

01,07

## Анализ процесса зарождения нанокристаллов Al в металлическом стекле $Al_{87}Ni_8Y_5$ в процессе нагрева с постоянной скоростью

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

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

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

E-mail: ksvir@list.ru

Поступила в Редакцию 11 марта 2024 г.

В окончательной Редакции 26 марта 2024 г.

Принята к публикации 27 марта 2024 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, измерения электросопротивления и рентгенографического анализа исследован процесс формирования нанокompозитной аморфно-нанокристаллической структуры в металлическом стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$  в процессе нагрева со скоростью 0.083 K/s. С учетом особенностей нанокompозитной структуры предложена модель для определения изменений скорости зарождения  $J(T)$  по экспериментально установленным изменениям размеров нанокристаллов и объемной доли. Полученная таким образом зависимость  $J(T)$  проанализирована в рамках классического уравнения температурной зависимости скорости гомогенного зарождения. Определены численные значения входящих в него параметров, обеспечивающие наилучшее согласие с экспериментом, и обсуждены возможные причины расхождений.

**Ключевые слова:** металлическое стекло, нанокompозитная структура, модель, размеры и доля нанокристаллов, классическое уравнение гомогенного зарождения.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58383.50

### 1. Введение

Исключительно высокая прочность (до 1.5 GPa), которой обладают аморфно-нанокристаллические (нанокompозитные) структуры в алюминиевых сплавах (с содержанием алюминия 80–90 at.%), легированных редкоземельными и переходными металлами [1], обуславливает большой интерес исследователей к этому классу металлических материалов. Нанокompозитные структуры формируются в процессе частичной (нано-) кристаллизации аморфных фаз в сплавах на основе Al, получаемых закалкой из жидкого состояния, и состоят из нанокристаллов чистого алюминия с типичными размерами 10–30 nm и объемной плотностью  $10^{21}–10^{23} m^{-3}$ , распределенных в остаточной (с содержанием алюминия 70–80 at.%) аморфной матрице, обогащенной легирующими элементами. Прочностные свойства твердых тел являются структурно-зависимыми, поэтому условия и закономерности формирования нанофазных композитов являются объектами многочисленных исследований с момента первого синтеза таких структур [2,3].

Согласно широко распространенной классификации процессов перехода металлических стекол в кристаллическое состояние [4], формирование кристаллов, состав которых отличен от состава материнской фазы, называется первичной кристаллизацией, которая по своей природе является, как правило, первым этапом превращения. Очевидно, что размеры кристаллитов и их объемная плотность в закристаллизованных стеклах опре-

деляются соотношением скоростей двух составляющих кристаллизации — процессов зарождения кристаллов  $J$  и их роста  $U$ , и, следовательно, условием образования наномасштабных структур является сочетание высоких значений  $J$  и низких  $U$ . Проведенный в работе [5] теоретический анализ роста первичных нанокристаллов Al показал, что скорость этого процесса снижается за счет образования вокруг растущих кристаллитов оболочек (диффузионных зон), обогащенных атомами редкоземельных и переходных металлов, нерастворимых в твердом алюминии. Диффузионные зоны тормозят потоки атомов Al к поверхности растущих нанокристаллов, а столкновение зон соседних кристаллитов приводит к полной остановке роста. Наличие диффузионных зон было подтверждено экспериментально [6], а последующие исследования подтвердили корректность модели „мягкого“ столкновения [7], и на ее основе были разработаны приближенные аналитические подходы, описывающие рост нанокристаллов в изотермических условиях [8] и при нагреве с постоянной скоростью [9].

В отличие от роста механизмы процесса зарождения кристаллов в нанокompозитных структурах до настоящего времени остаются предметом дискуссий. По мнению ряда авторов [10,11], классическая теория стационарного гомогенного зарождения не может объяснить высокую плотность нанокристаллов, поскольку предсказывает низкие скорости при температурах, близких к температуре стеклообразного перехода. Поэтому для объяснения высокой плотности нанокристаллов

рассматривались модели, основанные на гетерогенном строении аморфной структуры, формирующейся в процессе затвердевания или в процессе структурной релаксации. В качестве таких гетерогенных включений рассматривались закалочные зародыши Al [5] или концентрационные неоднородности (кластеры, обогащенные Al), образующиеся в процессе фазового расслоения [12] или затвердевания [13]. Действительно, закалочные зародыши и признаки фазового расслоения наблюдались экспериментально в некоторых стеклах на основе Al [13,14], однако наличие этих структурных особенностей не является необходимым условием для формирования высокой плотности нанокристаллов. Тем не менее, по мнению авторов работы [15], наличие концентрационных неоднородностей является необходимым условием для формирования наноконструктивных структур, и на этой основе недавно была предложена количественная модель, описывающая процесс зарождения кристаллов Al в аморфном сплаве  $Al_{88}Y_7Fe_5$  [16]. Используемое в модели уравнение для скорости зарождения формально совпадает с классическим, однако базируется на экспериментально определенной для этого стекла плотности  $5.2 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  обогащенных Al областей диаметром 1.7 nm. Несмотря на хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными оценками, сложный характер модели и наличие большого числа параметров ограничивают ее применение для анализа процесса нанокристаллизации других стекол.

С другой стороны, проведенный в работе [17] количественный анализ изменений скорости зарождения нанокристаллов Al в процессе нагрева металлического стекла  $Al_{87}Ni_8Y_5$  со скоростью 0.083 K/s показал принципиальную возможность описания этого процесса в рамках классической теории гомогенного зарождения. Однако этот результат был получен с использованием ряда приближений: (i) кинетика изменения доли закристаллизованного объема определялась по изменениям электросопротивления; (ii) при оценке размеров нанокристаллов по ширине дифракционных максимумов не учитывалось инструментальное уширение; (iii) в уравнении для оценки скорости зарождения по соотношению между скоростью изменения доли закристаллизованного объема и размерами нанокристаллов не учитывалась величина превращенной доли; (iv) удельная свободная энергия границы раздела зародыш/аморфная фаза принималась не зависящей от температуры; (v) коэффициент эффективной диффузии определялся по результатам изотермических исследований. Учитывая это обстоятельство, представлялось целесообразным провести более строгий повторный анализ процесса зарождения нанокристаллов в стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$  с использованием результатов дифференциальной сканирующей калориметрии и модифицированных моделей, что и являлось целью настоящей работы.

## 2. Модель

Как отмечалось выше, процесс нанокристаллизации происходит путем зарождения кристаллов и последующего диффузионно-контролируемого роста, скорость которого снижается вплоть до нуля за счет столкновения диффузионных полей, окружающих каждый растущий кристаллит, а не самих кристаллитов, имеющих преимущественно сферическую форму. В случае изотермического процесса функция распределения кристаллов по размерам  $L$  может быть представлена в виде:

$$N(t, L) = N_0(t)n(t, L), \quad (1)$$

где  $t$  — время,  $N_0(t)$  — объемная плотность кристаллов,  $n(t, L)$  — нормированная функция распределения их по размерам,

$$\int_0^{\infty} n(t, L)dL = 1.$$

В предположении сферической формы растущих нанокристаллов, изменение доли закристаллизованного объема  $X(t)$  описывается соотношением

$$X(t) = \frac{\pi}{6} \int_0^{\infty} N(t, L)L^3 dL = \frac{\pi}{6} N_0(t) \int_0^{\infty} n(t, L)L^3 dL, \quad (2)$$

из которого плотность кристаллов  $N_0(t)$  выражается следующим образом:

$$N_0(t) = \frac{X(t)}{\frac{\pi}{6} \int_0^{\infty} n(t, L)L^3 dL}. \quad (3)$$

С другой стороны, плотность кристаллов  $N_0(t)$  может быть выражена через скорость зарождения  $J(t)$ :

$$N_0(t) = \int_0^t J(t')(1 - X(t'))dt'. \quad (4)$$

Приравняв соотношения (3) и (4) и дифференцируя полученное равенство по времени, находим выражение для скорости зарождения в изотермических условиях в виде:

$$J(t) = \frac{1}{1 - X(t)} \frac{\pi}{6} \frac{d}{dt} \left( \frac{X(t)}{\int_0^{\infty} n(t, L)L^3 dL} \right). \quad (5)$$

С учетом того, что

$$\frac{\pi}{6} \int_0^{\infty} n(t, L)L^3 dL$$

по определению является средним объемом частицы  $\langle V \rangle$ , изменение скорости зарождения в изотермических условиях (5) запишется в виде

$$J(t) = \frac{1}{1-X(t)} \frac{d}{dt} \left( \frac{X(t)}{\langle V(t) \rangle} \right) = \frac{1}{1-X(t)} \frac{6}{\pi} \frac{d}{dt} \left( \frac{X(t)}{\langle L^3(t) \rangle} \right), \quad (6)$$

а для условий нагрева с постоянной скоростью  $q$  ( $dt = dT/q$ )

$$J(T) = \frac{q}{1-X(T)} \frac{d}{dT} \left( \frac{X(T)}{\langle V(T) \rangle} \right) = \frac{q}{1-X(T)} \frac{6}{\pi} \frac{d}{dT} \left( \frac{X(T)}{\langle L^3(T) \rangle} \right). \quad (7)$$

Если предположить [18,19], что процесс нанокристаллизации контролируется зарождением (модель „мгновенного роста“), то функция распределения по размерам ( $n(t, L)$ ) представима как  $n(t, L) = \delta(L-L_{fin})$ , где  $\delta(x)$  — дельта функция Дирака, а  $L_{fin}$  — конечный размер нанокристалла. Подставляя это выражение в (5), получим для изотермического и неизотермического процессов выражения (8) и (9) соответственно

$$J_{inst}(t) = \frac{6}{\pi} \frac{1}{L_{fin}^3 [1-X(t)]} \frac{dX}{dt}, \quad (8)$$

$$J_{inst}(T) = \frac{6}{\pi} \frac{q}{L_{fin}^3 [1-X(T)]} \frac{dX}{dT}. \quad (9)$$

Следует отметить, что электронно-микроскопические исследования структуры нанофазных композитов, формирующихся на первой стадии кристаллизации стекол на основе Al, показали [15,19–21], что, несмотря на высокую объемную плотность нанокристаллов, непосредственного контакта между ними не наблюдается, что подтверждает корректность предлагаемой модели.

Как следует из уравнений (6) и (7), для определения изменений скорости зарождения в процессе нанокристаллизации в рамках предлагаемой модели необходимы экспериментально установленные зависимости доли закристаллизованного объема и размеров нанокристаллов в зависимости от времени выдержки или температуры нагрева. Для исключения неопределенностей, связанных с временами прогрева образцов в изотермических исследованиях, и для сравнения с результатами упомянутого выше анализа [17] в настоящей работе рассмотрен процесс нанокристаллизации стекла  $Al_{87}Ni_8Y_5$  при нагреве со скоростью 0.083 K/s.

### 3. Материал и методы исследования

Металлическое стекло номинального состава  $Al_{87}Ni_8Y_5$  в форме ленты шириной 10 mm и толщиной  $50 \pm 3 \mu m$  было получено литьем расплава на вращающийся медный валок в атмосфере гелия. Структурные параметры нанофазных композитов, формирующихся в

термообработанных образцах, определяли по дифрактограммам, полученным на автоматизированном стандартном дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном  $Co K\alpha$ -излучении. Доля закристаллизованного объема определялась по соотношению суммарной площади дифракционных максимумов (111) и (200),  $A_{cr}$ , к общей интенсивности рассеянного излучения в диапазоне углов диффузного гало ( $2\theta = 30-65^\circ$ ) [22,23]:  $X = A_{cr}/(A_{cr} + A_{am})$ , где  $A_{am}$  — интегральная интенсивность гало. Средние размеры нанокристаллов Al рассчитывались по соотношению Селякова–Шеррера [24]  $L = \lambda/(B_{111} \cos \theta_{111})$ , где  $\lambda$  — длина волны излучения,  $B_{111}$  — интегральная ширина рефлекса (111) с учетом инструментального вклада, а  $\theta_{111}$  — угол дифракции. Объемная плотность нанокристаллов оценивалась как  $N = 6X/(\pi L^3)$ .

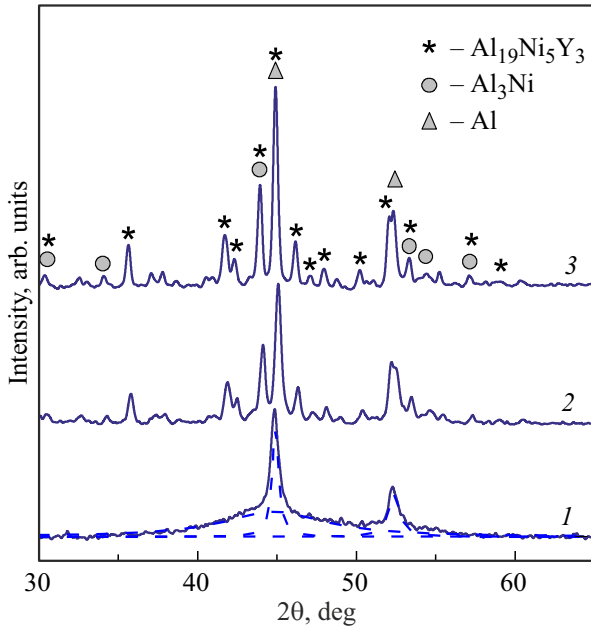
Термическая обработка образцов осуществлялась в режиме нагрева со скоростью 0.083 K/s. О кинетике формирования кристаллических фаз судили по термограммам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (использовался калориметр NETZSCH DSC 404) и изменениям электрического сопротивления (четырёхзондовый потенциометрический метод). Кинетические кривые нанокристаллизации  $X(T)$  строили по изменениям теплового потока и относительного электросопротивления (ЭС), нормированным на значение доли закристаллизованного объема, определенной рентгенографически в образце, нагретом до температуры завершения первой стадии кристаллизации. Изменения размеров нанокристаллов в процессе нагрева определялись рентгенографически на образцах, быстро охлажденных (со скоростью 4 K/s) от различных температур в диапазоне нанокристаллизации.

### 4. Результаты

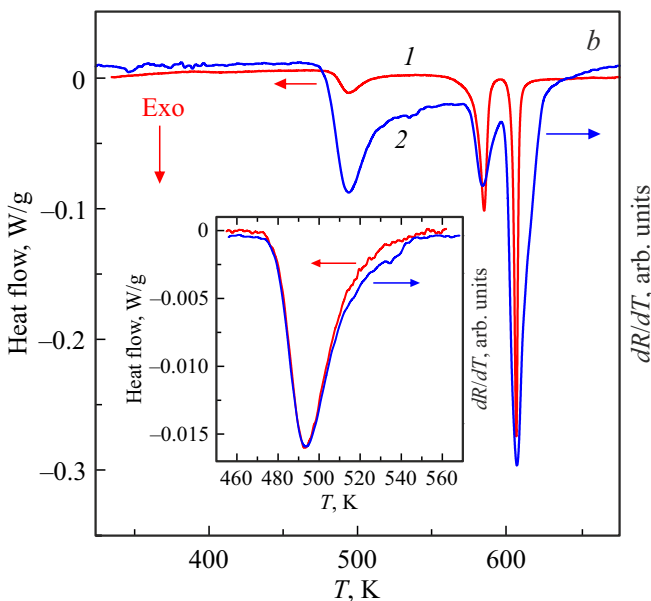
Аморфный характер структуры быстроохлажденной ленты сплава  $Al_{87}Ni_8Y_5$ , исследованной в настоящей работе, подтверждается результатами рентгенографических исследований (рис. 1). Из приведенных на рис. 1 результатов следует, что переход аморфной структуры в кристаллическое состояние происходит путем трех последовательных экзотермических реакций, протекание каждой из которых сопровождается падением электросопротивления. Рентгенографические исследования образцов, подвергнутых нагреву со скоростью 0.083 K/s до температур 553, 602 и 620 K, соответствующих завершению каждой стадии превращения, показывают (рис. 1), что на первой стадии кристаллизации в аморфной матрице образуются нанокристаллы чистого Al, на второй происходит кристаллизация остаточной аморфной матрицы с образованием кристаллов  $Al_3Ni$  и  $Al_{19}Ni_5Y_3$  и рост первичных нанокристаллов Al, а третий максимум тепловыделения обусловлен укрупнением структурных составляющих.

Из сопоставления результатов ДСК и резистометрического анализа (рис. 2) следует, что температуры мак-

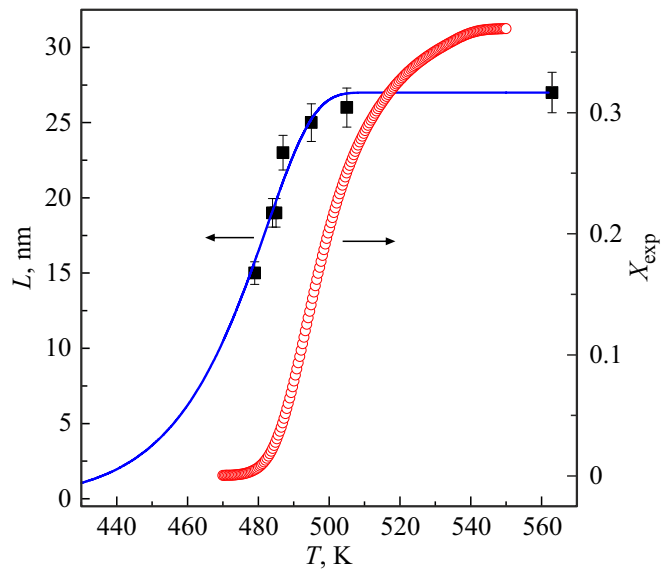
симумов скоростей превращения каждой стадии практически совпадают (расхождение не превышает 1 К), а формы профилей имеют незначительные различия. В частности, анализ профилей скорости нанокристал-



**Рис. 1.** Дифрактограммы быстроохлажденной ленты сплава  $Al_{87}Ni_8Y_5$  после нагрева со скоростью 0.083 K/s до температур 553 (1), 602 (2) и 620 (3) К. Штриховыми линиями показаны вклады от аморфной матрицы и нанокристаллов Al в дифракционную картину нанокompозитной структуры (1).



**Рис. 2.** Термограмма ДСК (1) и производная изменений ЭС (2) аморфной ленты  $Al_{87}Ni_8Y_5$  в процессе нагрева со скоростью 0.083 K/s в диапазоне температур полного перехода в кристаллическое состояние; на вставке — фрагменты кривых в области температур нанокристаллизации.



**Рис. 3.** Изменение среднего размера нанокристаллов и доли закристаллизованного объема в металлическом стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$  в процессе нагрева со скоростью 0.083 K/s.

лизации (вставка на рис. 2) показал, что температуры экстремумов кривых ДСК и производной ЭС составляют 494.5 и 493.8 К соответственно, в то время как температура начала кристаллизации (точка пересечения с фоном касательной в точке перегиба) кривой ДСК (478.1 К) примерно на 1 К ниже, чем по данным ЭС (479 К). Аналогичное согласие результатов ДСК и резистометрии наблюдалось также для аморфного сплава  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  [25], что свидетельствует о возможности использования метода измерения ЭС для анализа кинетики процесса нанокристаллизации. Тем не менее, учитывая, что изменения теплового потока строго пропорциональны изменениям доли закристаллизованного объема, последующий анализ в настоящей работе был проведен по данным ДСК.

Интегрирование термограммы ДСК, приведенной на вставке на рис. 2, и нормировка полученной кривой на величину  $X = 0.37$ , определенную по дифрактограмме образца, подвергнутого нагреву до 553 К, дает кинетическую кривую нанокристаллизации  $X(T)$ , показанную на рис. 3, стремящуюся к насыщению при температурах выше 540 К. В отличие от  $X(T)$ , размеры нанокристаллов выходят на „плато“ ( $L = 27 \pm 1$  nm) при значительно более низкой температуре ( $\sim 500$  К), рис. 3. Из сочетания определенных таким образом параметров нанокompозитной структуры следует, что объемная плотность кристаллов Al составляет  $3.6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ , что типично для нанофазных композитов на основе алюминия [5,20].

## 5. Анализ и обсуждение результатов

Как следует из соотношения (7), изменение в зависимости от температуры скорости зарождения в процессе

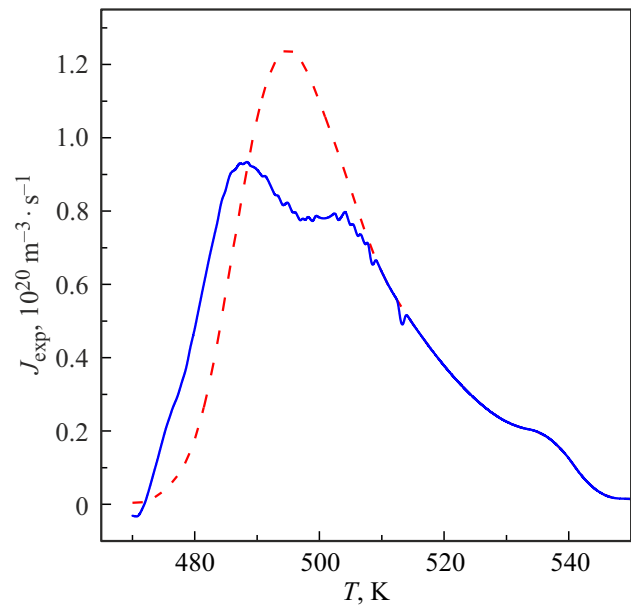
нанокристаллизации  $J(T)$  определяется соотношением между кинетикой увеличения доли закристаллизованного объема  $X(T)$  и размера нанокристаллов  $L(T)$ , показанных на рис. 3. Однако, вследствие ограниченного числа экспериментально определенных значений размеров зерен, операция численного дифференцирования не представляется корректной. По этой причине значения  $L(T)$ , показанные точками на рис. 3, были аппроксимированы соотношением [9]

$$L(T) \approx \sqrt{8/3} / \lambda_H r_S [1 - \exp(-3\lambda_H D(T) t_{\text{eff}}(T) / r_S^2)]^{1/2}, \quad (10)$$

описывающим рост нанокристаллов в условиях столкновения диффузионных полей при нагреве с постоянной скоростью. Здесь  $r_S$  — половина расстояния между нанокристаллами Al на завершающем этапе нанокристаллизации,  $D(T) = D_0 \exp(-Q_D/T)$  — коэффициент диффузии, контролирующий переход атомов Al из аморфной матрицы в нанокристалл,  $t_{\text{eff}} = T^2/(qQ_D)$  — эффективное время неизотермического процесса с энергией активации  $Q_D$ ,  $\lambda_H = [(C_1 - C_M)/(C_1 - C_P)]^{1/3}$  — параметр, зависящий от концентрации легирующих элементов в матрице  $C_M$ , кристалле —  $C_P$ , и на границе между ними —  $C_1$ . В предположении, что  $C_1 = 2C_M - C_P$  [9], и с учетом того, что концентрация легирующих элементов в сплаве  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  составляет 0.13, а нанокристаллы не содержат легирующих элементов, значение параметра  $\lambda$  было взято равным 0.794.

В цитированной выше работе [17] в уравнении (10) были использованы значения  $D(T)$ , оцененные по изменениям  $L(t)$  в процессе изотермических выдержек. Однако значения  $L(t)$ , которые использовались для этих оценок, рассчитанные без учета поправки на инструментальное уширение, были существенно ниже ( $L_{\text{fin}} = 17.5 \text{ nm}$ ) приведенных на рис. 3. Поэтому мы определяли параметры уравнения (10)  $D(T)$  и  $r_S$  путем подгонки расчетной кривой и экспериментально найденных значений. Процедура подгонки показала высокую чувствительность к выбору значений подгоночных параметров, а приведенная на рис. 3 кривая с достигнутым значением редуцированного  $\chi^2 = 0.973$  была получена при следующих значениях:  $D_0 = 240.2 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Q_D = 22702 \text{ K}$ ,  $r_S = 20.82 \text{ nm}$ .

Подстановка экспериментально определенной зависимости  $X(T)$  и расчетной зависимости  $L(T)$  в уравнение (7) дает зависимость скорости зарождения нанокристаллов Al от температуры при нагреве со скоростью  $0.083 \text{ K/s}$ , показанную на рис. 4 сплошной линией. Как показали расчеты, скорость зарождения как функция температуры представляет собой кривую с максимумом ( $9.4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  при температуре  $488.5 \text{ K}$ ), имеющую „плечо“ примерно при  $503 \text{ K}$ . Более простую форму имеет кривая  $J_{\text{inst}}(T)$ , рассчитанная в модели мгновенного роста (уравнение (9)), (рис. 4). Это неудивительно, поскольку эта кривая с максимумом  $1.24 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  при  $494.5 \text{ K}$ , как следует из уравнения (9), близка по



**Рис. 4.** Изменение скорости зарождения нанокристаллов Al в стекле  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ , рассчитанное с учетом изменений размеров нанокристаллов (сплошная линия, уравнение (7)) и в предположении мгновенного роста (штриховая линия, уравнение (9)).

форме к кривой скорости тепловыделения на термограмме ДСК.

Учитывая, что, согласно классической теории, температурная зависимость скорости гомогенного зарождения имеет форму кривой с максимумом, представлялось интересным сравнить теоретические кривые с приведенными на рис. 4 и проанализировать принципиальную возможность применения классической теории зарождения (КТЗ) для описания формирования экспериментально наблюдаемой высокой плотности нанокристаллов.

Как известно [26], основные положения КТЗ, сформулированные для малых отклонений от равновесия к середине прошлого века, базируются на нескольких положениях, основными из которых являются нулевая толщина границы раздела зародыша и материнской фазы (капиллярное приближение Гиббса) и применимость макроскопических параметров для характеристики наномасштабных зародышей. Однако теоретический анализ и экспериментальные исследования, проведенные во второй половине XX века, показали, что модифицированные версии КТЗ пригодны для описания процессов зарождения в далеких от равновесия системах (в стеклах [27]), в неизотермических [28] и нестационарных условиях [29]. Последующие исследования позволили установить временные стадии процесса зарождения [30–32], а также учесть влияние конечной толщины границы раздела [33], кривизну поверхности зародышей [34,35], влияние механических и химических факторов [36] и многокомпонентную природу систем и возможность образования зародышей различных фаз [31]. Однако перечисленные и некоторые другие

модификации теоретической модели зарождения [37] включают дополнительные (зачастую не априорные) параметры, оценка которых в экспериментальных условиях представляется затруднительной.

Учитывая эти обстоятельства, в настоящей работе была предпринята попытка провести приближенный анализ кривых  $J(T)$ , определенных по экспериментальным данным (рис. 4), в рамках наиболее простого уравнения стационарной скорости гомогенного зарождения в модели Тарнбала–Фишера [38] в форме

$$J_{st}(T) = \frac{N_V D_0}{a_0^2} \exp\left(-\frac{Q_D}{T}\right) \exp\left[-\frac{16\pi\sigma(T)^3 V_m^2}{3kT\Delta G(T)^2}\right] = J_0 \exp\left[-\frac{Q_D + W(T)}{T}\right], \quad (11)$$

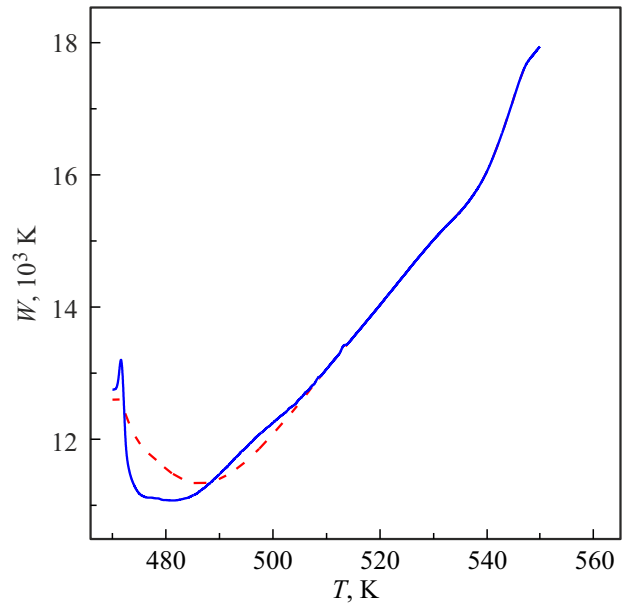
где  $N_V$  — число атомов в единице объема,  $a_0$  — длина диффузионного скачка через границу раздела (принимается равной среднему атомному диаметру),  $\Delta G(T)$  — термодинамическая движущая сила,  $\sigma(T)$  — удельная свободная энергия границы зародыш/матрица,  $W(T)$  — работа образования зародыша критического размера,  $V_m$  — молярный объем,  $k$  — постоянная Больцмана.

Уравнение (11) содержит ряд констант и температурно-зависимых параметров. Поскольку анализируется процесс зарождения кристаллов чистого алюминия, то значения  $N_V = 6.02 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $a_0 = 2.86 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  и  $V_m = 1.06 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  для этого элемента были взяты из справочной литературы [39]. Изменение разности термодинамических потенциалов Гиббса жидкой и кристаллической фаз  $\Delta G(T)$  может быть рассчитано точно, если известны температурные зависимости их теплоемкостей. Однако ввиду практического полного отсутствия таких данных для склонных к аморфизации расплавов, для расчетов изменения  $\Delta G(T)$  используется ряд приближенных моделей [27]. В настоящей работе для этой цели была использована модель Томпсона–Спейпена [40]:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)}, \quad (12)$$

где  $\Delta H_m$  и  $T_m$  — скрытая теплота и температура плавления соответственно, равные для чистого Al 10784 J/mol и 933.5 K [39]. Как было установлено в ряде исследований (например, [41]), эта простая модель достаточно корректно описывает разность термодинамических потенциалов для многих сплавов, склонных к стеклообразованию, что обусловило ее достаточно широкое применение.

Если в соответствии с представлениями классической теории кристаллизации предположить, что процессы зарождения и роста кристаллов имеют одинаковую диффузионную природу [26], то в уравнении (11) неизвестной остается только температурная зависимость удельной свободной энергии границы раздела зародыш/материнская фаза  $\sigma(T)$ . Как следует из уравнения (11), скорость зарождения существенно зависит от



**Рис. 5.** Изменение работы образования зародыша критического размера в стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$  при нагреве со скоростью 0.083 K/s, рассчитанное с учетом изменений размеров нанокристаллов (сплошная линия) и для случая мгновенного роста (штриховая линия).

величины  $\sigma$ , а существующие структурные и термодинамические модели (например, [42,43]) не обеспечивают достаточную точность для анализа конкретных металлов и сплавов. По этой причине изменение  $\sigma(T)$  является параметром модели и определяется путем сравнения с экспериментальными данными. В настоящей работе зависимость  $\sigma(T)$  рассчитывалась по изменению работы образования критического зародыша, которая находилась из выражения

$$W(T) = -T \ln \left[ \frac{J_{exp}(T)}{J_0 \exp(-Q_D/T)} \right], \quad (13)$$

и для значений  $J_{exp}$ , найденных при помощи моделей (7) и (9) (рис. 4), имеет вид, показанный на рис. 5.

Как видно из рис. 5, с ростом температуры работа образования критического зародыша в диапазоне температур нанокристаллизации меняется немонотонно, что противоречит классической теории, согласно которой по мере приближения к температуре плавления  $W$  должна монотонно возрастать. Следует отметить, что аналогичное anomальное поведение  $W(T)$  наблюдалось в процессе анализа кристаллизации ряда оксидных стекол [44]. По мнению авторов этой работы, повышенные значения  $W$  при температурах ниже температуры максимума скорости зарождения обусловлены релаксационными процессами в стеклах, которые не учитываются в теории кристаллизации. Из сравнения зависимостей  $J(T)$ , представленных на рис. 4, и  $W(T)$  на рис. 5 видно, что при температурах выше соответствующих  $J_{max}$  (488.5 и 494.5 K) значения работы образования

монотонно возрастают с ростом температуры. По всей видимости, аналогия поведения кривых  $W(T)$  на начальных стадиях кристаллизации металлического стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  и оксидных стекол указывает на существование общей природы наблюдаемых изменений, для выяснения которой нужны дополнительные исследования.

По этой причине для расчетов температурных зависимостей удельной свободной межфазной энергии  $\sigma(T)$  по соотношению

$$\sigma(T) = \left[ \frac{3kW(T)\Delta G(T)^2}{16\pi V_m^2} \right]^{1/3} \quad (14)$$

были использованы значения  $W(T)$  при температурах выше 490 К в сочетании с зависимостью  $\Delta G(T)$ , рассчитанной с использованием (12) (кривая 1 на рис. 6). Как видно из рис. 7, значения  $\sigma$  возрастают с ростом температуры, что согласуется с представлениями классической теории кристаллизации [42], и хорошо аппроксимируются линейной зависимостью  $\sigma(T) = 0.026 + 1.55 \cdot 10^{-4}T$ . Этим соотношением описывается величина  $\sigma$ , рассчитанная по изменению работы образования зародыша, которое учитывает рост нанокристаллов. Подстановка в (14) значений  $W(T)$ , рассчитанных в модели мгновенного роста (штриховая линия на рис. 5), дает близкие значения  $\sigma_i$  (на рисунке не показаны), которые аппроксимируются соотношением  $\sigma_i(T) = 0.02 + 1.66 \cdot 10^{-4}T$ . Рассчитанные по этим соотношениям значения  $\sigma$  в диапазоне температур нанокристаллизации (480–520 К) лежат в пределах 0.1–0.106 Дж/м<sup>2</sup>, что несколько выше оценок (0.07 и 0.076 Дж/м<sup>2</sup>) удельной свободной энергии границы раздела зародыша, контролирующей зарождение нанокристаллов в стеклах  $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$  [45] и  $\text{Al}_{88}\text{Y}_8\text{Ni}_4$  [46] соответственно. Экстраполяция приведенных выше линейных зависимостей к температуре плавления Al (933.5 К) также дает более высокие значения  $\sigma$  (0.175 и 0.171 Дж/м<sup>2</sup> соответственно), чем удельная свободная энергии границы раздела зародыша Al в собственном расплаве 0.108 Дж/м<sup>2</sup> [27].

Использованное в расчетах  $\sigma(T)$  уравнение (12), описывающее изменение термодинамической движущей силы, было выведено в предположении идентичности составов зародыша и материнской фазы. Однако нанокристаллизация аморфного сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  происходит путем образования зародышей чистого Al в матрице, которая содержит 13 at.% легирующих элементов ( $C_{M0}$ ), и по мере увеличения доли закристаллизованного объема  $X$  концентрация матрицы,  $C_M$ , непрерывно возрастает по закону  $C_M(X) = C_{M0}/(1-X)$ . Очевидно, что термодинамический стимул формирования зародыша с составом, отличным от состава материнской фазы, будет меньше, чем зародыша с совпадающим составом, и различие стимулов растёт с увеличением разности составов. Анализ изменения термодинамической движущей силы в случае формирования зародыша чистого компонента, обусловленного изменением состава матрицы, проведенный в рамках модели регулярных растворов [47], дал

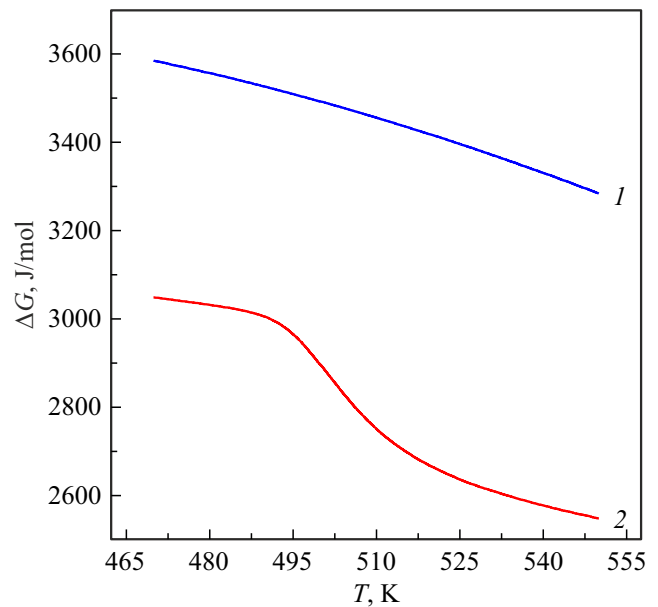


Рис. 6. Температурные зависимости разности термодинамических потенциалов расплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  и кристаллического Al, рассчитанные по уравнениям (12) — (1) и (15) — (2).

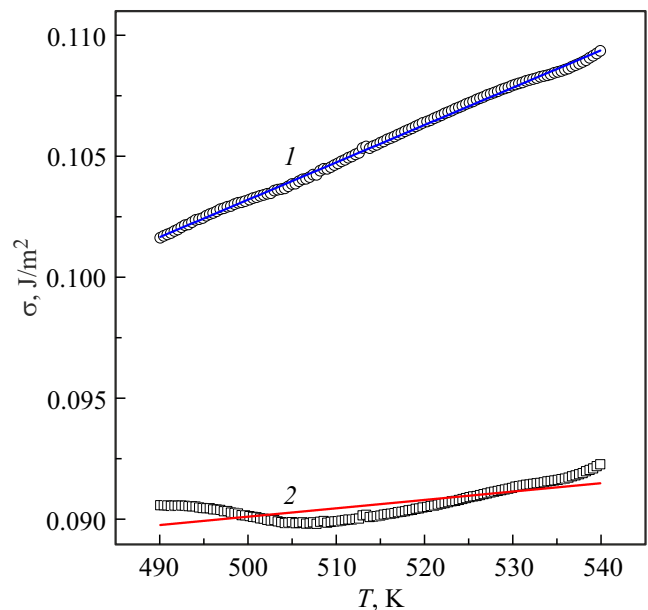
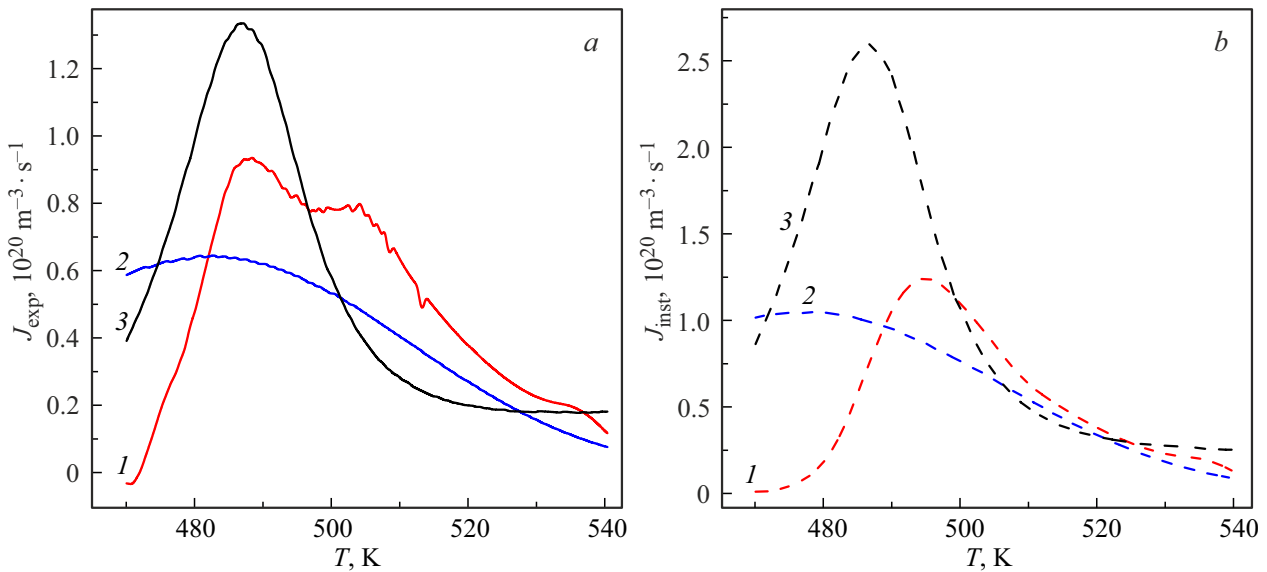


Рис. 7. Температурные зависимости удельной свободной энергии границы раздела зародыш/аморфная фаза, рассчитанные без учета (1) и с учетом (2) изменения состава материнской фазы.

следующее выражение:

$$\Delta G_{ex}(C_M, T) = (T_m - T) \{ \Delta S(T) + R \ln[1 - C_M(X)] \}, \quad (15)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, а  $\Delta S(T) = 2\Delta H_m T / [T_m(T_m + T)]$ . Расчеты показали (кривая 2 на рис. 6), что учет различия состава зародыша



**Рис. 8.** Изменения скорости гомогенного зарождения в процессе нанокристаллизации аморфного сплава в стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$ , определенные и рассчитанные с учетом роста нанокристаллов (а) и в модели мгновенного роста (b): 1 —  $J_{exp}(T)$ , 2 — рассчитанные для сочетания  $\Delta G(T)$  и  $\sigma(T)$ , 3 — рассчитанные для сочетания  $\Delta G_{cx}(T)$  и  $\sigma_{cx}(T)$ .

дыша и матрицы снижает разность термодинамических потенциалов примерно на  $500 \text{ J/mol}$  (15%) на начальных этапах нанокристаллизации и приблизительно на  $750 \text{ J/mol}$  (23%) в конце. Поскольку величина  $W(T)$  в выражении (14) остается прежней, то снижение величины  $\Delta G$  соответственно приводит к снижению удельной межфазной свободной энергии, значения которой в диапазоне температур нанокристаллизации лежат в пределах  $0.089\text{--}0.091 \text{ J/m}^2$  (рис. 7, кривая 2). Температурные изменения  $\sigma$ , рассчитанные по  $\Delta G_{cx}$ , как с учетом изменений размеров нанокристаллов, так и в модели мгновенного роста, аппроксимируются линейными функциями вида  $\sigma_{cx}(T) = 0.073 + 3.46 \cdot 10^{-5}T$  и  $\sigma_{cx_i}(T) = 0.067 + 4.51 \cdot 10^{-5}T$ , а их значения при температуре плавления Al составляют  $0.105$  и  $0.109 \text{ J/m}^2$  соответственно.

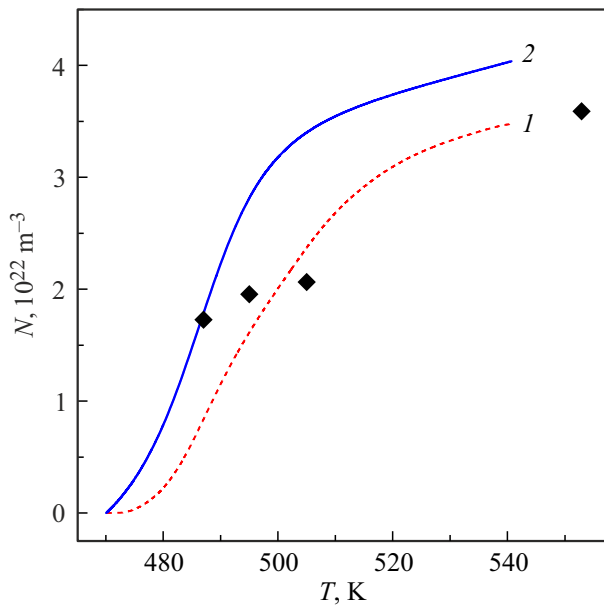
Оценка изменения  $\sigma(T)$  (рис. 7) и соответствующей ему рассчитанной температурной зависимости термодинамической движущей силы (рис. 6) позволяет определить изменение радиуса критического зародыша алюминия,  $r_{cr} = 2\sigma V_m / \Delta G$  [26]. Расчеты показали, что для комбинации  $\sigma(T)$  с  $\Delta G(T)$ , рассчитанной с использованием уравнения (12), (кривые 1 на рис. 6 и 7), радиусы критического зародыша в стекле  $Al_{87}Ni_8Y_5$  в диапазоне температур нанокристаллизации (470–530 K) возрастают от  $0.58$  до  $0.72 \text{ nm}$ , а для комбинации кривых 2 — от  $0.62$  до  $0.76 \text{ nm}$ . Полученные значения представляются физически разумными, поскольку близки к экспериментальной оценке  $r_{cr} = 0.85 \text{ nm}$  зародыша Al в металлическом стекле  $Al_{88}Y_7Fe_5$  [16].

Подстановка определенных таким образом зависимостей  $\sigma(T)$  в уравнение (11) позволяет рассчитать температурные зависимости скоростей гомогенного за-

рождения в диапазоне температур нанокристаллизации. Из сопоставления кривых  $J(T)$ , рассчитанных в моделях с учетом роста нанокристаллов (рис. 8, а) и мгновенного роста (рис. 8, б), с соответствующими кривыми, рассчитанными по экспериментальным данным, (рис. 4) видно, что использование комбинации зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\Delta G(T)$  (кривые 1 на рис. 6 и 7), дает очень широкие по сравнению с экспериментальными кривые, имеющие высокие значения в области температур ниже температуры начала кристаллизации. Температурные диапазоны зависимостей  $J(T)$ , рассчитанных с использованием зависимости  $\Delta G_{cx}(T)$ , гораздо лучше коррелируют с кривыми  $J(T)$ , определенными по экспериментальным данным (кривые 2 и 3 на рис. 8). Как видно из рис. 8, а, температуры максимумов кривых  $J(T)$ , определенных с учетом конечной скорости роста, совпадают (487 K), однако расчетное значение  $J_{max}$  ( $1.3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) примерно в 1.4 раза выше  $J_{exp}$  ( $0.93 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ). В отличие от этих данных, температуры максимумов расчетной и экспериментальной зависимостей  $J(T)$ , определенные в модели мгновенного роста, различны (486 и 495 K соответственно), а значения  $J_{max}$  ( $2.6 \cdot 10^{20}$  и  $1.24 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) различаются более чем в два раза (рис. 8, б).

Из результатов, представленных на рис. 8, следует, что температурные зависимости скорости зарождения нанокристаллов Al, рассчитанные в рамках классической модели гомогенного зарождения с корректными значениями удельной свободной межфазной энергии, неплохо коррелируют с кривыми  $J_{exp}(T)$ , характеризующими изменения скорости зарождения в процессе нанокристаллизации. В качестве дополнительной проверки возможности описания процесса формирования





**Рис. 9.** Изменения объемной плотности нанокристаллов Al в процессе нанокристаллизации металлического стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  при нагреве со скоростью  $0.083 \text{ K/s}$ : 1 — интегрирование  $J_{\text{exp}}(T)$ , 2 — интегрирование расчетной зависимости  $J(T)$ , символы — оценка по рентгенографически определенным значениям  $X$  и  $L$ .

высокой плотности зародышей в рамках уравнения (11) зависимостью  $J(T)$ , полученной с учетом изменения размеров нанокристаллов (кривая 3 на рис. 8, а), было рассчитано изменение плотности зародышей  $N(T)$  в процессе нанокристаллизации

$$N(T) = q^{-1} \int_{T_1}^T J(T') [1 - X(T')] dT'.$$

Интегрирование в диапазоне температур  $470\text{--}540 \text{ K}$  показало, что расчетные значения  $N$  неплохо коррелируют с значениями плотности нанокристаллов Al, определенных рентгенографически (рис. 9), хотя конечное значение ( $4.04 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ) оказалось несколько выше экспериментального ( $3.6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ). Последнее неудивительно, поскольку расчетные значения скорости зарождения в диапазоне температур ниже температуры максимума значительно выше экспериментальных.

Одной из вероятных причин наблюдаемого различия формы кривых  $J(T)$  является нестационарный характер процесса зарождения, характерный для многих металлических стекол [16,48], который не учитывается уравнением (11). Для учета влияния нестационарности на скорость зарождения уравнение (11) необходимо дополнить множителем, содержащим температурную зависимость характерного времени нестационарности, для определения которой нужны дополнительные эксперименты в изотермических условиях [16,48].

## 6. Выводы

Результаты экспериментальных исследований кинетики неизотермической нанокристаллизации, структурных изменений металлического стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  и их анализ позволяют сделать следующие выводы:

1. Согласно практически совпадающим результатам, полученным методами ДСК и измерения электросопротивления, первая стадия процесса кристаллизации при нагреве со скоростью  $0.083 \text{ K/s}$  начинается при температуре  $479 \text{ K}$  и протекает до  $540 \text{ K}$  путем формирования в аморфной матрице нанокристаллов чистого Al, объемная доля которых и размеры составляют  $0.37$  и  $27 \text{ nm}$  соответственно.

2. С учетом особенностей структуры нанофазных композитов (отсутствия столкновений нанокристаллов) предложены модели для оценки изменения скорости зарождения в процессе нагрева по изменению размеров нанокристаллов  $L(T)$  и их объемной доли  $X(T)$ , а также в предположении мгновенного роста.

3. Установлено, что экспериментально измеренные значения  $L(T)$  хорошо аппроксимируются приближенным уравнением диффузионно-контролируемого роста, что позволило установить температурную зависимость коэффициента диффузии, контролирующей рост нанокристаллов.

4. Рассчитанные по экспериментальным данным в рамках модели скорости зарождения зависимости  $J_{\text{exp}}(T)$  представляют собой кривые с максимумами  $9.3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  при  $487 \text{ K}$  и  $1.24 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  при  $495 \text{ K}$  для случаев учета изменений размеров нанокристаллов и мгновенного роста соответственно.

5. Анализ зависимостей  $J_{\text{exp}}(T)$  в рамках уравнения классической теории гомогенного зарождения показал, что наиболее близкой к экспериментальной оказалась зависимость  $J(T)$  ( $J_{\text{max}} = 1.33 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  при  $487 \text{ K}$ ), рассчитанная с использованием модели Томсона–Спейпена, описывающей температурную зависимость термодинамической движущей силы в матрице переменной концентрации.

6. Корректность проведенного анализа подтверждается хорошим согласием с литературными данными определенных в работе значений удельной межфазной свободной энергии, которые в диапазоне температур нанокристаллизации лежат в пределах  $0.089\text{--}0.091 \text{ J/m}^2$  и физически разумными оценками размеров критических зародышей.

7. Более высокие значения расчетных кривых  $J(T)$  по сравнению с определенными по экспериментальным данным в области температур ниже максимума, вероятнее всего, обусловлены нестационарным характером процесса зарождения, который не учитывается в использованной модели гомогенного зарождения. Следствием нестационарного характера зарождения является и более низкая объемная плотность нанокристаллов ( $3.6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ), определенная экспериментально, по сравнению с расчетной ( $4.04 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ).

8. Для количественной оценки параметров, характеризующих нестационарность процесса гомогенного зарождения, необходимы дополнительные экспериментальные исследования, тем не менее, значение объемной плотности нанокристаллов, полученное интегрированием уравнения (11) с физически разумными параметрами, свидетельствует о возможности применения приближенной классической модели Тарнбала—Фишера для анализа процесса формирования нанофазных композитов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A. Inoue, H. Kimura. *Mater. Sci. Eng. A* **286**, 1 (2000).
- [2] H. Chen, Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon. *Scripta Met. Mater.* **25**, 6, 1421 (1991).
- [3] П.А. Ужакин, В.В. Чиркова, Н.А. Волков, Г.Е. Абросимова. *ФТТ* **66**, 1, 8 (2024).
- [4] У. Кестер, У. Герольд. В сб.: *Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация* / Под ред. Г. Бека, Г. Гюнтеродта. Мир, М. (1983). С. 325.
- [5] D.R. Allen, J.C. Foley, J.H. Perepezko. *Acta Mater.* **46**, 2, 431 (1998).
- [6] K. Hono, Y. Zhang, A.P. Tsai, A. Inoue, T. Sakurai. *Scripta Met. Mater.* **32**, 2, 191 (1995).
- [7] M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell. *Prog. Mater. Sci.* **47**, 559 (2002).
- [8] V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 1658 (2005).
- [9] S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, V.V. Maksimov, K.A. Svyrydova, I.V. Zhikharev. *Phys. Status Solidi C* **7**, 5, 1340 (2010).
- [10] X.-L. Wang, J. Almer, C.T. Liu, Y.D. Wang, J.K. Zhao, A.D. Stoica, D.R. Haeflner, W.H. Wang. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256501 (2003).
- [11] K. Sato, H. Murakami, W. Sprengel, H.-E. Schaefer, Y. Kobayashi. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 171904 (2009).
- [12] A.K. Gangopadhyay, T.K. Croat, K.F. Kelton. *Acta Mater.* **48**, 4035 (2000).
- [13] K.K. Sahu, N.A. Mauro, L. Longstreich-Spoor, D. Saha, Z. Nussinov, M.K. Miller, K.F. Kelton. *Acta Mater.* **58**, 4199 (2010).
- [14] H. Nitsche, F. Sommer, E.J. Mittemeijer. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 3760 (2005).
- [15] J.H. Perepezko, S.D. Imhoff, R.J. Hebert. *J. Alloys Compd.* **495**, 360 (2010).
- [16] T. Duan, Y. Shen, S.D. Imhoff, F. Yi, P.M. Voyles, J.H. Perepezko. *J. Chem. Phys.* **158**, 064504 (2023).
- [17] С.Г. Рассолов, В.И. Ткач, В.В. Максимов, О.В. Коваленко, Т.Н. Моисеева, В.В. Попов. *Физика и техника высоких давлений* **23**, 1, 18 (2013).
- [18] J. Antonowicz. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 2383 (2005).
- [19] J.S. Blazquez, M. Millan, C.F. Conde, A. Conde. *J. Alloys Compd.* **505**, 91 (2010).
- [20] A. Inoue. *Prog. Mater. Sci.* **43**, 365 (1998).
- [21] S.V. Vasiliev, A.I. Limanovskii, V.M. Tkachenko, T.V. Tsvetkov, K.A. Svyrydova, V.V. Burkhovetskii, V.N. Sayapin, O.A. Namuchuk, A.S. Aronin, V.I. Tkatch. *Mater. Sci. Eng. A* **850**, 143420 (2022).
- [22] P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski. *Scripta Mater.* **48**, 1537 (2003).
- [23] H.W. Yang, J. Wen, M.X. Quan, J.Q. Wang. *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 235 (2009).
- [24] С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ. МИСИС, М.* (2002). 360 с.
- [25] J.O. Wang, H.W. Zhang, X.J. Gu, K. Lu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer. *Mater. Sci. Eng. A* **375–377**, 980 (2004).
- [26] Дж. Кристиан. *Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Мир, М.* (1978). 806 с.
- [27] K.F. Kelton. *Solid State Phys.: Adv. Res. Appl.* **45**, 75 (1991).
- [28] В.П. Скрипов, В.П. Коверда. *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Наука, М.* (1984). 232 с.
- [29] D. Kashchiev. *Surf. Sci.* **14**, 1, 209 (1969).
- [30] А.В. Осипов. *ФТТ* **36**, 5, 1213 (1994).
- [31] В.В. Слезов, Ю.П. Шмельдер. *ФТТ* **43**, 6, 1101 (2001).
- [32] В.В. Слезов, С.А. Кукушкин. *ФТТ* **38**, 2, 433 (1996).
- [33] В.В. Слезов, П.Н. Остапчук. *ФТТ* **53**, 3, 544 (2011).
- [34] R.C. Tolman. *J. Chem. Phys.* **17**, 333 (1949).
- [35] П.В. Гордон, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **44**, 11, 2079 (2002).
- [36] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Кинетика и катализ* **49**, 1, 85 (2008).
- [37] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН* **168**, 10, 1083 (1998).
- [38] D. Turnbull, J.C. Fisher. *J. Chem. Phys.* **17**, 1, 71 (1949).
- [39] *Свойства элементов. Справочник* / Под ред. Г.В. Самсонова. Ч. 1. Металлургия, М. (1976). 600 с.
- [40] C.V. Thompson, F. Spaepen. *Acta Metallurg.* **22**, 12, 1855 (1979).
- [41] X. Ji, Y. Pan. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2443 (2007).
- [42] F. Spaepen. *Solid State Phys.: Adv. Res. Appl.* **47**, 1 (1994).
- [43] L. Battezzati. *Mater. Sci. Eng. A* **304–306**, 103 (2001).
- [44] J.W.P. Schmelzer, T.V. Tropin, V.M. Fokin, A.S. Abyzov, E.D. Zanolto. *Entropy* **22**, 1098 (2020).
- [45] K.F. Kelton, T.K. Croat, A.K. Gangopadhyay, L.-Q. Xing, A.L. Greer, M. Weyland, X. Li, K. Rajan. *J. Non-Cryst. Solids* **317**, 71 (2003).
- [46] X.Y. Jiang, Z.C. Zhong, A.L. Greer. *Mater. Sci. Eng. A* **226–228**, 789 (1997).
- [47] C.V. Thompson, F. Spaepen. *Acta Met.* **31**, 12, 2021 (1983).
- [48] S.V. Vasiliev, V.I. Parfenii, A.S. Aronin, E.A. Pershina, V.I. Tkatch. *J. Alloys Compd.* **869**, 159285 (2021).

Редактор Е.Ю. Флегонтова