

АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACS numbers: 61.43.Dg, 61.46.Hk, 62.23.Pq, 64.70.Nd, 64.70.pe, 81.07.Bc, 81.40.Ef

Термическая устойчивость, кинетика и механизмы распада нанокompозитных структур в сплавах на основе Al

С. Г. Рассолов^{*,**}, Е. А. Свиридова^{*}, В. В. Максимов^{**}, В. К. Носенко^{***},
И. В. Жихарев^{*,**}, Д. В. Матвеев^{****}, Е. А. Першина^{****}, В. И. Ткач^{*,**}

^{*}Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Оборонная, 2,
91011 Луганск, Украина

^{**}Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72,
83114 Донецк, Украина

^{***}Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина

^{****}Институт физики твёрдого тела РАН,
ул. Академика Осипьяна, 2,
142432 Черноголовка, Россия

Методами рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, измерений электросопротивления и микротвёрдости исследованы термическая устойчивость, кинетика и механизмы процессов распада нанокompозитов (нанокристаллы Al + остаточная аморфная матрица), образующихся на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$. Показано, что максимальные значения микротвёрдости сплавов (3,8–5,4 ГПа) достигаются в аморфно-нанокристаллических структурных состояниях, а степень разупрочнения, обусловленная полной кристаллизацией остаточной аморфной фазы, существенно возрастает при увеличении среднего размера зерна структурных составляющих. Путём совместного анализа кинетических и структурных данных установлено, что вторые стадии кристаллизации в исследованных сплавах происходят по следующим механизмам: гомогенного зарождения и диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов метастабильного интерметаллида Al_4Y одновременно с нанокристаллами Al (в $Al_{90}Y_{10}$), нестационарного зарождения с возрастающей со временем скоростью и контролируемого диффузией на межфазной границе роста кристаллов равновесных интерметаллидов Al_3Ni и $Al_{23}Ni_6Gd_4$ (в $Al_{87}Ni_8Gd_5$), а также диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов Al, инициированного

формированием нанокристаллов неидентифицированного метастабильного интерметаллического соединения (в $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$). Показано, что величины температурных диапазонов устойчивости двухфазных нанокompозитных структур и энергий активации их распада коррелируют друг с другом и существенно выше для сплавов, в которых вторые стадии кристаллизации являются завершающими и протекают по механизмам зарождения и роста кристаллов метастабильных или равновесных интерметаллических соединений.

Методами Рентгеновської дифрактометрії, просвітної електронної мікроскопії, диференційної сканівної калориметрії, мірян електроопору і мікротвердості досліджено термічну стійкість, кінетику і механізми процесів розпаду нанофазних композитів (нанокристали Al + залишкова аморфна матриця), що утворюються на першій стадії кристалізації аморфних сплавів $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ і $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$. Показано, що максимальні значення мікротвердості сплавів (3,8–5,4 ГПа) досягаються в аморфно-нанокристалічних структурних станах, а ступінь знеміцнення, зумовлена повною кристалізацією залишкової аморфної фази, істотно зростає при збільшенні середнього розміру зерна структурних складових. Шляхом сумісної аналізи кінетичних і структурних даних встановлено, що другі стадії кристалізації в досліджених сплавах відбуваються за наступними механізмами: гомогенного зародкоутворення і дифузійно-контрольованого росту нанокристалів метастабільного інтерметаліду Al_4Y одночасно з нанокристалами Al (у $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$), нестационарного зародкоутворення із зростаючою в часі швидкістю і контрольованою дифузією на міжфазній межі росту кристалів рівноважних інтерметалідів Al_3Ni і $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ (у $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$), а також дифузійно-контрольованого росту нанокристалів Al, ініційованого формуванням нанокристалів неідентифікованої метастабільної інтерметалевої сполуки (у $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$). Показано, що величини температурних діапазонів стійкості двофазних нанокompозитних структур і енергій активації їх розпаду корелюють між собою й істотно вищі для сплавів, у яких другі стадії кристалізації є заключними і перебігають за механізмами зародкоутворення і росту кристалів метастабільних або рівноважних інтерметалевих сполук.

Thermal stability, kinetics and decomposition mechanisms of the nanophase composites (Al nanocrystals + residual amorphous matrix) formed at the first crystallization stage of amorphous $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, and $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ alloys are investigated by X-ray diffractometry, transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and measurements by both electrical-resistance and microhardness techniques. The second crystallization stage is final for the first two amorphous alloys, while the $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ alloy transforms into wholly crystalline state at the third crystallization stage. As shown, the highest values of microhardness (3.8–5.4 GPa) are reached in amorphous–nanocrystalline structural states, and the level of softening, which is caused by complete crystallization of a residual amorphous phase, essentially increases with enlargement of the average grain size of the structural components. By the analysis of the second crystallization stages kinetics, performed within the classical Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami model, together with the results of structural investigation, it is found that

the second crystallization stages in the investigated amorphous alloys occur via three different mechanisms, *i.e.*, by homogeneous nucleation and diffusion-controlled growth of nanocrystals of the metastable intermetallic Al_4Y compound simultaneously with pre-existing Al nanocrystals (in $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$), by transient nucleation with increasing rate and the interface-controlled growth of equilibrium Al_3Ni and $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ intermetallics (in $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$), and by the diffusion-limited growth initiated by formation of nanoscale particles of non-identified metastable intermetallic compound (in $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$). As shown, the values of the temperature ranges of the two-phase nanocomposite structures' stability and the activation energies of their decomposition correlate with each other, and both of them are appreciably higher for the alloys, where the second crystallization stages are final and take place by means of mechanisms of nucleation and growth of metastable or equilibrium intermetallic crystals.

Ключевые слова: аморфные сплавы на основе Al, нанокompозитные структуры, термическая устойчивость, кинетика и механизм кристаллизации, зарождение, микротвёрдость.

(Получено 17 октября 2014 г.; окончат. вариант — 7 июля 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с нанокompозитными структурами (нанокристаллы, диспергированные в аморфной матрице) на основе Al (80–90 ат.%), легированные редкоземельными и переходными металлами, обладают исключительно высокими значениями предела прочности и твёрдости (свыше 1,5 и 5,0 ГПа соответственно) [1–3]. Это в сочетании с относительно малым удельным весом позволяет рассматривать их как новый перспективный класс конструкционных материалов. Наиболее распространённым методом формирования нанокompозитных структур служит контролируемая частичная кристаллизация аморфных фаз, предварительно полученных закалкой из жидкого состояния. Однако сформированное таким образом нанокompозитное состояние, как и исходное аморфное, является термодинамически неравновесным. При повышении температуры нагрева или увеличении времени выдержки изотермического отжига происходит кристаллизация остаточной аморфной матрицы (образование интерметаллидов) и укрупнение первичных нанокристаллов, что приводит к резкому снижению прочностных характеристик [3, 4]. Кроме того, как показано в работе [5], появление кристаллов интерметаллических соединений сопровождается практически полной потерей пластичности.

Основным препятствием для практической реализации высоких прочностных свойств нанофазных композитов является относительно низкая склонность к аморфизации сплавов на основе Al (максимальный диаметр отливок с аморфной структурой не превы-

шает 1 мм [6]). Вследствие этого, для получения объёмных заготовок, пригодных для изготовления деталей или элементов конструкций, быстроохлаждённые материалы в форме лент или порошков необходимо подвергать компактированию. Для этой цели, как правило, используются различные методы порошковой металлургии, основными параметрами которых являются давление и температура. Однако эксперименты по консолидации быстроохлаждённых алюминиевых материалов с аморфной структурой показали, что термические режимы методов гидростатического горячего прессования [7], экструзии [8] и искрового плазменного спекания [9], при которых достигается получение объёмных заготовок с плотностью, близкой к теоретической, приводят к полной кристаллизации аморфных фаз и деградации механических свойств. В то же самое время, при использовании методов интенсивной пластической деформации консолидация может быть достигнута при более низких температурах, что позволило авторам работ [10, 11] получить высокопрочные объёмные образцы с нанокompозитной структурой из быстроохлаждённых порошков $\text{Al}_{89}\text{Gd}_7\text{Ni}_3\text{Fe}_1$ и лент $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ соответственно. При этом, как показано в работе [11], превышение температуры деформирования свыше 513 К приводило к появлению в структуре компактных заготовок кристаллов интерметаллических соединений (что характерно для второй стадии кристаллизации аморфной фазы) и заметному снижению твёрдости. Из приведённых результатов следует, что для получения консолидированных высокопрочных объёмных образцов более перспективными являются аморфные алюминиевые сплавы с повышенной термической устойчивостью нанокompозитной структуры, т.е. с более высокими температурами начала второй стадии кристаллизации.

Следует отметить, что, несмотря на важную роль, до настоящего времени остаются практически не изученными закономерности процессов, происходящих на второй стадии кристаллизации аморфных сплавов на основе Al. Из известных в литературе результатов [12] отметим, что в аморфных сплавах $\text{Al}_{94-x}\text{Ni}_6\text{La}_x$ температуры максимума скорости кристаллизации второй стадии снижаются с ростом концентрации лантана, в то время как термическая устойчивость аморфной фазы возрастает. В недавней работе [13] было показано, что температуры начала распада нанокompозитных структур лежат для группы сплавов $\text{Al}_{86}(\text{Ni}, \text{Co})_8(\text{Y}, \text{Gd})_6$ в диапазоне 580–607 К. Температурный диапазон устойчивости нанокompозитной структуры зависит от механизма кристаллизации. Отмеченная в [12] корреляция между термической устойчивостью аморфного и нанокompозитного состояний не была подтверждена.

Исходя из сказанного, в настоящей работе была поставлена цель, исследовать кинетику и механизмы второй стадии кристаллизации в аморфных сплавах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и установить связь между термической устойчивостью нанокompозитных струк-

тур и механизмами их распада. Выбор объектов исследования обусловлен следующими соображениями: бинарный сплав $Al_{90}Y_{10}$, который кристаллизуется в две стадии, был выбран в качестве модельного, в то время как в тройном и четверном сплаве, кристаллизация которых происходит в три стадии, характер преобразований на второй стадии принципиально различен [3].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные сплавы в форме слитков массой $\cong 40$ г готовились в два этапа методом аргоно-дуговой плавки в атмосфере очищенного аргона из химически чистых компонентов (Al — 99,99% масс., Ni , $Co \geq 99,96\%$ масс., Gd , $Y \geq 99,5\%$ масс.). На первом этапе выплавлялись обогащённые редкоземельными металлами лигатуры состава $Al_3PЗМ$, а на втором кусочки лигатур в аналогичных условиях сплавлялись с соответствующими количествами алюминия и переходных металлов. Полученные слитки переплавлялись не менее 3-х раз для повышения однородности распределения легирующих элементов. Образцы сплавов с аморфной структурой получали в виде лент толщиной 38–51 мкм и шириной 9–15 мм путём спиннингования расплава в защитной атмосфере чистого гелия в установке закрытого типа. Более подробно режимы литья описаны в работе [13]. Химический состав быстроохлаждённых лент контролировался методом флуоресцентного рентгеновского анализа и находился в пределах $\pm 0,3\%$ от номинального.

Структура быстроохлаждённых лент в исходном и термообработанном состояниях изучалась методом рентгенографического анализа на автоматизированном стандартном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном CoK_{α} -излучении. Средние размеры нанокристаллов Al определялись по полуширине рентгеновской линии (111) с использованием формулы Селякова–Шеррера ($L = \lambda / (B \cos \theta_m)$) [14]. Поскольку анализ, выполненный в работе [15], показал, что физическое уширение дифракционных пиков в нанокомпозитных структурах сплавов $Al-Ni-PЗМ$ обусловлено дисперсностью системы, т.е. малым размером кристаллитов, а не микронапряжениями. Доля закристаллизованного объёма (X) в нанокompозитных структурах определялась по рентгенографическим данным по отношению интенсивности рефлексов Al (A_{cr}) к суммарной площади кривой рассеяния $X = A_{cr} / A_{tot}$, которое, как показано в работах [16, 17], даёт значения, наиболее близкие к оценкам по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Микроструктура лент изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-100 CX при ускоряющем напряжении 100 кВ. Фольги для исследований готовились утонением лент бомбардировкой ионами Ar при температурах ниже

273 К.

О термической устойчивости неравновесных структурных состояний и характере перехода аморфных фаз в кристаллическое состояние судили по термограммам ДСК, полученным на установке NETZCH DSC 404 в режиме нагрева с постоянной скоростью и по структуре образцов, подвергнутых нагреву с постоянной скоростью (10 К/мин) до различных температур T_h (с последующим охлаждением образца на воздухе со скоростью около 5 К/с) в стандартной установке ПРТ-1000. Кинетика кристаллизации $X(t)$ в процессе изотермических выдержек в сочетании с данными структурных исследований анализировалась по изменениям электросопротивления (ЭС), которые, как показано в ряде работ (например, [18]), коррелируют с данными ДСК. Измерения ЭС выполняли стандартным четырёхзондовым (серебряные проволочки диаметром 50 мкм, приваренные к лентам точечной сваркой) потенциометрическим методом на постоянном токе с регистрацией данных, полученных при двух направлениях тока через образец, в компьютере с помощью аналого-цифрового модуля NI USB-6211.

В качестве характеристики прочностных свойств образцов с аморфной, частично и полностью кристаллической структурами использовалась микротвёрдость H_μ , измерения которой выполнялись при помощи стандартного микротвёрдомера ПМТ-3 при нагрузке 0,29 Н с погрешностью $\leq 1,5\%$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аморфная природа структуры быстроохлаждённых образцов была установлена рентгенографически — дифрактограмма ленты сплава $Al_{90}Y_{10}$ не содержала признаков наличия кристаллических фаз и имела вид, идентичный дифракционным картинам лент сплавов $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, приведённым в работе [3]. Термограммы ДСК исследованных в работе сплавов (рис. 1) содержат несколько максимумов тепловыделения, что свидетельствует о многостадийном характере перехода аморфных фаз в равновесное кристаллическое состояние, типичном для металлических стёкол на основе Al [3–5, 12, 13, 15–21]. Как следует из приведённых данных, каждый этап превращения приводит к существенным изменениям микротвёрдости образцов, значения которой пропорциональны пределу текучести [10].

3.1. Структурные изменения в процессе непрерывного нагрева

Для установления природы наблюдаемых изменений величины H_μ были выполнены рентгенографические исследования образцов,

подвергнутых нагревам до температур завершения первой, второй и третьей стадий превращения.

Из сопоставления результатов структурных и кинетических исследований следует, что наибольший прирост микротвёрдости (на 1685, 1760 и 2127 МПа в сплавах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ соответственно, рис. 1) обусловлен процессами, происходящими на первой стадии кристаллизации. Как видно из данных рентгенографического анализа (дифрактограмма 1 на рис. 2), на этой стадии превращения во всех сплавах образуются наноконструктивные структуры, состоящие из аморфной матрицы и нанокристаллов Al, сред-

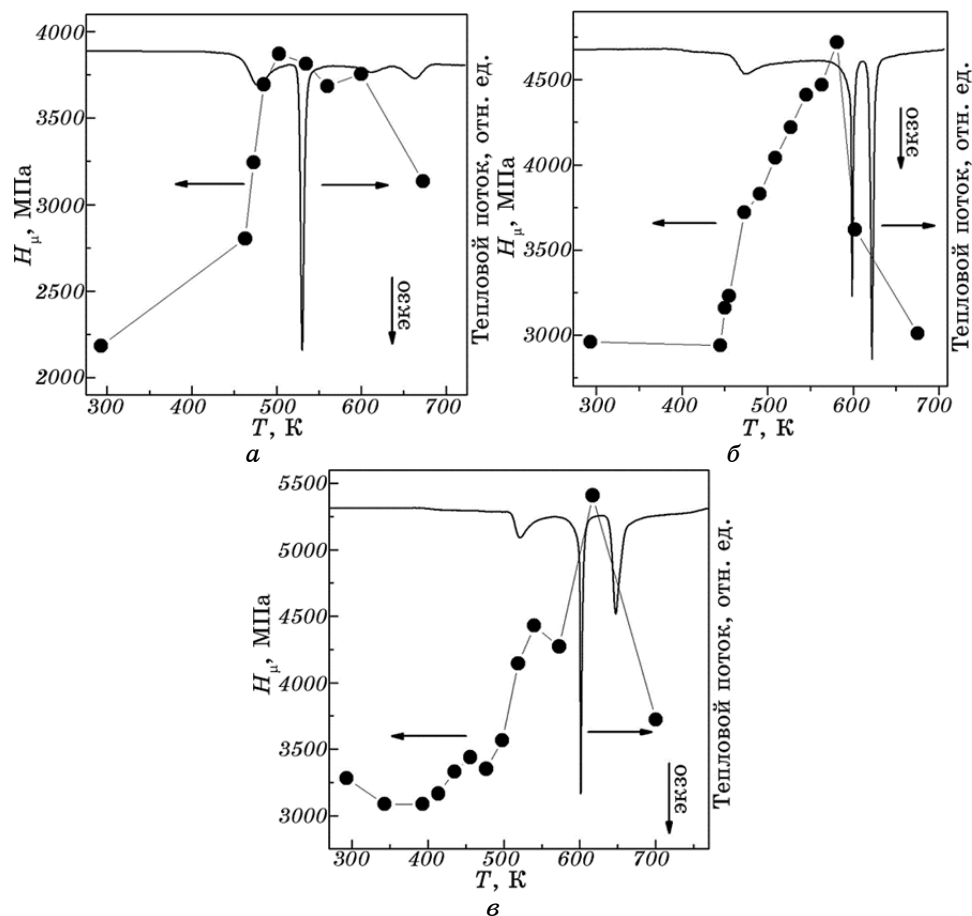


Рис. 1. Изменение микротвёрдости быстроохлаждённых лент сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (а), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (б) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (е), нагретых со скоростью 10 К/мин до различных температур на разных стадиях процесса кристаллизации, идентифицируемых максимумами скорости тепловыделения на термограммах ДСК (правая ось).

ние размеры которых и доля лежат в пределах 12–19 нм и 0,33–0,41 соответственно.

Наблюдаемый эффект упрочнения, обусловленный формированием нанокompозитных структур на первой стадии кристаллизации, является общим для аморфных сплавов на основе Al [3, 4, 13, 20], однако, процессы, происходящие на вторых стадиях превращения исследованных в работе сплавов, оказывают различное влияние

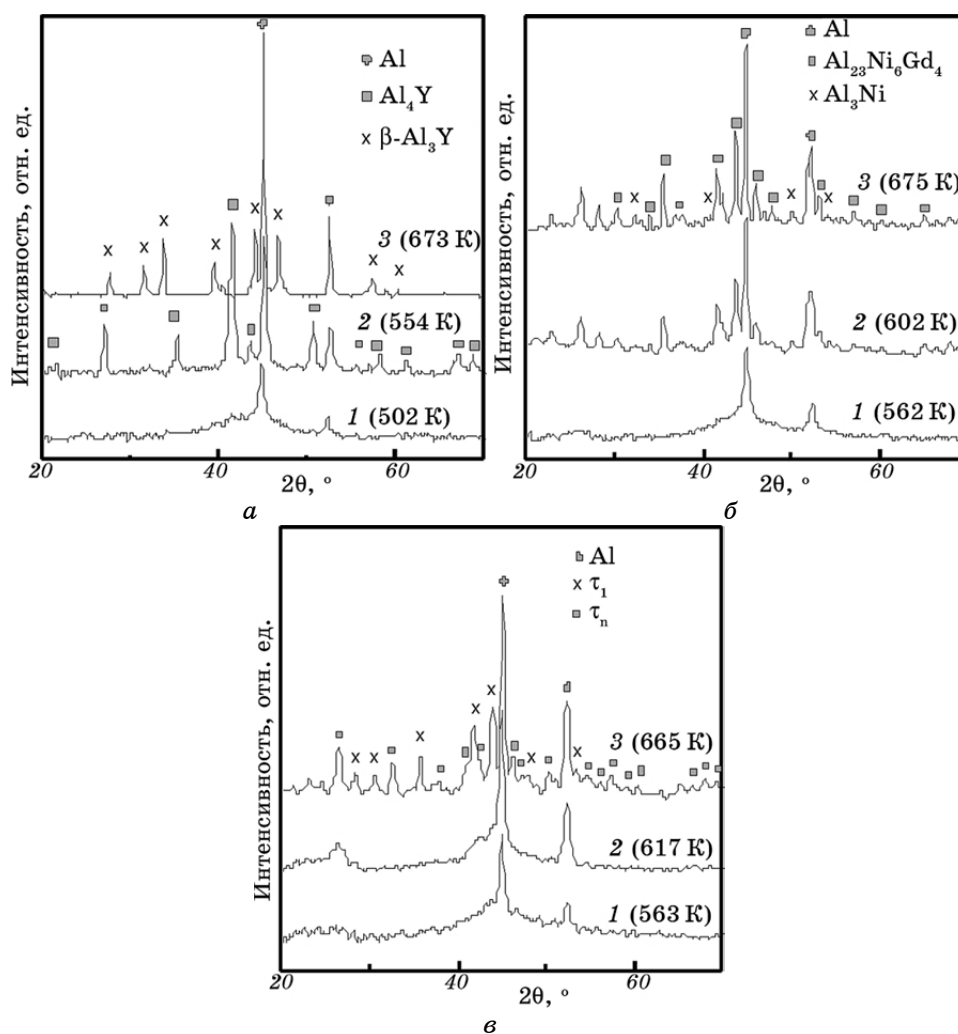


Рис. 2. Дифрактограммы аморфных сплавов $Al_{90}Y_{10}$ (а), $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (б) и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ (в) после нагрева со скоростью 10 К/мин до указанных на графиках температур окончания первой (1), второй (2) и третьей (3) стадий превращения.

яние на микротвёрдость (рис. 1). В частности, из приведённых на этом рисунке данных следует, что микротвёрдость термообработанных лент сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$ снижается (приблизительно на 5% и 23% соответственно), в то время как в сплаве $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ вторая стадия превращения сопровождается существенным ростом микротвёрдости (на $\approx 21\%$). Сопоставление этих результатов с результатами рентгенофазового анализа показывает, что образцы сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$, нагретые до температур завершения вторых стадий кристаллизации (дифрактограммы 2 на рис. 2, а, б), полностью переходят в кристаллическое состояние, в то время как в сплаве $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ аморфная фаза сохраняется.

Анализ фазового состава образца аморфной ленты сплава $Al_{90}Y_{10}$, нагретого до завершения второй стадии кристаллизации, показывает, что в структуре этого образца помимо Al присутствуют кристаллы фазы, линии которой исчезают после нагрева до температуры 673 К, соответствующей завершению третьего этапа превращения (рис. 2, а). Согласно равновесной диаграмме состояния Al–Y [22], ближайший к Al интерметаллид имеет состав Al_3Y . Он может существовать в двух полиморфных модификациях с гексагональной ($P6_3/mmc$ типа с $a = 6,276\text{--}6,28 \text{ \AA}$ и $c = 4,58\text{--}4,582 \text{ \AA}$), устойчивой ниже температуры 645 К, и ромбоэдрической ($R3m$ типа с $a = 6,195 \text{ \AA}$ и $c = 21,12 \text{ \AA}$) структурами. Однако сравнение экспериментальной картины рассеяния (рис. 2, а, кривая 2) с дифракционными данными перечисленных фаз показало, что линии, отмеченные квадратиками на кривой 2 рис. 2, а, не принадлежат равновесному интерметаллиду Al_3Y , который, согласно данным работы [22], формируется на второй стадии кристаллизации аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$. С другой стороны, как упоминается в справочнике [23] и экспериментально установлено в работе [24], в двойных сплавах Al–Y может формироваться промежуточная фаза состава Al_4Y с тетрагональной решёткой ($a = 4,17 \text{ \AA}$ и $c = 9,77 \text{ \AA}$), однако условия её образования и структурный тип не описаны. Позднее о формировании метастабильного соединения Al_4Y с тетрагональной элементарной ячейкой типа Al_4Ba (структурный тип $I4/mmm$) при распаде нанокompозитной структуры в аморфном сплаве $Al_{90}Y_{10}$ сообщалось в работе [25]. С использованием этих данных анализ дифракционной картины, приведённой на рис. 2, а, показал, что линии, отмеченные квадратиками, действительно принадлежат фазе с тетрагональной решёткой типа Al_4Ba (табл. 1) с периодами $a = 4,197 \pm 0,003 \text{ \AA}$ и $c = 9,687 \pm 0,007 \text{ \AA}$. Это означает, что на второй (завершающей) стадии кристаллизации аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ образуется метастабильный интерметаллид Al_4Y , который при последующем нагреве до температуры 673 К (на третьей стадии превращения) распадается с образованием высокотемпературной модификации фазы $\beta\text{-}Al_3Y$ (рис. 2, а, дифрактограмма 3).

ТАБЛИЦА 1. Межплоскостные расстояния, кристаллографические индексы и относительные интенсивности рефлексов метастабильной фазы Al_4Y .

№	$d, \text{Å}$	(hkl)	I/I_0
1	4,834	002	13
2	3,846	101	44
3	2,966	110	27
4	2,557	103	42
5	2,529	112	100
6	2,419	004	17
7	2,098	200	32
8	1,925	202	6
9	1,876	114	2
10	1,843	211	11
11	1,758	105	8
12	1,623	213	13
13	1,586	204	9
14	1,484	220	7
15	1,418	116	9

Относительно большая ширина рефлексов Al и фазы Al_4Y на дифрактограмме образца, нагретого до температуры завершения второй стадии кристаллизации (рис. 2, *a*), свидетельствует о наномасштабном характере микроструктуры. Анализ этой дифракционной картины показал, что средний размер нанокристаллов алюминия и интерметаллида составляют 32 и 90 нм соответственно, а относительные доли этих фаз примерно одинаковы. Результаты электронно-микроскопического анализа (двухфазная смесь нанокристаллов), представленные на рис 3, *a*, качественно согласуются с рентгенографическими данными.

Как следует из результатов рентгенографических исследований (рис. 2, *b*), в тройном аморфном сплаве $Al_{87}Ni_8Gd_5$ вторая стадия кристаллизации также является завершающей, а фазовый состав образцов, подвергнутых нагреву до завершения второй и третьей стадии кристаллизации, одинаков. Эти результаты согласуются с данными работы [25] по кристаллизации аморфного сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$. Идентичность дифракционных картин, представленных на рис. 2, *b* и приведённых в работе [26], даёт основания считать, что на второй стадии кристаллизации в остаточной аморфной матрице сплава $Al_{87}Ni_8Gd_5$ формируются кристаллы равновесных интерметаллических соединений $Al_{23}Ni_6Gd_4$ и Al_3Ni . Оценка средних размеров кристаллов Al и интерметаллидов по ширине дифракционных

линий показала, что они превышают 150–200 нм, что также согласуется с данными микроструктурных исследований (рис. 3, б). Отметим, что размеры структурных составляющих в полностью закристаллизованном образце сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ существенно выше, чем в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и, вероятно, именно это обстоятельство является причиной значительного снижения микротвёрдости тройного сплава при переходе из нанокompозитного в кристаллическое состояние. Дальнейшее падение микротвёрдости этого сплава до уровня аморфного состояния после третьего этапа превращения (рис. 1, б), на котором, согласно рентгенографическим данным (рис. 2, б), происходит только укрупнение кристаллов всех фаз, свидетельствует, что сохранение твёрдости, характерной для нанокompозитного состояния в закристаллизованном образце сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ обусловлено наномасштабным характером его микроструктуры [3, 4].

В отличие от рассмотренных выше сплавов вторая стадия кристаллизации аморфной фазы в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ не является завершающей. Она, несмотря на значительное тепловыделение, со-

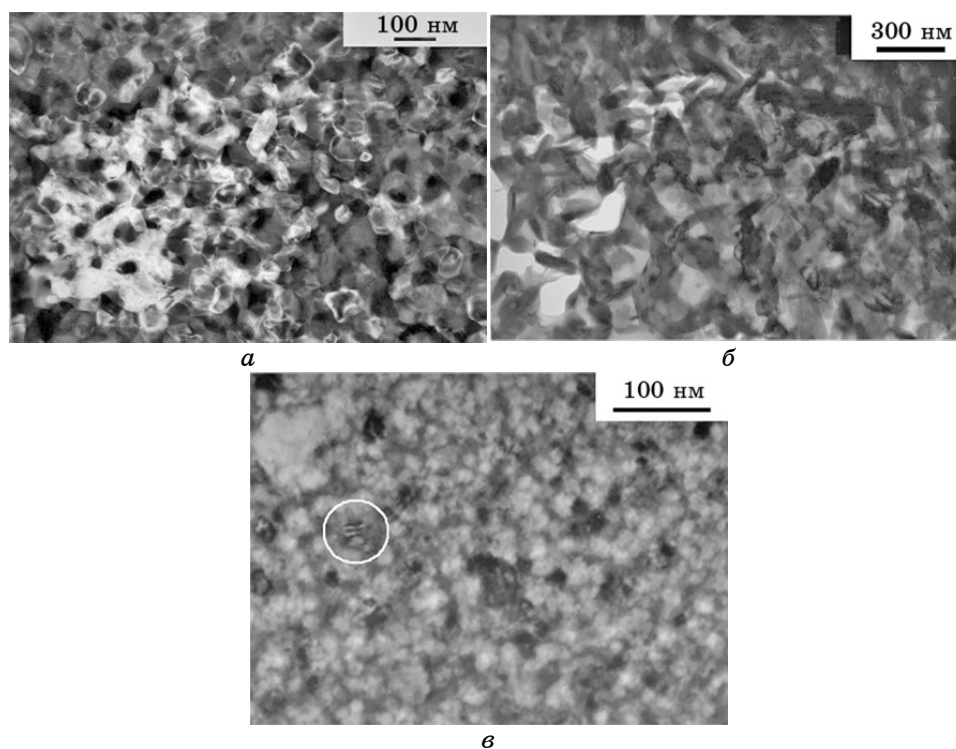


Рис. 3. Микроструктура образцов аморфных сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (а), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (б) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (в), нагретых до температур окончания второй стадии кристаллизации (554 К, 602 К и 617 К соответственно).

проводятся незначительными изменениями дифракционной картины (кривая 2 на рис. 2, в) — появлением слабых диффузных максимумов под углами 25° и 42° , снижением ширины линий Al и доли остаточной аморфной фазы. Анализ этой дифрактограммы показал, что размеры нанокристаллов Al на второй стадии увеличиваются от 19 до 24 нм, однако их объёмная плотность (порядка 10^{23} м^{-3}) остаётся практически неизменной. Аналогичные структурные изменения наблюдались после второй стадии кристаллизации аморфных сплавов $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Gd}_8$ [5] и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Gd}_6$ [27]. Формирование диффузных максимумов трактовалось авторами цитированных работ как локальное химическое упорядочение остаточной аморфной матрицы, а вторая стадия превращения — как продолжение процесса формирования нанокompозитной структуры, но по механизму зарождения «новых» кристаллов Al на границе раздела матрицы и ранее сформированных нанокристаллов Al. Однако электронно-микроскопические исследования ленты сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, нагретого до завершения второй стадии превращения, показали, что в его структуре, наряду с нанокристаллами Al, присутствуют наномасштабные частицы слоистой морфологии, отмеченные на рис. 3, в светлым кружком. Нагрев до более высоких температур приводит к появлению на месте диффузных максимумов интерференционных линий фазы, обозначенной на рис. 2, в (по аналогии с работой [5]) как τ_n , кристаллы которой непосредственно перед третьей стадией превращения по электронно-микроскопическим данным приобретают стержнеобразную морфологию. Структура фазы τ_n в работе не расшифровывалась, а по данным [5] эта фаза является метастабильной и при более высоких температурах (873 К) распадается на интерметаллиды $\text{Al}_{15}\text{Ni}_3\text{Gd}_2$ (τ_1) и Al_3Gd .

Из сопоставления результатов анализа структуры полностью закристаллизованных образцов сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и изменений микротвёрдости, обусловленных переходом из нанокompозитного в кристаллическое состояние следует, что степень разупрочнения существенно возрастает при увеличении среднего размера зерна структурных составляющих. Этот факт, вероятнее всего, обусловлен увеличением концентрации дефектов типа дислокаций, двойников и дефектов упаковки, формирование которых наблюдалось в нанокристаллах Ni с размерами выше 20 нм [15].

3.2. Кинетика и механизмы вторых стадий кристаллизации

Как следует из приведённых выше экспериментальных результатов, характер процессов распада нанокompозитных структур, сформированных на первых стадиях кристаллизации аморфных сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, существенно различен. Учитывая высокий уровень прочностных свойств нанофазных ком-

ТАБЛИЦА 2. Химический состав и параметры термической устойчивости аморфных и нанокompозитных структур при скорости нагрева 10 К/мин.

Состав сплава	Кол-во стадий	T_{ons1} , К	T_{ons2} , К	ΔT_{2-1} , К	Q_1 , К	Q_2 , К
$\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$	2	464 ± 1	520 ± 1	56	22600 ± 200	22100 ± 1200
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$	3	457 ± 1	585 ± 1	128	32100 ± 3200	33000 ± 1200
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$	3	500 ± 1	582 ± 1	82	29500 ± 3000	29300 ± 1100

позитов, представлялось интересным выяснить факторы, определяющие термическую устойчивость этих неравновесных структурных состояний. В качестве параметров термической устойчивости нанокompозитных структур в настоящей работе были использованы температура начала второй стадии кристаллизации T_{ons2} (при нагреве со скоростью 10 К/мин) и температурный диапазон существования, характеризуемый разностью между температурами начала второй и первой стадий кристаллизации $\Delta T_{2-1} = T_{\text{ons2}} - T_{\text{ons1}}$. Определённые таким образом по термограммам ДСК параметры термической устойчивости исследованных сплавов приведены в табл. 2.

Как можно видеть из приведённых данных, значения T_{ons2} и ΔT_{2-1} лежат в относительно широких диапазонах (520–584 К и 56–126 К соответственно) и не коррелируют как с температурами начала первой стадии кристаллизации, так и с общим содержанием легирующих элементов в сплавах. В качестве дополнительного параметра, характеризующего термическую устойчивость нанокompозитных структур, были также определены эффективные энергии активации первых и вторых стадий кристаллизации с использованием широко распространённого метода Киссинджера [28], базирующегося на анализе сдвигов характерных температур превращения в зависимости от скорости нагрева. Для этой цели были сняты термограммы ДСК с различными скоростями нагрева α (5, 10, 20, 40 К/мин), по которым были определены температуры максимумов скоростей кристаллизации на первой и второй стадиях кристаллизации T_{X1} и T_{X2} и построены зависимости $\ln(T_{X_i}^2/\alpha)$ от $1/T_{X_i}$ (рис. 4). Как видно из приведённых данных, полученные зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями, что свидетельствует о неизменности механизмов превращений в исследованных диапазонах температур.

Оценённые по этим графикам значения наклонов, которые, согласно [28], характеризуют эффективные энергии активации процесса кристаллизации Q/k (где k — постоянная Больцмана), лежат в пределах 22600–32100 и 22100–33000 К для первой и второй стадий превращения соответственно (табл. 2). Отметим, что значения

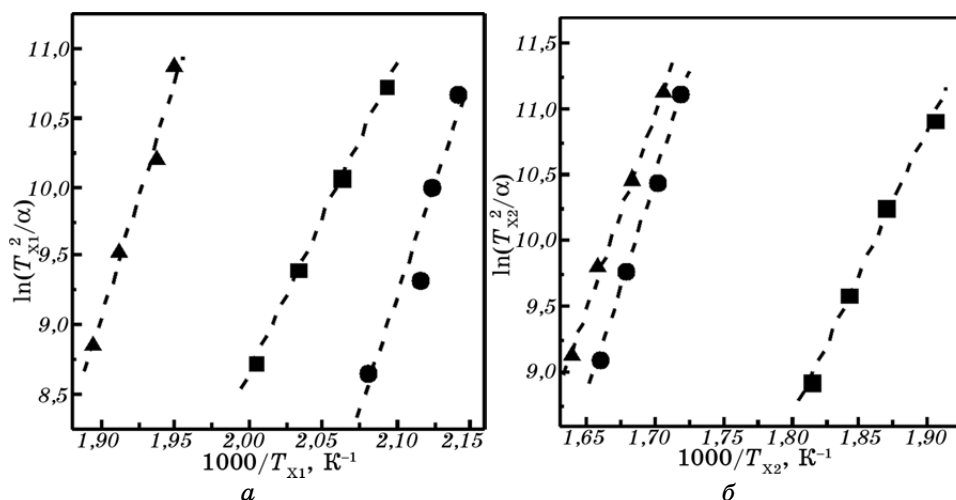


Рис. 4. Графики, характеризующие по Киссинджеру эффективные энергии активации первой (а) и второй (б) стадий кристаллизации аморфных сплавов $Al_{90}Y_{10}$ (■), $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (●) и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ (▲).

Q_1 и Q_2 исследованных в работе сплавов практически одинаковы и по порядку величины согласуются с приведёнными в литературе оценками энергии активации процессов, происходящих как на первой (например, [12, 13]), так и на второй [12] стадиях кристаллизации аморфных сплавов на основе Al. Примечательно, что в отличие от параметров, характеризующих термическую устойчивость аморфных фаз (T_{x1} и Q_1), значения Q_2 пропорциональны как T_{x2} , так и ΔT_{2-1} . Ввиду того, что величины энергии активации процесса кристаллизации, оценённые методом Киссинджера, носят характер эффективных, их различия определяются, главным образом, различиями механизмов зарождения и роста кристаллов. Для первой стадии кристаллизации, на которой по механизму диффузионно-контролируемого роста, общему для всех исследованных сплавов, формируются нанокристаллы Al вариации Q_1 , вероятнее всего, обусловлены различиями механизма зарождения (вклад «закалочных» центров, степень нестационарности). Что касается вторых стадий кристаллизации, то, по мнению авторов работы [12], энергия активации второй стадии кристаллизации зависит от механизма процесса и имеет тенденцию к повышению с ростом количества фаз, которые формируются на этой стадии.

Определение механизмов процессов, происходящих на второй стадии кристаллизации, было выполнено в рамках классического уравнения кинетики массовой кристаллизации, полученного практически одновременно в работах Колмогорова, Джонсона–Мела и Авраами (КДМА) [29], общая форма которого имеет вид:

$$X(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n], \quad (1)$$

где K — кинетическая постоянная, а n — так называемый показатель Авраами, значение которого зависит от механизма кристаллизации [30]. Поскольку до настоящего времени эта общепринятая методика анализа разработана только для изотермических процессов, в работе были выполнены эксперименты по измерению кинетики кристаллизации при постоянной температуре. Об изменении доли превращённого объёма в зависимости от времени выдержки судили по изменению ЭС $R(t)/R_0$, где R_0 — значение электрического сопротивления в момент достижения образцом температуры ванны. Результаты измерений ЭС нормировались на определённые рентгенографически значения доли закристаллизованного объёма на первой и второй стадиях превращения [31]. В свою очередь полученные таким образом кинетические кривые $X(t)$ перестраивались в координатах $\ln[-\ln(1-X)]$ от $\ln t$ (графики Авраами), по которым определялись наклоны линейных участков.

На рисунке 5 светлыми символами показана кривая $R(t)/R_0$ ленты сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, измеренная в процессе изотермического отжига при 490 К, на которой наблюдаются два участка резкого снижения

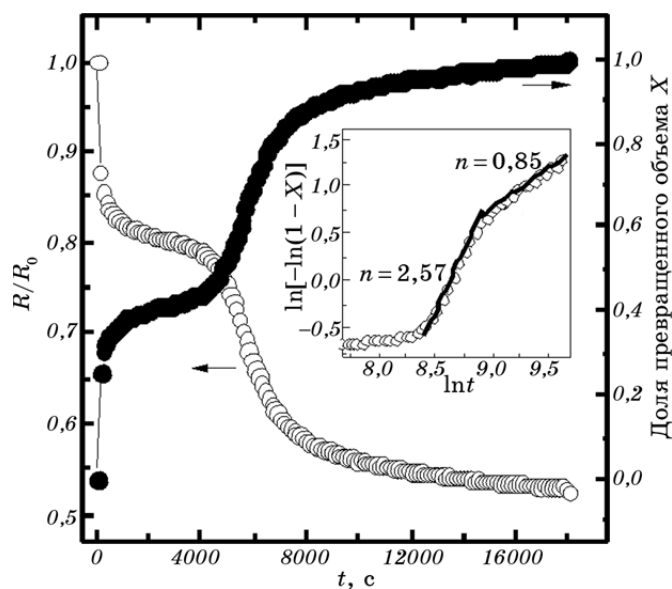


Рис. 5. Изменения относительного электрического сопротивления (левая ось) и доли закристаллизованного объёма (правая ось) при изотермическом отжиге аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при 490 К. На вставке: график Авраами, на котором показаны наклоны линейных участков первой и второй стадии превращения.

ЭС. Как показали рентгенографические исследования образцов, отожжённых в течение 3600 и 18000 с, эти участки соответствуют двум стадиям кристаллизации этого аморфного сплава при нагреве с постоянной скоростью (рис. 2, а). Построенная по этим данным кинетическая кривая двухстадийной кристаллизации аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ $X(t)$ показана на рис. 5 темными символами, а соответствующий ей график Аврами приведён на вставке. Обращает на себя внимание существенно нелинейный характер графика Аврами как для первой, так и для второй стадий кристаллизации. Выполненный в ряде работ (например, [32, 33]) анализ кинетики нанокристаллизации аморфных сплавов на основе Al показал, что снижение n , характерное для завершающих этапов этого процесса, обусловлено уменьшением скорости диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов за счёт столкновения диффузионных полей. Определённое по кинетическим данным значение показателя Аврами для начального участка второй стадии кристаллизации составляет 2,57, что несколько выше значения 2,5, характерного для процесса кристаллизации по механизму гомогенного зарождения и диффузионно-контролируемого роста [30]. На возможность реализации такого механизма указывают результаты анализа структурных данных. Из которых следует, что доминирующим процессом на второй стадии кристаллизации аморфной фазы сплава $Al_{90}Y_{10}$ является формирование наномасштабных кристаллов метастабильной фазы Al_4Y (рис. 2, а) в остаточной аморфной матрице, средняя концентрация иттрия в которой (15 ат.%) недостаточна для полиморфного превращения. Кроме зарождения и диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов интерметаллида Al_4Y на второй стадии происходит также увеличение размеров нанокристаллов Al. Это означает, что остаточная аморфная фаза в сплаве $Al_{90}Y_{10}$ кристаллизуется путём совместных реакций первичной кристаллизации алюминия и интерметаллического соединения с разным типом концентрационных профилей примесей: зоны вокруг растущих нанокристаллов алюминия обогащены иттрием, а вокруг интерметаллида Al_4Y — алюминием. Такой механизм перехода аморфной фазы в полностью кристаллическое состояние установлен впервые и расширяет перечень реакций (полиморфная и эвтектическая), которые реализуются на завершающей стадии кристаллизации металллических стёкол в известной классификации, предложенной Кёстером и Герольдом [34].

Как и для рассмотренного выше бинарного сплава $Al_{90}Y_{10}$, переход аморфного сплава $Al_{87}Ni_8Gd_5$ в полностью кристаллическое состояние завершается на второй стадии превращения (рис. 2, б), на которой формируются кристаллы равновесных интерметаллидов $Al_{23}Ni_6Gd_4$ и Al_3Ni , что согласуется с результатами работы [26].

С учётом этого обстоятельства и результатов оценки доли пре-

вращённого объёма на первой стадии кристаллизации по экспериментально измеренным изменениям ЭС аморфной ленты сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ в процессе отжига при 566 К была построена кинетическая кривая двухстадийной кристаллизации (рис. 6). Ввиду того, что температура изотермической выдержки в этом эксперименте была существенно выше T_{ons1} , кинетическая кривая $X(t)$ и соответствующий ей график Аврами отражают преимущественно процессы, происходящие на второй стадии кристаллизации. Как следует из этих данных, наклон графика Аврами выше 4 ($n_2 = 5,6$), что соответствует механизму кристаллизации, происходящему путём нестационарного зарождения с возрастающей скоростью и трёхмерного роста кристаллов, контролируемого процессами на межфазной границе [30].

Как известно [30, 34], к числу процессов, контролируемых диффузией на межфазной границе, относятся полиморфный рост кристаллов и рост эвтектических колоний. Однако средняя концентрация Al в остаточной аморфной матрице сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ после первой стадии кристаллизации составляет 78 ат.% ($X_1 = 0,41$), что заметно выше необходимой для полиморфного роста кристаллов как фазы $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ ($\cong 70$ ат.%), так и Al_3Ni .

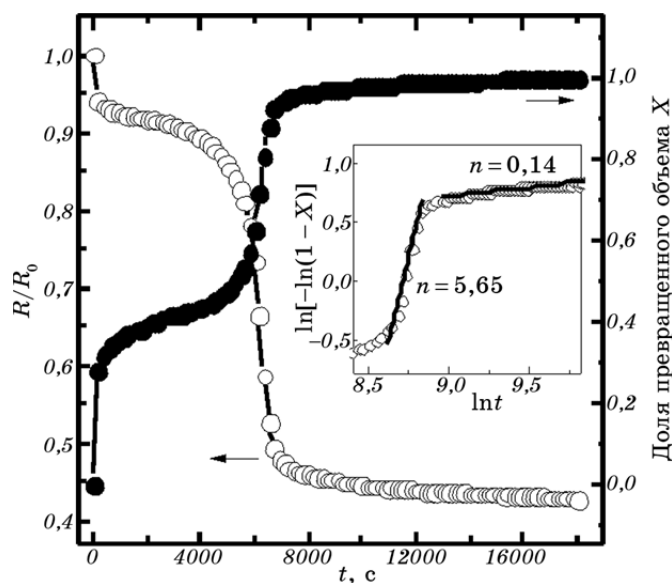


Рис. 6. Изменения относительного электрического сопротивления (левая ось) и доли закристаллизованного объёма (правая ось) при изотермическом отжиге аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ при 566 К. На вставке: график Аврами, на котором показаны наклоны линейных участков второй стадии превращения.

С учётом высокого значения показателя Авраами это означает, что наиболее вероятным механизмом формирования кристаллов интерметаллических соединений в сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ является нестационарное зарождение и последующий совместный рост с кристаллами Al (эвтектический рост). Для однозначного выяснения механизмов роста кристаллов промежуточных фаз $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ и Al_3Ni и укрупнения нанокристаллов Al, происходящих на начальных этапах второй стадии кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, необходимы дополнительные электронно-микроскопические исследования с более высоким разрешением, чем микроструктура, приведённая на рис. 3, б.

В отличие от двух предыдущих сплавов вторая стадия кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ не только не является завершающей, но и, как отмечалось выше, в определённой мере является продолжением процесса формирования нанокompозитной структуры (рис. 2, в). Как и для сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, кинетическая кривая процесса кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ при температуре 577 К отражает преимущественно процессы, происходящие на второй стадии превращения (рис. 7). График Авраами для этой стадии также существенно нелинейный и характеризуется

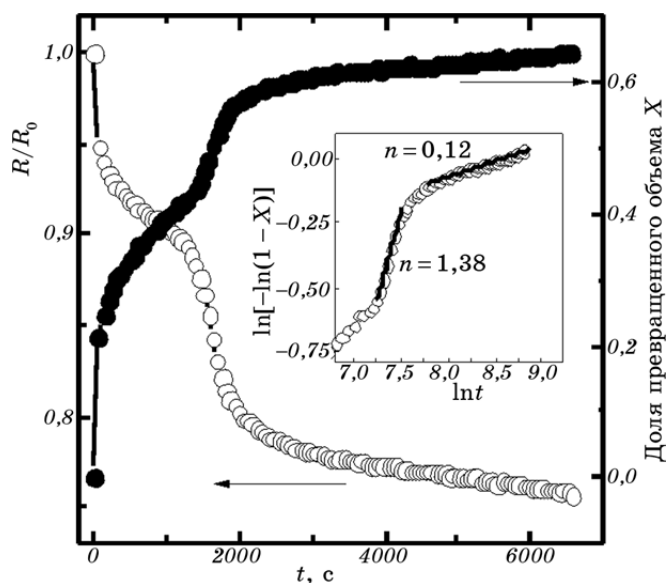


Рис. 7. Изменения относительного электрического сопротивления (левая ось) и доли закристаллизованного объёма (правая ось) при изотермическом отжиге аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ при 577 К. На вставке: график Авраами, на котором показаны наклоны линейных участков второй стадии превращения.

значениями n , снижающимися от 1,38 на начальной стадии до 0,17. Первое из этих значений близко к 1,5, что соответствует процессу трёхмерного диффузионно-контролируемого роста при нулевой скорости зарождения [30], а последующее снижение указывает на торможение процесса роста, что, как отмечалось выше, типично для процесса первичной нанокристаллизации [32, 33]. Это свидетельствует о том, что вторая стадия процесса превращения в аморфном сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ происходит по аналогичному первой стадии механизму, что согласуется с результатами приведённых выше структурных исследований. В таком случае, однако, остаётся непонятной причина разделения первой и второй стадий кристаллизации, которое чётко проявляется при непрерывном нагреве на термограммах ДСК (рис. 1, *в*) и в изотермических условиях на характере изменения электрического сопротивления (рис. 7). По нашему мнению, наиболее вероятной причиной разблокировки процесса роста нанокристаллов Al является появление в остаточной аморфной матрице, обогащённой легирующими элементами, наномасштабных частиц метастабильной фазы τ_n , проявляющихся на дифрактограммах в виде размытых максимумов под углами около 25° и 42° (рис. 2, *в*) и обнаруживающихся на электронно-микроскопических снимках (рис. 3, *в*). Если предположить, что формирующиеся нанокристаллы интерметаллида τ_n имеют концентрацию легирующих элементов не ниже, чем остаточная аморфная матрица ($\text{Al}_{77}\text{Ni}_{10}\text{Co}_3\text{Gd}_{10}$), то их появление приводит к снижению уровня легирования аморфной фазы, и тем самым создаёт условия для продолжения роста нанокристаллов Al. Косвенным подтверждением этого предположения могут служить результаты рентгенографических исследований, согласно которым вторая стадия кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ приводит к увеличению размеров и доли нанокристаллов Al, в то время как их объёмная плотность остаётся неизменной. В то же самое время относительное количество нанокристаллов интерметаллида τ_n , образующихся на второй стадии кристаллизации, относительно мало (рис. 2, *в*), и соответственно этот процесс оказывает слабое влияние на кинетическую кривую $X(t)$.

Очевидно, что следствием аналогии механизмов первой и второй стадий кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, доминирующую роль в котором играет процесс диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов Al, является относительно узкий температурный интервал ($\Delta T_{2-1} = 56 \text{ K}$) между этими стадиями (табл. 2). В свою очередь, наличие процесса зарождения метастабильных (Al_4Y) или равновесных ($\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ и Al_3Ni) фаз в остаточной аморфной матрице сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ соответственно проявляется в повышенных энергиях активации вторых стадий кристаллизации и увеличении диапазонов существования

нанокompозитных структур в этих сплавах до 82 и 128 К.

Оценённые по наклонам графиков Аврами значения n_2 носят характер эффективных. Поскольку кроме доминирующих процессов формирования кристаллов метастабильного интерметаллида Al_4Y в сплаве $Al_{90}Y_{10}$, равновесной фазы $Al_{23}Ni_6Gd_4$ в сплаве $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и роста нанокристаллов Al в сплаве $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ на второй стадии кристаллизации бинарного сплава дополнительно увеличиваются размеры нанокристаллов Al, тройного сплава — образуются кристаллы фазы Al_3Ni и растут нанокристаллы Al. А в сплаве $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ формируется некоторое количество нанокристаллов фазы τ_n (рис. 2). Принципиальная возможность использования модели КДМА для описания кинетики многофазной кристаллизации для случая одновременного или отдельного процесса формирования фаз была показана теоретически в работах [35, 36] и [37] соответственно и подтверждена экспериментально [21, 31]. Анализ кинетических уравнений, в которых суммарная доля закристаллизованного объёма описывается как сумма превращённых (реальных) объёмов, показал, что увеличение вклада от формирования второй фазы приводит к снижению эффективного показателя Аврами. Это означает, что показатели Аврами, определяющие механизмы формирования доминирующих на второй стадии фаз в сплавах $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, несколько выше оценённых по экспериментальным данным значений n_2 равных 2,57, 5,6 и 1,38–0,17 соответственно, первые два из которых свидетельствуют о наличии процесса зарождения.

В заключение отметим, что нанокompозитные структурные состояния, которые формируются в аморфных сплавах $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, обладают высокой твёрдостью (4,7 и 5,4 ГПа соответственно, рис. 1, б, в, что соответствует пределам текучести на сжатие 1450–1660 МПа [10]). При этом изменения структуры, которые сопровождаются снижением прочностных характеристик в этих сплавах, начинаются при относительно высоких температурах (579 и 620 К). Это означает, что алюминиевые сплавы со структурами нанофазных композитов могут рассматриваться в качестве потенциальных кандидатов для изготовления деталей, способных сохранять высокий уровень прочности при повышенных температурах, или использоваться как упрочняющие компоненты композитных материалов с пластичной матрицей.

4. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что нанокompозитные структуры (нанокристаллы Al + остаточная аморфная матрица), образующиеся на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, в первых двух сплавах переходят в полностью кри-

сталлическое состояние на второй стадии кристаллизации. В то время как в третьем сплаве аморфная фаза исчезает на третьей стадии превращения.

2. Показано, что максимальные значения микротвёрдости сплавов (3,8–5,4 ГПа), достигаемые в аморфно-нанокристаллических наноконкомпозитных структурах, снижаются при переходе в полностью кристаллическое состояние. При этом степень разупрочнения существенно возрастает при увеличении среднего размера структурных составляющих (кристаллитов или эвтектических колоний).

3. Установлено, что процессы на вторых стадиях кристаллизации в исследованных сплавах происходят по различным механизмам: 1) гомогенное зарождение нанокристаллов метастабильного интерметаллида Al_4Y и диффузионно-контролируемый рост одновременно с нанокристаллами Al (в $Al_{90}Y_{10}$); 2) нестационарное зарождение с возрастающей во времени скоростью и контролируемый диффузией на межфазной границе рост кристаллов равновесных интерметаллидов $Al_{23}Ni_6Y_4$ и Al_3Ni (вероятно, совместный с кристаллами Al) (в $Al_{87}Ni_8Gd_5$); 3) диффузионно-контролируемый рост сформированных на первой стадии нанокристаллов Al , инициированный образованием наномасштабных частиц неидентифицированного метастабильного интерметаллического соединения (в $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$).

4. Показано, что температурные диапазоны существования двухфазных наноконкомпозитных структур и энергии активации их распада лежат в пределах 56–128 К и 22100–33000 К соответственно, коррелируют друг с другом и существенно выше в сплавах ($Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$), в которых вторые стадии кристаллизации являются завершающими и включают в себя процессы зарождения.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (проект № 23-14-Н) и РФФИ (проекты 12-02-00537, 13-02-00232).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai, and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**: L280 (1988).
2. A. Inoue and H. Kimura, *J. Light Met.*, **1**: 31 (2001).
3. V. V. Maslov, V. I. Tkach, V. K. Nosenko, S. G. Rassolov, V. V. Popov, V. V. Maksimov, and E. S. Segida, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 5: 663 (2011) (in Russian).
4. P. Rizzi and L. Battezzati, *J. Alloy Compd.*, **434**: 36 (2007).
5. C. Gao and G. J. Shiflet, *Intermetallics*, **10**: 1131 (2002).
6. B. J. Yang, J. H. Yao, J. Zhang, H. W. Yang, J. O. Wang, and E. Ma, *Scr. Mater.*, **61**: 423 (2009).

7. J. C. Li, Z. K. Zhao, and Q. Jiang, *Mater. Sci. Eng. A*, **339**: 205 (2003).
8. A. B. El-Shabasy, H. A. Hassan, Y. Liu, D. Li, and J. J. Lewandowski, *Mater. Sci. Eng. A*, **513–514**: 202 (2009).
9. K. B. Surreddi, S. Scudino, H. V. Nguyen, K. Nikolowski, M. Stoica, M. Sakaliyska, J. S. Kim, T. Gemming, J. Vierke, M. Wollgarten, and J. Eckert, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **144**: 012079 (2009).
10. O. N. Senkov, D. B. Miracle, J. M. Scott, and S. V. Senkova, *J. Alloy Compd.*, **365**: 126 (2004).
11. A. P. Shpak, V. N. Varyukhin, V. I. Tkatch, V. V. Maslov, Y. Y. Beygelzimer, S. G. Synkov, V. K. Nosenko, and S. G. Rassolov, *Mater. Sci. Eng. A*, **425**: 172 (2006).
12. K. L. Sahoo, M. Wollgarten, J. Haug, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **53**: 3861 (2005).
13. V. K. Nosenko, E. A. Segida, A. A. Nazarenko, V. V. Maksimov, E. A. Sviridova, and S. A. Kostyrya, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 1: 57 (2013) (in Russian).
14. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Mikroskopicheskiy Analiz* [Roentgenographic and Electron-Microscopy Analysis] (Moscow: MISiS: 2002) (in Russian).
15. G. E. Abrosimova and A. S. Aronin, *Fizika Tverdogo Tela*, **44**: 961 (2002) (in Russian).
16. P. Wesseling, B. C. Ko, and J. J. Lewandowski, *Scr. Mater.*, **48**: 1537 (2003).
17. M. Kusy, P. Riello, and L. Battezzati, *Acta Materialia*, **52**: 5031 (2004).
18. J. O. Wang, H. W. Zhang, X. J. Gu, K. Lu, F. Sommer, and E. J. Mittemeijer, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 980 (2004).
19. G. E. Abrosimova, A. S. Aronin, O. I. Barkalov, and M. M. Dement'eva, *Fizika Tverdogo Tela*, **55**: 1773 (2013) (in Russian).
20. G. E. Abrosimova, A. S. Aronin, Y. V. Kir'janov, T. F. Gloriant, and A. L. Greer, *Nanostructured Materials*, **12**: 617 (1999).
21. V. I. Tkatch, S. G. Rassolov, V. V. Popov, V. V. Maksimov, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, A. S. Aronin, G. E. Abrosimova, and O. G. Rybchenko, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**: 1628 (2011).
22. J. Antonowicz, P. Jaskiewicz, L. Nowinski, and K. Pekala, *J. Non-Cryst. Solids*, **329**: 77 (2003).
23. F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys. Second Supplement* (New York: McGraw-Hill: 1969).
24. P. I. Kripyakevich and E. I. Gladyshevskij, *Kristallografiya*, **6**, No. 1: 118 (1961) (in Russian).
25. Q. Li, E. Johnson, M. B. Madsen, A. Johansen, and L. Sarholt-Kristensen, *Philosophical Magazine B*, **66**, No. 4: 427 (1992).
26. S. Mudry, Y. Kulyk, B. Kotur, M. Kovbuz, and O. Hertsyk, *Arch. Mater. Sci.*, **25**, No. 4: 373 (2004).
27. M. C. Gao, F. Guo, S. J. Poon, and G. J. Shiflet, *Mater. Sci. Eng. A*, **485**: 532 (2008).
28. H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **57**, No. 4: 217 (1956).
29. A. N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. USSR. Ser. Math.*, **3**: 355 (1937) (in Russian); W. A. Johnson and R. E. Mehl, *Trans. Amer. Inst. Min. Met.*, **135**: 416 (1939); M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, No. 12: 1103 (1939).
30. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Oxford:

- Pergamon: 1965).
31. V. I. Tkach, S. G. Rassolov, T. N. Moiseeva, and V. V. Popov, *Phys. Met. Metallogr.*, **104**, No. 5: 478 (2007).
 32. A. K. Gangopadhyay, T. K. Croat, and K. F. Kelton, *Acta Mater.*, **48**: 4797 (2000).
 33. S. G. Rassolov, V. I. Tkatch, V. V. Maslov, V. V. Maksimov, K. A. Svyrydova, and I. V. Zhikharev, *phys. status solidi (c)*, **7**, No. 5: 1340 (2010).
 34. U. Köster and U. Herold, *Glassy Metals I* (Eds. H. J. Güntherodt and H. Beck) (New York: Springer: 1981).
 35. G. Yu and J. K. L. Lai, *J. Appl. Phys.*, **79**: 3504 (1996).
 36. T. Kasuya, K. Ischikawa, M. Fuji, and H. K. D. H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.*, **15**, No. 4: 471 (1999).
 37. K. Kristiakova and P. Svec, *Mater. Sci. Eng. A*, **304–306**: 343 (2001).