mater. Sci. Eng. **A179/A180**, 649 (1994).
- [3] Y.H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto. Mater. Transactions JIM **32**, 331 (1991).

- [4] A.L. Greer. In: Nanostructured Materials, Science & Technology / Ed. G.-M. Chow. NATO ASI Series. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht/Boston/ London (1998). P. 457.
- [5] K. Nakarato, Y. Kawamura, A.P. Tsai, A. Inoue. Appl. Phys. Lett. **63**, 2644 (1993).
- [6] J.C. Foley, D.R. Allen, J.H. Perepezko. Scripta Mater. **35**, 655 (1996).
- [7] У. Кестер, У. Герольд. Кристаллизация металлических стекол. В кн.: Металлические стекла / Под ред. Г.-Й. Гюнтеродта, Г. Бека. Мир, М. (1983). Т. 1. С. 376.
- [8] A. Inoue, H. Tomioke, T. Masumoto. J. Mater. Sci. **18**, 153 (1983).
- [9] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). Т. 1. С. 806.
- [10] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov. J. Phys. Chem. Sol. **19**, 35 (1961).
- [11] U. Köster. Z. Metallkunde **75**, 691 (1984).
- [12] K. Hono, Y. Zhang, A. Inoue, T. Sakurai. Mater. Transactions JIM **36**, 909 (1995).
- [13] A.Y. Ardell. Acta Met. **20**, 61 (1972).