

PACS: 61.43.Dq, 61.46.+w, 68.60.Dv, 81.07.Bc, 81.40.Ef

В.В. Попов¹, С.Г. Рассолов¹, В.И. Ткач¹, В.В. Маслов²,
В.В. Максимов¹, В.К. Носенко², А.Г. Петренко³

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЫ НИКЕЛЯ КОБАЛЬТОМ
НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АМОРФНЫХ
И НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ $Al_{86}(Ni,Co)_8Gd_6$

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
пр. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

³Донецкий национальный университет
пр. Театральный, 13, г. Донецк, 83055, Украина

Методами измерения электрического сопротивления и рентгенографии исследованы кинетика и механизмы первой стадии кристаллизации аморфных сплавов $Al_{85}Ni_6Co_{1.9}Gd_{5.4}Si_{1.7}$ и $Al_{85.5}Ni_{1.8}Co_6Gd_{5.9}Si_{0.8}$ и определены структурные параметры частично закристаллизованных образцов. Несмотря на то, что в обоих сплавах формируются наноконкомпозитные структуры (нанокристаллы Al + остаточная аморфная матрица), частичная замена никеля кобальтом приводит к существенному повышению термической устойчивости (ТУ). Это обусловлено изменением механизма нанокристаллизации от контролируемого первичным ростом нанокристаллов Al к контролируемому нестационарным зарождением с возрастающей скоростью.

1. Введение

Кристаллизация открытых в конце прошлого века аморфных сплавов на основе алюминия, легированных переходными и редкоземельными металлами (АІ-ПМ-РЗМ) [1], является объектом многочисленных исследований, поскольку прочностные характеристики наноконкомпозитных структур (нанокристаллы Al, диспергированные в аморфной матрице), формирующихся в частично закристаллизованных сплавах ($\sigma_b \geq 1500$ МПа [2]), более чем в два раза превышают предел прочности высокопрочных промышленных АІ-сплавов [3]. Высокий уровень прочностных свойств в сочетании с малым удельным весом важен прежде всего для конструкционных материалов, однако до настоящего времени максимальная толщина образцов алюминиевых

сплавов, которые были получены в аморфном состоянии, не превышает 1 mm [4]. Вследствие этого наиболее реальным путем практического использования высокопрочных сплавов на основе Al с нанокompозитными структурами является консолидация методами интенсивной пластической деформации дисперсных материалов с аморфной структурой, полученных закалкой из жидкого состояния в форме лент, чешуек или порошков. Очевидно, что для реализации такого процесса, принципиальная возможность которого показана в работах [5,6], исключительно важен выбор температурного режима, при котором полная консолидация образцов не приводила бы к распаду термодинамически неравновесных нанокompозитных структур. Из сказанного следует, что наиболее перспективными с этой точки зрения являются аморфные сплавы с высокой термической устойчивостью и относительно широкими температурными интервалами существования нанокompозитных структур.

Известно, что ТУ аморфных фаз существенно зависит от их химического состава. Как было недавно показано для группы новых аморфных сплавов $Al_{86}(Ni,Co)_8(Gd,Y,Tb)_6$ [7], наиболее значительное повышение температуры начала кристаллизации (на 75 K) наблюдалось при частичной замене никеля кобальтом. Недавно аналогичный эффект обнаружен в аморфных сплавах $Al_{87}Ni_7Nd_6$ и $Al_{87}Ni_5Co_2Nd_6$ [8], и возрастание ТУ авторы данной работы объяснили сменой механизма первой стадии кристаллизации от первичного (формирование нанокристаллов Al) к эвтектическому соответственно. Однако обоснованность такого утверждения представляется сомнительной, поскольку в работе отсутствуют результаты кинетического и микроструктурного анализов. Учитывая, что ТУ является важной с фундаментальной и практической точек зрения характеристикой аморфных сплавов, в настоящей работе были проведены сравнительные исследования кинетики и механизма формирования нанофазных композитов в аморфных сплавах $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$, обозначенных в работе [7] соответственно AG-1 и AG-2.

2. Методика эксперимента

Исходные сплавы выплавляли из химически чистых компонентов (Al (99.99 wt.%), Gd (99.9 wt.%), Ni (99.96 wt.%) и Co (99.96 wt.%) в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Температуры ликвидус T_L сплавов определяли из термограмм, полученных компьютерной регистрацией сигнала скоростного пирометра ИМРАС-4 в процессе нагрева и расплавления образцов. Для AG-1 и AG-2 T_L составляла соответственно 1162 и 1105 K.

Закалку из жидкого состояния осуществляли методом спиннингования ограниченной струи расплава через кварцевое сопло на медный закалочный валок в защитной атмосфере гелия при давлении эжекции 25 kPa. Температура эжекции составляла 1223 K, линейная скорость вращения диска – 25 m/s. Полученные ленты шириной 15 mm были пластичными при толщине 38 ± 2

(AG-1) и $49 \pm 2 \mu\text{m}$ (AG-2) и выдерживали изгиб по нулевому радиусу. Однако их химический состав по данным рентгеновского флуоресцентного анализа вследствие взаимодействия расплавов с материалом сопла изменился по сравнению с номинальным до составов $\text{Al}_{85}\text{Ni}_6\text{Co}_{1.9}\text{Gd}_{5.4}\text{Si}_{1.7}$ (для AG-1) и $\text{Al}_{85.5}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_6\text{Gd}_{5.9}\text{Si}_{0.8}$ (AG-2) при сохранившемся соотношении концентраций Ni и Co. По этой причине в настоящей работе для данных сплавов были сохранены принятые ранее в [7] обозначения.

Структуру свежеприготовленных (исходных) и термообработанных лент исследовали методами рентгеноструктурного анализа [9] по дифракционным картинам, полученным на стандартном автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М в Co K_α -излучении. Ту формирующихся метастабильных структурно-фазовых состояний и кинетику кристаллизации изучали по данным измерений электросопротивления R при нагреве с постоянными скоростями, а также в процессе изотермических выдержек при различных температурах. Для измерений R использовали четырехточечный потенциометрический метод с автоматической регистрацией падения напряжения при двух направлениях постоянного тока. Микротвердость H_μ образцов измеряли на приборе ПМТ-3 под нагрузкой 0.29 N (30 g) с погрешностью $\leq 1.5\%$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как следует из приведенных на рис. 1 данных, процесс перехода от аморфного к полностью закристаллизованному состоянию в сплавах с различным содержанием Ni и Co существенно отличается. Для сплава AG-1 характерным является наличие трех разделенных по температурной шкале стадий (температура начала кристаллизации T_{Ons} при скорости нагрева 5 K/min составляет 470 ± 1 K, а значение $T_{\text{Ons}}/T_L = 0.407$), тогда как в аморфном сплаве

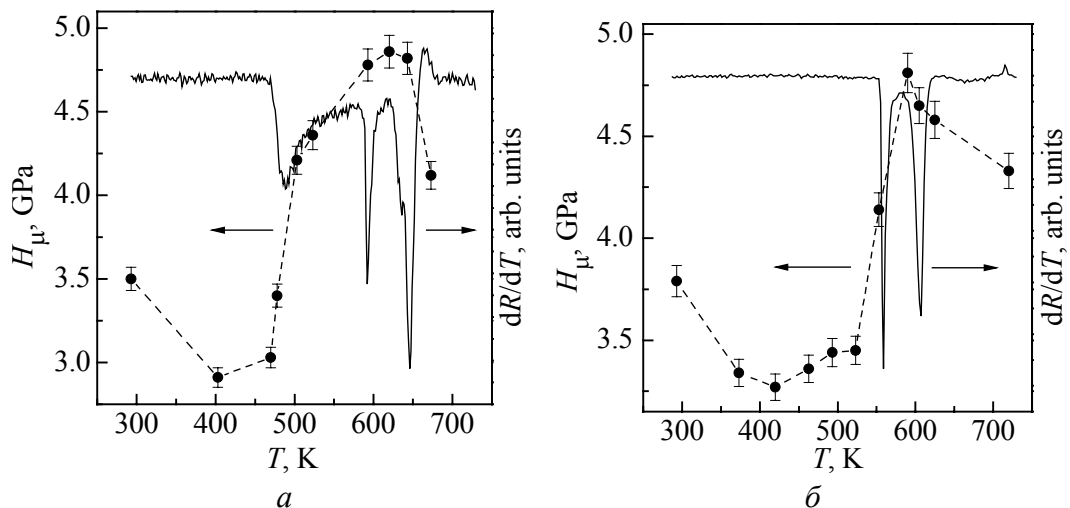


Рис. 1. Изменения электросопротивления dR/dT и микротвердости H_μ образцов аморфных сплавов AG-1 (а) и AG-2 (б) при нагреве со скоростью 5 K/min до различных температур

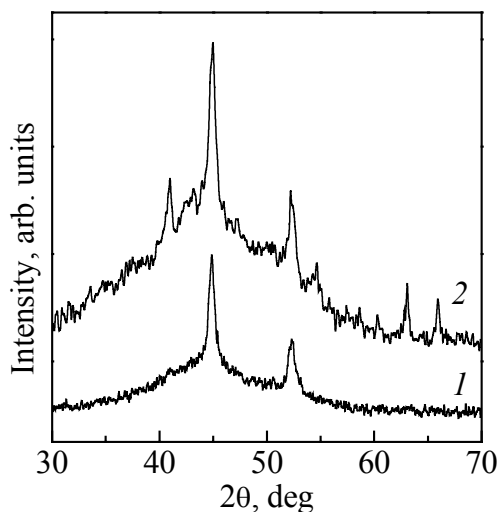


Рис. 2. Дифрактограммы аморфных сплавов AG-1 (1) и AG-2 (2), нагретых до температур окончания первой стадии кристаллизации 573 и 590 К соответственно

повышение микротвердости частично закристаллизованных сплавов обусловлено в основном формированием в аморфной матрице наномасштабных кристаллов Al. С помощью специально разработанной программы были выделены вклады от кристаллической и аморфной фаз в представленные на рис. 2 профили кривых рассеяния рентгеновских лучей.

По соотношению площадей аморфного гало A_a и рефлексов (111) и (200) ГЦК-Al A_c были оценены относительные количества кристаллических фаз X [10]:

$$\frac{A_c}{A_c + A_a} = \frac{X \langle f \rangle_c^2}{X \langle f \rangle_c^2 + (1 - X) \langle f \rangle_a^2}, \quad (1)$$

где $\langle f \rangle$ – средние факторы рассеяния аморфной матрицы и кристаллической фазы. По полуширине рефлексов (111) и (200) и соотношению Селякова–Шеррера [9] были рассчитаны средние размеры L кристаллитов Al, и по этим данным была оценена их объемная плотность N , которая составила $6X/\pi L^3$. Расчеты показали, что размеры кристаллов Al, сформированных на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов AG-1 и AG-2 при нагреве со скоростью 5 K/min, составили 15.6 и 13.0 nm, объемные доли 0.44 и 0.22, плотности $2.4 \cdot 10^{23}$ и $1.1 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ соответственно, что типично для нанокompозитных структур, формирующихся в аморфных сплавах Al-ПМ-РЗМ [11].

Несмотря на достаточно близкие значения структурных параметров нанофазных композитов, образующихся в аморфных сплавах AG-1 и AG-2, кинетика их формирования и, судя по всему, фазовый состав отличаются. Действительно, как видно из рис. 1, скорость нанокристаллизации в первом сплаве возрастает с температурой постепенно, в то время как в сплаве AG-2

AG-2 с 6 at.% Co кристаллизация начинается при более высокой температуре ($548 \pm 1 \text{ K}$, $T_{\text{ons}}/T_L = 0.496$) и, в отличие от AG-1, происходит двухстадийно. Абсолютные значения T_{ons} и значения T_{ons}/T_L указывают на более высокий уровень ТУ сплава AG-2. При этом, как видно из рис. 1, характер изменения микротвердости с увеличением температуры отжига для обоих сплавов имеет немонотонный характер: значения H_μ возрастают от 3500 МПа (AG-1) и 3790 МПа (AG-2) до максимальных значений 4860 и 4810 МПа соответственно с последующим снижением на завершающей стадии кристаллизации.

Как показывают результаты рентгенографических исследований (рис. 2),

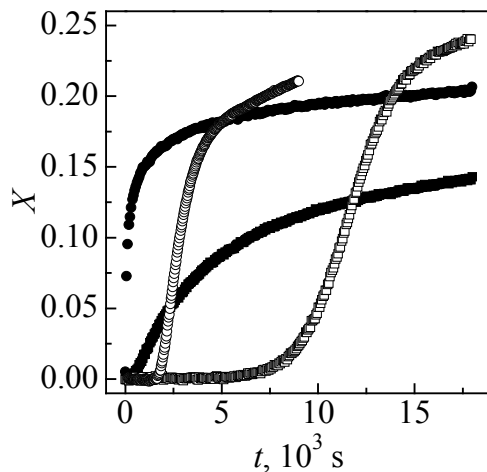


Рис. 3. Изотермические кинетические кривые первых стадий кристаллизации аморфных сплавов AG-1 (темные символы) и AG-2 (светлые символы) при температурах T , К: ■ – 463, ● – 491, □ – 531 и ○ – 540

Экспериментально измеренные зависимости $R(t)$ нормировались на рентгенографически определенные значения доли закристаллизованного объема в отожженных образцах. Примеры полученных таким образом кинетических кривых нанокристаллизации $X(t)$ для нескольких температур отжига показаны на рис. 3.

Как следует из рис. 3, характер кинетических кривых, характеризующих процесс нанокристаллизации в аморфных сплавах AG-1 и AG-2, существенно отличается. Если в сплаве AG-1 доля нанокристаллической фазы возрастает со временем по кривым с насыщением, то в аморфном сплаве AG-2 кривые $X(t)$, показанные светлыми символами, имеют сигмоидальную форму. Следует отметить, что первый тип зависимости $X(t)$ является характерным для нанокристаллизации большинства аморфных сплавов на основе Al [12], тогда как второй типичен для кристаллизации широкого круга аморфных сплавов с образованием существенно более крупных ($\sim 1 \mu\text{m}$) кристаллитов [13].

Анализ процесса нанокристаллизации с использованием экспериментально полученных зависимостей $X(t)$ проводили в рамках обобщенного классического уравнения кинетики кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами (КДМА) [14]:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right], \quad (2)$$

где k – кинетическая константа, а значение показателя Аврами n определяется механизмом кристаллизации. Значения n находили по наклону экспериментальных кинетических кривых $X(t)$, перестроенных в так называемых координатах Аврами ($\ln[-\ln(1 - X)]$ от $\ln(t)$), примеры которых представлены на рис. 4.

максимум скорости превращения достигается в очень узком температурном интервале. На рентгенограмме частично закристаллизованного образца этого сплава, кроме линий Al, наблюдаются несколько дополнительных слабых рефлексов (рис. 2).

Отмеченные отличия могут быть связаны с механизмами процесса формирования наноструктур, однако более определенные выводы можно сделать лишь на основании анализа кинетики процесса нанокристаллизации в изотермических условиях. Для этого были проведены измерения R образцов лент аморфных сплавов AG-1 и AG-2 в диапазонах температур 450–593 К и 531–562 К соответственно в течение 5 h или до завершения первой

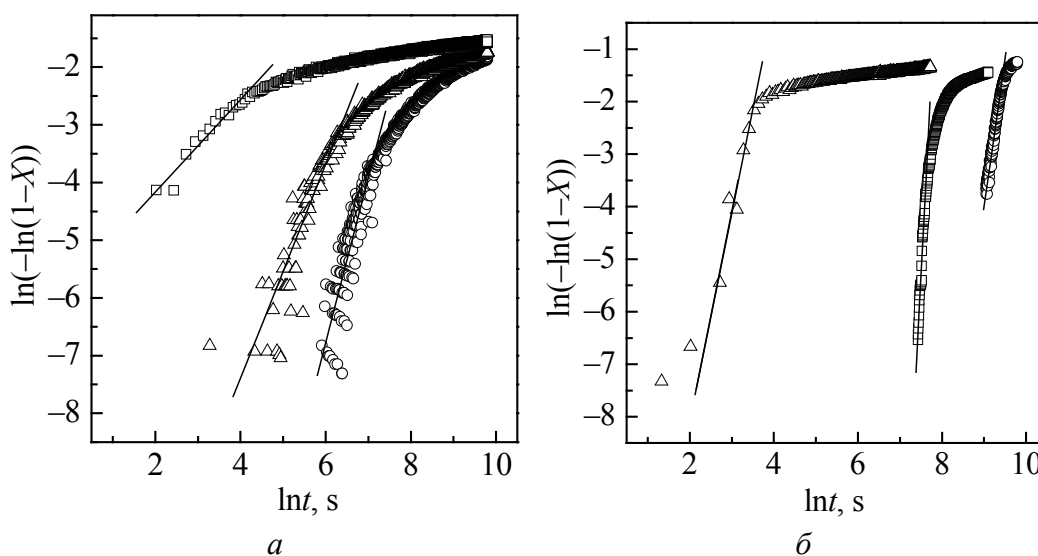


Рис. 4. Графики Аврами изотермической кристаллизации аморфных сплавов AG-1 (а) и AG-2 (б) при различных температурах T , К: а: \circ – 463, Δ – 470, \square – 491; б: \circ – 531, \square – 540, Δ – 562. Показатели Аврами определялись по наклону линейных аппроксимаций начальных участков кривых

Из приведенных на нем данных видно, что полученные зависимости существенно нелинейны и, несмотря на значительное различие формы кинетических кривых для сплавов AG-1 и AG-2 (рис. 3), характер графиков Аврами для них аналогичен. Следует отметить, что подобными зависимостями с уменьшающимся наклоном характеризуется кинетика первой стадии превращения и других аморфных сплавов на основе Al [12]. Снижение показателя Аврами свидетельствует о торможении кристаллизации, основной причиной которого считается [12] уменьшение скорости роста нанокристаллов Al, обусловленное формированием вокруг каждого из них оболочек (диффузионных зон), обогащенных атомами легирующих элементов, что затрудняет диффузию атомов Al к растущему нанокристаллу. Однако этот эффект торможения роста, который не учитывается в модели КДМА (уравнение (2)), проявляется лишь на более поздних этапах формирования нанокомпозитных структур, в то время как оценка значений n на начальных этапах позволяет судить о возможных механизмах первой стадии кристаллизации аморфных фаз.

В частности, значение $n = 2.6$, которое характеризует кристаллизацию аморфного сплава AG-1 при температуре 463 К (рис. 4,а), близко к теоретическому значению $n = 2.5$, которое соответствует механизму превращения, происходящего путем стационарного зарождения и трехмерного роста кристаллов, контролируемого объемной диффузией [13]. Это согласуется с результатами рентгенографических исследований частично закристаллизованного образца указанного сплава (см. рис. 2) и применительно к аморфным сплавам характеризует так называемый первичный (преимущественный) тип кристаллизации [15].

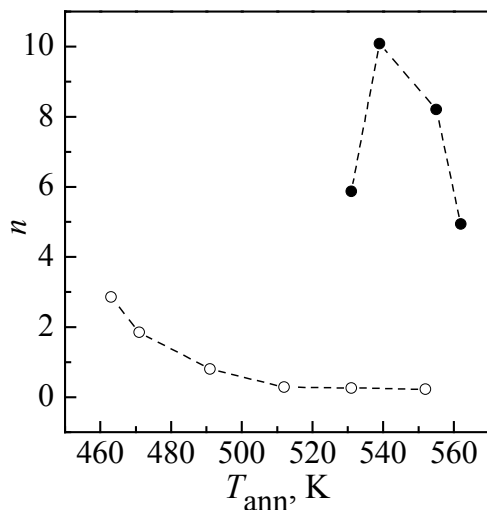


Рис. 5. Изменения показателя Аврами начальных стадий нанокристаллизации аморфных сплавов AG-1 (○) и AG-2 (●) в зависимости от температуры отжига

сплавa AG-1 при повышенных температурах отжига обусловлены доминирующей ролью процесса роста.

Наиболее вероятная причина наблюдаемых изменений заключается в том, что вклад процесса зарождения в кинетику превращения проявляется лишь на начальных стадиях, поскольку обогащение аморфной матрицы легирующими элементами, которые вытесняются растущими нанокристаллами, резко снижает вероятность образования зародышей чистого Al. Это предположение согласуется с результатами работы [11], авторы которой экспериментально наблюдали, что зарождение кристаллов Al в аморфном сплаве $Al_{85}Ni_5Co_2Y_8$ происходит лишь в очень узком диапазоне температур на начальных этапах нанокристаллизации, а основной вклад в превращение вносит процесс роста. По всей видимости, по мере повышения температуры отжига аморфного сплава AG-1 зарождение новых центров в нем успеваеет завершиться в процессе прогрева.

Качественно иную картину начальных этапов процесса нанокристаллизации наблюдали в аморфном сплаве AG-2. Как следует из данных, представленных на рис. 4,б и 5, значения показателя Аврами для начальных стадий превращения существенно выше, чем для сплава AG-1 и немонокотнно зависят от температуры отжига. Значения $n > 4$ в литературе [14] интерпретируются как превращение, контролируемое диффузией на границе раздела и происходящее с возрастающей скоростью зарождения. Аналогичный процесс наблюдался при кристаллизации аморфного сплава $Al_{89}La_6Ni_5$ [15], а также металлических стекол на основе Fe [16]. По-видимому, и в рассматриваемом нами случае возрастание скорости зарождения в сплаве AG-2 обусловлено, согласно [13], установлением в аморфной фазе равновесного для

При повышении температуры отжига показатель Аврами начальных стадий кристаллизации аморфного сплава AG-1 существенно снижается (рис. 4,а), что свидетельствует о доминировании процесса роста нанокристаллов [14], а при температурах отжига выше 500 К становится существенно ниже единицы (рис. 5). Рентгенографические исследования структуры образцов, отожженных в диапазоне температур 490–530 К, показали, что доля кристаллической фазы в них составляет 0.38–0.48, а средние размеры нанокристаллов – 14 ± 1 nm. Это обстоятельство дает основания предположить, что низкие (< 1) значения n начальных стадий нанокристаллизации

данной температуры распределения гетерофазных флуктуаций, превращающихся в критические зародыши Al.

По мнению авторов работы [15], как и цитированной выше работы [8], кристаллизация исследовавшихся в них аморфных сплавов соответственно $Al_{89}La_6Ni_5$ и $Al_{87}Ni_5Co_2Nd_6$ происходит по эвтектическому механизму. Этот вывод в определенной степени является дискуссионным, поскольку базируется только на многофазности (Al + интерметаллиды) закристаллизованных образцов, хотя микроструктурные доказательства совместного (кооперативного) роста кристаллов различных фаз в этих работах отсутствуют. Кроме того, кристаллизация металлических стекол по эвтектическому механизму приводит обычно к полному переходу аморфной фазы в кристаллическое состояние [14,16], в то время как из экспериментальных данных (см. рис. 2) следует, что после первой стадии кристаллизации аморфного сплава AG-2 в его структуре остается достаточно большое количество аморфной фазы. Это дает основание предположить, что формирование нанокристаллов Al и интерметаллической фазы на первой стадии кристаллизации аморфного сплава AG-2 происходит раздельно.

Для проверки данного предположения были проведены рентгенодифракционные исследования образца этого сплава, нагретого до температуры примерно на 20 К ниже температуры окончания первой стадии превращения (рис. 6). Из сопоставления представленной на нем дифракционной картины с приведенной на рис. 2,б видно, что относительная интенсивность рефлексов интерметаллической фазы заметно меньше по сравнению с рефлексами Al. Поскольку в процессе эвтектической кристаллизации

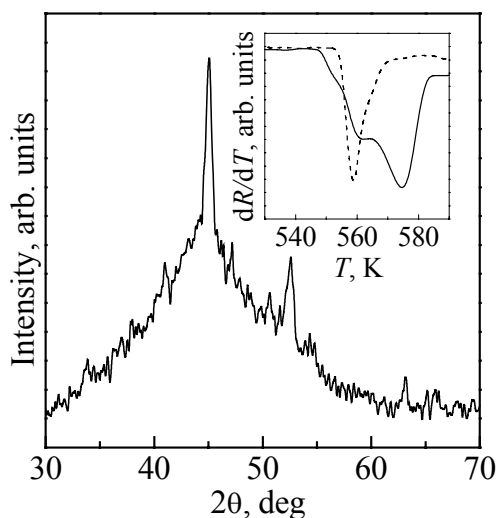


Рис. 6. Дифрактограмма аморфного сплава AG-2 после нагрева до 570 К со скоростью 5 К/мин. Вставка: изменения производной электросопротивления, измеренного при скоростях нагрева 5 (штриховая линия) и 40 К/мин (сплошная)

соотношение интенсивностей линий фаз должно сохраняться неизменным, из представленных на рис. 2,б и 6 результатов следует, что на начальном этапе нанокристаллизации аморфного сплава AG-2 доминирует процесс формирования нанокристаллов Al. На раздельный характер образования кристаллов Al и интерметаллической фазы в аморфном сплаве AG-2 при непрерывном нагреве указывает также наблюдаемое при увеличении скорости нагрева расщепление максимума на производной dR/dT , характеризующей скорость превращения (вставка на рис. 6).

Кроме того, рентгенографические исследования образцов, кинетические кривые кристаллизации которых приведены на рис. 3, показали, что образцы

аморфных сплавов AG-1 и AG-2, частично закристаллизованные в изотермических условиях в диапазонах температур соответственно 470–530 и 531–562 К, имели двухфазную нанокомпозитную структуру, состоящую из нанокристаллов Al и остаточной аморфной матрицы. Этот факт также подтверждает правомерность сделанных на основании анализа кинетических данных выводов относительно того, что, несмотря на разное количество стадий превращения из аморфного в кристаллическое состояние, первая стадия нанокристаллизации в сплавах AG-1 и AG-2 происходит с образованием нанокристаллов Al.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно полагать, что процессы первой стадии кристаллизации аморфных сплавов $Al_{85}Ni_6Co_{1.9}Gd_{5.4}Si_{1.7}$ и $Al_{85.5}Ni_{1.8}Co_6Gd_{5.9}Si_{0.8}$ протекают путем нестационарного зарождения и последующего роста нанокристаллов Al, однако характер нестационарности принципиально отличается. Если в первом из этих сплавов скорость зарождения в процессе превращения резко снижается и оказывает малое влияние на кинетику процесса, то во втором скорость зарождения является возрастающей функцией времени превращения. Это связано, по видимому, с меньшей, по сравнению со сплавом AG-1, объемной плотностью «замороженных» гетерофазных флуктуаций (нанокластеров) из атомов Al, что и обуславливает начальную нестационарность процесса нанокристаллизации. В свою очередь, низкие начальные скорости зарождения определяют повышенную ТУ аморфного сплава $Al_{85.5}Ni_{1.8}Co_6Gd_{5.9}Si_{0.8}$ по сравнению со сплавом $Al_{85}Ni_6Co_{1.9}Gd_{5.4}Si_{1.7}$, в котором доминирующий вклад в превращение вносит диффузионно-контролируемый рост нанокристаллов Al, часть из которых, вероятно, формируется на закаленных зародышах [11].

Несмотря на существенно различный характер начальных стадий, общей особенностью нанокристаллизации исследованных сплавов является снижение скорости превращения на конечных этапах, что отражается в снижении показателя Аврами (см. рис. 5). Эта особенность, характерная для кристаллизации многих аморфных сплавов Al-ПМ-РЗМ [8,11,12], обусловлена торможением скорости диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов Al, что имеет важное значение для стабилизации нанокомпозитных структур с повышенным уровнем механических свойств.

Что касается небольших количеств Si, частично заменившего базовый металл в исследованных сплавах, то его возможное влияние на ТУ здесь специально не рассматривалось. Заметим, однако, что данные недавней работы [17], в которой замена 1 at.% Al кремнием в сплаве $Al_{88}Fe_6La_6$ приводила к повышению его T_{ons} на 10 К при переходе из аморфного в кристаллическое состояние, а также то, что из двух исследованных здесь сплавов более высокой ТУ характеризуется сплав AG-2 с меньшим содержанием Si, дают основания утверждать, что рассмотренные и проанализированные выше основные различия в процессах нанокристаллизации аморфных сплавов AG-1 и AG-2 обусловлены главным образом изменением соотношения содержания в них никеля и кобальта.

4. Заключение

Исследования процесса нанокристаллизации аморфных сплавов $\text{Al}_{85}\text{Ni}_6\text{Co}_{1.9}\text{Gd}_{5.4}\text{Si}_{1.7}$ (AG-1) и $\text{Al}_{85.5}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_6\text{Gd}_{5.9}\text{Si}_{0.8}$ (AG-2) показали, что изменение соотношения содержащихся в них никеля и кобальта с $\sim 3:1$ на обратное приводит к повышению температуры начала кристаллизации при нагреве со скоростью 5 K/min от 470 до 549 К (увеличению T_{ons}/T_L на 22%) и уменьшению (с трех до двух) числа стадий перехода в кристаллическое состояние. При этом в обоих исследованных сплавах на первой стадии превращения образуются нанокompозитные структуры, представляющие собой распределенные в аморфной матрице нанокристаллы Al со средними размерами 13–16 nm и объемной плотностью $\geq 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Однако механизм формирования нанофазных композитов изменяется от контролируемого ростом нанокристаллов Al в сплаве AG-1 к контролируемому нестационарным зарождением с возрастающей скоростью в сплаве AG-2, что и определяет более высокий уровень его термической устойчивости.

Отличительной особенностью структуры частично закристаллизованного при непрерывном нагреве сплава AG-2 является наличие, помимо первичных нанокристаллов Al, небольшого количества нанокристаллов интерметаллической фазы, которые формируются на завершающих этапах нанокристаллизации, что противоречит высказываемой в литературе точке зрения относительно эвтектического механизма нанокристаллизации аморфных сплавов Al-ПМ-РЗМ, обогащенных кобальтом.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Научно-технологического центра Украины (проект № P280), а также Президиума НАН Украины (проект № 26/08-Н).

1. Y. He, S.J. Poon, G.J. Shiflet, Science **241**, 1640 (1988); A. Inoue, K. Ohtera, A.P. Tsai, T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L280 (1988).
2. A. Inoue, H. Kimura, J. Light Met. **1**, 31 (2001).
3. А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктов, А.С. Висков и др., Строение и свойства авиационных материалов, Металлургия, Москва (1989).
4. W.S. Sanders, J.S. Warner, D.B. Miracle, Intermetallics **14**, 348 (2006).
5. O.N. Senkov, S.V. Senkova, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mater. Sci. Eng. **A393**, 12 (2005).
6. A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, Mater. Sci. Eng. **A425**, 172 (2006).
7. В.В. Маслов, В.К. Носенко, В.А. Машира, В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, В.В. Попов, В.И. Крысов, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 937 (2005).
8. S.H. Wang, X.F. Bian, J. Alloys Comp. **453**, 127 (2008).
9. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Рассторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
10. J.S. Blazquez, V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, JMMM **254**, 460 (2003).

11. *J.O. Wang, H.W. Zhang, X.J. Gu, K. Lu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer*, Mater. Sci. Eng. **A375**, 980 (2004).
12. *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).
13. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, ч. 1, Мир, Москва (1978).
14. У. Кёстер, У. Герольд, в кн.: Металлические стекла, Г.-И. Гюнтеродт, Г. Бек (ред.), Мир, Москва (1983), с. 323.
15. *Y.X. Zhuang, J.Z. Jiang, Z.G. Lin, M. Mezouar, W. Crichton, A. Inoue*, Appl. Phys. Lett. **79**, 743 (2001).
16. *V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva*, J. Mater. Sci. **32**, 5669 (1997).
17. *X. Li, C. Wang*, J. Alloys Comp. **469**, L47 (2009).

V.V. Popov, S.G. Rassolov, V.I. Tkach, V.V. Maslov, V.V. Maksimov, V.K. Nosenko, O.G. Petrenko

ВПЛИВ ЧАСТКОВОЇ ЗАМІНИ НІКЕЛЮ КОБАЛЬТОМ НА ТЕРМІЧНУ СТІЙКІСТЬ АМОΡФНИХ І НАНОКОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ $Al_{86}(Ni,Co)_8Gd_6$

Методами вимірювання електричного опору і рентгенографії досліджено кінетику і механізми першої стадії кристалізації аморфних сплавів $Al_{85}Ni_6Co_{1.9}Gd_{5.4}Si_{1.7}$ і $Al_{85.5}Ni_{1.8}Co_6Gd_{5.9}Si_{0.8}$ і визначено структурні параметри частково закристалізованих зразків. Незважаючи на те, що в обох сплавах формуються нанокмпозитні структури (нанокристали Al + залишкова аморфна матриця), часткова заміна нікелю кобальтом призводить до суттєвого підвищення термічної стійкості (ТС). Це зумовлено зміною механізму нанокристалізації від контрольованого первинним зростанням нанокристалів Al до контрольованого нестационарним зародженням із зростаючою швидкістю.

V.V. Popov, S.G. Rassolov, V.I. Tkach, V.V. Maslov, V.V. Maksimov, V.K. Nosenko, A.G. Petrenko

EFFECT OF PARTIAL REPLACEMENT OF Ni WITH Co ON THERMAL STABILITY OF AMORPHOUS AND NANOCOMPOSITE STRUCTURES IN $Al_{86}(Ni,Co)_8Gd_6$ ALLOYS

Thermal stability, kinetics and mechanisms of the first crystallization stage of amorphous $Al_{85}Ni_6Co_{1.9}Gd_{5.4}Si_{1.7}$ and $Al_{85.5}Ni_{1.8}Co_6Gd_{5.9}Si_{0.8}$ alloys at a constant rate heating as well as under isothermal conditions have been studied by the electrical resistance measurements; the structural parameters of the partially crystallized samples have been determined by the X-ray diffraction method. Despite the nanocomposite structures (Al-nanocrystals + residual amorphous matrix) formed in both alloys, the partial replacement of Ni with Co results in enhanced thermal stability caused by changing the nanocrystallization mechanism from the primary growth-controlled to the governed by the transient nucleation with increasing rate.

Fig. 1. Changes of the derivative of electrical resistance dR/dT and microhardness H_μ for AG-1 (a) and AG-2 (b) amorphous alloy samples after heating to different temperatures at a rate of 5 K/min

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of amorphous AG-1 (1) and AG-2 (2) alloys heated to the temperatures of the first crystallization stage finishing of 573 and 590 K, respectively

Fig. 3. Isothermal kinetic curves of the first crystallization stages of amorphous AG-1 (solid symbols) and AG-2 (open symbols) at temperatures T , K: ■ – 463, ● – 491, □ – 531 and ○ – 540

Fig. 4. The Avrami plots of the isothermal crystallization of amorphous AG-1 (a) and AG-2 (b) alloys at different temperatures T , K: a: ○ – 463, Δ – 470, □ – 491; б: ○ – 531, □ – 540, Δ – 562. The Avrami exponents were determined from the slopes of the initial parts of the curves

Fig. 5. Changes of the Avrami exponent at the initial stages of nanocrystallization of amorphous AG-1 (○) and AG-2 (●) alloys versus annealing temperature

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of amorphous AG-2 alloy heated to 570 K at heating rate of 5 K/min. Inset: changes of the derivative of the electrical resistance recorded at a heating rate of 5 (dash line) and 40 (solid line) K/min