

PACS numbers: 61.05.cf, 61.43.Dq, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 81.30.Fb, 81.40.Ef, 81.70.Pg

**Влияние содержания иттрия на термическую устойчивость
и процессы нанокристаллизации аморфных сплавов
 $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_{6-x}Y_x$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_{6-x}Y_x$**

В. К. Носенко, Е. А. Сегидя, А. А. Назаренко, В. В. Максимов*,
Е. А. Свиридова^{*,**}, С. А. Костыря*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72,
83114 Донецк, Украина*

***Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко,
ул. Оборонная, 2,
91011 Луганск, Украина*

Методами рентгеновской дифрактометрии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, дифференциальной сканирующей калориметрии и измерения микротвёрдости исследовано влияние частичной замены Gd иттрием (до 3-х ат.%) в аморфных сплавах $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ на термическую устойчивость, механизм первой стадии кристаллизации, структуру и свойства нанофазных композитов. Установлено, что добавки Y приводят к некоторому снижению термической устойчивости и микротвёрдости аморфных сплавов, а в сплавах, обогащённых кобальтом, — к изменению механизма первой стадии кристаллизации от сложного (первичный + эвтектический) к первичному. Показано, что формирование на первой стадии кристаллизации нанокристаллов Al со средними размерами 14–19 нм и объёмной плотностью $(1-3,6) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ приводит к повышению микротвёрдости от 3150–3470 МПа до 4140–5220 МПа. Установлено, что по термическим, структурным и механическим характеристикам аморфный сплав $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_3Y_3$ является наиболее перспективным для получения объёмных образцов путём консолидации.

Методами Рентгенової дифрактометрії, малокутового розсіяння Рентгенових променів, диференційної сканувальної калориметрії та міряння мікротвердості досліджено вплив часткової заміни Gd ітрієм (до 3-х ат.%) в аморфних стопах $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ і $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ на термічну стійкість, механізм першої стадії кристалізації, структуру і властивості нанофазних композитів. Встановлено, що добавки Y призводять до деякого зниження термічної

стійкості та мікротвердості аморфних стопів, а в стопах, збагачених кобальтом, — до зміни механізму першої стадії кристалізації від складного (первинний + евтектичний) до первинного. Можна бачити, що формування на першій стадії кристалізації нанокристалів Al із середніми розмірами 14–19 нм і об'ємною щільністю $(1-3,6) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ призводить до підвищення мікротвердості від 3150–3470 МПа до 4140–5220 МПа. Встановлено, що за термічними, структурними і механічними характеристикам аморфний стоп $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$ є найбільш перспективним для одержання об'ємних зразків шляхом консолідації.

The effect of partial replacement of Gd with Y (up to 3 at.%) in the amorphous $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ and $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ alloys on thermal stability, mechanism of the first crystallization stage, structure and properties of nanophase composites is studied by X-ray diffractometry, small-angle X-ray scattering, and microhardness-measurement techniques. As revealed, the additions of Y result in somewhat lowering both thermal stability and microhardness of amorphous alloys as well as in the change of the first crystallization stage mechanism from complex (primary+eutectic) to primary one in the Co-enriched glasses. As shown, the formation at the first crystallization stage of Al nanocrystals with average grain sizes of 14–19 nm and the volume density of $(1-3,6) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ leads to increase of microhardness from 3150–3470 MPa to 4140–5220 MPa. As found, with respect to its thermal, structural and mechanical characteristics, the $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$ amorphous alloy is the most attractive for the fabrication of bulk samples by the consolidation processing.

Ключевые слова: аморфный сплав, нанокompозитная структура, легирование, термическая устойчивость, механизм кристаллизации, микротвёрдость.

(Получено 11 сентября 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Со времени открытия в 1988 г. [1, 2] и до настоящего времени аморфные сплавы на основе Al (≥ 80 ат.% Al), легированные редкоземельными (РЗМ) и переходными (ПМ) металлами, и их кристаллизация, являются объектами многочисленных исследований, прежде всего, благодаря высокому уровню их прочностных характеристик. В частности, как показано в обзоре [3], предел прочности сплавов Al–РЗМ–ПМ, который в аморфном состоянии может достигать 1200 МПа, существенно повышается (до 1560 МПа) при формировании в аморфной матрице наномасштабных (порядка 10 нм) кристаллитов чистого Al. Исключительно высокий уровень механических характеристик такого рода двухфазных аморфно-кристаллических структур, которые получили в литературе название «нанофазные композиты» [4], позволяет выделить их в отдельный класс композитных структур, перспективных для использования в качестве новых конструкционных материалов.

Несмотря на то, что высокопрочные нанокompозитные состояния в сплавах Al–PЗМ–ПМ были получены впервые непосредственно в процессе закалки расплава [5], наиболее распространенным методом получения нанофазных композитов в настоящее время является кристаллизация аморфных фаз при нагреве [6]. Это позволяет контролировать параметры нанофазных композитов (объемную долю нанокристаллов Al и их размеры) и, соответственно, уровень механических свойств. Исследования процесса кристаллизации аморфных сплавов на основе Al показывают, что их переход в полностью кристаллическое состояние происходит в несколько четко разделенных стадий. На первой из них, как правило, формируются нанокристаллы Al, а на последующих – метастабильные или равновесные интерметаллические соединения. Последнее обстоятельство представляется исключительно важным, поскольку формирование интерметаллидов приводит не только к снижению прочностных характеристик [7, 8], но и к резкому снижению пластичности [4].

Существенным препятствием для практического использования сплавов Al–PЗМ–ПМ с нанокompозитной структурой является их относительно низкая склонность к аморфизации. Действительно, несмотря на большой объем выполненных исследований, максимальная толщина отливок сплавов на основе Al с аморфной структурой, полученных до настоящего времени, не превышает 1 мм (напр., $Al_{86}Ni_6Y_{4,5}Co_2La_{1,5}$ [9]). Это обстоятельство стимулировало разработку методов получения объемных образцов путем консолидации дисперсных материалов (лент, чешуек, порошков), получаемых в стеклообразном состоянии различными методами закалки расплавов. Использование различных методов компактирования (горячая экструзия [3], горячее прессование [11], искровое плазменное спекание [12], интенсивная пластическая деформация [13]) позволило получить объемные образцы с уровнем механических свойств, близким к свойствам быстроохлажденных материалов. В то же самое время эксперименты показали, что в температурных диапазонах, в которых достигается близкая к 100% плотность, в аморфных образцах происходит полная или частичная кристаллизация, существенно влияющая на свойства объемных образцов. Это свидетельствует, что исследования процесса кристаллизации аморфных фаз играют важную роль как для выбора компактируемых материалов, так и для разработки оптимальных термических режимов консолидации. Исходя из сказанного выше, основные критерии для выбора сплавов, перспективных для последующей консолидации, включают в себя не только высокие уровни термической устойчивости аморфной фазы и механических характеристик в аморфном и нанокompозитном состояниях, но и относительно широкий температурный интервал существования нанокompозитной структуры.

В настоящей работе представлены результаты эксперименталь-

ных исследований влияния частичной замены Gd иттрием на термическую устойчивость, характер нанокристаллизации и микротвердость двух групп аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$. Выбор объектов исследований обусловлен следующими соображениями. Во-первых, как было показано ранее [8], полная замена гадолиния иттрием в тройных сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{RE}_5$ приводит к увеличению температуры начала первой стадии кристаллизации на 25 К и увеличению твердости нанокompозитной структуры примерно на 400 МПа. Во-вторых, плотность иттрия ($4,472 \text{ г/см}^3$) существенно меньше плотности гадолиния ($7,901 \text{ г/см}^3$), а стоимость несколько ниже. Выбор базовых сплавов обусловлен тем, что температура начала кристаллизации аморфной фазы в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ на 44 К выше, чем сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ [13], из аморфных лент которого методом винтовой экструзии был получен объемный образец с нанокompозитной структурой, твердость которого составляла 5,5 ГПа [12].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Слитки исходных сплавов с номинальными составами $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_{6-x}\text{Y}_x$ ($x = 0$ и 2 ат.%) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_{6-x}\text{Y}_x$ ($x = 0, 2$ и 3 ат.%) готовились из химически чистых элементов в дуговой печи в инертной атмосфере Ar. Редкоземельные элементы вводились в сплав в форме предварительно приготовленных лигатур, состав которых соответствовал интерметаллидам $\text{Al}_3\text{PЗМ}$. Аморфизация расплавов осуществлялась методом спиннингования расплава в защитной атмосфере чистого гелия. Перед литьем расплав в кварцевом тигле перегревался до температуры $T = 1323 \text{ К}$, выдерживался в течение 2 минут, а затем охлаждался до температуры 1253 К, от которой эжектировался сжатым гелием под давлением $\geq 25 \text{ кПа}$ на поверхность вращающегося медного вала. Аморфные ленты толщиной 40–60 мкм выдерживали испытания на изгиб, а их химический состав по данным рентгеновского флуоресцентного анализа соответствовал номинальному в пределах $\pm 0,2$ ат.%.

Структура полученных лент в свежеприготовленном и термообработанном состояниях исследовались стандартным рентгенографическим методом (автоматизированный ДРОН-3М с фильтрованным CoK_α -излучением) и методом измерения угловой зависимости интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных под малыми углами (МУР) на стандартной установке КРМ-1 в схеме с трехщелевой коллимацией в фильтрованном CuK_α -излучении. Положение счетчика при измерении МУР изменялось от 0,1 до 2° (диапазон размеров рассеивающих частиц 4–106 нм) с шагом 0,02° при выдержке 100 с. Данные собирались при двух положениях образца относительно щелей (рассеивающем и поглощающем), что позволило исключить паразитное рассеяние на воздухе и учесть временную нестабильность

параметров измерительной системы.

Дифрактограммы образцов с аморфной и частично кристаллической наноструктурой анализировались с использованием процедуры деконволюции [1, 2], позволяющей определить площади от рассеяния аморфной (A_a) и кристаллической (A_c) фазами, угловые положения максимумов θ и их полуширину B . В свою очередь, эти параметры использовались для оценки объемной доли кристаллической фазы $X = A_c / (A_c + A_a)$ [12, 13], средних размеров нанокристаллов $d = \lambda / B \cos(\theta)$ [3] (λ — длина рентгеновской волны) и их объемной плотности $N = 6X / (\pi L^3)$.

Для уменьшения разброса экспериментальные угловые зависимости интенсивности МУР $I(q)$ ($q = 4\pi \sin \varphi / \lambda$ — модуль волнового вектора, φ — угол рассеяния, λ — длина волны излучения) сглаживались методом медиан по пяти точкам и интерполировались кубическими сплайнами с последующей корректировкой на целевую коллимацию рентгенооптической схемы [17]. Анализ кривых МУР выполнялся как методом Гинье [17], который разработан для анализа системы идентичных хаотически ориентированных невзаимодействующих частиц, так и методом построения «формы» [18] (свертки профиля электронной плотности) рассеивающих частиц по корреляционной функции $\gamma(r)$:

$$\gamma(r) = \left\langle \int \Delta\rho(u)\Delta\rho(u+r)du \right\rangle = \frac{1}{2\pi r^2} \int_0^{q_{\max}} qI(q) \sin qrdq \quad (1)$$

и функции распределения по расстояниям $p(r) = r^2\gamma(r)$.

Термическую устойчивость аморфных сплавов и процессы их кристаллизации изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 404F1 Pegasus Netzsch в защитной атмосфере гелия. Исследования выполнялись в интервале температур от комнатной до 823 К в условиях непрерывного нагрева со скоростями 5, 10, 20 и 40 К/мин. Погрешность определения температур начала и максимума скоростей превращений на термограммах ДСК составляла ± 1 К и $\pm 0,3$ К соответственно. Микротвердость H_μ ленточных образцов измеряли на приборе ПМТ-3 под нагрузкой 0,29 Н (30 гс) с погрешностью $\leq 1,5\%$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования показали, что все полученные ленты в исходном состоянии характеризовались аморфной структурой (рис. 1). Об этом свидетельствует наличие размытого гало в области главного дифракционного максимума и отсутствие признаков кристаллическости на дифрактограммах образцов.

На рисунке 2 приведены термограммы ДСК исследованных в рабо-

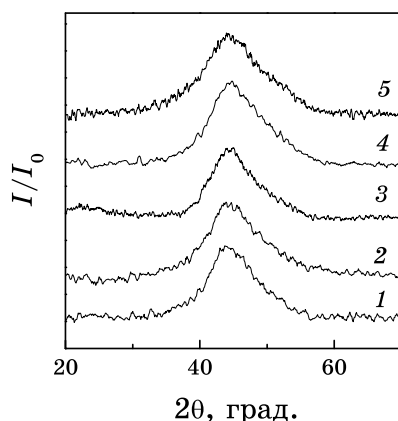


Рис. 1. Дифрактограммы быстроохлажденных лент исследуемых сплавов в исходном состоянии: 1 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, 2 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$, 3 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Y}_2$, 4 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$, 5 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$.

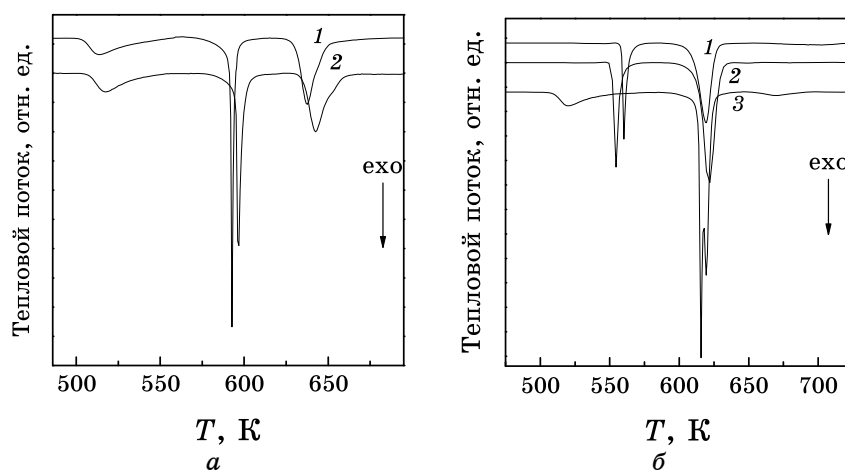


Рис. 2. Термограммы ДСК ленточных образцов сплавов а) 1 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, 2 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Y}_2$; б) 1 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$, 2 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$, 3 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$ при нагреве со скоростью 10 К/мин.

те сплавов. Ввиду того, что, как установлено ранее [8, 13], изменение соотношения Ni/Co 3/1 на 1/3 в сплавах $\text{Al}_{86}(\text{Ni},\text{Co})_8\text{Gd}_6$ приводит к изменению механизма первой стадии кристаллизации, для анализа влияния замены гадолиния иттрием исследованные в работе сплавы были разделены на две группы: $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_{6-x}$ ($x = 0$ и 2 ат.%) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_{6-x}$ ($x = 0, 2$ и 3 ат.%).

Как следует из рис. 2, термограммы аморфных лент содержат несколько (2–3) экзотермических максимумов, что свидетельствует о

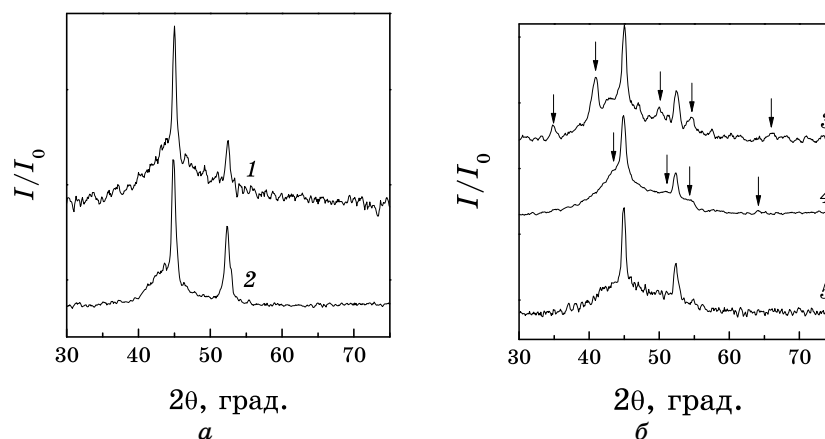
многостадийном характере процесса кристаллизации, характерном для подавляющего большинства аморфных сплавов на основе Al [5–8]. Отмеченные выше различия механизмов кристаллизации аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$, которые будут обсуждены ниже, проявляются на форме максимумов тепловыделения: пологом и размытым в первом случае (кривая 1 на рис. 2, а) и резком — во втором (кривая 1 на рис. 2, б).

По термограммам, полученным при непрерывном нагреве образцов со скоростью 10 К/мин, были определены температуры начала первой и второй стадий кристаллизации T_{x1} и T_{x2} , температуры экзотермических максимумов T_{p1} T_{p2} и температурные диапазоны существования нанокompозитных структур $T_{x2} - T_{x1}$, характеризующихся максимальными прочностными характеристиками (табл. 1). Как видно из приведенных данных, температуры начала кристаллизации аморфных сплавов с повышенным содержанием кобальта заметно выше, чем сплавов, обогащенных никелем, и в обеих группах сплавов, в отличие от тройных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{RE}_5$ [8], частичная замена гадолиния иттрием приводит к снижению термической устойчивости. Особенно резко температура T_{x1} снижается при увеличении концентрации Y от 2 до 3-х ат. % в аморфных сплавах, обогащенных Co (табл. 1). Следует отметить, что высокая чувствительность термической устойчивости аморфных фаз к малым изменениям состава характерна для сплавов на основе Al [13, 19]. Однако, как видно из сопоставления формы первых экзотермических максимумов на термограммах этих сплавов (кривые 2 и 3 на рис. 2), резкое изменение температуры начала кристаллизации для этих сплавов, вероятнее всего, обусловлено изменением механизма кристаллизации.

Для проверки этого предположения и анализа причин, приводящих к изменению кинетики первой стадии кристаллизации, в работе были выполнены рентгеноструктурные исследования образцов, нагретых со скоростью 10 К/мин до температур завершения первой стадии кристаллизации в соответствии с данными ДСК. Дифрактограммы исследованных образцов, показаны на рис. 3, а установленные по этим картинам фазовый состав и параметры нанокompозитов приведены в табл. 2. Как видно из рис. 3, а, дифрактограммы образцов сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Y}_2$ после первой стадии кристаллизации кроме диффузного гало от аморфной матрицы содержат относительно широкие линии, угловое положение которых в пределах точности эксперимента соответствует отражениям от плоскостей (111) и (200) Al. Это означает, что на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов, обогащенных Ni, по, так называемому, первичному механизму [20] формируется нанокompозитная структура, типичная для многих стекол на основе Al [4–7, 15, 18]. Анализ дифрактограмм образцов сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Y}_2$ показал, что средние размеры нанокристаллов ле-

ТАБЛИЦА 1. Параметры термической устойчивости исследованных аморфных сплавов, измеренные при скорости нагрева 10 К/мин.

| Химический состав сплава | T_{x1} , К | T_{p1} , К | T_{x2} , К | T_{p2} , К | $T_{x2} - T_{x1}$, К | E_{a1} , кДж/моль |
|-------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|---------------------|
| $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ | 500 | 513,4 | 582 | 592,7 | 82 | 245 ± 12 |
| $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Y}_2$ | 497 | 517,5 | 580 | 596,8 | 83 | 265 ± 13 |
| $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ | 556 | 560,1 | 597 | 619,6 | 41 | 491 ± 25 |
| $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$ | 550 | 554,5 | 598 | 622,1 | 48 | 523 ± 26 |
| $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$ | 509 | 520,3 | 607 | 615,6 | 98 | 262 ± 13 |

**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов лент после непрерывного нагрева со скоростью 10 К/мин до температур окончания первой стадии кристаллизации: *а*) 1 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, 2 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Y}_2$; *б*) 3 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$, 4 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$, 5 — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$. Стрелками отмечены слабые рефлексы от неидентифицированных интерметаллических фаз.

жат в пределах 15–19 нм, их средняя доля превышает 0.4, что соответствует объемной плотности $> 10^{23} \text{ м}^{-3}$ (табл. 2).

В отличие от аморфных сплавов, обогащенных Ni, на дифрактограмме частично закристаллизованного образца сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ (кривая 1 на рис. 3, б) дополнительно к отражениям от нанокристаллов Al наблюдается серия слабых линий еще одной кристаллической фазы. Выполненный недавно [21] подробный анализ кинетики нанокристаллизации и структуры частично кристаллических образцов сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_{5,8}\text{Gd}_{5,7}\text{Si}_{0,5}$ показал, что дополнительная серия линий принадлежат метастабильной фазе с ГЦК-структурой, являющейся составной частью относительно крупных ($\cong 200$ нм) эвтектических колоний, формирующихся одновременно с нанокристаллами Al. Как видно из табл. 2, доля нанокристаллов Al в структуре частично за-

ТАБЛИЦА 2. Фазовый состав и структурные параметры нанофазных композитов, сформированных в исследованных аморфных сплавах на первой стадии кристаллизации при скорости нагрева 10 К/мин.

| Химический состав сплава | Фазовый состав на 1-ой стадии кристаллизации | X | L_{Al} , нм | N_{Al} , м ⁻³ | H_{μ} , МПа | $H_{\mu 1}$, МПа |
|--------------------------|----------------------------------------------|------------------------|---------------|----------------------------|-----------------|-------------------|
| $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ | AФ + Al | 0,41 | 19 ± 1 | $1,1 \cdot 10^{23}$ | 3350 | 4520 |
| $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4Y_2$ | AФ + Al | 0,46 | 15 ± 1 | $3,1 \cdot 10^{23}$ | 3210 | 4220 |
| $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ | AФ + Al + m1 | 0,22 0,14* | 16 ± 1 | $1,3 \cdot 10^{23}$ | 3470 | 5100 |
| $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_4Y_2$ | AФ + Al + m2 | 0,22 $\cong 0,05^*$ | 14 ± 1 | $9,9 \cdot 10^{22}$ | 3170 | 4140 |
| $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_3Y_3$ | AФ + Al | 0,39 | 14 ± 1 | $3,6 \cdot 10^{23}$ | 3150 | 5220 |

Примечание: * относительное количество интерметаллических фаз m1 и m2.

кристаллизованного образца сплава $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ существенно меньше (0,22), чем в нанокompозитных структурах сплавов, обогащенных Ni. Этот факт свидетельствует о более низкой скорости зарождения нанокристаллов Al в сплаве, с повышенным содержанием Co, что в свою очередь является причиной повышенной термической устойчивости аморфной фазы.

Приблизительно такой же температурной устойчивостью характеризуется и аморфный сплав $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_4Y_2$ (табл. 1), хотя на дифрактограмме образца этого сплава, нагретого до завершения первой стадии кристаллизации, дополнительные рефлексы проявляются крайне слабо. Тем не менее, на сложный характер его первой стадии кристаллизации этого аморфного сплава (аналогичный сплаву $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$) указывают как профиль максимума тепловыделения (рис. 2), так и относительно небольшая доля нанокристаллов Al в частично закристаллизованном образце (табл. 2). Для более подробного анализа структуры частично закристаллизованных образцов в работе были выполнены рентгенографические исследования МУР и сопоставлены кривые рассеяния образцов базовых сплавов $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ и легированных Y сплавов $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4Y_2$, $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_4Y_2$ (рис. 4).

Как видно из рис. 4, кривые МУР частично закристаллизованных образцов сплавов $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4Y_3$, структура которых по данным рентгеноструктурного анализа состоит из нанокристаллов Al и остаточной аморфной матрицы, имеют относительно гладкий (спадающий) характер. Существенно более сложный характер имеют $I(\varphi)$ сплавов $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_4Y_2$, (показанные светлыми символами на рис. 4), на дифрактограммах которых, кроме линий Al, присутствуют дополнительные рефлексы. Согласно

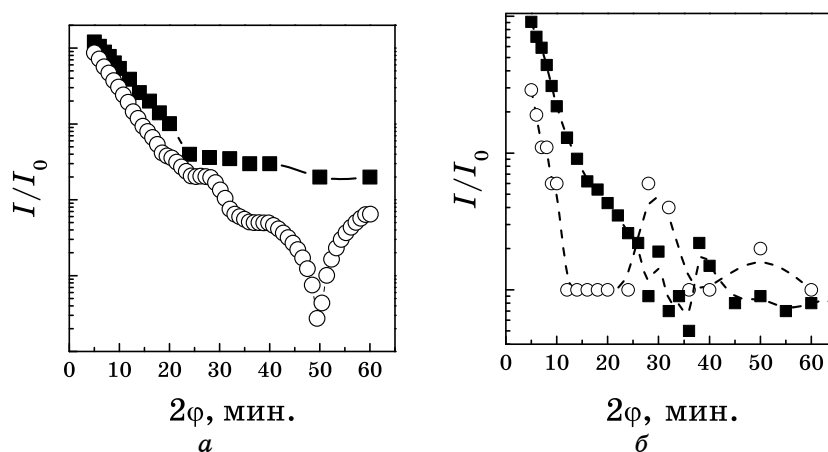


Рис. 4. Угловые зависимости интенсивности МУР для образцов исследуемых сплавов, нагретых до температур окончания первой стадии кристаллизации: *а*) ■ — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (573 К), о — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ (570 К); *б*) ■ — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_3$ (573 К), о — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$ (570 К).

[17], наличие немонотонных участков на угловых зависимостях интенсивности излучения, рассеянного под малыми углами, является результатом интерференции рассеивающих частиц. Перестройка кривых МУР сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$ в координатах Гинье $\ln(I) - \ln(q^2)$ показала наличие в их структуре рассеивающих частиц с двумя характерными размерами, подобно тому, как это наблюдалось для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Cd}_3\text{Y}_2\text{Tb}_1$ [22]. Размер более крупных рассеивающих частиц в этих сплавах приблизительно одинаков и составляет $\cong 30$ нм. Диаметры меньших лежат в диапазоне 13–18 нм, практически совпадающим с размерами нанокристаллов Al в этих сплавах, оцененными по данным рентгеноструктурного анализа (табл. 2). Как обсуждалось в работе [22], неоднородности большего размера представляют собой области с повышенной концентрацией легирующих элементов («диффузионные зоны»), формирующиеся вокруг растущих нанокристаллов чистого Al, экспериментальные доказательства существования которых были впервые представлены в работе [23]. Таким образом, данные, полученные методом МУР, для частично закристаллизованных образцов аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$, согласуются с результатами дифрактографии и существующими в литературе представлениями о характере структуры нанофазных композитов.

Сопоставление результатов оценки объемной плотности нанокристаллов Al в частично закристаллизованных образцах (табл. 2) показывает, что значения N_{Al} во всех исследованных сплавах близки между собой и лежат в диапазоне $\cong (1-4) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Это означает,

что природа сильной межчастичной интерференции на кривых МУР сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$ обусловлена не высокой объемной плотностью нанокристаллов Al, а является следствием наличия в структуре наномасштабных флуктуаций электронной плотности другой природы. Для проверки этого утверждения по экспериментальным угловым зависимостям кривых МУР, приведенным на рис. 4, были построены функции распределения по расстояниям $p(r) = r^2\gamma(r)$ (рис. 5), где корреляционная функция $\gamma(r)$ рассчитывалась по уравнению 1.

По своему физическому смыслу функция $p(r)$ характеризует распределение отклонений от средней плотности рассеивающих частиц, ее экстремумы связаны с размерами и формой рассеивающих неоднородностей [18]. Для полного и корректного анализа кривых, приведенных на рис. 5, необходимо восстановить по экспериментальным данным или теоретически рассчитать значения электронной плотности частиц, что не входило в задачу настоящей работы. Тем не менее, характер изменений функций $p(r)$ позволяет получить определенную информацию о структурных параметрах частично закристаллизованных сплавов. Из данных, приведенных на рис. 5, видно, что формы кривых функции $p(r)$ для сплавов обогащенных никелем $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Y}_2$ в целом совпадают: имеются 3 максимума в положительной части и один глубокий минимум в отрицательной части. В то время как на кривых $p(r)$ сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$ количество экстремумов больше.

Как показано в работе [2], максимумы положительной части

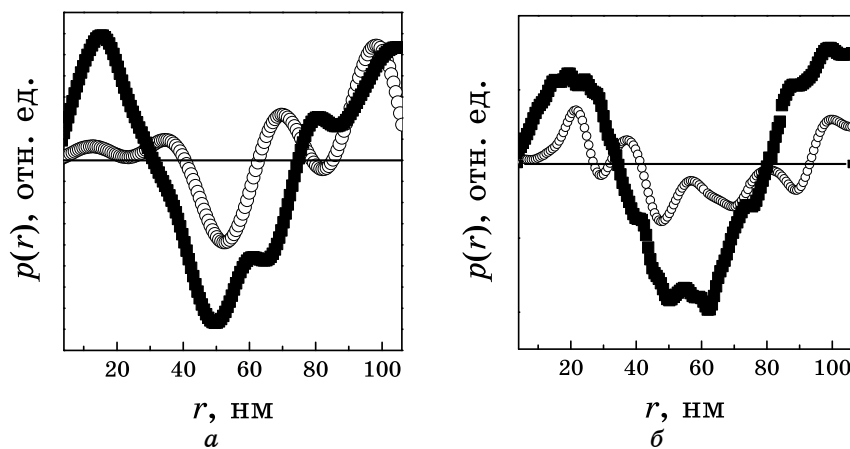


Рис. 5. Функции распределения по расстояниям, восстановленные из экспериментальных кривых МУР в сплавах: а) ■ — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (573 К), о — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ (520 К); б) ■ — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$ (563 К), о — $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$ (570 К). Сплошная линия на графике разделяет положительную и отрицательную область значений.

функции $p(r)$ до первого пересечения с нулевой линией функции соответствуют характерным размерам рассеивающих частиц. Это означает, что в структуре частично закристаллизованных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$ присутствуют 2 типа рассеивающих частиц с одинаковым отклонением от среднего электронной плотности, характерные размеры которых составляют 13–20 и 35–37 нм для $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$, соответственно. Как отмечалось выше, электронно-микроскопические исследования частично закристаллизованного образца сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ показали [21], что его структура состоит из нанокристаллов Al и относительно крупных (150–200 нм) эвтектических колоний, состоящих из пластин чистого Al и метастабильного интерметаллида. Из сопоставления этих данных с кривой $p(r)$ для этого сплава следует (рис. 5, а), что первый максимум на этой кривой обусловлен рассеянием от нанокристаллов, в то время как второй, вероятнее всего, является результатом рассеяния от Al пластин, входящих в состав колоний. Относительно глубокий минимум на кривой $p(r)$ образца сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ указывает на существование наномасштабных неоднородностей с противоположным от первых частиц отклонением от средней электронной плотности. Исходя из особенностей структуры этого образца, можно предположить, что такими неоднородностями могут быть либо обогащенные легирующими элементами диффузионные зоны, либо пластины метастабильной фазы, входящие в состав эвтектических колоний, либо оба вида неоднородностей, если их размеры близки. В пользу последнего предположения может свидетельствовать более сложный профиль кривой $p(r)$ образца сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$ в «отрицательной» области (рис. 5, б).

Безусловно, для строгой интерпретации данных, полученных методом МУР, многофазной структуры частично закристаллизованных аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$ нужны дополнительные исследования. Тем не менее, совокупность приведенных выше результатов термографического и структурного анализа позволяет сделать вывод об аналогии механизмов первой стадии кристаллизации этих двух сплавов. Учитывая это обстоятельство, результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют, что частичная замена Gd иттрием в изученной группе сплавов приводит к незначительному снижению термической устойчивости аморфных фаз, независимо от механизма их кристаллизации. Возможными причинами отличия этих результатов от установленного в работе [8] эффекта повышения термической устойчивости вследствие полной замены гадолиния иттрием в тройных аморфных сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{RE}_5$ могут быть как наличие кобальта в составе исследованных сплавов, так и немонотонный характер изменения T_{p1} в зависимости от содержания Y.

Результаты термографических исследований, выполненных при разных скоростях нагрева, были использованы в работе для опреде-

ления эффективной энергии активации первой стадии кристаллизации E_{a1} , которая, по мнению некоторых авторов (напр., [19]), может служить характеристикой термической устойчивости аморфных фаз. Значения E_{a1} рассчитывались по сдвигу температуры максимума скорости превращения T_{p1} на термограммах ДСК в зависимости от скорости нагрева β по широко используемому соотношению Киссинджера [24] $\ln(\beta/T_{p1}^2) = -E_{a1}/(RT) + \text{const}$, где R — универсальная газовая постоянная. Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, энергии активации первой стадии кристаллизации аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$, температуры начала которой лежат в диапазоне 550–556 К, составляют 491 и 523 кДж/моль соответственно, что, примерно, в 2 раза выше значений E_{a1} для остальных сплавов, T_{x1} которых приблизительно на 50 К ниже (497–509 К). Наблюдаемые заметные различия значений T_{x1} и E_{a1} исследованных аморфных сплавов обусловлены различиями механизмов кристаллизации. И в этом плане величина энергии активации действительно может служить индикатором термической устойчивости. Однако для сплавов, кристаллизующихся по одинаковым механизмам кристаллизации, тенденции изменений значений T_{x1} и E_{a1} противоположны (табл. 1). Учитывая, что величина E_{a1} зависит от скоростей зарождения и роста кристаллов, последний результат означает, что вклады этих процессов в кинетику первичной кристаллизации исследованных аморфных сплавов различны.

Таким образом, выполненные в работе исследования термической устойчивости аморфных сплавов $\text{Al}_{86}(\text{Ni}, \text{Co})_8(\text{Gd}, \text{Y})_6$ показали, что частичная замена гадолиния иттрием приводит не только к снижению термической устойчивости аморфных фаз и их микротвердости (табл. 2), но и к изменению механизма первой стадии кристаллизации (подавлению формирования интерметаллидов) в сплавах, обогащенных Co. Аналогичный переход к первичному механизму кристаллизации наблюдался во многих сплавах Al–ПМ–РЗМ при уменьшении содержания РЗМ и, по мнению авторов работы [25], обусловлен изменением соотношений размеров атомов компонентов. Однако для исследованных в работе сплавов $\text{Al}_{86}(\text{Ni}, \text{Co})_8\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_2(\text{Gd}, \text{Y})_6$ предложенный в работе [25] критерий неприменим, поскольку, атомные радиусы как Ni и Co (0,1246 и 0,1251 нм), так Gd и Y (0,1801 и 0,1802 нм) практически одинаковы. По всей видимости, причина возрастания склонности к формированию интерметаллических соединений в аморфной матрице при неизменном содержании переходных и редкоземельных элементов заключается в изменениях локального ближнего порядка (уменьшении концентрации обогащенных алюминием кластеров). Это приводит к торможению процесса зарождения нанокристаллов Al. В пользу этого предположения свидетельствуют более высокие температуры начала кристаллизации аморфных сплавов, в которых формируются интер-

металлиды ($\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$) (табл. 1) и пониженные объемные доли нанокристаллов Al в частично закристаллизованных образцах этих сплавов (табл. 2).

Несмотря на то, что во всех исследованных в работе сплавах нанокристаллизация приводит к существенному возрастанию микротвердости (табл. 2) и, в частности, в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ в 1,47 раза, важность контроля механизма процесса нанокристаллизации обусловлена тем обстоятельством, что формирование интерметаллических соединений сопровождается резким падением пластичности. Кроме этого, в аморфных сплавах $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_4\text{Y}_2$ со сложным механизмом нанокристаллизации температурные диапазоны существования наноконструктивного структурного состояния ($T_{x2} - T_{x1}$) с максимальным уровнем прочностных характеристик относительно малы (табл. 1), что осложняет условия получения объемных образцов. С практической точки зрения для последующей консолидации из впервые изученной группы сплавов, легированных иттрием, наиболее перспективным является аморфный сплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$. Он обладает не только наиболее протяженным температурным интервалом существования наноконструктивного состояния, но и наибольшей микротвердостью в этом состоянии (5220 МПа).

4. ВЫВОДЫ

Результаты выполненных экспериментальных исследований структуры, термической устойчивости и микротвердости двух групп сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_{6-x}$ ($x = 0$ и 2 ат.%) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_{6-x}$ ($x = 0, 2$ и 3 ат.%) с аморфной и наноконструктивной структурой позволяют сформулировать следующие выводы:

В отличие от тройных $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{RE}_5$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) сплавов, частичная замена гадолиния иттрием приводит к снижению термической устойчивости и микротвердости исследованных аморфных сплавов.

Установлено, что первая стадия кристаллизации аморфных сплавов, обогащенных никелем, протекает по первичному механизму, в то время как увеличение содержания Y от 2 до 3-х ат.% в аморфных сплавах, обогащенных кобальтом, приводит к изменению механизма первой стадии кристаллизации от сложного (первичный + эвтектический) к чисто первичному.

На первой стадии кристаллизации всех исследованных в работе аморфных сплавов формируются нанокристаллы Al, средний размер которых составляет 14–19 нм, а объемная плотность лежит в пределах $(1-3,6) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, что приводит к возрастанию микротвердости в 1,31–1,66 раза.

Установлено, что наиболее перспективным для получения объемных образцов является аморфный сплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_3\text{Y}_3$, который обладает не только максимальным температурным интервалом

существования нанокомпозитного состояния (98 К) и наибольшей микротвердостью в этом состоянии (5220 МПа), но и не содержит включений интерметаллических фаз.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (проект № 23-12-Н). Авторы благодарят д.ф.-м.н. В. И. Ткача и к.ф.-м.н. С. Г. Рассолова за ценные критические замечания, высказанные при подготовке рукописи к публикации.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Y. He, S. J. Poon, and G. J. Shiflet, *Science*, **241**: 1640 (1988).
2. A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai, and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**: L280 (1988).
3. A. Inoue and H. Kimura, *J. Light Met.*, **1**: 31 (2001).
4. Z. C. Zhong, X. Y. Jiang, and A. L. Greer, *Mater. Sci. Eng.*, **A226–228**: 531 (1997).
5. A. Inoue, Y. Horio, Y.-H. Kim, and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **33**: 669 (1992).
6. H. Chen, Y. He, G. J. Shiflet, and S. J. Poon, *Scr. Met. Mater.*, **25**: 1421 (1991).
7. P. Rizzi and L. Battezzati, *J. Alloys Compounds*, **434–435**: 36 (2007).
8. В. В. Маслов, В. И. Ткач, В. К. Носенко, С. Г. Рассолов, В. В. Попов, В. В. Максимов, Е. С. Сегида, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 5: 663 (2011).
9. B. J. Yang, J. H. Yao, J. Zhang et al., *Scr. Mater.*, **61**: 423 (2009).
10. Y. Kawamura, H. Mano, and A. Inoue, *Scripta Mater.*, **44**: 1599 (2001).
11. K. B. Surreddi, S. Scudino, H. V. Nguyen et al., *J. Phys.: Conf. Ser.*, **144**: 012079 (2009).
12. A. P. Shpak, V. N. Varyukhin, V. I. Tkatch et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **425**: 172 (2006).
13. В. В. Попов, С. Г. Рассолов, В. И. Ткач и др., *Физ. техн. высок. давл.*, **19**: 76 (2009).
14. A. R. Yavari and D. Negri, *Nanostruct. Mater.*, **8**: 969 (1997).
15. P. Wesseling, B. C. Ko, and J. J. Lewandowski, *Scr. Mater.*, **48**: 1537 (2003).
16. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков и Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 2002).
17. A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays* (New York–London: Chapman and Hall Ltd.: 1955).
18. J. Antonowicz, M. Kedzierski, E. Jezierska et al., *J. Alloys Compd.*, **483**: 116 (2009).
19. J. Q. Wang, Y. H. Liu, S. Imhoff et al., *Intermetallics*, **29**: 35 (2012).
20. У. Кёстер, У. Герольд, *Металлические стекла* (Москва: Мир: 1983), с. 323.
21. V. I. Tkatch, S. G. Rassolov, V. V. Popov et al., *J. Non-Cryst. Sol.*, **357**: 1628 (2011).
22. S. G. Rassolov, V. I. Tkatch, V. V. Maslov et al., *phys. stat. sol. (c)*, **7**: 1340 (2010).
23. K. Hono, Y. Zhang, A. P. Tsai et al., *Scr. Metall. Mater.*, **32**: 191 (1995).
24. H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**: 217 (1956).
25. R. D. Sa Lisboa, C. Bolfarini, F. Botta et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 211904 (2005).