

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский государственный педагогический университет»

*На правах рукописи*

**Русанов Борис Андреевич**

**ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ  
НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТЕКЛООБРАЗУЮЩУЮ  
СПОСОБНОСТЬ СПЛАВОВ Al-Ni-Co-R**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Сидоров Валерий Евгеньевич**

Екатеринбург – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1.</b> Сплавы на основе алюминия, склонные к аморфизации. Обзор литературы .....	13
<b>1.1.</b> Особенности строения и кристаллизации аморфных алюминиевых сплавов .....	15
<b>1.2.</b> Электронная структура и служебные свойства сплавов Al-ПМ-РЗМ	22
<b>1.3.</b> Стеклообразующая способность сплавов Al-ПМ-РЗМ .....	25
<b>1.4.</b> Сплавы Al-ПМ-РЗМ в жидком состоянии .....	28
<b>1.5.</b> Постановка задач и выбор объектов исследования .....	32
<b>ГЛАВА 2.</b> Методы получения и исследования сплавов Al-ПМ-РЗМ в кристаллическом, жидком и аморфном состояниях .....	35
<b>2.1.</b> Измерение плотности сплавов при высоких температурах и обработка экспериментальных данных .....	35
<b>2.1.1.</b> Конструкция экспериментальной установки .....	41
<b>2.2.</b> Измерение электрического сопротивления сплавов в кристаллическом и жидком состояниях .....	46
<b>2.2.1.</b> Конструкция экспериментальной установки .....	51
<b>2.3.</b> Получение аморфных сплавов на основе алюминия .....	53
<b>2.4.</b> Методы исследований аморфных и нано-кристаллических сплавов	56
<b>2.4.1.</b> Дифракционные исследования аморфных и нано-кристаллических сплавов .....	56
<b>2.4.2.</b> Просвечивающая электронная микроскопия .....	57
<b>2.4.3.</b> Дифференциальная сканирующая калориметрия и дифференциальный термический анализ .....	58
<b>2.4.4.</b> Измерение электрического сопротивления аморфных сплавов	59
<b>Основные выводы к Главе 2</b> .....	60

<b>ГЛАВА 3. Свойства сплавов Al-Ni-Co-R в кристаллическом и жидком состояниях</b> .....	61
<b>3.1. Плотность сплавов Al-Ni-Co-R</b> .....	61
<b>3.2. Электросопротивление сплавов Al-Ni-Co-R</b> .....	77
<b>3.3. Обсуждение результатов исследований кристаллических и жидких сплавов</b> .....	88
<b>Основные выводы к Главе 3</b> .....	92
<b>ГЛАВА 4. Свойства аморфных сплавов Al-Ni-Co-R и кинетика их кристаллизации</b> .....	94
<b>4.1. Дифракционные исследования сплавов Al-Ni-Co-R</b> .....	96
<b>4.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия и дифференциальный термический анализ</b> .....	97
<b>4.3. Дифракционные исследования сплавов Al-Ni-Co-R при закалке</b> .....	116
<b>4.4. Просвечивающая электронная микроскопия</b> .....	123
<b>4.5. Электросопротивление аморфных лент</b> .....	135
<b>4.6. Обсуждение результатов исследований аморфных сплавов</b> .....	143
<b>Основные выводы к Главе 4</b> .....	146
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	148
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b> .....	150

## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность темы исследования*

Аморфные сплавы композиций алюминий — переходной металл (ПМ) — редкоземельный металл (РЗМ) являются одними из самых изучаемых среди сплавов на основе алюминия, склонных к аморфизации, благодаря их высоким механическим и коррозионным свойствам [1, 2]. В аморфном состоянии сплавы Al-ПМ-РЗМ имеют прочность на разрыв до 10 ГПа [3], а твердость по Виккерсу составляет около 380 HV, что в два раза больше, чем у кристаллических сплавов. Наряду с этим, модуль Юнга для них выше или сравним с чистым алюминием [4, 5]. Они обладают высокой коррозионной стойкостью и начинают рассматриваться в качестве перспективных защитных покрытий в промышленности.

Если в качестве ПМ используется никель, то в аморфном состоянии композиции Al-Ni-R демонстрируют отличные механические свойства, а при использовании кобальта аморфные сплавы Al-Co-R проявляют высокую коррозионную стойкость. Мы предположили, что при одновременном использовании никеля и кобальта можно получить сплавы с высокими механическими и коррозионными свойствами. Однако основной проблемой, возникающей при практическом применении этих сплавов, является их относительно низкая стеклообразующая способность (glass forming ability – GFA) и ограниченный интервал существования аморфного состояния.

Для разрешения данной проблемы возможно два основных пути решения, заключающихся в изучении жидкого и аморфного состояний сплавов.

С одной стороны, известно, что многокомпонентные сплавы являются, как правило, микронеоднородными системами при невысоких перегревах над ликвидусом [6]. Следовательно, для получения аморфных сплавов, обладающих хорошими служебными свойствами, необходима специальная термовременная обработка расплавов, температуры и режимы которой могут быть подобраны из измерений теплофизических свойств в жидком состоянии.



С другой стороны, изучение структуры и свойств сплавов в аморфном и нанокристаллическом состояниях позволяет получать информацию о структурообразовании, механизме кристаллизации, особенностях выделяющихся фаз в процессе расстеклования и причинах появления высоких коррозионных и механических свойств.

Таким образом, экспериментальное исследование сплавов систем Al-Ni-Co-R в кристаллическом, жидком и аморфном состояниях является актуальным не только с фундаментальной, но и прикладной точки зрения.

### ***Степень разработанности темы исследования***

Получение и исследование аморфных и нано-кристаллических сплавов Al-ПМ-РЗМ идет как в научных центрах России (УдмФИЦ УрО РАН, ИФТТ РАН), так и за рубежом (в лабораториях Японии, Китая, Германии, США) [1, 2, 7, 8]. На сегодняшний день изучена кинетика кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-R и Al-Co-R ( $Al \geq 80$  ат. %), особенности их структуры в нанокристаллическом состоянии, служебные свойства (механические и коррозионные характеристики) [7]. При этом, подготовке расплавов и выбору термовременных режимов перед закалкой посвящено совсем небольшое число исследований [6].

Одними из наиболее информативных свойств сплавов в жидком состоянии являются плотность и электросопротивление. При этом плотность определяется преимущественно атомной структурой сплавов, а электрическое сопротивление – их электронной структурой. Комплексное экспериментальное изучение этих теплофизических свойств для систем Al-Ni-Co-R в широком температурном интервале ранее не проводились. В большинстве работ приводится лишь аддитивная оценка плотности аморфизирующихся сплавов Al-ПМ-РЗМ [1, 2].

Резюмируя вышесказанное, подчеркнем, что проведение исследований, охватывающих кристаллическое, жидкое и аморфное состояния стеклообразующих сплавов Al-Ni-Co-R, способно закрыть большой пробел в их изучении.

### ***Цель работы и задачи исследования***

*Цель работы:* экспериментальное исследование теплофизических свойств (плотности и электросопротивления) сплавов Al-Ni-Co-PЗМ (Ni = 4, 6 ат. %, Co = 4, 2 ат. %, PЗМ (Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) = 6 ат. %), склонных к аморфизации, в широком интервале температур, а также исследование их строения, особенностей кристаллизации в аморфном и нанокристаллическом состояниях и стеклообразующей способности.

*Для достижения цели, решались следующие задачи:*

1. Провести модернизацию экспериментальных установок для измерения плотности методом проникающего гамма-излучения и электросопротивления бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле.
2. Выплавить заготовки сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xPЗМ_6$  (PЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb;  $x = 2, 4$ ) и исследовать температурные зависимости их плотности и электросопротивления в широком температурном интервале, в том числе в жидком состоянии (300 К – 1550 К).
3. Получить сплавы  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xPЗМ_6$  (PЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb;  $x = 2, 4$ ) в аморфном состоянии в виде лент методом спиннингования из расплава.
4. Изучить процессы кристаллизации аморфных сплавов методами ДСК, ДТА и измерения электросопротивления четырехзондовым методом.
5. Исследовать строение полученных сплавов в аморфном и нанокристаллическом состояниях методами дифракции рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для интерпретации выделяющихся фаз в процессе кристаллизации.
6. Провести анализ термической стабильности и стеклообразующей способности сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xPЗМ_6$  (PЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb;  $x = 2, 4$ ).

### ***Научная новизна работы***

1. Впервые проведены экспериментальные исследования плотности и электросопротивления сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xPЗМ_6$  (PЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb;  $x = 2, 4$ ) в широком температурном интервале (300 К – 1550 К), включая области кристаллического и жидкого состояний. Обнаружено, что сплавы характеризуются

широкой двухфазной областью (около 300 К) и сложным поведением свойств внутри неё, а при температуре ликвидус зафиксировано скачкообразное повышение плотности и понижение сопротивления.

2. Установлено, что выше температуры ликвидус сплавы характеризуются гистерезисом плотности, что свидетельствует о необходимости учета термовременной обработки этих расплавов перед быстрой закалкой для получения качественных аморфных сплавов.

3. Впервые получены быстрозакаленные сплавы (в виде аморфных лент) составов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xP3M_6$  ( $P3M = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb; x = 2, 4$ ), проведен их рентгеноструктурный анализ и исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии, изучена кинетика кристаллизации методом ДСК, ДТА и измерено электросопротивление.

4. Установлено, что процесс кристаллизации аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xP3M_6$  носит многоступенчатый характер, при этом различные комбинации переходных и редкоземельных металлов приводят к появлению различных фаз – двойных и тройных интерметаллидов.

### ***Теоретическая и практическая значимость работы***

- Полученные экспериментальные результаты измерения плотности и электрического сопротивления в широком температурном интервале для сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xP3M_6$  ( $P3M = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb; x = 2, 4$ ) могут быть использованы в качестве справочных данных.

- Зафиксированная последовательность выделяющихся фаз при кристаллизации аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xP3M_6$  ( $P3M = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb; x = 2, 4$ ) может быть использована при разработке новых составов функциональных материалов, обладающих высокими механическими и коррозионными свойствами.

- Обнаружены новые интерметаллические соединения, выделяющиеся на разных стадиях кристаллизации в аморфных сплавах Al-Ni-Co-P3M.

- Установлены композиции сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xP3M_6$  ( $P3M = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb; x = 2, 4$ ), обладающие высокой термической стабильностью, что позволяет

рассматривать их как перспективные функциональные материалы в различных отраслях промышленности.

- Рассчитаны критерии стеклообразующей способности и энергии активации различных стадий кристаллизации сплавов Al-Ni-Co-PЗМ.

### ***Методология и методы диссертационного исследования***

Для изучения теплофизических свойств сплавов Al-Ni-Co-PЗМ в широком температурном интервале в жидком состоянии использованы: абсолютный вариант метода проникающего гамма-излучения (температурный интервал: от комнатной температуры до 1550 К, измерения в атмосфере высокочистого гелия или в вакууме  $10^{-2}$  Па), погрешность не превышает 1%; бесконтактный метод измерения электросопротивления во вращающемся магнитом поле (температурный интервал: от комнатной температуры до 1550 К, измерения в атмосфере высокочистого гелия или в вакууме  $10^{-2}$  Па), погрешность метода на уровне  $\pm 3\%$ .

Сплавы в аморфном состоянии получены методом спиннингования на вращающийся водоохлаждаемый медный диск. Ширина полученных лент составила 3-4 мм, толщина 39-45 мкм.

Изучение аморфного и нанокристаллического состояний сплавов Al-Ni-Co-PЗМ выполнено с помощью стандартного лабораторного оборудования. Исследование дифракции рентгеновских лучей проведено на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu  $K\alpha$ ), изучение кинетики кристаллизации выполнено с использованием метода ДСК-анализа на установке Perkin Elmer DSC-7. Электрическое сопротивление аморфных лент изучалось четырех-зондовым методом на переменном токе на автоматизированной установке. Высокотемпературные исследования кинетики кристаллизации проводились с использованием метода ДТА-анализа на установке Perkin Elmer DTA-7 в потоке аргона (20 мл/мин). Структура аморфных сплавов и их стадий кристаллизации изучена на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения FEI Titan Themis 300.

### ***Положения, выносимые на защиту***

1. Измерения плотности и электросопротивления сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xP3M_6$  ( $P3M = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb; x = 2, 4$ ) в кристаллическом и жидком состояниях показывают, что для сплавов характерна широкая область двухфазного состояния ( $T_L - T_S$ ) в которой температурные зависимости свойств имеют нелинейный вид.

2. При проведении денситометрических исследований сплавов Al-Ni-Co-R зафиксирован гистерезис плотности (несовпадение политерм нагрева и охлаждения) при температурах ниже  $T \approx 1300$  К, что свидетельствует о необратимых изменениях, происходящих в расплавах этих систем при перегревах в жидком состоянии.

3. Для исследованных композиций обнаружено резкое возрастание плотности и понижение электросопротивления при температуре ликвидус ( $T_L$ ), нетипичное для большинства сплавов на основе алюминия. Выше температуры ликвидус политермы плотности и сопротивления ведут себя сложным образом, что свидетельствует о том, что исследованные составы остаются микрогетерогенными даже при значительных перегревах.

4. Результаты исследования процессов кристаллизации аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xP3M_6$  ( $P3M = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb; x = 2, 4$ ) показывают, что сплавы, содержащие 4 ат. % кобальта обладают более высокой термической стабильностью и стеклообразующей способностью, по сравнению со сплавами, содержащими 2 ат. % кобальта. Самую высокую термическую стабильность демонстрируют аморфные сплавы с неодимом и гадолинием, что позволяет рассматривать эти композиции в качестве перспективных при разработке новых функциональных материалов.

***Степень достоверности результатов работы определяется*** использованием современных апробированных методов исследований свойств и структуры сплавов в кристаллическом, жидком и аморфном состояниях; подробным анализом данных и корректной оценкой погрешностей измерений; воспроизводимостью полученных результатов и обнаруженных эффектов.

### ***Апробация работы***

Основные результаты диссертационного исследования были доложены и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях: «XIV Российская конференция Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (МиШР – XIV)» (Екатеринбург, Россия, 2015 г.); «High Temperature Materials Chemistry – XVI (НТМС – XVI)» (Екатеринбург, Россия, 2018 г.); «XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС – 15)» (Москва, Россия, 2018 г.); «XXII Международная конференция по химической термодинамике в России (РССТ – XXII)» (Санкт-Петербург, Россия, 2019 г.); «International conference on Liquid and Amorphous Metals – 17 (LAM – XVII)» (Лион, Франция, 2019 г.); «VII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020» (Екатеринбург, Россия, 2020 г.); «XXI Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21)» (Екатеринбург, Россия, 2021 г.); «10<sup>th</sup> International conference Technical Thermodynamics: Thermophysical Properties and Energy Systems (THERMAM-2021)» (Росток, Германия, 2021 г.); «Международная конференция Melts» (Екатеринбург, Россия, 2021 г.).

На конференции РССТ-XXII работа автора была удостоена премии в номинации «Лучшее исследование среди молодых ученых».

### ***Публикации и личный вклад автора***

Представленные в диссертационном исследовании результаты опубликованы в 22 научных трудах, в том числе в 8 статьях, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus и входящих в список ВАК, а также в 14 тезисах в сборниках конференций.

Постановка цели, задач исследования и обсуждение результатов выполнены совместно с научным руководителем, профессором В.Е. Сидоровым. Модернизация экспериментальных установок для измерения плотности и электрического сопротивления, подготовка образцов, а также сами измерения свойств сплавов Al-Ni-Co-РЗМ в кристаллическом и жидком состояниях были

проведены лично автором. Исследования структуры, ДСК, ДТА и электросопротивления аморфных образцов проводились совместно с коллегами из Института физики Словацкой академии наук Dr.Sc. П. Швецом старшим, PhD П. Швецом и RNDr. Д. Яничковичем в рамках научно-учебных стажировок автора в 2017 и 2019 годах (г. Братислава, Словакия). Тексты публикаций в рецензируемых журналах, а также доклады на Международных и Всероссийских конференциях были подготовлены непосредственно автором, с обсуждением с научным руководителем и соавторами. Работа выполнена в Уральском государственном педагогическом университете в период очной аспирантуры при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №20-32-8001 мол\_эв\_а; №20-32-90015 Аспиранты).

### ***Структура и объем диссертации***

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, содержащего основные выводы работы, рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы, и списка цитируемой литературы. Она изложена на 160 страницах, содержит 6 таблиц, 77 рисунков и 21 формулу. Список литературы включает 110 наименований.

### ***Благодарности***

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору В.Е. Сидорову за помощь в планировании представляемого исследования, обсуждении его результатов, за помощь в процессе работы над диссертацией и доброе отношение. Также автор благодарит за участие в работе д.ф.-м.н., профессора П.С. Попеля, д.ф.-м.н., профессора Л.Д. Сола, к.ф.-м.н., доцента А.А. Сабирзянова; м.н.с. ИМЕТ УрО РАН А.И. Мороз за помощь в измерениях электрического сопротивления сплавов. Автор выражает признательность Н.И. Русанову и И.Н. Русанову за помощь в модернизации гамма-плотномера и других экспериментальных установок НОЦ «Расплав», а также сотрудников Физико-технологического института УрФУ и Института металлургии УрО РАН за консультации при проведении исследования. Автор благодарит Словацкое Академическое Информационное Агентство (SAIA) за поддержку

научных стажировок в Словакии в 2017 и 2019 годах в рамках программы академической мобильности National Scholarship Program (NSP) и сотрудников Института физики Словацкой академии наук Dr.Sc. П. Швеца старшего, PhD П. Швеца и RNDr. Д. Яничковича за помощь в получении и исследовании аморфных сплавов и поддержку во время пребывания на стажировках.



## ГЛАВА 1. Сплавы на основе алюминия, склонные к аморфизации.

### Обзор литературы

Сплавы на основе алюминия являются одними из самых широко применяемых в современной промышленности. Благодаря большому количеству различных композиций, известных на сегодняшний день, эти сплавы обладают обширным комплексом физико-химических свойств и применяются практически во всех отраслях производства. В тоже время, развитие промышленности предъявляет к материалам всё более высокие требования по прочности, пластичности и коррозионной стойкости, которые невозможно реализовать с использованием традиционных методов цветной металлургии. Наряду с этим, одним из бурно развивающихся направлений материаловедения является изучение аморфных сплавов, полученных быстрой закалкой из расплава. Хорошо известно, что полученные в аморфном состоянии сплавы демонстрируют служебные свойства, показатели которых могут в несколько раз превышать соответствующие кристаллическим аналогам [1]. Например, авторы работы [3] показали, что предел прочности на разрыв ( $\sigma_f$ ) и твердость по Виккерсу ( $H_v$ ) для аморфных сплавов  $Al_{85}Y_{10}Ni_5$ ,  $Al_{85}Y_5Ni_{10}$  и  $Al_{85}Y_5Ni_9Si_1$  составляет около 1000 МПа и 380 HV соответственно, что в два раза больше, чем у кристаллических сплавов, в то время как модуль Юнга (E) выше или сравним с чистым Al. Авторы работы [9] показали, что большинство современных аморфных сплавов демонстрируют высокий предел прочности при растяжении, превышающий 1000 МПа.

По данным работ [2, 10, 11] критические скорости охлаждения, при которых возможно образование аморфной матрицы в алюминиевых композициях могут достигать значений  $10^2$ - $10^3$  К/с, что на несколько порядков меньше, чем необходимые скорости охлаждения для получения аморфных сплавов на основе циркония, кобальта и железа. Кроме того, в работах [2, 10 – 12] показано, что формирование аморфной матрицы при быстрой закалке возможно в условиях атмосферного воздуха, без создания вакуума или защитной атмосферы. Данные

факты делают сплавы на основе алюминия привлекательными для промышленных применений.

Существует большое разнообразие методов получения аморфных сплавов быстрой закалкой: разливка на вращающийся медный барабан (спиннингование), вакуумное всасывание, отливка на охлаждаемую подложку, катапультирование капли на холодную пластину, расплавление тонкой пленки поверхности сплава лазером с быстрым отводом тепла массой основного металла, прокатка расплава между двумя охлаждающимися дисками, различные методы вытягивания волокон из расплава для получения аморфных стержней и другие [13]. При этом самое широкое распространение для сплавов на основе алюминия получил метод спиннингования, подробное описание которого дано в работе [14] и Главе 2 настоящего диссертационного исследования. По данным работ [1 – 3, 9 – 12, 15] алюминиевые рентгеноаморфные ленты, получаемые этим методом, имеют критическую толщину до 45 мкм.

Одними из перспективных, с точки зрения практического применения, аморфных сплавов на основе алюминия являются композиции, содержащие переходные и редкоземельные металлы – Al-ПМ-РЗМ. В таких композициях использование никеля в качестве переходного металла, способствует не только повышению механических свойств, но и позволяет получать сплавы с высокой стеклообразующей способностью. Так в работе [4] показана возможность получения аморфных образцов толщиной до 1 мм на основе композиции  $Al_{85.5}Ni_{9.5}La_5$ . Наряду с этим, сплавы с кобальтом Al-Co-РЗМ проявляют высокие коррозионные свойства [16]. Именно композиции с кобальтом в аморфном состоянии рассматриваются в качестве перспективных защитных покрытий.

Исследования алюминиевых сплавов, склонных к формированию аморфной фазы при быстрой закалке посвящены изучению особенностей их строения на основе исследований кинетики кристаллизации и идентификации выделяющихся соединений, исследованию электронных и служебных свойств, а также определению их стеклообразующей способности.

## 1.1. Особенности строения и кристаллизации аморфных алюминиевых сплавов

В 1988 году научной группе под руководством А. Inoue [10] удалось получить аморфную композицию на основе алюминия методом спиннингования, которая обладала пределом прочности на разрыв 1200 МПа. В этой же работе [10] было установлено, что однородная дисперсия наночастиц алюминия в аморфной матрице, которая была получена при частичной кристаллизации лент, вызывает резкое увеличение предела прочности до 1560 МПа. Авторы установили, что именно наночастицы ГЦК-Al, распределенные в аморфной матрице, являются причиной повышения прочности и возрастания ряда других служебных свойств. Однородность дисперсии наночастиц алюминия в аморфной матрице может быть обеспечена путем многочасового отжига аморфного образца при температуре, незначительно превышающей температуру его первой стадии кристаллизации из аморфного состояния. Таким образом, показано, что подобное решение позволяет получать функциональные материалы с гораздо более высокими служебными свойствами. На сегодняшний день разработано более тысячи различных композиций алюминиевых аморфных сплавов, обзоры которых приведены в работах [14, 17].

В работе [18] авторы показали, что давление (0–764 МПа) существенно влияет на уплотнение и кристаллизацию аморфных порошков  $Al_{84}Ni_7Gd_6Co_3$  во время спекания. Кроме того, давление влияет на термическую стабильность аморфных порошков, количество кристаллических фаз в аморфной матрице и на последующую кристаллизацию оставшейся аморфной фазы. При повышении давления первичная кристаллизация наночастиц алюминия затруднялась, тогда как кристаллизация интерметаллических фаз ускорялась. Авторы указывают на то, что аморфные порошки, спеченные при более низких давлениях, позволяют получить более высокую объемную долю  $\alpha$ -Al и подавить образование хрупких интерметаллических фаз [18].

Методы исследования строения аморфных сплавов можно разделить на прямые и косвенные. К прямым относятся дифракционные методы (нейтронов и рентгеновских лучей) и просвечивающая электронная микроскопия. Они позволяют непосредственно изучать особенности аморфной фазы. Наряду с этим, аморфное состояние является нестабильным и при переходе за температуру зоны термической стабильности (температуру начала кристаллизации) происходит процесс распада аморфной фазы. Данный факт лег в основу распространения косвенных методов изучения строения аморфных композиций. Они основаны на изучении структуры путем измерения различных физико-химических свойств при частичной или полной кристаллизации аморфной фазы. К таким методам можно отнести термический анализ, измерение электрического сопротивления и других структурно-чувствительных свойств.

Исследование особенностей кристаллизации аморфных сплавов представляет собой отдельное направление среди специалистов, занимающихся получением и исследованием аморфных сплавов. При изучении процессов перехода из аморфного состояния в кристаллическое, идентифицируются выделяющиеся фазы и обсуждаются особенности их морфологии. Кристаллизация аморфных сплавов может быть реализована как за счет отжига аморфных образцов при высоких температурах, так и путем их охлаждения в жидком азоте с последующим нагревом до комнатной температуры. Наряду с этим, сильная пластическая деформация, такая как прокатка, растяжение и кручение, является альтернативным подходом к стимулированию кристаллизации [17].

Авторы работы [19] установили, что для сплавов  $Al_{90}P_3M_5Ni_5$  нанокристаллический  $\alpha$ -Al может расти в аморфной матрице от 11 до 35 нм при длительном отжиге, а процесс кристаллизации происходит по следующей схеме: Аморфная фаза  $Al_{90}P_3M_5Ni_5 \rightarrow$  ГЦК-Al + (пересыщенная) аморфная фаза  $AlP_3MNi \rightarrow$  ГЦК-Al +  $Al_3Ni$  +  $Al_{11}P_3M_3$ . Данная цепочка фазового разделения, позволяет сделать вывод о том, что компоненты, входящие в состав сплавов Al-ПМ-РЗМ, склонны образовывать различные соединения в процессе кристаллизации.

В работе [20] при исследовании кинетики кристаллизации сплавов  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Gd}_8$  в диапазоне температур от 373 до 1573 К была обнаружена следующая последовательность образования фаз: аморфная фаза  $\rightarrow$  ГЦК-Al + (пересыщенная) аморфная фаза  $\rightarrow$  ГЦК-Al +  $\tau_n$   $\rightarrow$  ГЦК-Al +  $\tau_u$  +  $\tau_1$   $\rightarrow$  ГЦК-Al +  $\tau_1$  +  $\text{M}_3\text{Gd}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ni}$ )  $\rightarrow$  L +  $\tau_1$  +  $\text{M}_3\text{Gd}$   $\rightarrow$  L +  $\tau_1$   $\rightarrow$  L (L = жидкость), где  $\tau_1 = \text{Al}_{15}\text{Ni}_3\text{Gd}_2$ ,  $\tau_n$ ,  $\tau_u$  – неидентифицируемые метастабильные соединения.

Изотермический отжиг при 533 К вызывает образование ГЦК-Al и метастабильной фазы  $\tau_n$ . Охрупчивание, обычно наблюдаемое в стеклах на основе алюминия, авторы связывают с чрезмерным накоплением атомов Gd на границе раздела фаз, что, в итоге, приводит к образованию взаимосвязанной сети атомов Gd в трех измерениях [20]. Результаты этого исследования указывают на высокую степень неоднородности структуры аморфных алюминиевых сплавов.

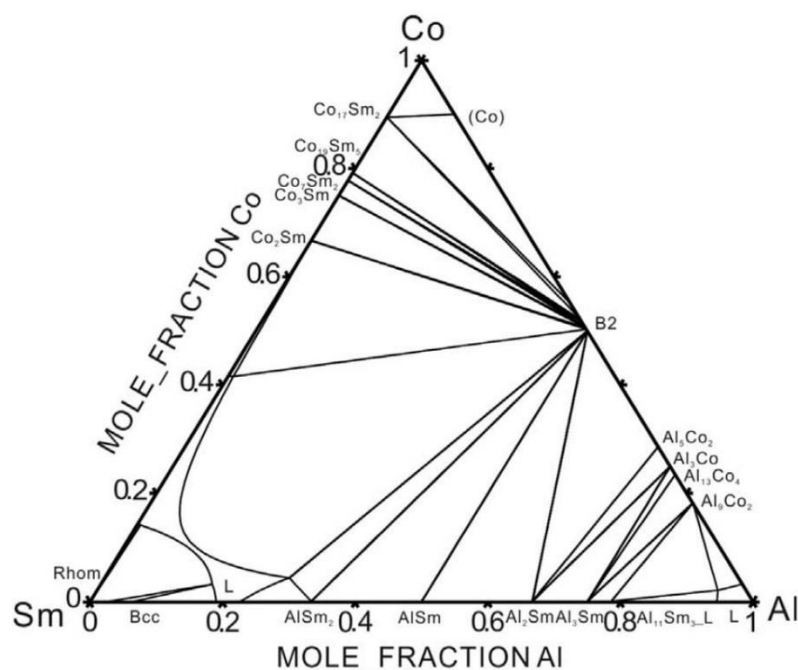
В работе [21] исследована структура и кинетика кристаллизации аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_6\text{Ce}_2$  с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что аморфный сплав стабилен до температуры 530 К при скорости нагрева 20 К/мин, после чего начинаются структурные превращения. Кристаллизация протекает в три этапа. На первом этапе происходит выделение частиц ГЦК-Al наноразмеров со средним размером от 5 до 8 нм. С увеличением скорости нагрева положения всех пиков смещаются в сторону более высоких температур, что характерно для процессов расстеклования.

В работе [7] показано, что смесь ( $\alpha$ -Al + аморфная фаза), обнаруженная в частично закристаллизованных многокомпонентных сплавах  $\text{Al}_{84}\text{Y}_9\text{Ni}_4\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{TM}_1$  (TM = V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni или Cu) существует примерно до 700 К, что свидетельствует о возможности получения высокостабильного композитного материала.

При рассмотрении двойных и тройных фазовых диаграмм Al-ПМ-РЗМ можно обнаружить большое количество химических соединений и структурно-фазовых превращений [22 – 25]. Структура этих сплавов в кристаллическом состоянии представляет собой набор из фаз  $\alpha$ -Al, бинарных и тройных интерметаллидов Al-ПМ, Al-РЗМ и Al-ПМ-РЗМ. Кроме того, в работах последних

лет [26, 27] показано наличие сложных тройных интерметаллидов  $Al_{19}Ni_5PЗМ_3$  и  $Al_{23}Ni_6PЗМ_4$  в качестве одних из основных в составе частично-закристаллизованных аморфных сплавов. При этом даже в условиях формирования тройных интерметаллидов взаимная растворимость чистых компонентов друг в друге практически отсутствует.

В качестве примера образования соединений в сплавах Al-ПМ-РЗМ на рисунке 1 изображен изотермический срез тройной системы Al-Co-Sm, построенный авторами работы [28].

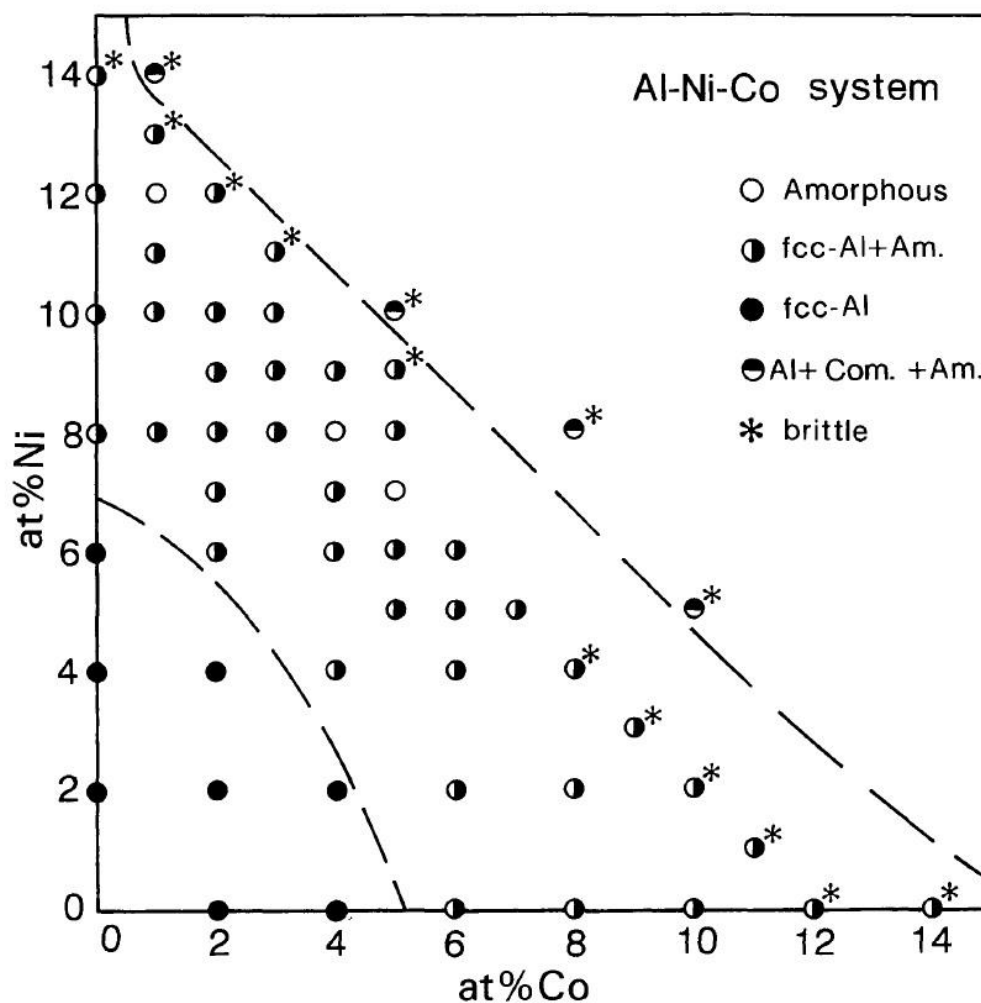


**Рисунок 1.** Изотермическое сечение системы Al-Co-Sm при температуре 1073 К [28]

Из диаграммы видно, что большое количество двойных интерметаллических соединений образуется со стороны алюминиевого угла. В ранних работах, например в [10], показано, что именно составы, богатые алюминием (его содержание должно быть выше 80 ат. %), позволяют получать быстрозакалённые сплавы в аморфном состоянии.

В конце прошлого века основное внимание уделяли изучению аморфных сплавов Al-ПМ. Так, в работе [11] показана возможность получения аморфных сплавов Al-Ni-Fe и Al-Ni-Co. В этой работе приводятся результаты, свидетельствующие о возможности образования аморфной матрицы при

использовании 14 ат. % никеля и кобальта. На рисунке 2 приведена зависимость фазового состава сплавов Al-Ni-Co от содержания никеля и кобальта.



**Рисунок 2.** Зависимость фазового состава аморфных сплавов Al-Ni-Co от содержания никеля и кобальта по результатам работы [11]

В соответствии с результатами исследования [11] по мере увеличения содержания переходных металлов наблюдается увеличение хрупкости аморфных образцов. Наряду с этим, авторами показано, что комбинации 8 ат. % никеля + 4 ат. % кобальта и 7 ат. % никеля + 5 ат. % кобальта являются предпочтительными для получения аморфных составов.

Авторы [29] установили, что расстояние между атомами алюминия и никеля в аморфном сплаве Al-La-Ni составляет  $2.38 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , а расстояние между атомами алюминия на 4.5% короче, чем номинальный диаметр атома алюминия. Это может свидетельствовать о том, что в процессе быстрой закалки атомы элементов в таких

сплавах стремятся сформировать плотную упаковку, которая, в свою очередь влечет появление особенностей при изучении теплофизических свойств.

В работе [30] при изучении аморфного сплава Al-Ni-Fe-La установлено, что при быстрой закалке со скоростью  $10^6$  К/с рентгеновски-аморфная структура образуется с небольшой объемной частью гетерогенно распределенных первичных интерметаллических фаз:  $Al_{13}Fe_4$ ,  $Al_3La$ ,  $Al_{11}La_3$  и  $Al_3Ni$ . В этой работе показано, что сплав  $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$  (с высоким содержанием Fe) характеризуется максимальной термической стабильностью.

В работе [31] рассматривается вопрос влияния на механические свойства бинарных интерметаллидов, возникающих при малых добавках РЗМ в сплавы Al-Ni и Al-Co. Показано, что образование интерметаллида  $Al_9Co_2$  может существенно повысить механические свойства сплава Al-Co-Ce.

Авторы работы [32] показали, что полосы сдвига, возникающие при пластической деформации в аморфном сплаве Al-Ni-Y, являются областями первичной кристаллизации и местами образования нанокристаллов в процессе деформации прокаткой, что свидетельствует о том, что эти составы могут кристаллизоваться без теплового воздействия [32].

Увеличение числа компонентов в сплавах влечет за собой повышение числа соединений, образующихся в них. Так в работе [33] представлена расчетная фазовая диаграмма для композиции  $(Al_{0.85}Co_{0.10}La_{0.05})_{98}Pb_2$  показывающая, что при различных температурах в сплаве образуются соединения различной стехиометрии, представляющие собой неоднородные микрогетерогенные образования, что подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии [33]. Также в работе [33] показано, что начало кристаллизации аморфной фазы соответствует 600 К.

Влияние замены Ni на Co на течение кристаллизации трех аморфных сплавов Al – Ni – La, т.е.  $Al_{85}Ni_9La_6$ ,  $Al_{86}Ni_9La_5$  и  $Al_{87}Ni_8La_5$ , исследовали авторы работы [34] с помощью дифракции рентгеновских лучей и дифференциального сканирующего анализа. Установлено, что стеклообразующая способность сплавов снижается, когда атомы Ni заменяются атомами Co. Между тем замена Ni на Co улучшает



термическую стабильность и приводит к выделению неидентифицируемой метастабильной фазы в качестве первичной [34].

Согласно работе [35] аморфный сплав  $Al_{86}Ni_9(La_{0.5}Ce_{0.5})_5$  демонстрирует высокие значения температуры начала кристаллизации (около 500 К). Наряду с этим, сплав проявляет диамагнитные свойства, что не характерно для аморфных композиций на основе алюминия.

По результатам исследований термической стабильности в сплавах  $Al_{92-x}Ni_8PЗМ_x$  ( $x=1, 2$  и  $4$ ) где  $PЗМ = Ce, Sm$  [36] установлено, что аморфную фазу в процессе расстеклования характеризует ГЦК-Al и интерметаллиды  $Al_3Ni$  и  $Al_3PЗМ$  в виде наноразмерных зёрен. Установлено, что увеличение размеров нанокристаллического зерна путём увеличения содержания PЗМ позволяет повысить термическую стабильность композитных сплавов.

При исследовании сплавов  $Al_{89}Ni_6La_5$ ,  $Al_{87}Ni_6La_7$  в работе [37] было установлено, что температура первого пика кристаллизации увеличивается, а температура второго пика кристаллизации уменьшается с увеличением содержания La для фиксированного содержания Ni = 6 ат.%. Это свидетельствует о том, что незначительные изменения состава аморфных сплавов могут приводить к существенным изменениям особенностей их кристаллизации.

Другой подход, описывающий структуру быстрозакаленных лент на основе алюминия, представлен в работе [38]. Так было обнаружено, что для прогнозирования оптимальных стеклообразующих составов в системах Al-ПМ-PЗМ возможно использование модели, в которой PЗМ-центрированные кластеры и атомы ПМ упаковываются в сферически-периодический порядок. В работе [38] представлены результаты по синтезу новой аморфной композиции  $Al_{85.6}Ni_{9.1}Ho_{5.3}$  с высокой стеклообразующей способностью. Также в этой работе приведены экспериментальные результаты по композициям Al-Ni-PЗМ (Y, Ce, La, Gd), которые также подтверждают использование этого подхода в качестве эффективного метода для определения оптимальных стеклообразующих добавок в металлических стеклах на основе алюминия.

В работе [26] при изучении сплава Al-Sm-Ni-(Cu) показано, что разложение аморфной матрицы начинается при температурах чуть выше 430 К. Замена самария на иттрий в одинаковой концентрации в сплаве Al-Y-Ni-(Cu) [27] повышает термическую стабильность сплава на 15-20 К.

Такое отличие в термической стабильности сплавов, содержащих переходные и редкоземельные металлы в малых концентрациях, показывает, что поиск оптимального состава, обладающего высокой термической стабильностью, является актуальной задачей современного материаловедения, а малые добавки (до 1-2 ат. %) четвертого или даже пятого компонентов к основной композиции могут существенно (на 20 К и более) повысить / понизить термическую стабильность сплава.

Таким образом, можно заключить, что сплавы, содержащие более 85 ат. % алюминия, до 8 ат. % переходного металла и до 6 ат. % редкоземельного металла (Al-ПМ-РЗМ), представляют собой объекты, обладающие высокой термической стабильностью, а также обладают существенными различиями процессов кристаллизации даже при малых изменениях состава.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что поиск оптимальных составов сплавов на основе алюминия, склонных к аморфизации является актуальной задачей современного материаловедения, а над её решением работают представители многих научных групп.

## **1.2. Электронная структура и служебные свойства сплавов Al-ПМ-РЗМ**

Из определения электронных транспортных свойств (в частности, электросопротивления) исследователи получают информацию об электронном строении аморфной и нано-кристаллической фаз.

Автор работы [39] показал, что теория проводимости свободных электронов применима в аморфных сплавах Al-Y-Ni с высоким содержанием алюминия, однако обнаруживается сильное расхождение с расчетом при увеличении концентрации переходных элементов. Это расхождение может быть связано с

увеличением s-d-рассеяния на частично заполненных d-орбиталях переходных металлов. При фиксированной концентрации Al и повышенном содержании Y показано небольшое повышение удельного сопротивления, что автор связывает с более эффективным процессом рассеяния. Было обнаружено, что температурный коэффициент сопротивления (ТКС) в этих сплавах подчиняется корреляции Муиджи для металлических стекол [39].

Автором работы [40] проведен комплексный анализ электронных транспортных свойств, который показывает, что удельное электрическое сопротивление, температурный коэффициент удельного сопротивления и термо-ЭДС аморфных сплавов  $Al_{92-x}Sm_8Ni_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) находятся в хорошем количественном согласии с обобщенной теорией Займана [41]. Кроме того, это указывает на связывающие Al – Ni взаимодействия, которые стабилизируют аморфную структуру. Моделирование электросопротивления для композитного сплава  $Al_{92}Sm_8$  показало, что он содержит 14% нанокристаллической ГЦК-фазы Al, встроенной в однородную аморфную матрицу  $Al_{91}Sm_9$ . В этой работе не было обнаружено межфазных слоев с удельным электрическим сопротивлением, отличным по значению от нанокристаллов и самой аморфной матрицы [40]. Автор указывает, что это может свидетельствовать о кристаллизации путём спинодального распада и характеризует высокие механические свойства нанокристаллических материалов на основе алюминия.

Авторы работы [42] приводят результаты магнитных исследований стеклообразующих сплавов номинального состава  $Al_{86}Gd_6TM_8$  (где ПМ = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Mo, Ta), синтезированных в электродуговой печи. Установлено, что магнитные свойства исследованных образцов удовлетворительно описываются трехвалентными ионами Gd, но в некоторых случаях магнитные моменты гадолиния несколько превышают теоретические значения, что авторы связывают с дополнительным вкладом 5d-электронов. Кроме того, авторы работы [42] утверждают, что s-p-d гибридизация орбиталей может быть одним из основных факторов улучшения стеклообразующей способности тройных сплавов на основе алюминия.

Авторами работы [43] показаны результаты изучения электронной структуры аморфного сплава  $Al_{92}Ce_8$ . Проведенные авторами исследования показывают значительную долю четырехвалентного церия как в аморфных, так и в кристаллических образцах. Соотношение  $Ce^{3+} / Ce^{4+}$  практически одинаково для обеих конденсированных фаз. Суперпарамагнитное поведение и отклонения от закона Кюри – Вейсса при низких температурах наблюдались как в аморфных, так и в кристаллических образцах. Авторы выявили аномальное поведение магнитной восприимчивости сплава  $Al_{92}Ce_8$  при значительном перегреве выше уровня ликвидуса. Эта аномалия, по мнению авторов работы, указывает на неоднородное состояние расплава и наличие ассоциатов с сильным химическим взаимодействием с участием 4f-электронов.

Магнитные свойства аморфизирующихся сплавов  $Al_{86}Ni_8Ho_6$ ,  $Al_{86}Ni_8Gd_6$  и  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4Y_2$ , исследовались в широком диапазоне температур ( $T = 300 - 1900$  К) и магнитного поля методами Фарадея и магнитометрии вибрационных образцов. Для всех изученных сплавов обнаружено аномальное увеличение магнитной восприимчивости выше температур  $T \sim 1673-1723$  К. [44].

Особое место среди служебных свойств занимает коррозионная стойкость [45]. Примером влияния частичной кристаллизации на служебные свойства алюминиевых аморфных сплавов являются результаты работы [46]. В работе показано, что коррозионное поведение сплавов Al-Ni-Y тесно связано с размером нанокристаллов  $\alpha-Al$  и интерметаллидов после частичной кристаллизации. Нанокристаллы большего размера вызывали более сильную неоднородность состава вокруг наноразмерных выделений, ухудшая коррозионную стойкость. Авторы работы [46] показали, что отжиг аморфных образцов значительно повысил коррозионную стойкость сплавов Al-Ni-Y. Авторы связывают это с уменьшением свободного объема, что способствует образованию высоко-защитной пленки.

В работе [45], показано что аморфные сплавы составов Al-Co-Ce демонстрируют высокую коррозионную стойкость. Наряду с этим, авторы утверждают, что добавление чрезмерно большого количества Ce (больше 7 ат. %) приводит к снижению коррозионной стойкости сплавов Al-Co-Ce.

Авторами работы [47] показано, что коррозионная стойкость и твердость аморфных лент  $Al_{100-x}Ni_x$  ( $x = 0.2, 2.7, 5$ ) повышается с увеличением содержания Ni. Удельное сопротивление, высокотемпературная дифракция рентгеновских лучей и вязкость сплавов указывают на то, что структура сплавов изменяется в зависимости от температуры разливки сплава и содержания Ni.

Авторы работы [48] синтезировали ультра-мелкозернистый сплав  $Al_{90.4}Y_{4.4}Ni_{4.3}Co_{0.9}$  методом порошковой металлургии из частично аморфных порошков-прекурсоров. Хорошее сочетание механических свойств для этого состава было получено за счет оптимизации размера и плотности фаз. Полученный сплав показывает высокую прочность и модуль упругости, при комнатной температуре. Также этот сплав демонстрирует хорошую механическую стабильность при повышенной температуре, которая превосходит большинство жаропрочных алюминиевых сплавов [48].

Авторы работы [49] показали, что аморфные покрытия  $Al_{86}Ni_8Co_1La_1Y_2Gd_2$  обладают высокой термической стабильностью, имеют высокую антикоррозионную стойкость и могут быть использованы в авиации в качестве защитных покрытий.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что аморфные сплавы на основе алюминия проявляют целый набор физико-химических свойств и особенностей электронного строения, не присущих их кристаллическим аналогам, а объяснение этих особенностей не имеет общего подхода и различными научными группами интерпретируется по-разному.

### 1.3. Стеклообразующая способность сплавов Al-ПМ-РЗМ

Отдельной научной задачей среди исследований, посвященных аморфным сплавам, является определение критериев их стеклообразующей способности (Glass Forming Ability – GFA) и факторов, которые влияют на её повышение.

В последние годы предложено большое количество критериев GFA [50 – 59]. Большинство из них основано на определении температуры стеклования ( $T_g$ ),

температуры начала кристаллизации аморфной фазы ( $T_x$ ) и температур солидус / ликвидус ( $T_s$  и  $T_l$ , соответственно). Несмотря на большое разнообразие критериев стеклообразующей способности, по своей сути, они не способны отразить корреляцию между изменениями в составе сплава и его способностью к образованию аморфной структуры при быстрой закалке.

Авторы работы [60] исследовали GFA сплавов Al-Ce-Ni с помощью термодинамического моделирования и первопринципных расчетов. В этой работе показано, что увеличение содержания никеля и церия в этих сплавах приводит к повышению стеклообразующей способности.

Коллективом авторов [61] проведено систематическое исследование аморфных алюминиевых сплавов Al-Ni-Ce по определению составов, обладающих наилучшей GFA. На рисунке 3 представлен композиционный треугольник, на котором отмечены составы, обладающие самой высокой склонностью к аморфизации.

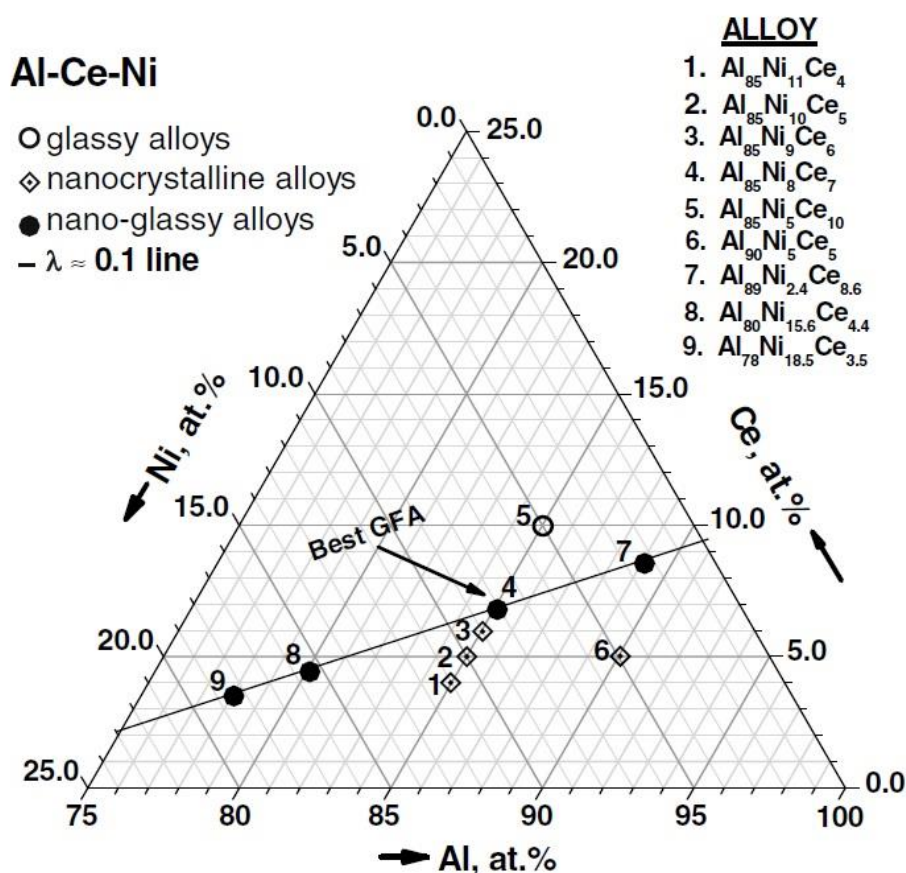


Рисунок 3. Композиционный треугольник аморфных сплавов Al-Ni-Ce [61]

Авторы установили, что композиция  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Ce}_7$  демонстрирует самое высокое значение GFA. Интерпретация такого результата даётся с позиций оптимального сочетания атомных радиусов компонентов в указанных концентрациях и образованию прочных химических связей Ce–Al и Ni–Al.

По результатам работы [36] установлено, что повышение содержания РЗМ в сплавах  $\text{Al}_{92-x}\text{Ni}_8\text{РЗМ}_x$  ( $x=1, 2$  и  $4$ ) где РЗМ = Ce, Sm позволяет повысить их GFA.

Факт о проявлении высоких значений GFA в аморфных сплавах на основе алюминия, содержащих 8 ат. % переходных металлов, также подтверждается в работе [37]. Одновременно с этим, установлено, что замена Ni на Ag и Cu не улучшает показатели GFA в сплавах Al – Ni – La.

Поиск аморфных составов, обладающих высокой стеклообразующей способностью, остается актуальной задачей.

Наряду с этим, в последние годы появляется все больше работ, посвященных априорному определению стеклообразующей способности без получения аморфных образцов на основе анализа их теплофизических свойств сплавов.

В работе [62] предложено в качестве критерия GFA использовать соотношение, полученное в результате измерения электрического сопротивления сплавов на основе алюминия в аморфном и кристаллическом состояниях. Авторы на основе теории Андерсона и модели Мотта для электрических свойств неупорядоченных материалов разработали эмпирический критерий для предсказания GFA металлических стекол:

$$\Delta\rho = \frac{\rho^{RT}_{amorph} - \rho^{RT}_{cryst}}{\rho^{RT}_{cryst}} \quad (1.1)$$

где  $\rho^{RT}_{amorph}$  – абсолютные значения сопротивления в аморфном состоянии при комнатной температуре,  $\rho^{RT}_{cryst}$  – абсолютные значения электросопротивления в кристаллическом состоянии при комнатной температуре.

Показано, что сплав с большим  $\Delta\rho$  имеет более высокие значения GFA. Этот критерий был применен к системам Cu–Zr–Al–Ag, La–Ce–Al–Co и Fe–Mo–Y–B.

Утверждается, что в отличие от широко используемых критериев  $T_{rg}$ ,  $\Delta T_x$  и  $\gamma$ ,  $\Delta\rho$  может быть довольно легко определен количественно и показывает хорошую корреляцию с GFA.

Однако, отметим, что все существующие на сегодняшний день критерии GFA не обладают предсказательной функцией. Для их расчета в первую очередь необходимо получить аморфный сплав, определить его характеристические температуры (солидус, ликвидус, температура стеклования, температура начала кристаллизации) и только после этого рассчитать критерии GFA. Наряду с этим, в работах [63, 64] предложено в качестве критерия стеклообразующей способности использовать значения парамагнитной температуры Кюри в расплавах на примере аморфизирующихся сплавов на основе кобальта. Парамагнитная температура Кюри фактически является численной характеристикой интеграла перекрытия электронных оболочек соседних атомов, т.е. дает информацию о прочности межатомных связей в расплаве. Авторы установили, что увеличение этого параметра в жидком состоянии говорит о том, что вводимая добавка или комбинирование элементов в заданных соотношениях усиливают межатомное взаимодействие в расплаве, стабилизируют его структуру и препятствуют кристаллизации. Подобный подход может быть реализован и для сплавов на основе алюминия.

#### **1.4. Сплавы Al-ПМ-РЗМ в жидком состоянии**

Получению аморфного состояния вещества в большинстве случаев предшествует его пребывание в жидком состоянии. Ряд работ, указывают на взаимосвязь жидкого и аморфного состояний сплавов, а также о возможности управления служебными свойствами аморфных сплавов в процессе их разлива [65, 66]. Наряду с этим, имеются лишь фрагментарные данные о физико-химических свойствах сплавов Al-ПМ-РЗМ в жидком состоянии при высоких температурах, несмотря на их широкое распространение в аморфном состоянии.



Отсутствие большого числа исследований жидкого состояния можно объяснить следующим образом. В первую очередь, это высокая активность алюминия, которую он проявляет в жидком состоянии при взаимодействии с материалами, используемыми в высокотемпературных экспериментах (подложки, тигли). Кроме того, высокие температуры, при которых происходят структурно-фазовые переходы в этих сплавах требуют использования специальной экспериментальной аппаратуры. Несмотря на это, коллективы нескольких научных групп занимаются такими исследованиями.

Так, в работе [67] проанализированы экспериментальные данные о влиянии начальной температуры расплава на структуру и свойства аморфных металлических сплавов. Авторы показали, что микроскопически неоднородная структура жидкого состояния является неотъемлемой характеристикой всех исследованных стеклообразующих расплавов. Изменение структуры, происходящее после перегрева расплавов выше определенных температур, может привести к получению новых аморфных сплавов путем быстрой закалки. В этой работе проведено исследование вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения расплавов  $Al_{91}La_5Ni_4$  и  $Al_{91}Ce_5Ni_5$  [67].

Коллективом авторов [65] экспериментально исследованы магнитная восприимчивость и электросопротивление жидких и аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_8Sm_6$ ,  $Al_{86}Ni_8Gd_6$  и  $Al_{86}Ni_8Ho_6$ . В работе показано, что отрицательные значения температурного коэффициента удельного сопротивления в аморфных лентах можно объяснить возникновением областей, обогащенных разными элементами. Малые значения эффективных магнитных моментов на атомах РЗМ и аномальное увеличение магнитной восприимчивости при  $T > 1800$  К может свидетельствовать о направленных связях между атомами редкоземельных элементов и атомами алюминия, которые разрушаются выше указанной температуры. Структура аморфной фазы может быть представлена в виде аморфной алюминиевой матрицы со встроенной разветвленной сеткой, состоящей из ассоциатов  $Al_2R$ .

Авторами работы [68] экспериментально исследованы плотность, электросопротивление и магнитная восприимчивость сплава  $Al_{83}Co_{10}Ce_7$  в жидком и кристаллическом состояниях. По результатам исследования плотности гамма-абсорбционным методом, авторами установлено, что кривые  $d(T)$  являются почти линейными функциями, как в твердом, так и в жидком состояниях, но демонстрируют чрезвычайно сложное поведение в двухфазной области. Авторы работы связывают это с процессами разделения фаз, ликвацией и седиментацией, которые происходят в расплаве ниже температуры ликвидус. Кроме того, было обнаружено аномальное увеличение (уменьшение) плотности сплава во время плавления (кристаллизации). Такое необычное поведение плотности также указывает на особый характер взаимодействия между компонентами сплава. Авторы предполагают, что направленные химические связи обуславливают формирование «рыхлой» структуры кристаллического состояния, которая менее плотна, чем жидкая. Следует отметить, что температуры плавления/кристаллизации на политерме плотности совпадают в пределах погрешности метода с результатами дифференциального термического анализа. В этой же работе [68] приводятся результаты по измерению электросопротивления и магнитной восприимчивости сплава  $Al_{83}Co_{10}Ce_7$  в кристаллическом и жидком состояниях. Абсолютные значения  $\rho(T)$  почти в 4 раза выше, чем для чистого алюминия. Температурный интервал, где зафиксирована аномалия электросопротивления, совпадает в пределах точности метода с аномалией плотности. Это может свидетельствовать о структурных перестройках, а не об изменении электронного строения сплава [68].

Коллективом авторов [69] проведено экспериментальное исследование вязкости сплава  $Al_{86}Ni_8La_6$ . В этой работе показано, что политермы вязкости в процессе нагрева и последующего охлаждения не совпадают (возникает гистерезис свойства). Кроме того, вид политермы нагрева существенно меняется при увеличении времени экспозиции при измерении свойства. Авторы полагают, что сразу при завершении фазового перехода кристалл – жидкость, расплав находится в неравновесном состоянии, обусловленном наличием в нем атомных

микрогруппировок, характерных для жидкого состояния (кластеров, ассоциатов), а также областей с атомным упорядочением по типу кристаллических фаз, свойственных сплаву заданного химического состава (в частности, микрогруппировки на основе тугоплавких химических соединений  $Al_3Ni$ ,  $Al_4La$ ). Растворение этих соединений под воздействием температуры и времени выдержки в перегретом состоянии приводит к необратимому изменению структурного состояния расплава и его постепенному приближению к равновесному состоянию, что отражается на релаксации структурно-чувствительных свойств расплавов, в том числе вязкости [69].

Согласно [66] при исследовании температурных и временных зависимостей вязкости расплавов  $Al_{87}Ni_8Y_5$ ,  $Al_{86}Ni_8La_6$ ,  $Al_{86}Ni_8Ce_6$  и жидких бинарных сплавов  $Al-Ni$  и  $Al-Y$  с содержанием алюминия более 90 ат. % были обнаружены немонотонные релаксационные процессы в расплавах  $Al-Y$  и  $Al-Ni-(La/Y/Ce)$ , которые авторы связывают с распадом неравновесного состояния. Это состояние в жидких сплавах возникает вследствие наследования при плавлении атомных микрогруппировок с упорядочением типа химических соединений  $Al_xP_3M_y$ , которые присутствуют в твердых сплавах. В частности, неравновесное состояние расплава  $Al_{87}Ni_8Y_5$  возникает вследствие наследования микрогруппировок с упорядочением типа соединения  $Al_3Y$ . Для перехода расплавов в равновесное состояние вблизи ликвидуса необходимы длительные изотермические выдержки, при этом повышение температуры расплавов приводит к снижению времени их релаксации [66].

В работе [44] проведены исследования температурных и временных зависимостей магнитной восприимчивости жидких сплавов систем  $Al-Ni-P_3M$  и  $Al-Ni-Co-P_3M$  в широком интервале температур. Установлено, что для всех составов кроме  $Al_{86}Ni_8La_6$ , температурные зависимости магнитной восприимчивости в кристаллическом состоянии следуют обобщенному закону Кюри–Вейсса. Обнаружено аномальное увеличение восприимчивости выше температур  $\sim 1673-1723$  К. В результате проведенных изотермических выдержек, вплоть до 300 мин, релаксаций и гистерезиса изученного свойства для всех

образцов не обнаружено. Данный факт может свидетельствовать о том, что происходящие аномалии на плотности и вязкости, перечисленных выше работ, вызваны, в первую очередь, перестройкой атомной структуры сплавов. В этой работе результаты обсуждаются в предположении о существовании направленных (ковалентных) связей между редкоземельными атомами и атомами алюминия.

Обобщая приведенный выше анализ литературы, можно отметить, что при изучении теплофизических свойств сплавов Al-ПМ-РЗМ при высоких температурах (включая жидкое состояние) разными научными группами были обнаружены особенности, существенно отличающие эти сплавы от других сплавов на основе алюминия. При этом описание этих особенностей находит самые разные теоретические подкрепления.

### **1.5. Постановка задач и выбор объектов исследования**

Проведенный литературный обзор по структуре, свойствам, термической стабильности и стеклообразующей способности сплавов на основе алюминия с переходными и редкоземельными металлами позволяет сделать следующие выводы.

1. Образование наночастиц алюминия, двойных и тройных интерметаллидов при частичной кристаллизации аморфных сплавов Al-ПМ-РЗМ является причиной повышения их служебных свойств, а композиции одинакового химического состава в аморфном и частично-закристаллизованном состояниях могут обладать существенными отличиями в служебных свойствах.

2. Образование аморфной матрицы возможно в композициях Al-Ni-Co и Al-Ni-Fe, без легирования лантаноидами. Незначительные изменения состава сплавов (добавление редкоземельного компонента или варьирование взаимного содержания переходных металлов) приводят к существенным изменениям процесса их кристаллизации и служебных свойств как в сторону их повышения/улучшения, так и к снижению/ухудшению.

3. Для получения аморфных сплавов на основе алюминия оптимальным содержанием алюминия является не более 86 ат. %, а никеля – не более 8 ат. %. Увеличение числа компонентов (как переходных элементов, так и редкоземельных) может способствовать как повышению термической стабильности и GFA, так и их снижению.

4. Процесс кристаллизации аморфных сплавов Al-ПМ-РЗМ сопровождается выделением большого числа метастабильных и стабильных интерметаллидов, стехиометрия многих из них на сегодняшний день изучена недостаточно.

5. Теплофизические свойства сплавов Al-ПМ-РЗМ, склонных к аморфизации, в кристаллическом и жидком состояниях изучены недостаточно для однозначного определения их физико-химических особенностей.

6. Изучение структурно-чувствительных и электронных транспортных свойств аморфных сплавов систем Al-ПМ-РЗМ представляет собой актуальную задачу, а подобные исследования в широком температурном интервале носят единичный характер. Именно из исследований электронных и магнитных свойств аморфных сплавов показана возможность априорного определения GFA без быстрой закалки.

На основе обзора литературы, который представлен в этой главе, были сформулированы следующие основные задачи настоящего диссертационного исследования:

1. Исследовать температурные зависимости плотности сплавов Al-Ni-Co-R (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb), склонных к аморфизации, с различным содержанием переходных металлов в кристаллическом и жидком состояниях.

2. Исследовать температурные зависимости электросопротивления сплавов Al-Ni-Co-R (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb), склонных к аморфизации, с различным содержанием переходных металлов в кристаллическом и жидком состояниях.

3. Получить композиции сплавов Al-Ni-Co-R (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) в аморфном состоянии. В качестве метода для получения аморфных образцов использовать метод спиннингования.

4. Изучить структуру (методами дифракции рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии) аморфных и частично закристаллизованных сплавов Al-Ni-Co-R (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb).

5. Исследовать кинетику кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Co-R методами дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), электросопротивления и рассчитать их GFA.

## **ГЛАВА 2. Методы получения и исследования сплавов Al-ПМ-РЗМ в кристаллическом, жидком и аморфном состояниях**

Для выполнения поставленных задач использованы экспериментальные установки для исследования плотности (методом проникающего гамма-излучения) [70] и электрического сопротивления (бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле) сплавов при высоких температурах [71, 72]. Для получения аморфных образцов использован метод спиннингования расплава на вращающийся водоохлаждаемый медный диск [14]. Исследование кинетики кристаллизации аморфных образцов выполнено методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дифференциального термического анализа (ДТА), дифракции рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Кроме того, измерено электрическое сопротивление аморфных образцов четырехзондовым методом.

### **2.1. Измерение плотности сплавов при высоких температурах и обработка экспериментальных данных**

Метод проникающего гамма-излучения в течение последних 40 лет применяется для измерения объемных структурно-чувствительных свойств металлических расплавов при высоких температурах [73 – 75]. С его использованием получено большое количество данных о плотностях как чистых жидких металлов, так и их сплавов различного типа. Обзоры этих результатов представлены, например, в [76, 77]. В основе метода лежит закон Бугера – Ламберта – Бера для ослабления узкого пучка гамма-излучения исследуемым поглотителем:

$$I = I_0 e^{-\mu d l} \quad (2.1)$$

где  $I_0$  и  $I$  – соответственно интенсивности пучка гамма-квантов до и после прохождения исследуемого образца толщиной  $l$ ,  $d$  – его плотность, а  $\mu$  – массовый

коэффициент ослабления пучка, который зависит от химического состава поглотителя и энергии используемых гамма-квантов.

Несмотря на относительную простоту метода, при его практической реализации возникает целый ряд трудностей, нарастающих по мере повышения желаемой точности измерений. На сегодняшний день известны два варианта данного метода измерений – абсолютный и относительный. Так при использовании абсолютного метода для достижения погрешности значений плотности, не превышающей 1%, требуются данные о коэффициенте  $\mu$  с точностью не ниже указанной величины. В справочниках, например, в [78] погрешность его определения оценивается в 5%. Это послужило основанием для более широкого распространения относительного варианта гамма-метода, в котором поглощение в исследуемом образце сравнивается с поглощением в эталонном твердом образце идентичного состава, плотность которого экспериментально определяется гидростатически при комнатной температуре [79, 80]. Этот вариант метрологически аттестован и включен в Государственный реестр стандартных справочных данных в 2013 году [81].

В лаборатории НОЦ «Расплав» УрГПУ, где выполнено настоящее диссертационное исследование, обоснована возможность абсолютных измерений плотности расплавов гамма-методом с погрешностью, которая для элементов Периодической системы с атомным номером менее 30 не превышает 1 % [70, 82].

Плотность сплавов  $d$  рассчитывается по формуле, следующей из (2.1), но учитывающей конечную ширину пучка  $\gamma$ -квантов:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) + \ln B}{\mu l} \quad (2.2)$$

где  $B$  – фактор накопления, зависящий от их энергии гамма-квантов и геометрии установки. В нашем случае этот фактор не превышает 0.00004, т.е. при измерениях плотности с точностью порядка 0.1% вторым слагаемым в (2.2) можно пренебрегать и считать пучок бесконечно узким.



Авторами работы [83] проанализированы результаты расчетов  $\mu$  для элементов Периодической системы и построена зависимость относительной погрешности определения  $\mu$  от порядкового номера  $Z$  элемента в Периодической системе при использовании изотопа  $\text{Cs}^{137}$  с энергией  $\gamma$ -квантов 661.6 КэВ [83]. Согласно этой зависимости, при указанной энергии, погрешность расчетов  $\mu$  для элементов с порядковым номером менее 30 не превосходит 0.15%. Следовательно, для склонных к аморфизации сплавов на основе алюминия, меди, кобальта и других  $3d$ -переходных металлов точность абсолютных измерений плотности может достигать 0.2%. В нашей работе были использованы значения  $\mu$  для компонентов сплавов, приведенные в работе [83]. Следуя результатам работы [83], для иттербия – самого тяжелого элемента, входящего в состав исследуемых в настоящей работе сплавов, погрешность определения  $\mu$  составляет 1,0 %, что приемлемо для решения задач диссертационного исследования.

Для сплавов, содержащих несколько компонентов, массовый коэффициент ослабления может быть рассчитан по правилу аддитивности [78]:

$$\mu = \sum_i \mu_i C_i \quad (2.3)$$

где  $C_i$  – массовая концентрация  $i$ -го компонента сплава,  $\mu_i$  – массовый коэффициент ослабления этого компонента, соответственно.

Учитывая атомный состав сплавов, рассматриваемых в настоящей работе, применение абсолютной методики позволит не только провести измерения плотности с высокой точностью, но и рассчитать различные тепловые параметры, например, коэффициент теплового расширения. Однако, для проведения данных вычислений требуется тщательный учет погрешностей всех величин, входящих в формулу (2.2).

При измерении плотности гамма-методом пучок излучения проходит не только через исследуемый расплав, но ещё и через ряд деталей установки (стенки печи, водяная рубашка её охлаждения, стенки тигля). Это требует для корректного

определения величины интенсивности  $I_0$  проводить специальный (градуировочный) опыт, в котором просвечивается один из пустых тиглей партии, используемой потом в опытах с исследуемыми расплавами. Градуировка проводится в том же температурно-временном режиме, что и основные опыты. Как в основном, так и в градуировочном опытах в представленном диссертационном исследовании измерения проведены при непрерывном нагреве и охлаждении со скоростью 2 К/мин. Результаты градуировочных опытов для нагрева и охлаждения аппроксимировались полиномом третьей степени.

Значительная погрешность в определении плотности возникает при некорректном измерении интенсивностей  $I$  и  $I_0$ . В представленном диссертационном исследовании учитывались ошибки, обусловленные статистическим характером распада изотопа, мертвым временем счетного тракта, погрешностью определения времени экспозиции, фоновым излучением [84, 85] и эффектами наложения импульсов. Влияние этих факторов на интенсивность описывается формулой:

$$I = \frac{N}{1 - \tau_m N} - N_\phi \quad (2.4)$$

где  $N$  и  $N_\phi$  – число  $\gamma$ -квантов, испущенных изотопом, и зафиксированных из фонового излучения за время экспозиции, соответственно;  $\tau_m$  – мертвое время счетного тракта.

Статистическая погрешность измерения значений интенсивности пучка ( $I$  и  $I_0$ ) определяется числом зафиксированных гамма-квантов ( $N$  и  $N_0$ ) и, при доверительной вероятности 0.95, составляет 0.09 – 0.1 %.

В соответствии с данными паспорта счетчика-радиометра, относительная погрешность определения времени экспозиции составляет 0.1%.

Наличие мертвого времени  $\tau_m$  в работе счетного тракта приводит к тому, что определенная часть  $\gamma$ -квантов, попавших на детектор, остается

незарегистрированной. Погрешность  $\tau_m$  составляет около 1% (значение взято из паспортных данных радиометра).

Интенсивность фонового излучения составляла около 7 имп/с. Ее определяли в специальных опытах, которые проводились при полностью заглушенном втором коллиматоре. Полученные значения учитывали при расчете истинной интенсивности потока  $\gamma$ -квантов по формуле (2.4). Таким образом, погрешность, вносимая фоновым излучением в измерение  $I$  и  $I_0$  близка к 0.021 % и 0.004 %, соответственно.

Менее известным источником погрешностей расчета плотности по формуле (2.2) является искажение амплитуды импульсов при их наложении друг на друга. Поскольку в денситометрических установках осуществляется дискриминация импульсов, соответствующих  $\gamma$ -квантам низкой энергии, этот эффект может играть заметную роль. В работе [86] показано, что эффект наложения импульсов можно учесть, введя в числитель формулы (2.2) дополнительное слагаемое:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) + \varphi(I_0 - I) + \ln B}{\mu l} \quad (2.5)$$

где  $\varphi$  - константа, величина и знак которой зависят в основном от размера детектора и режима работы счетного тракта (порога дискриминации и ширины канала).

Значение  $\varphi$  может быть определено в результате решения либо системы уравнений (2.5), записанных для ряда образцов одинакового состава, но различной толщины, либо одного такого уравнения при тщательно измеренных независимыми методами значениях  $d$ ,  $\mu$  и  $l$ . В некоторых случаях удается исключить влияние наложения импульсов путем нахождения порога дискриминации, при котором выполняется условие  $\varphi=0$ . Однако более удобен расчет плотности по формуле (2.5), в которой константа  $\varphi$  определяется в серии градуировочных опытов.

При определении эффективной длины пути пучка  $\gamma$ -квантов в поглотителе учитывается тепловое расширение тигля. В настоящей работе используются тигли из BeO, которые обладают высокой термической и химической стойкостью (что важно при проведении исследований сплавов, содержащих редкоземельные элементы), а также – практически идеальной цилиндрической геометрией. Измерение внутреннего диаметра тиглей осуществлялось с помощью индикаторного нутромера с погрешностью около 0.05 %. Коэффициент их термического расширения для различных интервалов температур заимствован из работы [87]. Форма и размеры тиглей и коллиматоров потребовали введения поправок на кривизну образца и неоднородность пучка  $\gamma$ -квантов по его сечению. Соответствующая методика приведена в [84]. В нашей работе мы лишь отметим, что суммарная относительная погрешность определения длины пучка в образце, обусловленная неточностью измерений диаметра тигля и значений коэффициента линейного расширения, оказалась близка к 0.08 %.

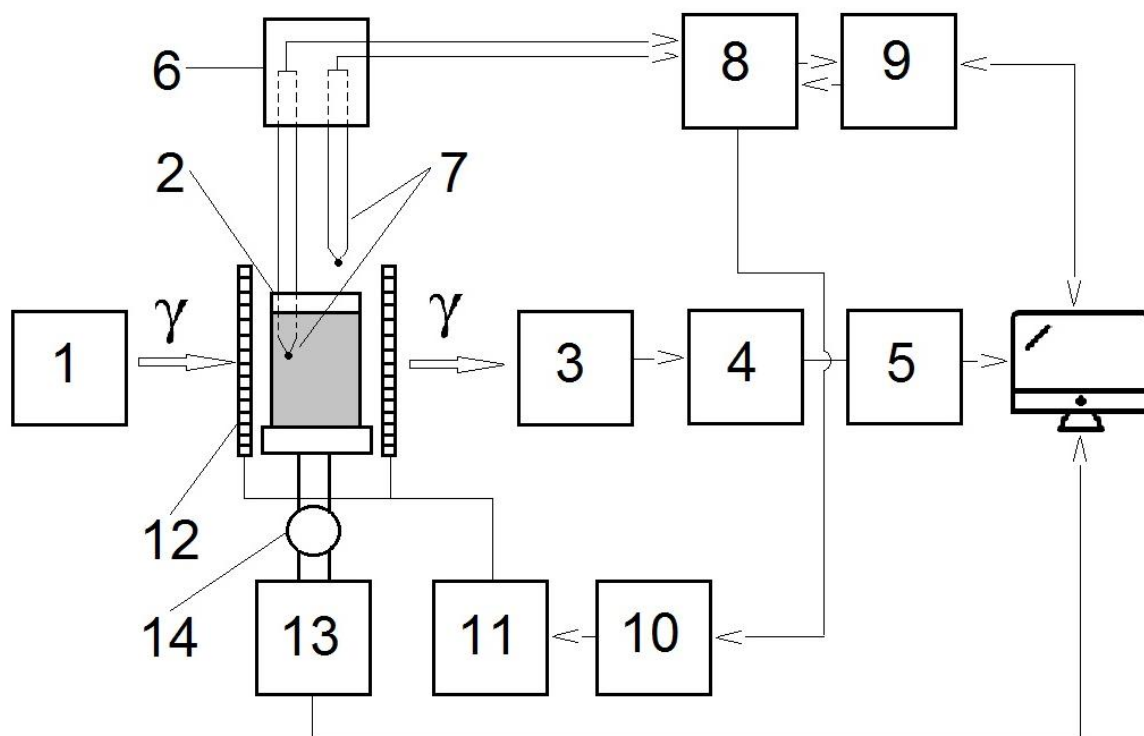
Из формулы (2.5) следует, что относительная погрешность определения плотности может быть вычислена следующим образом:

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I} \ln \frac{I}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I_0}{I_0} \ln \frac{I}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{B} \ln \frac{I}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi}\right)^2} \quad (2.6)$$

Проведенный выше анализ погрешностей измерений величин, входящих в расчёт плотности, показал, что при точном выполнении экспоненциального закона ослабления, оптимальном выборе размеров образцов и прецизионной измерительной аппаратуре, данный метод позволяет получать достоверные данные по плотности расплавов с погрешностью около 0.5 % в широком температурном интервале.

### 2.1.1. Конструкция экспериментальной установки

В период с 2014 по 2016 годы автором диссертационного исследования, совместно с научным руководителем профессором В.Е. Сидоровым, а также профессором П.С. Попелем проведено восстановление и модернизация гамма-плотномера в лаборатории НОЦ «Расплав» УрГПУ. По своей сути была создана новая экспериментальная установка, объединяющая в себе современные решения по автоматизации процесса измерений. Все результаты по плотности, представленные в настоящей работе получены на данном гамма-плотнере. Блок-схема гамма-плотнера представлена на рисунке 4.



**Рисунок 4.** Высокотемпературный гамма-плотномер (блок-схема). 1 – источник  $\gamma$ -квантов в блоке БГИ-75А; 2 – тигель с расплавом; 3 – сцинтилляционный детектор; 4 – счётчик импульсов Robotron 20046; 5 – контроллер ADAM-5000; 6 – термостат; 7 – термопары (управляющая и регулирующая); 8 – программный терморегулятор; 9 – конвертер RS485-USB; 10 – тиристорный блок; 11 – силовой трансформатор; 12 – молибденовый нагреватель; 13 – устройство контролируемого вертикального перемещения тигля; 14 – индикаторный микрометр.

Источником  $\gamma$ -излучения (1) активностью 1.2 Ки и энергией квантов  $\approx 660$  кэВ является препарат  $\text{Cs}^{137}$ , помещенный в стандартный толстостенный защитный блок БГИ-75А. Его положение на подставке специальной конструкции, изготовленной автором, может изменяться путем введения сменных металлических подкладок, позволяющих проводить юстировку системы, сохраняя ее жесткость, без дополнительных регулировочных устройств [70]. Выбор источника с оптимальной активностью гарантирует безопасность обслуживающего персонала.

Пучок  $\gamma$ -квантов формируется двумя последовательными стальными коллиматорами длиной 350 мм и диаметрами 2 и 5 мм, соответственно. Датчиком прошедшего через систему коллиматоров и тигель с расплавом (2) излучения является сцинтилляционный детектор (3) на основе кристалла  $\text{NaI(Tl)}$  диаметром 40 мм с фотоумножителем Robotron, который соединен со счётчиком импульсов (4). Расстояние от источника до сцинтилляционного детектора составляет около 800 мм.

Между коллиматорами помещается цилиндрическая рабочая камера, в центре которой на высокой молибденовой подставке находится исследуемый образец в тигле из  $\text{BeO}$  (2) диаметром около 20 мм. Его нагрев осуществляется бифилярным цилиндрическим нагревателем (12), изготовленным автором из листового молибдена и потребляющим электрическую мощность до 5 кВт. Он монтируется на двух массивных водоохлаждаемых токоподводах, подключенных к силовому трансформатору (11), мощность которого регулируется с помощью тиристорного блока (10), управление которым осуществляется программным терморегулятором (8). Основную функцию охлаждения деталей рабочей камеры играет водяная рубашка. Для повышения однородности нагрева и защиты внутренней поверхности печи служит система цилиндрических и круглых (торцевых) молибденовых экранов, размещенных вокруг нагревателя. Конструкция и подбор материалов обеспечивают проведение длительных опытов при температурах до 1900 К при высоте изотермической зоны около 40 мм.

После плавления образца одна из термопар (7) (контрольная) в чехле из BeO погружается в жидкий сплав и располагается на расстоянии 1-2 мм от пучка гамма-квантов, а вторая (регулирующая) постоянно находится вблизи его поверхности. Такое расположение контрольной и регулирующей термопар позволяет обеспечить точность процесса регулирования и поддержания температуры с точностью до 1-3 К. Процесс плавления контролируется через специальное окно в верхней части печи. Кроме того, контрольная термопара играет роль эффективного перемешивающего устройства, использование которого позволяет обеспечить однородность исследуемых сплавов, отсутствие пор и газовых пузырей. Рабочий объем измерительной камеры изолирован от внешней среды, что позволяет проводить измерения либо в вакууме порядка  $10^{-3}$  Па, либо в атмосфере инертного газа (в нашей работе использовался гелий высокой чистоты 99.995 %).

На компьютере установлено программное обеспечение, разработанное автором работы на базе SCADA-системы сбора и обработки данных Simple Scada, функционал которого позволяет контролировать все этапы эксперимента и обрабатывать получаемые данные о температурах (с контрольной и регулирующей термопар) и числу импульсов по установленной программе с помощью контроллера ADAM-5000/TCP (5) и конвертера RS485-USB (9). Программа позволяет устанавливать время экспозиции одного измерения и задавать параметры эксперимента в зависимости от материала тигля и типа используемой термопары. Итогом выполнения программы является текстовый файл, записываемый в память компьютера, содержащий массив данных о времени измерения, температуре на контрольной и регулирующей термопаре и числе импульсов, зафиксированных счетчиком. Последующая обработка данных осуществляется в стандартном пакете MS Office Excel.

Основными функциональными узлами модернизированной экспериментальной установки являются узел управления нагревом и узел счёта импульсов. Остановимся на более подробном описании их работы.

Холодные концы контрольной и регулирующей термопар (7) располагаются в термостате (6), обеспечивающем стабилизацию температуры с минимальным

отклонением от заданного значения. Термопары соединяются с программным двухканальным терморегулятором производства ООО НПП «Системы контроля» Термодат 16Еб (8). Данный регулятор имеет возможность создания программ процесса нагрева и последующего охлаждения с заданной скоростью от 1 до 1000 К/час, а также программ, имеющих участки изотермических выдержек в течение заданного времени. Одна программа может содержать до 10 шагов, имеется возможность объединения нескольких программ в одну до 800 шагов. Программирование прибора и управление ходом выполнения программ осуществляется с панели прибора или с компьютера через конвертер RS485-USB (9). Благодаря функции плавного повышения подаваемого напряжения на начальном этапе эксперимента, обеспечена защита «холодного» нагревателя, кроме того, создана гальваническая развязка между управляющими элементами (интерфейсом) измерителей и цепью управления нагрузкой. Программный регулятор (8), соединён с тиристорным регулятором напряжения того же производителя (10), который, в свою очередь, управляет силовым трансформатором (11), подключенным к нагревателю печи (12). Тиристорный блок имеет панель алфавитно-цифровой индикации. Кнопки на этой панели позволяют выбирать режим работы. Мы использовали режим фазоимпульсного управления (ФИУ), в котором тиристоры открываются на регулируемую часть каждого полупериода колебаний напряжения сети. Это позволяет плавно изменять эффективное напряжение и мощность на нагрузке.

Узел счёта импульсов, прошедших через тигель с образцом, по сравнению с предыдущими вариантами сборки экспериментальной установки, описанным, например, в [84, 85] был существенно модернизирован. В используемую нами схему, был введен контроллер ADAM-5000/TCP (5). Применение данного контроллера позволило в режиме реального времени получать данные о числе импульсов, зафиксированных детектором, и сохранять их в виде таблицы с соответствующими данными о температурах (контрольной и регулирующей), как было описано выше.



Основным достоинством данной комбинации приборов управления нагревом и счёта импульсов является возможность автоматизации процесса измерений и, фактически, процесс эксперимента сводится к выбору заранее созданной программы нагрева-охлаждения, синхронизации со счётным трактом и дальнейшей обработки массива данных «температура – число импульсов».

Устройство контролируемого вертикального перемещения подставки с тиглем (13), созданное Д.А. Ягодиным [84] и модернизированное автором работы, позволяет проводить измерения плотности просвечиваемой части образца на различных расстояниях от дна тигля, что важно при исследовании сплавов с существенно различными плотностями компонентов, либо для контроля гомогенности изучаемого расплава. Изменение положения подставки с тиглем контролируется ползунковым резистором с линейной характеристикой (14) (вертикальная координата прямо пропорциональна величине сопротивления). Перемещение подставки осуществляется автоматически с помощью шагового двигателя, управляемого реле из программы, объединяющей регистрацию и сбор данных с приборов гамма-денситометра. Во время проведения опыта значения сопротивления (координаты) записываются в программу на компьютере автоматически, что позволяет при обработке результатов строить не только температурные зависимости плотности, но и ее зависимости от этой координаты.

Узел контроля и управления давлением в измерительной камере (на схеме не показан) также был существенно модернизирован. Для создания вакуума в рабочей камере используется система насосов: 2НВР-5ДМ (для создания предварительного вакуума  $\approx 10^{-1}$  Па) и НВДМ-100 (для создания глубокого вакуума  $\approx 10^{-3} - 10^{-4}$  Па). Измерение величины давления осуществляется тепловым преобразователем ПМТ-4М, который соединен с цифровым вакуумметром ВИТ-12Т3 производства ООО НПП «Системы контроля». Вакуумметр оснащен выходом RS485, через который по порту RS485-USB (9) передает данные о давлении в измерительной камере в программу. Таким образом, оператор установки может вести учет за всеми параметрами эксперимента (температура, давление, число импульсов) в одной

программе на компьютере. Кроме того, применение этого прибора позволило существенно повысить эргономичность гамма-денситометра.

Управление питанием исполнительных приборов и основных узлов экспериментальной установки осуществляется со специально созданного автором щита, на котором смонтированы измерительные приборы силовой части (амперметры и вольтметры обмоток трансформатора), а также кнопки и тумблеры управляющих узлов, создан коммутационный узел. Опыт эксплуатации свидетельствует об эргономичности и надежности гамма-плотномера.

## **2.2. Измерение электрического сопротивления сплавов в кристаллическом и жидком состояниях**

Электрическое сопротивление относится к числу важнейших физических свойств металлических сплавов, как в твёрдом, так и в жидком состоянии, а изучение этого свойства позволяет получать сведения об электронном строении и характере химической связи в металлах [77].

Большинство методов исследования электрического сопротивления представляют являются контактными, при применении которых требуется соблюдение строгой геометрии исследуемых образцов [71]. Кроме того, окисление поверхности расплавов и электрических измерительных контактов при высоких температурах может привести к появлению неконтролируемых погрешностей [72]. Наряду с этим, для исследования температурных зависимостей электросопротивления большое распространение получил бесконтактный метод, который заключается в том, что образец на упругой нити помещён во вращающееся магнитное поле, создаваемое тремя парами медных катушек, соединённых в звезду, которые представляют собой статор [71, 72]. Индукционные токи в образце цилиндрической формы создают магнитный момент, который взаимодействует с внешним магнитным полем и образец испытывает действие вращающего механического момента  $M$ , которому противодействует упругость нити. Угол поворота образца  $\varphi$  при этом зависит от его электрического сопротивления и

размеров, от величины и частоты вращающего магнитного поля, а также от коэффициента упругости нити  $k$ . Впервые этот метод был предложен в работе [88] (ещё раньше подобная задача была решена для сферического образца Г. Герцем), а до расчётных формул в случае цилиндрического образца доведён А.П. Регелем [71].

Расчётная формула электрического сопротивления бесконтактного метода во вращающемся магнитном поле представляет собой выражение вида:

$$\rho = \rho_0 \frac{\varphi_0}{\varphi} \left(\frac{I}{I_0}\right)^2 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1.76} \quad (2.7)$$

где  $\rho$  – удельное электросопротивление,  $\varphi$  – угол поворота образца,  $I$  – сила тока в катушке статора, создающего вращательное магнитное поле и  $V$  – объём образца. Обозначения с нижним индексом «ноль» относятся к эталонному образцу, без индекса к исследуемому.

Как было показано Л.В. Говорухиным [72] в экспериментах по определению оптимальных геометрических размеров (высоты и радиуса) цилиндрических образцов для измерения электросопротивления, предпочтительным является соотношение  $h/R > 1$ . Это отношение определяет показатель степени 1.76 последнего множителя в формуле для определения сопротивления. В своей работе автор показал, что в широком температурном интервале и с учетом строгого измерения геометрических параметров эталона и исследуемого образца при комнатной температуре для достижения значений погрешности, не превосходящих 2-3 %, значение отношения  $h/R = 1,76$  является оптимальным [72]. В нашей работе мы руководствовались этим эмпирическим правилом.

В качестве эталонного образца может использоваться металл, температурная зависимость электрического сопротивления которого линейно меняется в требуемом температурном интервале. Такими металлами могут быть вольфрам или молибден, температурная зависимость сопротивления которых имеет линейный вид до 2300 К [89]. В настоящей диссертационном исследовании в качестве

эталонного образца использовался зонноочищенный монокристалл молибдена в виде цилиндра объемом  $V = 2.69 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$ .

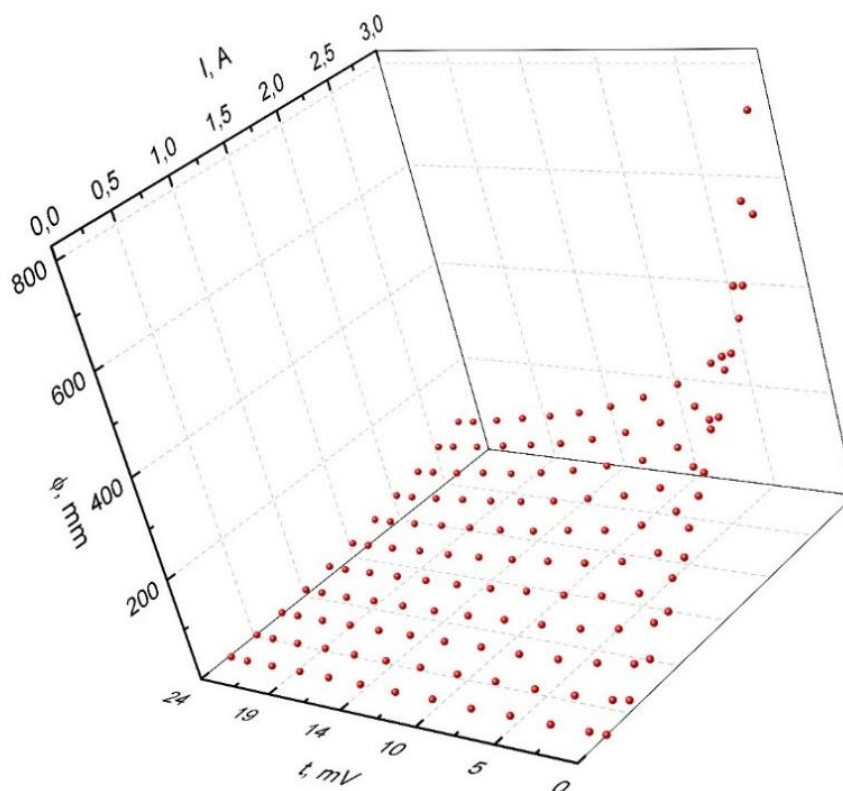
Температурная зависимость электросопротивления эталонного образца из молибдена  $\rho_0$  в температурном интервале 50 – 2000 К описывается выражением [72]:

$$\rho_0 = -1.04 + 22.63 * 10^{-3}T + 2.46 * 10^{-6}T^2 \quad (2.8)$$

Основной сложностью при измерениях электросопротивления бесконтактным методом является необходимость равенства заданного тока и температуры в экспериментах с эталоном и исследуемым образцом. В случае, если ток, поданный на катушки статора, будет выше или ниже тока, который подавался на катушки в эксперименте с эталоном, погрешность измерений будет расти.

Для того, чтобы избежать подобных эффектов, С.А. Упоровым и Д.А. Ягодиным была предложена и доработана автором настоящего диссертационного исследования оригинальная методика проведения градуировочного эксперимента с эталонным образцом из молибдена.

Эта методика сводится к измерению температурно-полевой зависимости угла отклонения эталонного образца. При заданной температуре (с изотермическими выдержками не менее 15 минут) регистрируется угол отклонения образца от положения равновесия в зависимости от тока (величины магнитного поля), поданного на катушки статора. Величина тока при каждой измеренной температуре составляла от 0 А до 2,75 А. На рисунке 5 приведён трёхмерный график в координатах (ток – температура – угол отклонения), полученный экспериментальным путём для эталонного образца из молибдена. Каждая точка на этом графике – это угол отклонения образца от положения равновесия при определённой постоянной температуре и заданном токе в статоре.



**Рисунок 5.** Калибровочная поверхность  $\varphi_0 = f(t, I)$  для эталонного образца из молибдена. Оси перемасштабированы для удобства визуального восприятия поверхности ( $\varphi_0$  – угол поворота образца;  $I$  – сила тока в катушках статора, создающего вращающееся магнитное поле;  $t$  – температура).

Полученные по результатам эксперимента точки образуют поверхность, математическое представление которой – это интерполяция методом наименьших квадратов полученных точек полиномиальной поверхностью  $\varphi_0 = f(t, I)$  восьмой степени. Степень полинома подбирается согласно критерию значимости коэффициентов и проверяется по значению стандартного отклонения от экспериментальных точек. Применение описанной методики калибровки по молибдену упрощает расчётную формулу и позволяет использовать все полученные экспериментальные точки при различных температурах для исследуемого образца. Иными словами, в отличие от предыдущего способа, описанного выше, используя данные градуировочного опыта в основном эксперименте не требуется строгий подбор тока статора в основном эксперименте.

Таким образом, расчётная формула (2.7) упрощается:

$$\rho = \rho_0 \frac{\varphi_0}{\varphi} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1.76} \quad (2.9)$$

Обозначения с нижним индексом 0 относятся к эталонному образцу из молибдена, без индекса – к исследуемому. Значения  $\varphi_0$  соответствуют значениям функции  $\varphi_0 = f(t, I)$ . Опыт применения такой методики проведения эксперимента с эталоном показал, что результаты одного градуировочного опыта можно использовать для обработки данных нескольких исследуемых образцов.

Большой вклад в точность определения электрического сопротивления вносит определение объема эталона и исследуемого сплава. В свою очередь изменение массы эталона и образца строго контролируется до и после проведения опытов. Таким образом, переменной величиной вместо объема становится плотность эталона и исследуемого сплава, а формула для определения электросопротивления приобретает вид:

$$\rho = \rho_0 \frac{\varphi_0}{\varphi} \left(\frac{m*d_0}{m_0*d}\right)^{1.76} \quad (2.10)$$

где  $\varphi$  – угол отклонения образца от положения равновесия,  $m$  – масса образца,  $d$  – плотность. Обозначения с индексом 0 относятся к эталонному образцу.

Так как в настоящей работе исследуется плотность методом проникающего гамма-излучения, описание которого дано выше, температурные значения плотности и ее абсолютные значения используются при расчетах электрического сопротивления, что существенно повышает качество представленных результатов.

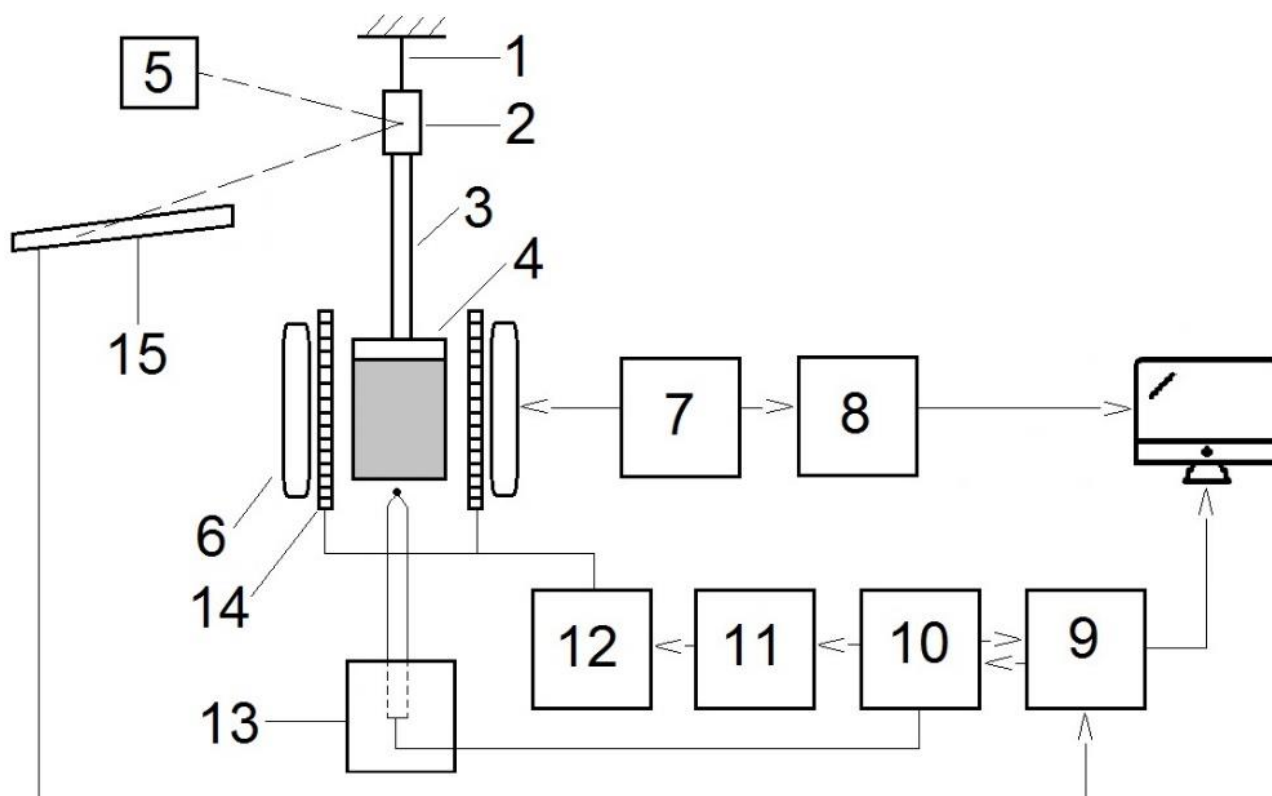
Из формулы (2.10) следует, что относительная погрешность определения сопротивления может быть рассчитана по формуле:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho_0}{\rho_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\varphi_0}{\varphi_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi}\right)^2 + \left(1.76 * \frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(1.76 * \frac{\Delta m_0}{m_0}\right)^2 + \left(1.76 * \frac{\Delta d_0}{d_0}\right)^2 + \left(1.76 * \frac{\Delta d}{d}\right)^2} \quad (2.11)$$

Здесь учитывается погрешность в определении электросопротивления эталонного образца, угла отклонения эталона и исследуемого образца, а также ошибки в измерениях их массы и плотности. С учетом всех перечисленных выше параметров результирующее значение погрешности в определении электросопротивления не превосходит 3%.

### 2.2.1. Конструкция экспериментальной установки

Экспериментальные исследования, выполненные в рамках данной работы, проведены на автоматизированной экспериментальной установке. Блок-схема установки приведены на рисунке 6.



**Рисунок 6.** Установка для измерения электросопротивления (внешний вид и блок-схема).

1 – нихромовая нить подвеса, 2 – зеркало в патроне, 3 – шток из огнеупорного материала, 4 – тигель с образцом, 5 – лазер, 6 – катушки статора, 7 – ЛАТР, 8 – вольтметр В7-78/1, 9 – микропроцессорная плата сбора данных, 10 – программный терморегулятор, 11 – тиристорный блок, 12 – силовой трансформатор, 13 – термостат холодных концов термопары, 14 – нагреватель, 15 – микропроцессорная линейка.

В основе метода измерения электрического сопротивления лежит принцип регистрации угла отклонения образца от положения равновесия в зависимости от величины магнитного поля (тока, подаваемого на катушки). Определение угла отклонения, в использованной для настоящего исследования экспериментальной установке, осуществляется фотометрическим методом. Подвесная система, созданная в установке, состоит из нихромовой нити (1), которая соединена со штоком из огнеупорного материала (оксид бериллия) (3), зеркалом (2) и тиглем с исследуемым образцом (4), представляет собой конструкцию, способную отклоняться под воздействием внешнего магнитного поля, создаваемого тремя парами медных катушек (6).

Лазерный луч, создаваемый лазером на основе полупроводникового лазерного диода LD 650-16 (5), отражается от зеркала подвески (2), через окно в вакуумной камере. Трудоемким и важным здесь является измерение угла отклонения лазерного луча, отражённого зеркалом подвесной системы установки. Чувствительность установки определяется расстоянием от зеркала до места измерения лазерного пятна, чем больше это расстояние, тем выше чувствительность. В нашей установке оно равно 5 м. Однако при высокой чувствительности возрастает шум, связанный с вращениями и колебаниями подвески в вертикальной плоскости. Для преодоления этой проблемы в настоящей работе нами была использована система (15), состоящая из 512 фототранзисторов с диаметром линзы 3 мм. Эти фототранзисторы смонтированы вплотную друг к другу на 8 печатных платах (по 64 фототранзистора в каждой), закреплённых на металлической раме – линейке. Длина всей линейки, около 1,5 метров. Информация о положении лазерного пятна усреднённая за определённый интервал времени, кратный периоду колебания подвески, передаётся на микропроцессорную плату сбора данных (9). Данные, поступившие на плату (9), обрабатываются на компьютере специальным программным обеспечением, разработанным В.А. Дегтянниковым. Для повышения точности измерений положения луча лазера важно знать собственную частоту колебаний подвески и выбирать время усреднения равное ее собственному периоду. У используемой нами подвески этот



период составлял примерно 4 с, а измерения одной точки длились 8 с, за это время измерение положения координаты лазерного луча происходило 400 раз (время опроса 20 мс). Таким образом, использование данной системы регистрации, позволяет добиться точности определения координаты отраженного луча лазера до 0,5 мм.

Одновременно с записью данных о положении луча, происходит передача данных об измеренном токе в катушках статора (6), создающих магнитное поле, величина которого задается вручную с помощью ЛАТРа (7) и контролируется вольтметром В7-78/1. Данные с вольтметра поступают на компьютер через СОМ-порт.

Управление нагревом печи экспериментальной установки организовано по схеме, аналогичной схеме управления нагревом в печи гамма-плотномера, однако управление программами нагрева/охлаждения задается программным терморегулятором Термодат 14Е5 (10), который через тиристорный блок (11) управляет силовым трансформатором (12), соединенным с молибденовым нагревателем (14). В процессе выполнения опытов по измерению электросопротивления автором были заданы программы ступенчатого нагрева/охлаждения с изотермическими выдержками в течение 15 минут. Шаг по температуре составил 20-25 градусов.

Таким образом, результатом измерения одной экспериментальной точки является массив данных температура – ток – положение луча лазера, обработка которого осуществляется в стандартном пакете MS Office Excel.

Управление приборами осуществляется со специально созданного автором работы щита управления, который содержит тумблеры и кнопки.

### **2.3. Получение аморфных сплавов на основе алюминия**

Представленное в данном параграфе и параграфе 2.4. описание методов получения и исследования аморфных сплавов дано для оборудования лаборатории физики металлов – структурного подразделения Института физики Словацкой

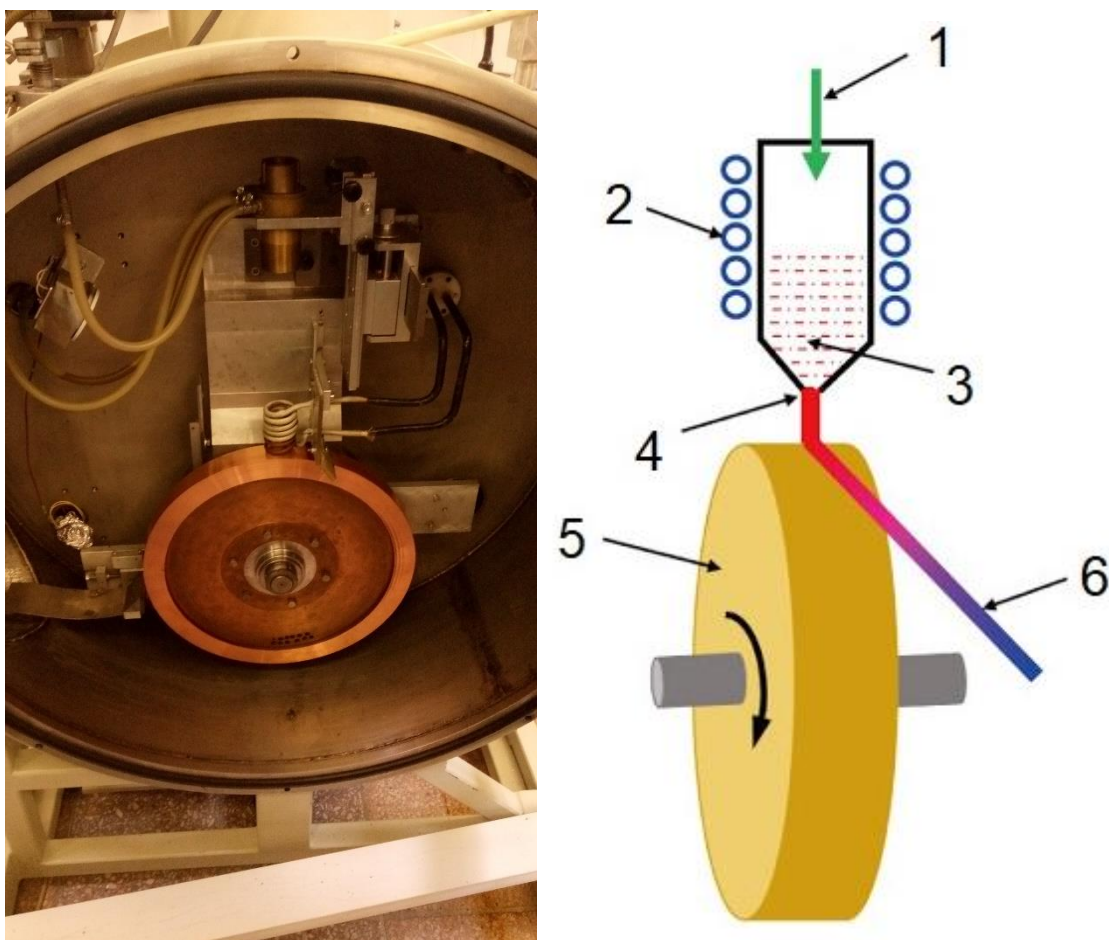
академии наук (г. Братислава, Словакия). Работа на представленном оборудовании была проведена лично автором работы совместно с сотрудниками лаборатории в 2017 и 2019 годах в рамках учебно-научных стажировок.

Получение сплавов в аморфном (некристаллическом) состоянии представляет собой достаточно сложный технологический процесс. Однако, на сегодняшний день существует большое число методов получения аморфных сплавов. В соответствии с агрегатным состоянием исходного материала их можно классифицировать на три группы [13]:

- получение аморфных сплавов из газовой фазы (осаждение наночастиц порошка на охлаждаемой поверхности);
- получение аморфных сплавов закалкой из жидкого состояния;
- получение аморфных сплавов обработкой твердого материала (лазерная обработка поверхности, направленный взрыв, пластическая деформация и т.д.).

Методы из первой и третьей групп достаточно трудоемки и сложны в технологическом исполнении, поэтому широкое распространение получили методы получения аморфных сплавов закалкой из жидкого состояния. В свою очередь, среди методов второй группы особое место занял метод разливки жидкого расплава на быстровращающийся водоохлаждаемый медный диск (барабан) – метод спиннингования.

На рисунке 7 представлена фотография и блок-схема основных функциональных узлов установки, реализующей метод спиннингования, которая использована в настоящем диссертационном исследовании для получения аморфных образцов.



**Рисунок 7.** Внешний вид и блок-схема установки для получения аморфных образцов методом спиннингования.

Принцип получения аморфных сплавов методом спиннингования заключается в следующем. Навески сплава помещаются в кварцевый цилиндрический тигель (3), внутренняя поверхность которого обработана нитридом бора для предотвращения взаимодействия жидкого расплава с кварцем. Тигель помещается в индуктор (2) в вертикальном положении таким образом, чтобы расстояние между соплом тигля (4) и поверхностью медного диска (5) не превышало требуемой толщины будущего аморфного образца (ленты). Размер сопла соответствует ширине будущего аморфного образца. Через верхний торец тигель соединен с вакуумным и газовым узлами установки (1), через которые происходит напуск инертного газа (аргона) и контроль за его давлением. В процессе пуска установки индуктор начинает разогревать сплав, помещенный в кварцевом тигле, а медный диск начинает вращение вокруг своей оси с заданной

частотой. Температура расплава контролируется с помощью пирометра, и в момент, когда ее значение достигает требуемых технологическим процессом значений, давление аргона резко повышают, создавая таким образом избыточное давление над поверхностью расплава. Под действием этого избыточного давления расплав начинает вытекать через сопло и попадает на медный диск. При соприкосновении с поверхностью диска происходит процесс быстрой передачи тепловой энергии и резкое охлаждение расплава, а так как диск вращается, полученный образец «вытягивается» в виде ленты (6).

## **2.4. Методы исследований аморфных и нано-кристаллических сплавов**

### **2.4.1. Дифракционные исследования аморфных и нано-кристаллических сплавов**

К одним из основных методов исследования структуры объектов относится дифракция рентгеновских лучей. Данный метод относится к прямым методам исследования аморфных сплавов и является одним из самых распространенных, благодаря относительной простоте и универсальной технической реализации.

В нашей работе использован дифрактометр Bruker D8 Advance (Cu  $K_{\alpha}$  излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) в конфигурации параллельного пучка. Зеркало Гебеля было установлено в падающем пучке, а щель Соллера в положении 0.23 градуса, монохроматор LiF - на пути дифрагированного пучка. Данные фиксировались с помощью сцинтилляционного счетчика, положение которого менялось в процессе эксперимента от  $2\theta = 20$  до 105 градусов. Измерение проводилось под постоянным углом падения 10 градусов. Время экспозиции составляло от 6 до 60 с, в зависимости от поставленных задач. Для определения параметров решетки составляющих фаз использовался программный пакет TOPAS v3 (Bruker AXS) как в режиме определения структуры по Ритвельду [90] (для уточнения параметров решетки и масштабных коэффициентов), так и в качестве hkl-аппроксимации.

## 2.4.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Прямые исследования микроструктуры аморфных и нанокристаллических сплавов выполнены на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan Themis 300 с зондовой коррекцией в режиме сканирования (STEM) при ускоряющем напряжении 200 кВ, оборудованном системой Super-X EDS и спектрометром EEL (Gatan Enfinium ER, 977). Угол схождения зонда был установлен на 17.5 мрад для визуализации. Значение тока зонда  $\sim 70$  нА. Изображения спектра энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (англ.: energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDS) получены путем последовательного сканирования определенной области образца и записи совокупных спектров EDS в каждой позиции. Химические карты EDS получены путем интегрирования скорректированного фона и подгонки интенсивности пиков поглощения Al K $\alpha$ , Co K $\alpha$ , Ni K $\alpha$  и PЗМ L $\alpha$ . Сканирующие микрофотографии образцов получали одновременно 3 детектора, а именно:

- высокоугловое кольцевое темное поле (HAADF) с углом сбора 101-200 мрад;
- кольцевой детектор темного поля (ADF) с углом сбора 24-95 мрад;
- кольцевой детектор светлого поля (ABF) с углом сбора был 13-20 мрад.

Эксперимент по дифракции нанолучевых пучков проводился в режиме микрозондового ПЭМ в режиме сканирования. Полученные данные регистрировались одновременно детектором HAADF и CMOS-камерой (FEI Ceta 16M). Эксперимент проводился с временем задержки 35 мс и с массивом сканирования 40x41 пиксель, в результате чего было получено 1640 дифракционных картин. Полученные изображения были проанализированы и обработаны с помощью плагина Cornell Spectrum Imager (CSI) для программного обеспечения ImageJ. Зонд был настроен так, чтобы размер результирующего луча был сравнимым или меньшим, чем размер пикселя в эксперименте со сканированием. Средний диаметр пучка составил  $\sim 2$  нм.

Перед экспериментами в электронном микроскопе исследуемые образцы отполированы с помощью установки ионной полировки до электронной прозрачности с использованием прецизионной ионной полировочной установки (Gatan 691) с охлаждением LN<sub>2</sub>. Чтобы сохранить тонкую структуру и удалить следы шлифования, на заключительной стадии использовалось ускоряющее напряжение всего 1 кВ.

### **2.4.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия и дифференциальный термический анализ**

Исследование аморфных образцов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА) позволяет изучить особенности кристаллизации аморфных сплавов. При проведении ДСК и ДТА анализов могут быть зафиксированы точки перехода стекло – жидкость (точки стеклования), а также эндо- и экзотермические эффекты, свидетельствующие об образовании в аморфной матрице наночастиц чистых компонентов или интерметаллидов, существенно влияющих на физико-химические свойства образцов, а также процессов плавления и кристаллизации.

В нашей работе мы провели ДСК и ДТА аморфных лент всех полученных композиций на автоматизированном калориметре DSC-7 при постоянном потоке защитного аргона 40 мл/мин. и анализаторе ДТА-7 в потоке защитного аргона 20 мл/мин. производства Perkin Elmer. Фиксирование тепловых эффектов проведено со скоростями нагрева 10, 20 и 40 К/мин. Образцы размещались в алюминиевых тиглях (в ДСК анализе) и алундовых тиглях (в ДТА анализе), максимальная температура в опытах составляла 900 К (ДСК) и 1550 К (ДТА). Перед проведением ДТА-анализа была проведена калибровка установки по точкам плавления чистых алюминия и золота. Определение характерных температур было проведено в программе Pyris Data Analysis, которая предназначена для анализа данных с приборов PerkinElmer.

Считается, что в процессе быстрой закалки расплава аморфная матрица наследует структуру жидкого состояния исходного сплава, что подтверждается рядом исследований [91, 6]. Таким образом, изучение процессов плавления/кристаллизации сплавов Al-Ni-Co-PЗМ, склонных к аморфизации, с помощью калориметрических исследований, позволит построить целостную картину об особенностях строения этих объектов.

#### **2.4.4. Измерение электрического сопротивления аморфных сплавов**

Температурные зависимости электрического сопротивления аморфных сплавов позволяют не только фиксировать температуры фазовых переходов и проводить их анализ вместе с данными ДСК, но и судить об электронной структуре аморфного и нанокристаллического состояний в процессе непрерывного нагрева. В совокупности с данными дифракции рентгеновских лучей, используя результаты по электросопротивлению, можно построить целостный анализ структуры сплавов Al-Ni-Co-PЗМ.

В нашей работе измерено относительное удельное электрическое сопротивление аморфных лент стандартным четырехзондовым методом, подробное описание которого дано в работе [65].

Образцы аморфных лент помещались в камеру экспериментальной установки на изложницу из слюды, таким образом, чтобы обеспечить надежное взаимодействие образца и проводящих контактов, которые предварительно зачищались мелкой шкуркой для улучшения качества передачи электрического сигнала. Измерительная камера представляет собой водоохлаждаемый контейнер, в котором создается непрерывная циркуляция защитного аргона для предотвращения окисления и охрупчивания аморфной ленты при нагреве.

## *Основные выводы к Главе 2*

1. Модернизированы экспериментальные установки для измерения плотности методом проникающего гамма-излучения и электрического сопротивления бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле. В ходе модернизации:

- Реализована система автоматизации эксперимента по измерению плотности, благодаря использованию датчиков, приборов и программного обеспечения, позволяющих осуществлять управление процессом нагрева/охлаждения, регистрации интенсивности излучения и других параметров эксперимента и запись данных с помощью компьютера в автоматическом режиме (по программе).

- Реализована система автоматизированного нагрева/охлаждения по программе (с изотермическими выдержками или в непрерывном режиме), что существенно упростило процесс проведения экспериментов.

- Апробирована и доработана система автоматической записи координаты луча лазера на экспериментальной установке для измерения электрического сопротивления металлических расплавов, что позволило существенно сократить время записи данных и повысить точность регистрируемых значений.

2. Освоен метод получения аморфных металлических лент – метод спиннингования. Изучены особенности подготовки заготовок сплавов перед разливкой и технологического процесса подготовки установки для получения аморфных лент.

3. Освоены и изучены методы исследования аморфных металлических сплавов (методы рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и контактный четырёхзондовый метод измерения электрического сопротивления металлических лент на переменном токе).



### **ГЛАВА 3. Свойства сплавов Al-Ni-Co-R в кристаллическом и жидком состояниях**

Сплавы составов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) для измерений плотности и электрического сопротивления получены путём переплавки исходных компонентов – Al 99.999%, Ni 99.98%, Co 99.98%, R (Nd 99.5%, Sm 99.5%, Gd 99.5%, Tb 99.5%, Yb 99.5%) методом электродуговой плавки в печи МАМ-1 (Edmund Buhler GmbH) [92] в атмосфере аргона, очищенного титаном. Переплавка каждого сплава проводилась 4 раза для обеспечения равномерного перемешивания компонентов и получения гомогенных по объёму слитков.

Для измерений плотности и электросопротивления навески полученных сплавов были повторно переплавлены в тиглях из оксида бериллия в вакууме  $10^{-2}$  Па для придания образцам цилиндрической формы тиглей при температуре 1400 К в течение 40 минут. В процессе переплавки образцы перемешивались с помощью погружной контрольной термопары не менее 3 раз для удаления газовых пузырей и пор, отсутствие которых контролировалось сканированием тигля по высоте от дна до поверхности расплава.

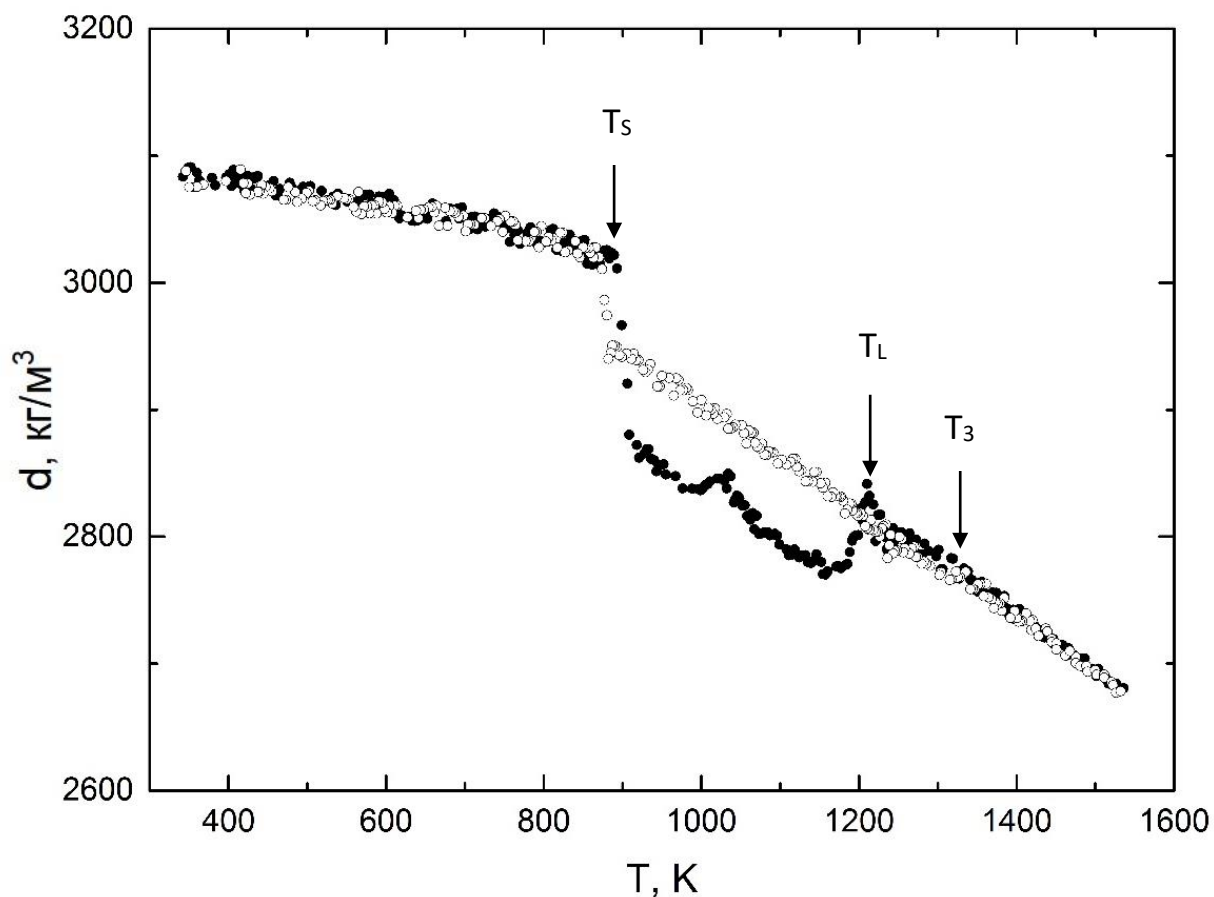
Отсутствие изменений состава исследуемых сплавов контролировалось методом взвешивания исходных навесок и переплавленных образцов на аналитических весах СЕ-224С. Отличие масс переплавленных образцов и навесок не превышало 0.002 г., что в рамках нашего исследования свидетельствует об отсутствии процессов испарения, кипения компонентов сплавов или их осаждения на элементах измерительной камеры или стенках тиглей.

#### **3.1. Плотность сплавов Al-Ni-Co-R**

В данном параграфе представлены результаты исследований температурных зависимостей плотности сплавов Al-Ni-Co-R. Обсуждение результатов приведено в порядке от сплавов с легкими редкоземельными металлами – неодимом и

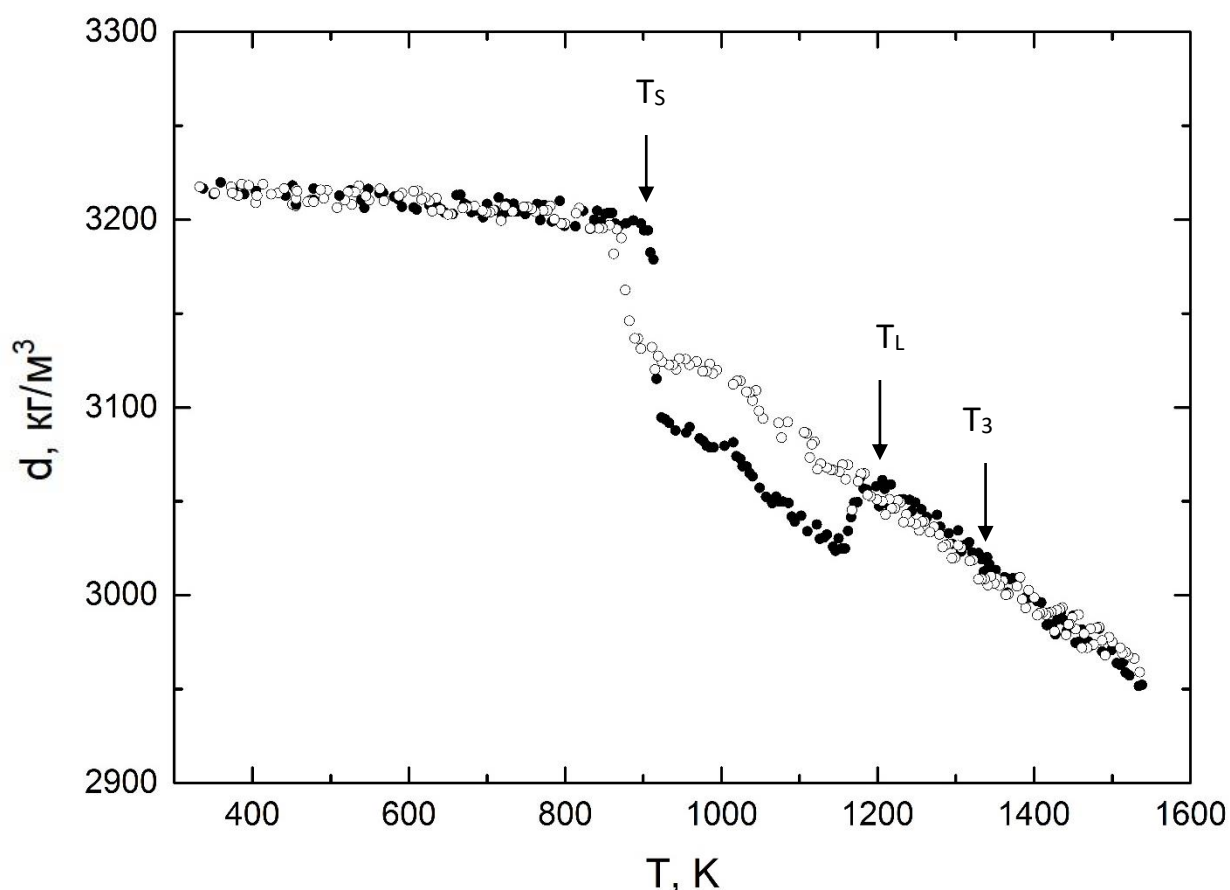
самарием к сплавам с иттербием с различными комбинациями переходных металлов (4% никеля + 4% кобальта; 6% никеля + 2% кобальта).

Температурные зависимости плотности сплавов с неодимом представлены на рисунках 8, 9.



**Рисунок 8.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$ .

$T_S$  – солидус,  $T_L$  – ликвидус,  $T_3$  – температура гистерезиса

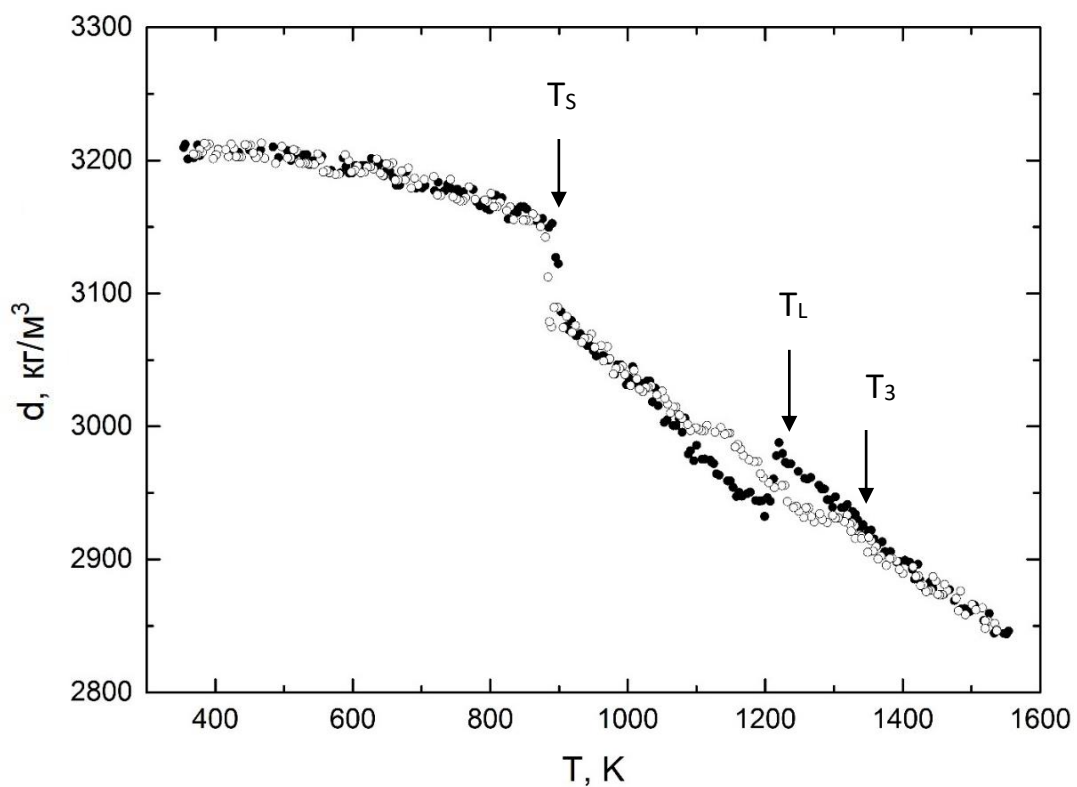


**Рисунок 9.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ .

$T_s$  – солидус,  $T_L$  – ликвидус,  $T_3$  – температура гистерезиса

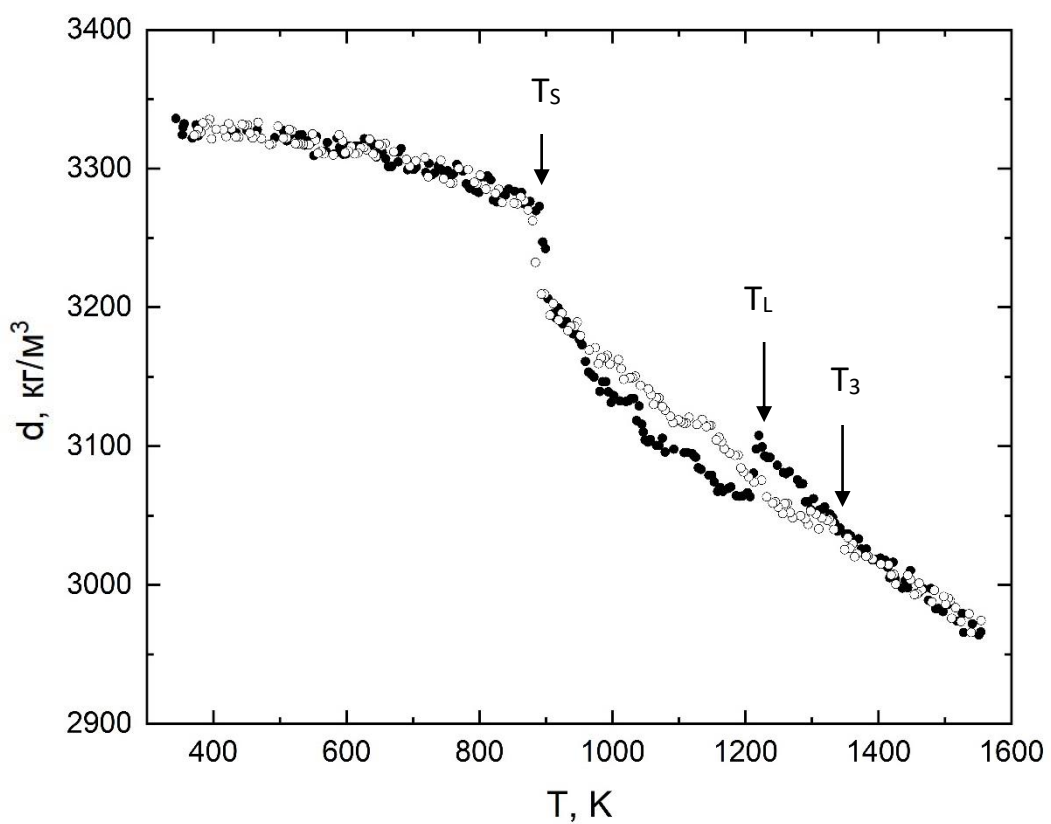
Установлено, что сплавы имеют широкую двухфазную область, температурная зависимость плотности при нагреве в которой имеет нетипичный для алюминиевых сплавов вид. Плотность сплавов резко уменьшается при температуре солидус, в двухфазной области имеет сложный вид и растет при температуре ликвидус. Подобный результат для сплавов Al-Ni-Co-R, склонных к аморфизации, был обнаружен нами впервые. Ещё одной особенностью изученных сплавов является несовпадение хода температурной зависимости плотности при нагреве и последующем охлаждении в двухфазной области (точки, зафиксированные при охлаждении, лежат выше точек, снятых при нагреве).

Температурные зависимости плотности для сплавов с самарием приведены на рисунках 10, 11.



**Рисунок 10.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$ .

$T_s$  – солидус,  $T_L$  – ликвидус,  $T_3$  – температура гистерезиса

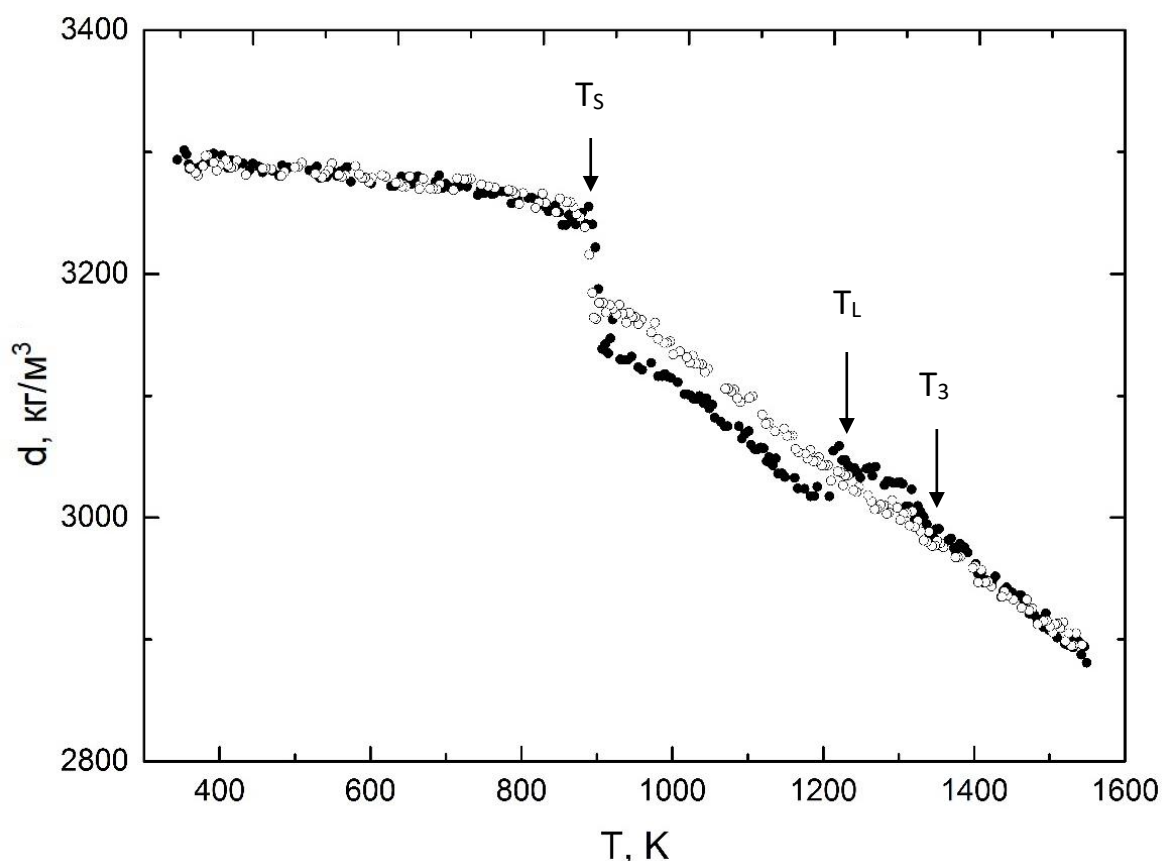


**Рисунок 11.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$ .

$T_s$  – солидус,  $T_L$  – ликвидус,  $T_3$  – температура гистерезиса

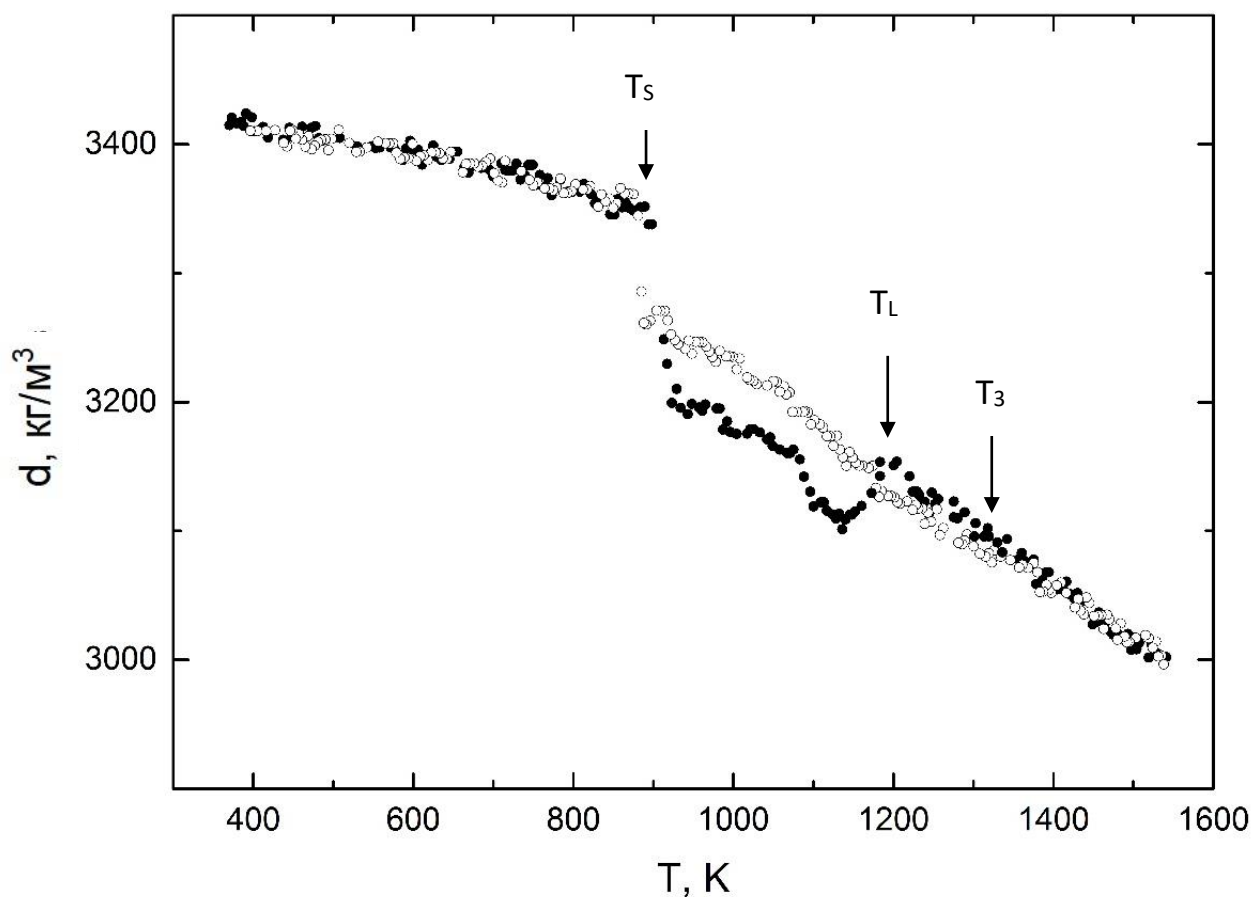
Сплавы с самарием имеют аналогичные сплавам с неодимом особенности. Плотность резко возрастает при температуре ликвидус. Однако, величина гистерезиса плотности в двухфазной области значительно меньше. В сплаве, содержащем одинаковое количество никеля и кобальта, гистерезис плотности заканчивается при температуре  $\sim 1080$  К, и до температуры солидус плотность демонстрирует одинаковое поведение при нагреве и охлаждении. В сплаве с повышенным содержанием никеля плотность в двухфазной области имеет более сложный вид, а гистерезис плотности заканчивается вблизи температуры солидус при температуре  $\sim 930$  К. Относительное изменение плотности ( $\Delta d$ ) при температуре солидус в сплавах с самарием меньше, чем в сплавах с неодимом.

Политермы плотности сплавов, содержащих гадолиний, представлены на рисунках 12, 13.



**Рисунок 12.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$ .

$T_S$  – солидус,  $T_L$  – ликвидус,  $T_3$  – температура гистерезиса



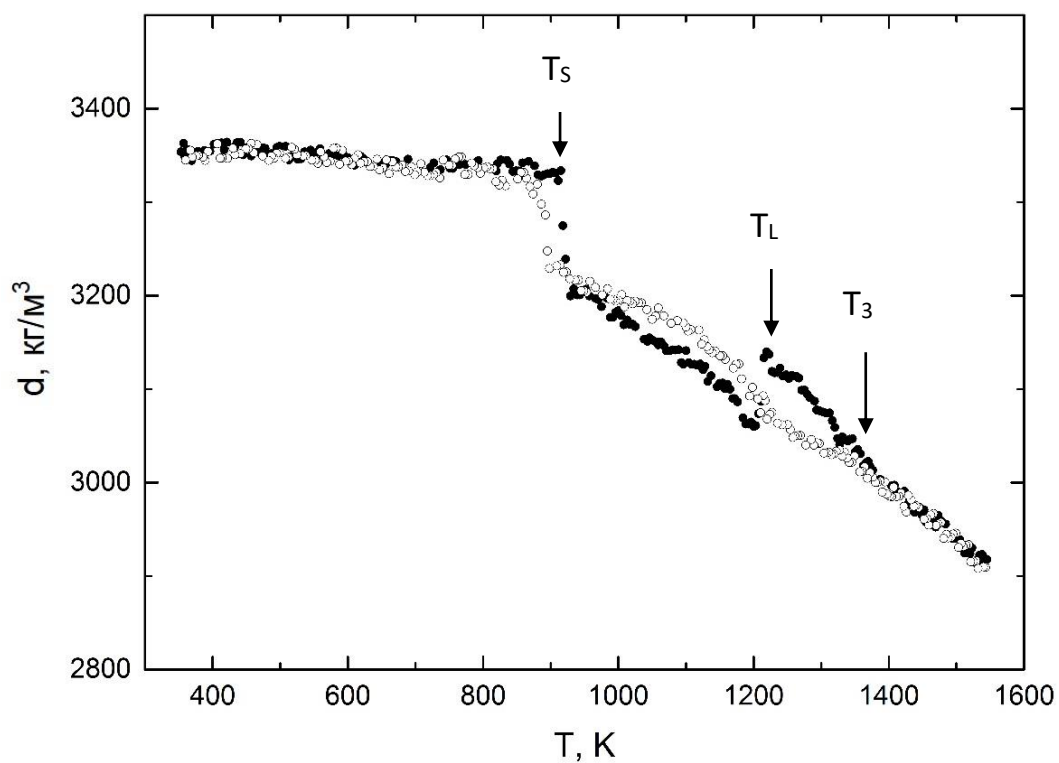
**Рисунок 13.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ .

$T_s$  – солидус,  $T_L$  – ликвидус,  $T_3$  – температура гистерезиса

Увеличение содержания никеля в сплаве с гадолинием приводит к возрастанию гистерезиса плотности в двухфазной области. Кроме того, температурная зависимость плотности при нагреве имеет более сложный вид, чем для сплава с одинаковым содержанием ПМ.

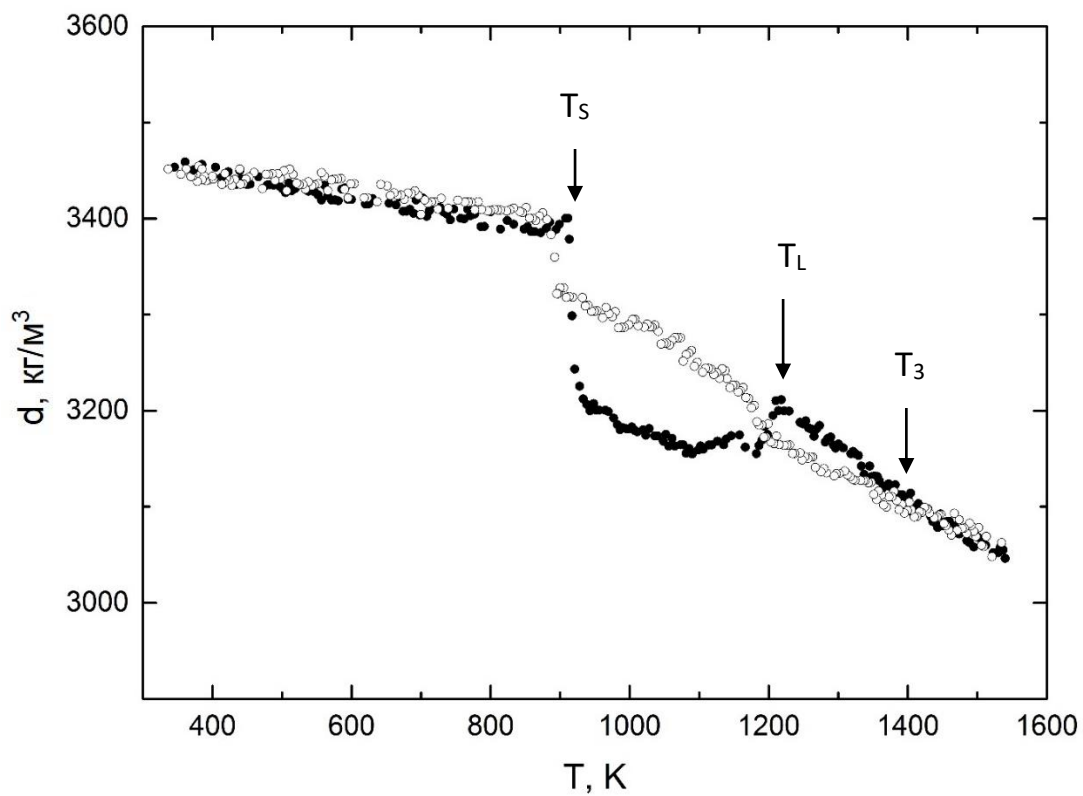
В сплаве  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  при температуре около 1100 К при нагреве зафиксировано ступенчатое уменьшение плотности, предшествующее ее росту при температуре ликвидус.

Температурные зависимости плотности сплавов с тербием представлены на рисунках 14, 15.



**Рисунок 14.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$ .

$T_S$  – солидус,  $T_L$  – ликвидус,  $T_3$  – температура гистерезиса

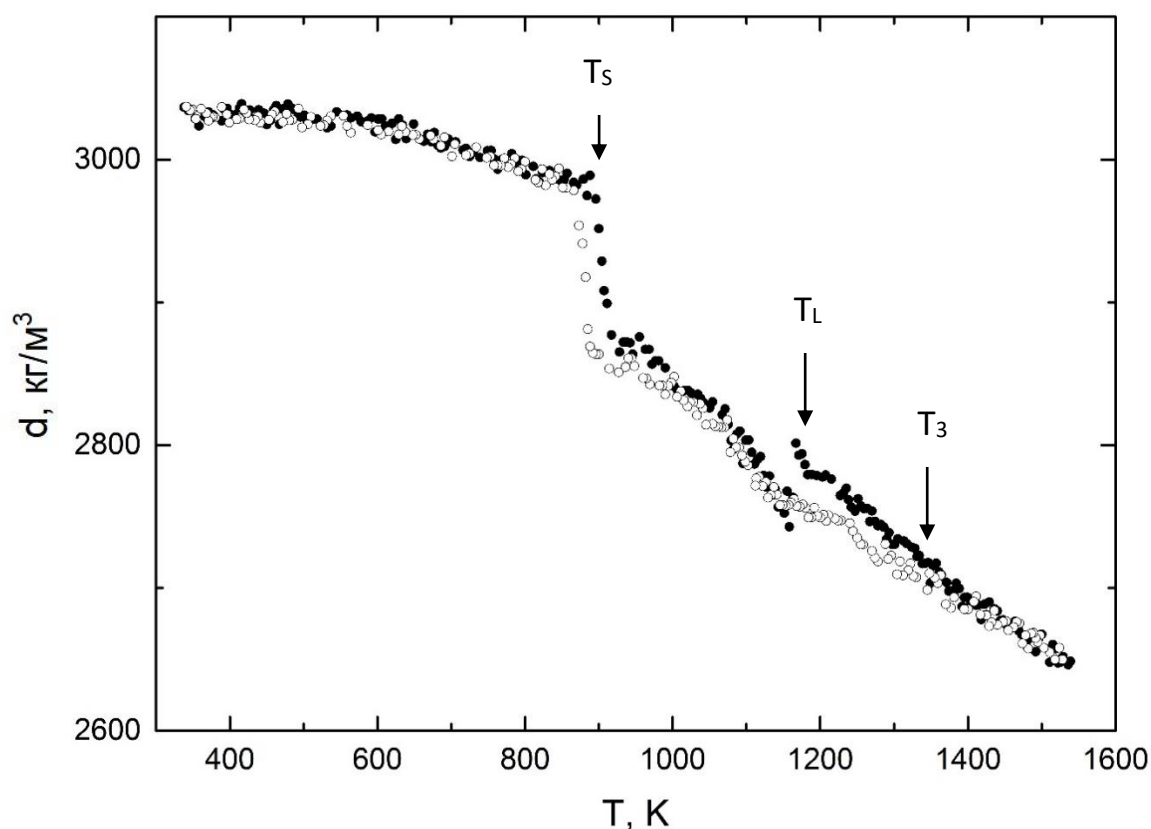


**Рисунок 15.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$ .

$T_S$  – солидус,  $T_L$  – ликвидус,  $T_3$  – температура гистерезиса

Установлено, что сплав  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$  демонстрирует слабую зависимость плотности от температуры в кристаллическом состоянии, что отличает его от других исследованных сплавов. Повышение содержания никеля в сплаве с тербием приводит к резкому увеличению скачка плотности при температуре солидус и величины гистерезиса в двухфазной области. Обнаружено нетипичное по сравнению с другими составами повышение плотности в двухфазной области перед температурой ликвидус. Это может свидетельствовать о смещении реакции, подобной тем, что были обнаружены в сплавах с неодимом и гадолинием, в область более высоких температур и частичном наложении с окончательным плавлением при температуре ликвидус.

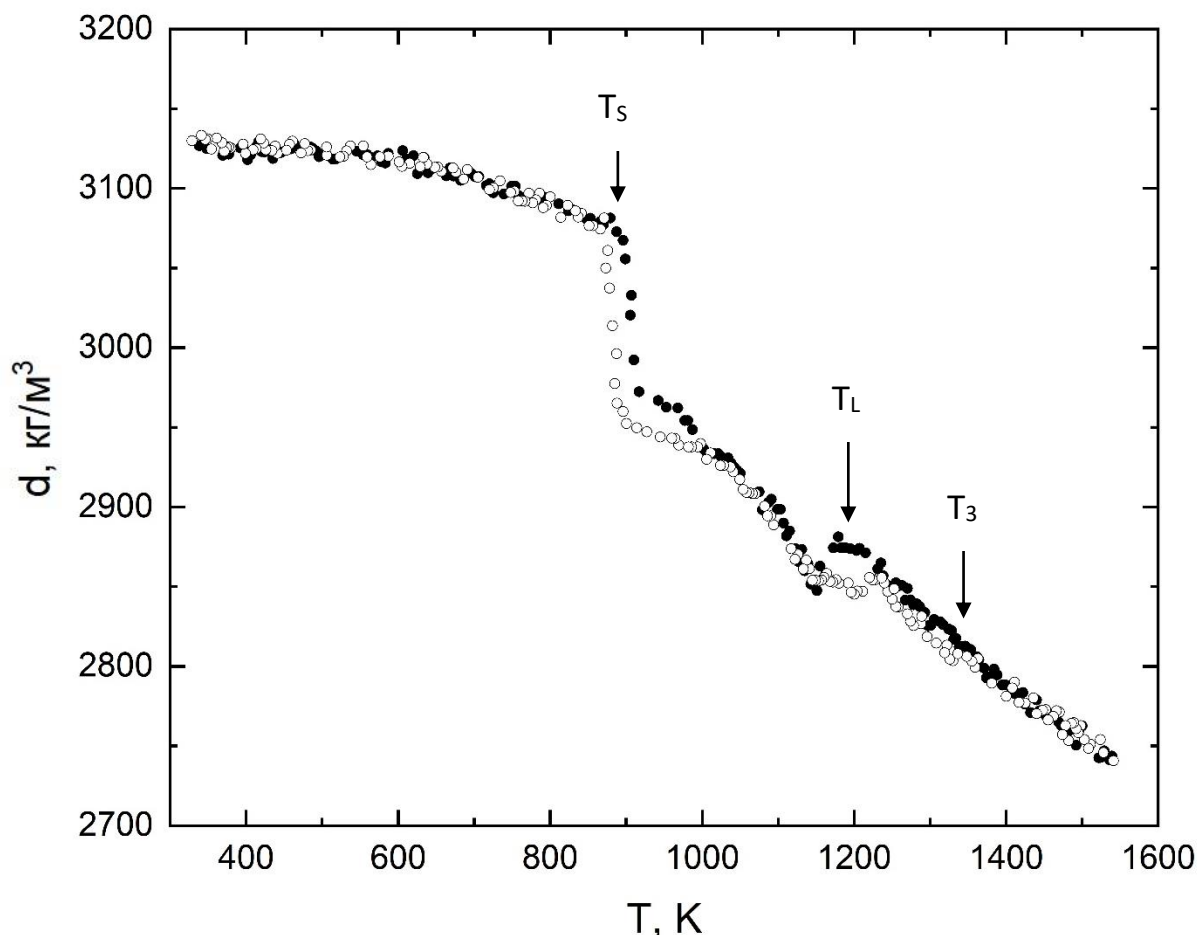
Температурные зависимости сплавов с самым тяжелым РЗМ – иттербием представлены на рисунках 16, 17.



**Рисунок 16.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$ .

$T_S$  – солидус,  $T_L$  – ликвидус,  $T_3$  – температура гистерезиса





**Рисунок 17.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$ .

$T_s$  – солидус,  $T_L$  – ликвидус,  $T_3$  – температура гистерезиса

Как видно из рисунков, сплавы с иттербием характеризуют аналогичные особенности, что и сплавы с другими РЗМ. Отметим, что по сравнению с другими сплавами в композициях с иттербием практически отсутствует гистерезис плотности в двухфазной области, а ход кривой охлаждения аналогичен кривой, полученной при нагреве. Различия наблюдаются в сплаве  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$  ниже  $T = 1000$  К.

Анализируя представленные выше результаты, можно заключить, что плотность сплавов Al-Ni-Co-R проявляет целый комплекс особенностей в широком температурном интервале, а именно:

- Существует широкая двухфазная область, зафиксированная на политермах плотности.

- Нелинейное поведение температурных зависимостей плотности в двухфазной области при нагреве сплавов.
- Скачкообразное повышение плотности при температуре ликвидус, обнаруженное нами впервые для сплавов Al-Ni-Co-R.
- Гистерезис плотности, обнаруженный на политермах плотности в режиме охлаждения сплавов, ниже температуры  $\approx 1300$  К. Гистерезис максимален в двухфазной области и заканчивается при температуре солидус.

Температурные зависимости в кристаллическом (кроме Рис.10, 11, 16 и 17) и жидком состояниях (выше температуры гистерезиса и при охлаждении) могут быть описаны линейными функциями вида

$$d_S = d_r(1 - \alpha_S(T - T_r)) \quad (3.1)$$

$$d_L = d_{Liq}(1 - \alpha_L(T - T_L)) \quad (3.2)$$

где  $d_r$  – плотность сплава при комнатной температуре ( $T_r$ ),  $d_{Liq}$  – плотность при температуре ликвидус ( $T_L$ ),  $\alpha_S$ ,  $\alpha_L$  – коэффициенты теплового расширения сплавов в кристаллическом и жидком состояниях, соответственно.

Несмотря на то, что политермы плотности сплавов с самарием и иттербием в кристаллическом состоянии нелинейны, к ним применен аналогичный подход по описанию зависимостей линейными функциями вида (3.1) для нужд производства (с погрешностью 3%).

Объемные коэффициенты теплового расширения в кристаллическом и жидком состояниях, могут быть рассчитаны из экспериментальных данных по плотности сплавов по уравнениям:

$$\alpha_S = \frac{1}{d(T_r)} \frac{\partial d}{\partial T} \quad (3.3)$$

$$\alpha_L = \frac{1}{d(T_L)} \frac{\partial d}{\partial T} \quad (3.4)$$

где  $d(T_r)$  – плотность при комнатной температуре,  $d(T_L)$  – плотность при температуре ликвидус.

Кроме того, обнаруженный в наших экспериментах скачок плотности при температуре ликвидус может быть описан величиной относительного изменения

плотности  $\Delta d_L$ , наряду с изменением плотности при температуре солидус  $\Delta d_S$  согласно выражениям:

$$\Delta d_L = \frac{d_{L2} - d_{L1}}{d_{L1}} * 100\% \quad (3.5)$$

$$\Delta d_S = \frac{d_{S1} - d_{S2}}{d_{S1}} * 100\% \quad (3.6)$$

Где  $d_{L2}$  и  $d_{L1}$  – значения плотности в конце и начале скачка при переходе из двухфазного состояния в жидкое, соответственно,  $d_{S1}$  и  $d_{S2}$  – значения плотности в начале и конце скачка при переходе из кристаллического состояния в двухфазное, соответственно.

Данные о величине относительного изменения плотности при плавлении / кристаллизации важны для различных промышленных приложений.

Коэффициенты аппроксимирующих уравнений плотности и значения относительного изменения плотности при плавлении/кристаллизации приведены в Таблице 3.1.

**Таблица 3.1.** Коэффициенты аппроксимирующих уравнений плотности сплавов Al-Ni-Co-R в кристаллическом и жидком состояниях

Композиция	$d_r, \text{кг/м}^3$	$d_{Liq}, \text{кг/м}^3$	$\alpha_S 10^{-5} K^{-1}$	$\alpha_L 10^{-5} K^{-1}$	$\Delta d_S, \%$	$\Delta d_L, \%$
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Nd <sub>6</sub>	3091 ± 11	2821 ± 12	3.2 ± 0.1	17.1 ± 0.4	4.9	1.8
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Sm <sub>6</sub>	3208 ± 10	2987 ± 10	3.3 ± 0.1	11.7 ± 0.2	2.3	2.1
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Gd <sub>6</sub>	3297 ± 14	3046 ± 14	2.2 ± 0.2	16.8 ± 0.3	3.5	1.5
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Tb <sub>6</sub>	3358 ± 10	3136 ± 10	1.8 ± 0.1	15.9 ± 0.3	4.1	2.7
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Yb <sub>6</sub>	3037 ± 12	2796 ± 13	2.2 ± 0.1	16.0 ± 0.3	3.8	2.1
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Nd <sub>6</sub>	3219 ± 9	3062 ± 11	1.9 ± 0.1	8.7 ± 0.1	3.3	1.3
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Sm <sub>6</sub>	3332 ± 11	3109 ± 12	3.4 ± 0.2	11.6 ± 0.2	2.2	1.6
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Gd <sub>6</sub>	3423 ± 7	3153 ± 12	3.9 ± 0.1	13.5 ± 0.2	4.7	1.6
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Tb <sub>6</sub>	3455 ± 7	3209 ± 16	3.2 ± 0.1	13.8 ± 0.2	5.7	1.7
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Yb <sub>6</sub>	3132 ± 10	2884 ± 12	2.3 ± 0.1	16.2 ± 0.2	3.6	1.4

Все исследованные сплавы имеют гистерезис плотности в жидком состоянии, который начинается ниже температуры  $T \approx 1300$  К при охлаждении. Отличием сплавов в данном случае является величина гистерезиса.

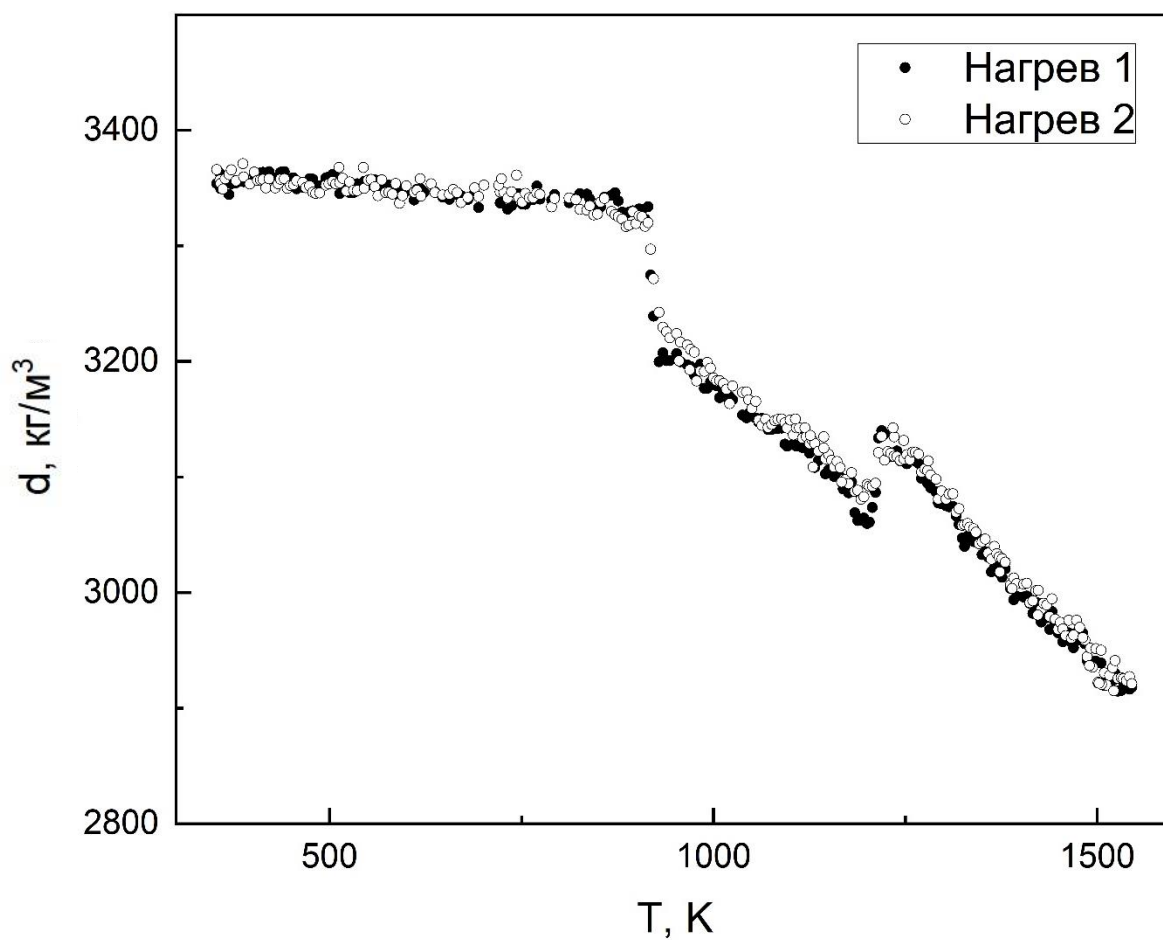
С целью проверки полученных результатов и обнаруженных особенностей при измерении плотности сплавов Al-Ni-Co-R, нами была проведена серия повторных опытов в различных температурно-временных режимах для сплавов с гадолинием и тербием (элементами из середины ряда лантаноидов), а именно:

1. Повторный нагрев во всем температурном интервале исследованных сплавов после первичного нагрева и охлаждения.

2. Эксперименты с изотермической выдержкой при температуре, незначительно превышающей температуру ликвидус ( $T_L$ ), но не превышающей температуру начала гистерезиса плотности ( $T_3$ ), для установления времени существования возможных процессов релаксации сплавов и определения влияния времени выдержки на изменения плотности.

3. Повторный нагрев после первого охлаждения выше температуры ликвидус ( $T_L$ ) для установления характера и величины гистерезиса плотности.

На рисунке 18 приведены политермы плотности, полученные при первичном и повторном нагреве после охлаждения сплава  $Al_{86}Ni_4Co_4Tb_6$ .



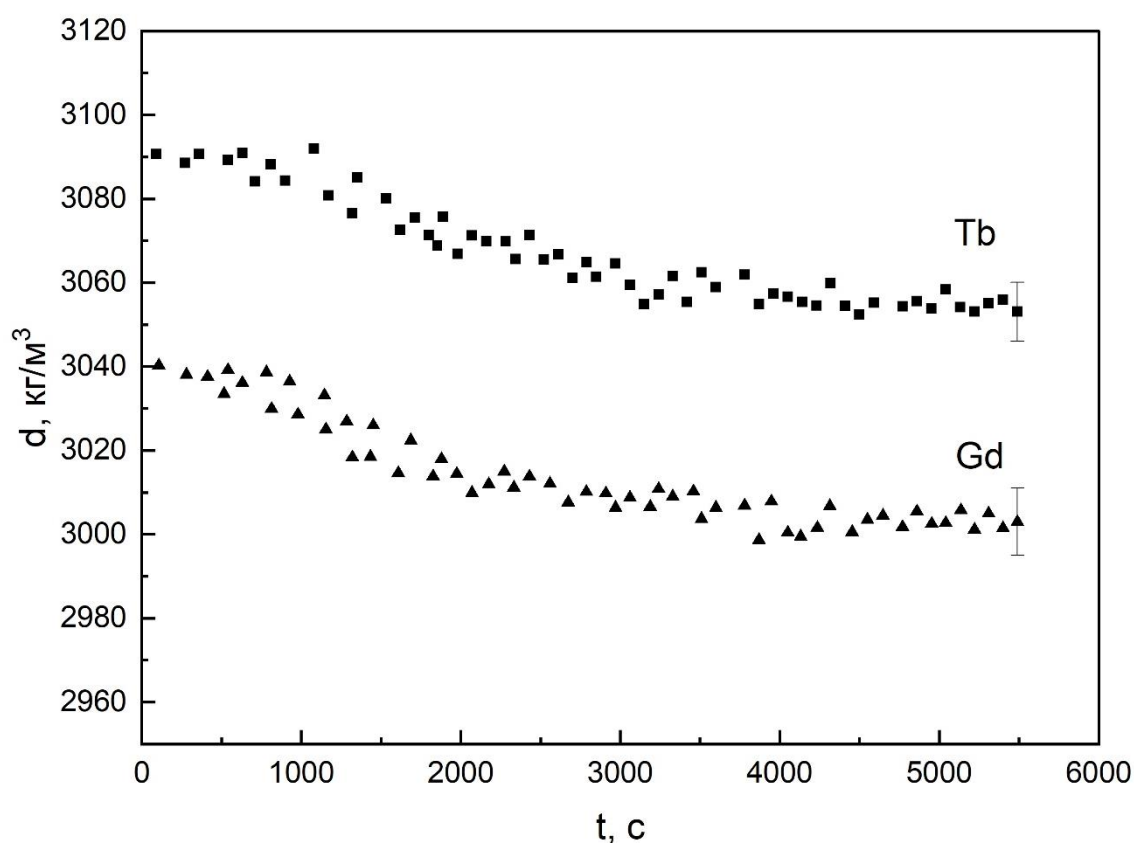
**Рисунок 18.** Температурные зависимости плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$  при первичном нагреве (темные точки) и повторном нагреве от комнатной температуры (светлые точки)

Установлено, что политермы плотности при первом и повторном нагреве, который проводился через сутки, совпадают в пределах погрешности метода. В двухфазной области и жидком состоянии значения плотности незначительно выше при повторном нагреве. Температуры солидус и ликвидус совпадают в пределах  $\pm 3$  К. Это свидетельствует о хорошей воспроизводимости полученных результатов.

С целью выявления возможных релаксаций плотности были изучены временные зависимости плотности сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$ ,  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$ . Ранее эффекты релаксации, характерные для сплавов Al-R и Al-Ni-R, были показаны в работах [93, 66] при измерении вязкости – теплофизического свойства, чувствительного к изменениям в атомной структуре сплавов.

В результате проведенных изотермических выдержек при температуре 1250 К в течение 90 минут (5400 с.) установлено, что для сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$  значения

плотности уменьшаются в течение 50 минут (3000 с.), после чего остаются постоянными – изменения не выходят за пределы погрешности. Для сплава с гадолинием время релаксации плотности составило около 42 минут (2500 с.), после чего абсолютные значения плотности не меняются в пределах погрешности. При этом, в опытах по определению временных зависимостей плотности показано, что значения плотности начинают уменьшаться не сразу по достижении заданной температуры, а через время  $t \sim 1000$  с, после чего значения плотности начинают выходить за границы погрешности измерений и плавно снижаться (рисунок 19). Данный результат свидетельствует о долговременных процессах перехода исследованных сплавов из неравновесного состояния в равновесное.



**Рисунок 19.** Временные зависимости плотности сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$  (▲) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$  (■) при температуре 1250 К

Значения плотности, полученные при термовременных выдержках сплавов при температуре 1250 К:  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$   $d_1 = (3005 \pm 6)$  кг/м<sup>3</sup>,  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$   $d_2 = (3058 \pm 5)$  кг/м<sup>3</sup>. Наряду с этим, значения плотности, полученные в режиме

охлаждения после перегрева расплава за температуру начала гистерезиса составляют  $d_1 = (3008 \pm 5) \text{ кг/м}^3$  и  $d_2 = (3061 \pm 6) \text{ кг/м}^3$ , для сплавов с гадолинием и тербием, соответственно. Таким образом, можно утверждать, что переход из неравновесного состояния расплавов в равновесное может быть осуществлен двумя путями: перегревом расплавов за температуру начала гистерезиса и временными выдержками при температуре незначительно выше температуры ликвидус.

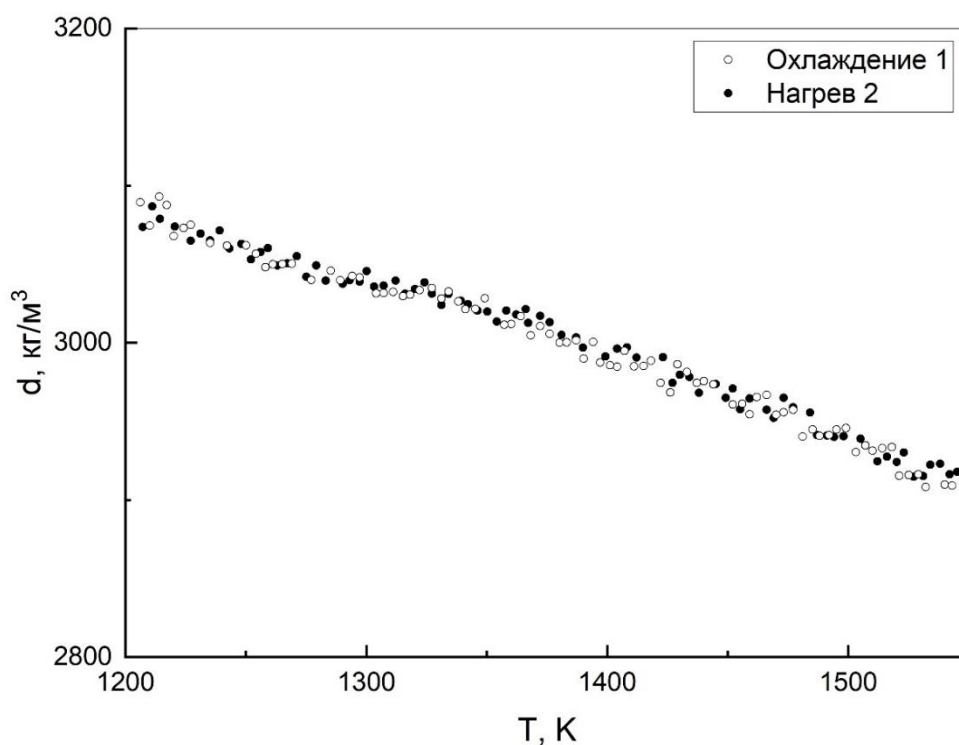
Вероятно, при температуре ликвидус происходит изменение атомной структуры, вызывающее резкий рост плотности. Это изменение можно связать с плавлением интерметаллида  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  ( $T_{\text{пл}} = 1218 \text{ К}$ ). Кроме того, в работах [63, 94, 95, 96] показано, что атомы редкоземельных элементов с алюминием образуют направленные (ковалентные) связи. Благодаря этим связям возникают ассоциаты  $\text{Al}_x\text{R}$ , которые в расплаве образуют локально-упорядоченные микрогруппировки.

Можно предположить, что существование таких микрогруппировок из ассоциатов  $\text{Al}_x\text{R}$ , наряду с присутствием твердой фазы  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ , обуславливают образование «рыхлой» структуры в двухфазном состоянии, которая является менее плотной, чем жидкая. В процессе плавления интерметаллида  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  происходит увеличение концентрации ассоциатов  $\text{Al}_x\text{PЗМ}$ , что вызывает повышение плотности, однако это состояние не является равновесным и при температурах  $T_3$ , обнаруженных в наших экспериментах происходит распад крупномасштабных неоднородностей, существующих в сплавах. Данные процессы хорошо фиксируются при гамма-денситометрических экспериментах [6].

Наряду с этим, по результатам измерений магнитной восприимчивости и вязкости сплавов Al-ПМ-РЗМ известно, что направленные связи между атомами алюминия и РЗМ существуют в расплавах этих систем вплоть до высоких температур (около 1800 К) [93 – 96]. Таким образом, можно заключить, что сплавы Al-Ni-Co-R в исследованном интервале температур представляют собой микронеоднородные системы, содержащие крупномасштабные неоднородности до температур  $T_3$  и более мелкие неоднородности типа квазимолекул  $\text{Al}_2\text{R}$  и их объединений до температур 1800 К.

Как было сказано выше, существование процессов релаксации и гистерезиса температурных зависимостей при нагреве и последующем охлаждении сплавов на основе алюминия, склонных к аморфизации, неоднократно было показано при измерениях их вязкости [93, 66], однако не было обнаружено при измерениях их магнитной восприимчивости [94, 95, 96]. Наши результаты денситометрических опытов позволяют утверждать, что достаточно крупные неоднородности, существующие в расплавах при небольших перегревах над ликвидусом, могут быть разрушены двумя способами: перегревом за температуру начала гистерезиса ( $T_3$ ) или изотермическими выдержками при температурах, незначительно превышающих температуру ликвидус, а длительный процесс перехода из неоднородного состояния в более однородное может быть связан с наличием избыточной энергии на границах раздела фаз, что было показано П.С. Попелем в работе [6].

Для проверки данной гипотезы были проведены опыты по измерению плотности в жидком состоянии при повторном нагреве после первичного охлаждения без кристаллизации для сплава  $Al_{86}Ni_4Co_4Tb_6$  (рисунок 20).



**Рисунок 20.** Температурные зависимости плотности сплава  $Al_{86}Ni_4Co_4Tb_6$  в жидком состоянии при повторном нагреве после первичного охлаждения



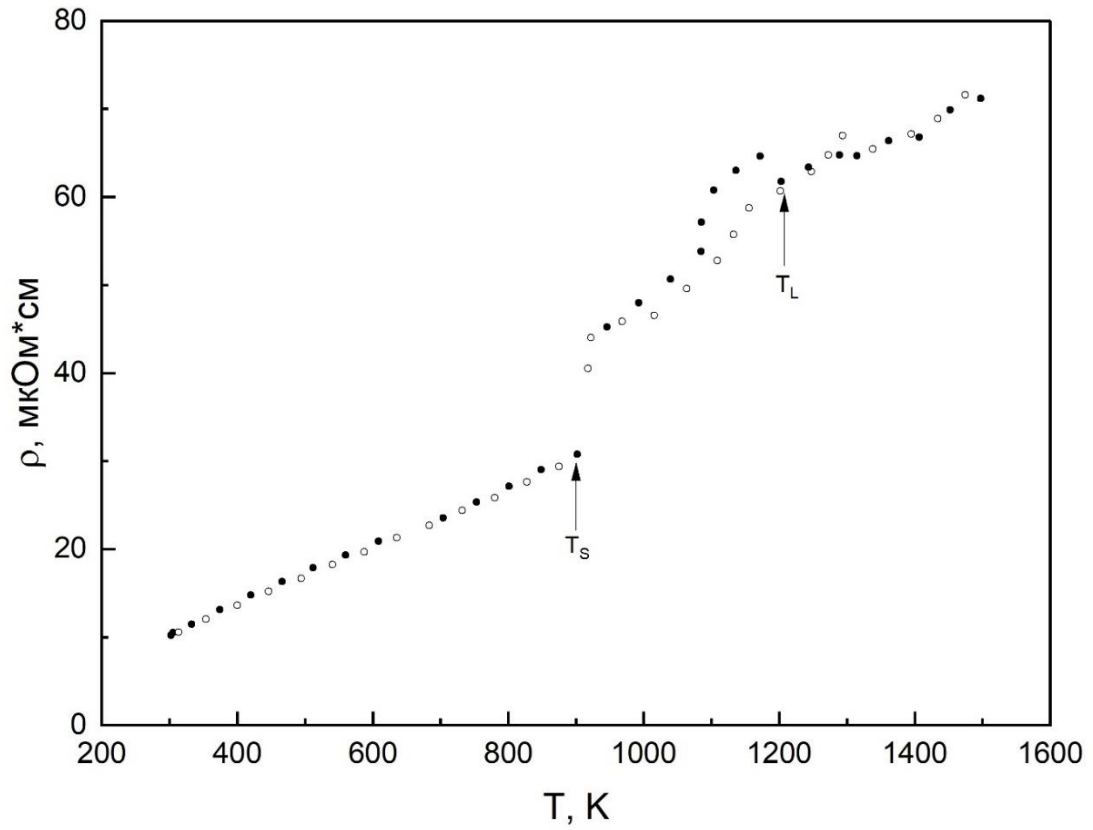
Установлено, что в исследованном сплаве в жидком состоянии отсутствует гистерезис плотности в пределах погрешности метода. Это может свидетельствовать о том, что расплав наследует структуру исходного сплава и при перегреве за температуру начала гистерезиса какие-либо изменения плотности не происходят при повторном нагреве, а следовательно неоднородности, которые возникают в сплавах в кристаллическом состоянии не формируются без кристаллизации.

Таким образом, можно заключить, что гамма-денситометрия позволяет фиксировать процессы распада и формирования крупномасштабных неоднородностей в сплавах систем Al-ПМ-РЗМ, распад которых обусловлен избыточной энергией на границах раздела практически нерастворимых друг в друге компонентов сплавов.

### **3.2. Электросопротивление сплавов Al-Ni-Co-R**

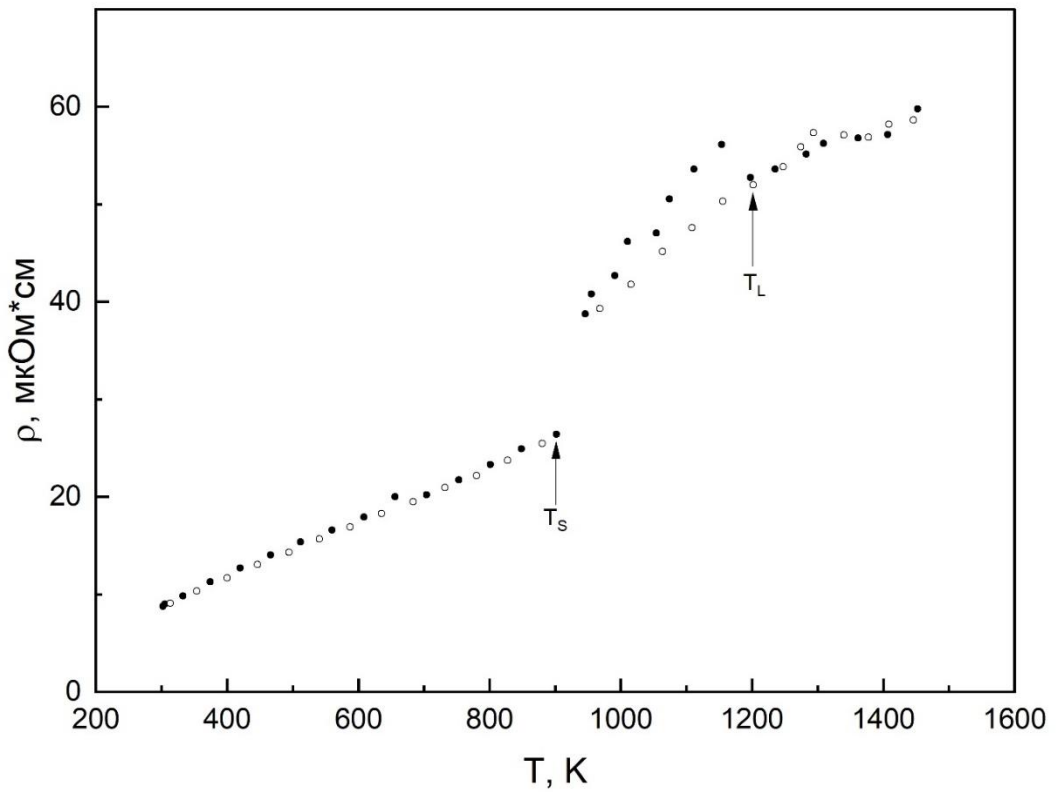
В данном параграфе приведены результаты измерений электрического сопротивления сплавов по методике, подробно описанной в главе 2 настоящего диссертационного исследования.

На рисунках 21, 22 представлены температурные зависимости электросопротивления сплавов с неодимом.



**Рисунок 21.** Температурные зависимости электросопротивления сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$ .

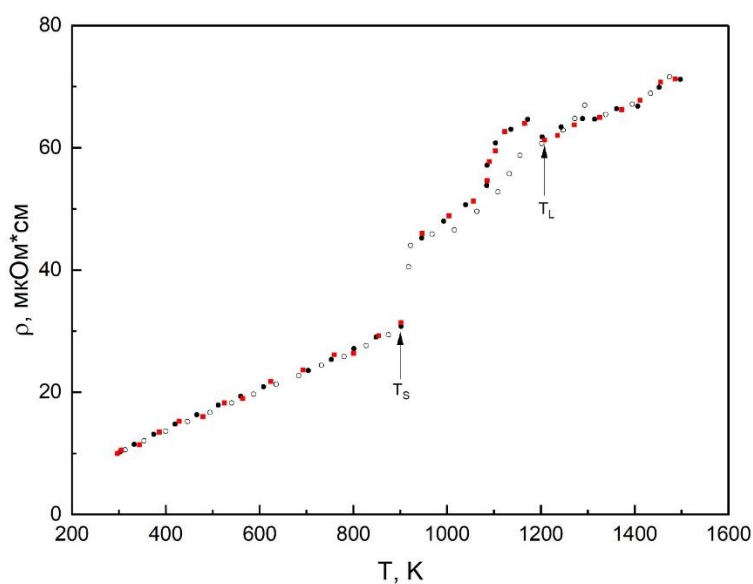
Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение



**Рисунок 22.** Температурные зависимости электросопротивления сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ .

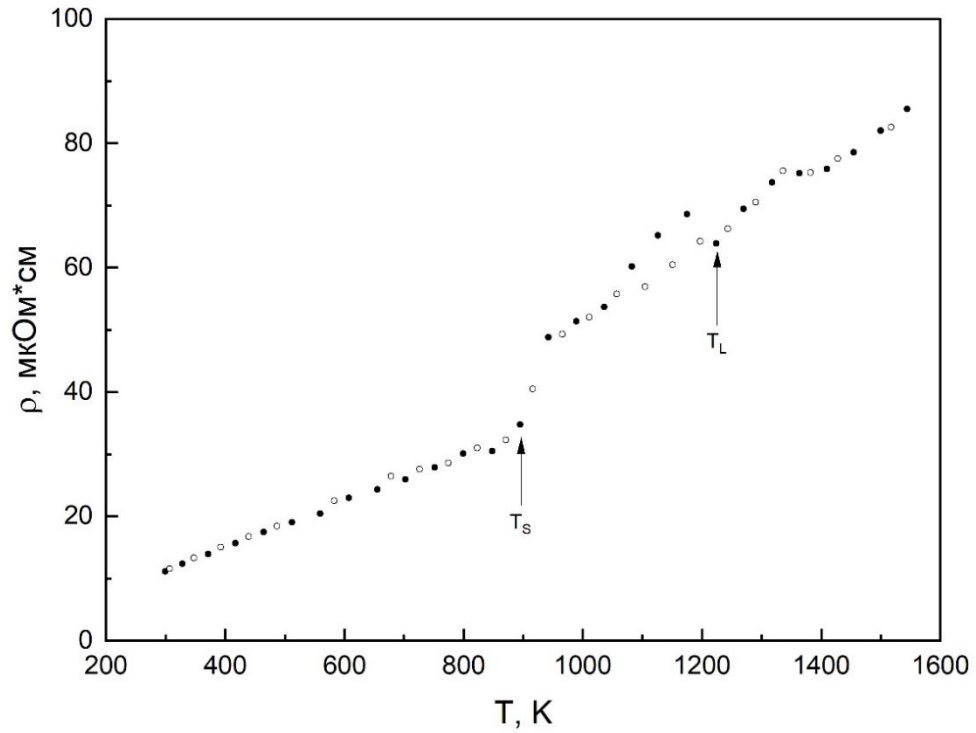
Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение

Установлено, что электрическое сопротивление в сплавах с неодимом линейно растет в кристаллическом состоянии до температуры солидус, при которой происходит скачкообразный рост сопротивления, характерный для алюминиевых сплавов. В двухфазном и жидком состояниях температурная зависимость ведет себя сложным образом и не может быть описана линейными функциями. При температуре ликвидус зафиксировано скачкообразное понижение электросопротивления, после чего в жидком состоянии сопротивление продолжает расти до максимальной температуры эксперимента. Гистерезис температурных зависимостей при нагреве и охлаждении в жидком состоянии зафиксирован в пределах погрешности метода в исследованных сплавах, а гистерезис сопротивления в двухфазной области выходит за пределы погрешности. Температуры солидус и ликвидус на температурных зависимостях совпадают с температурами, зафиксированными в экспериментах по измерению плотности в пределах  $\pm 2$  К. Опыты для сплавов с неодимом были проведены дважды через сутки в одинаковых режимах в температурном интервале от комнатной температуры до 1550 К, установлено, что вид температурных зависимостей не отличается, что свидетельствует о воспроизводимости полученных результатов (рисунок 23).



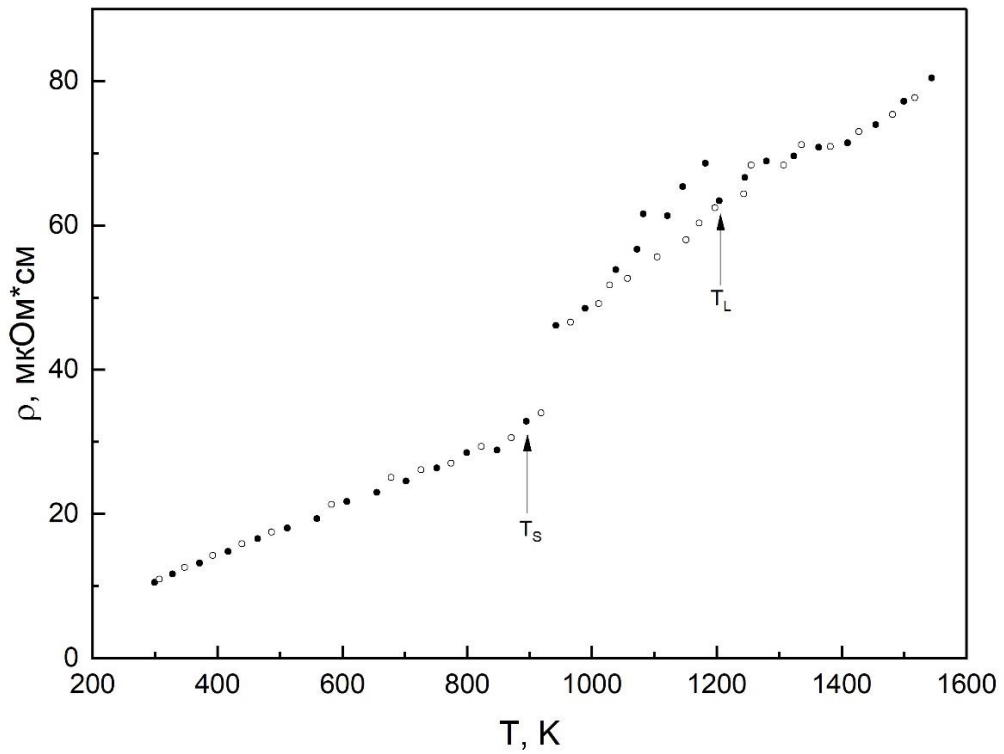
**Рисунок 23.** Температурные зависимости электросопротивления сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$  в режиме нагрева. Темные точки – первый нагрев, светлые – первое охлаждение, красные – повторный нагрев через сутки

На рисунках 24 и 25 приведены политермы электросопротивления сплавов с самарием.



**Рисунок 24.** Температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$

Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение

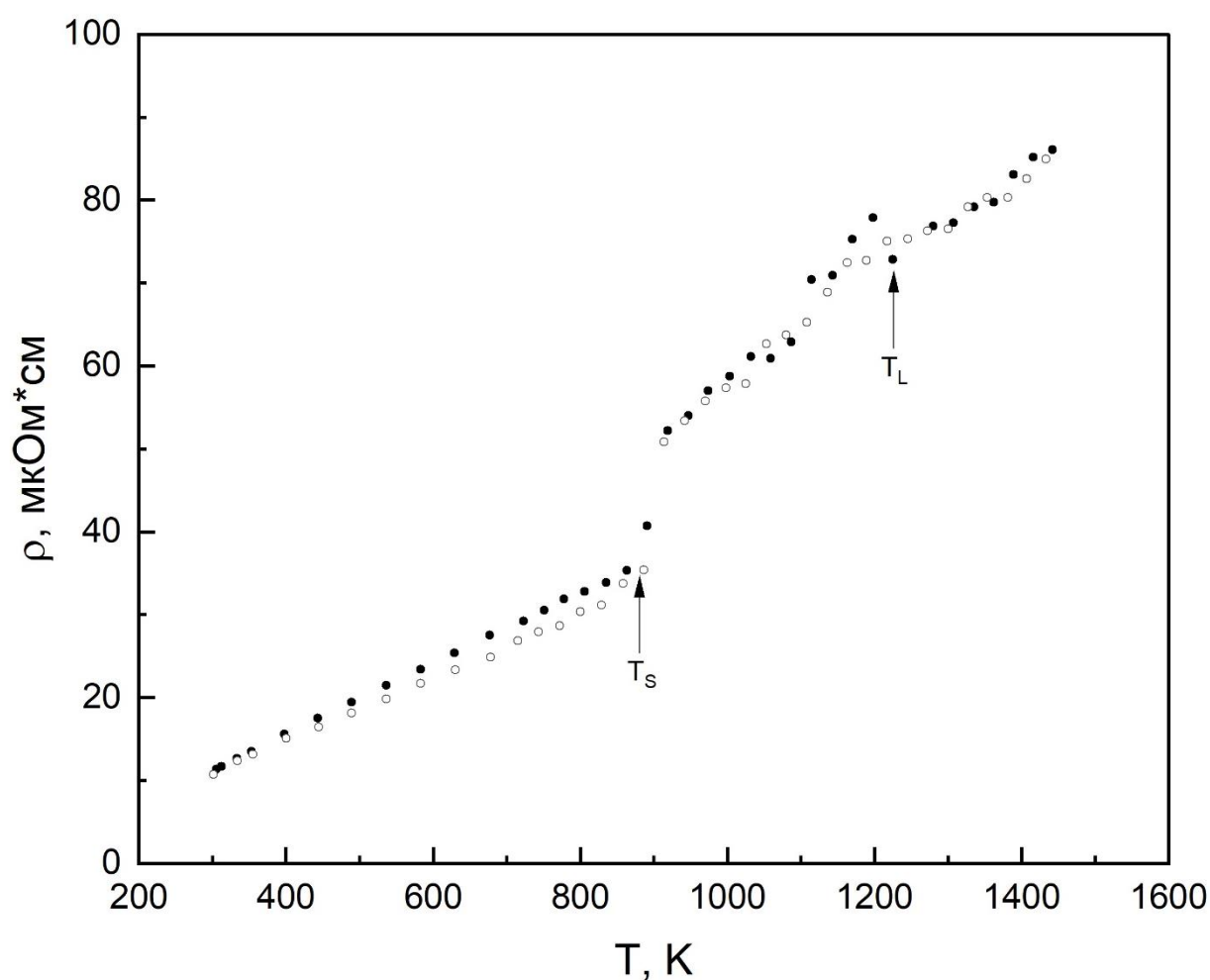


**Рисунок 25.** Температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$

Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение

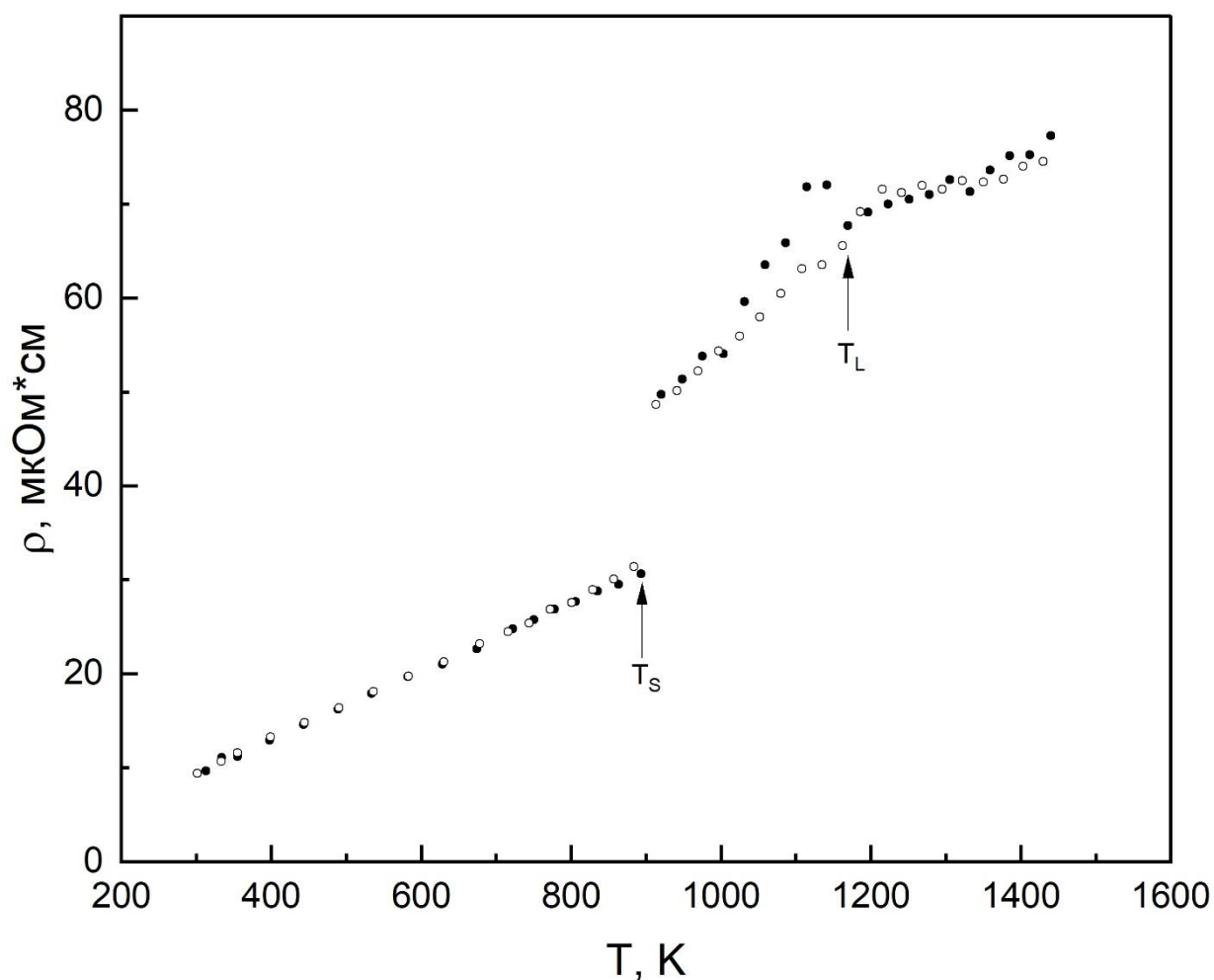
Сплавы с самарием демонстрируют аналогичное сплавам с неодимом поведение электросопротивления при нагреве и последующем охлаждении. Однако, скачкообразное снижение сопротивления при температуре ликвидус имеет более плавный вид. Выше температуры ликвидус гистерезиса сопротивления на политемах не обнаружено. Отклонение хода температурной зависимости при охлаждении зафиксировано в двухфазном состоянии.

На рисунках 26, 27 приведены температурные зависимости электрического сопротивления сплавов с гадолинием.



**Рисунок 26.** Температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$

Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение

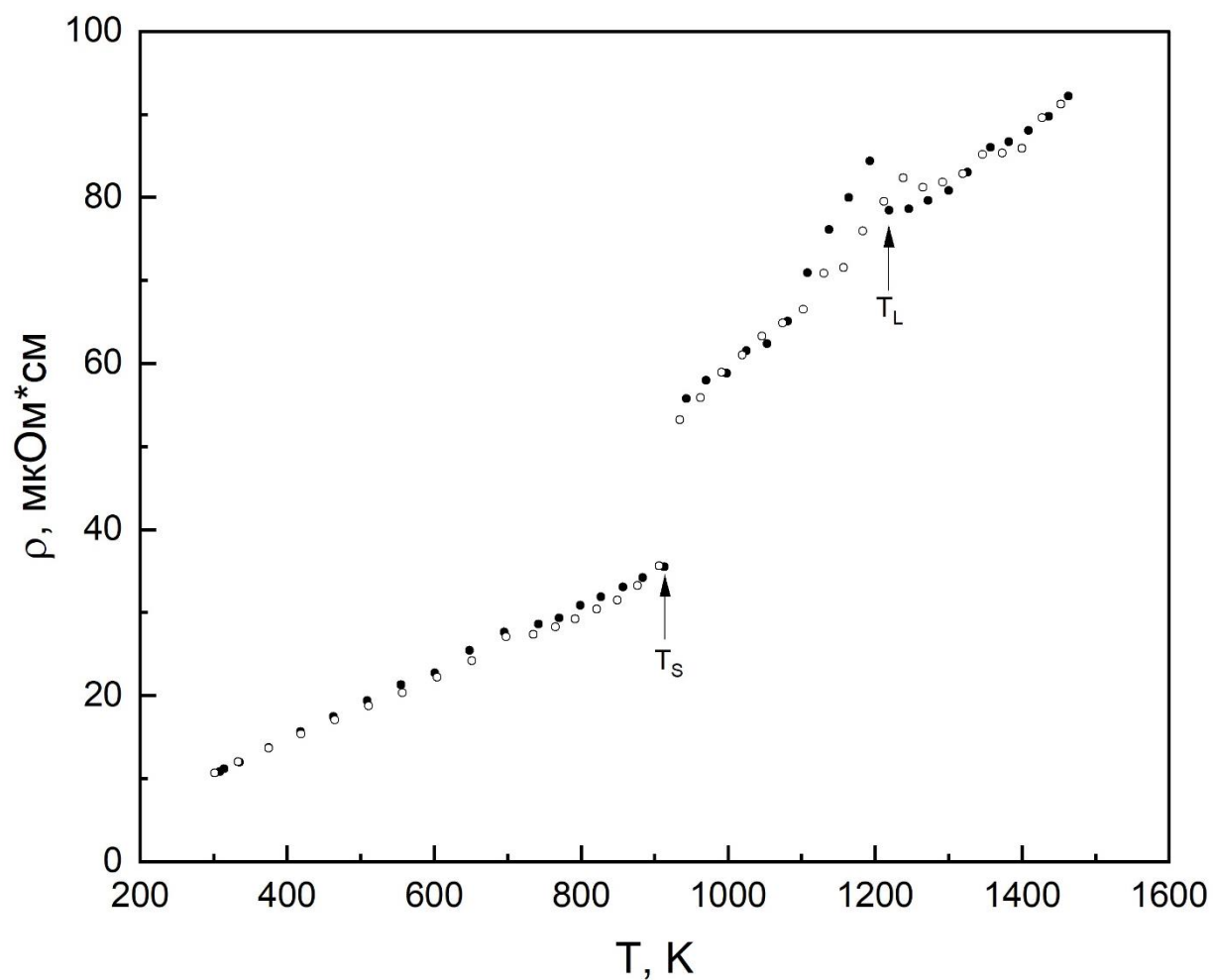


**Рисунок 27.** Температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$   
Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение

В сплавах с гадолинием электрическое сопротивление линейно растет до температуры солидус при которой скачкообразно повышается. В двухфазном состоянии, аналогично остальным композициям, температурную зависимость сопротивления невозможно описать линейной функцией и при достижении температуры ликвидус сопротивление скачкообразно уменьшается. Выше температуры ликвидус сопротивление продолжает линейно расти в жидком состоянии, аналогично другим исследованным составам. Обнаружено, что в режиме охлаждения в двухфазном состоянии температурные зависимости ведут себя сложным образом, однако, как и в сплавах с легкими РЗМ, отсутствует скачкообразное изменение сопротивления при температуре ликвидус, политемпы охлаждения практически не изменяют вид при переходе из жидкого состояния в

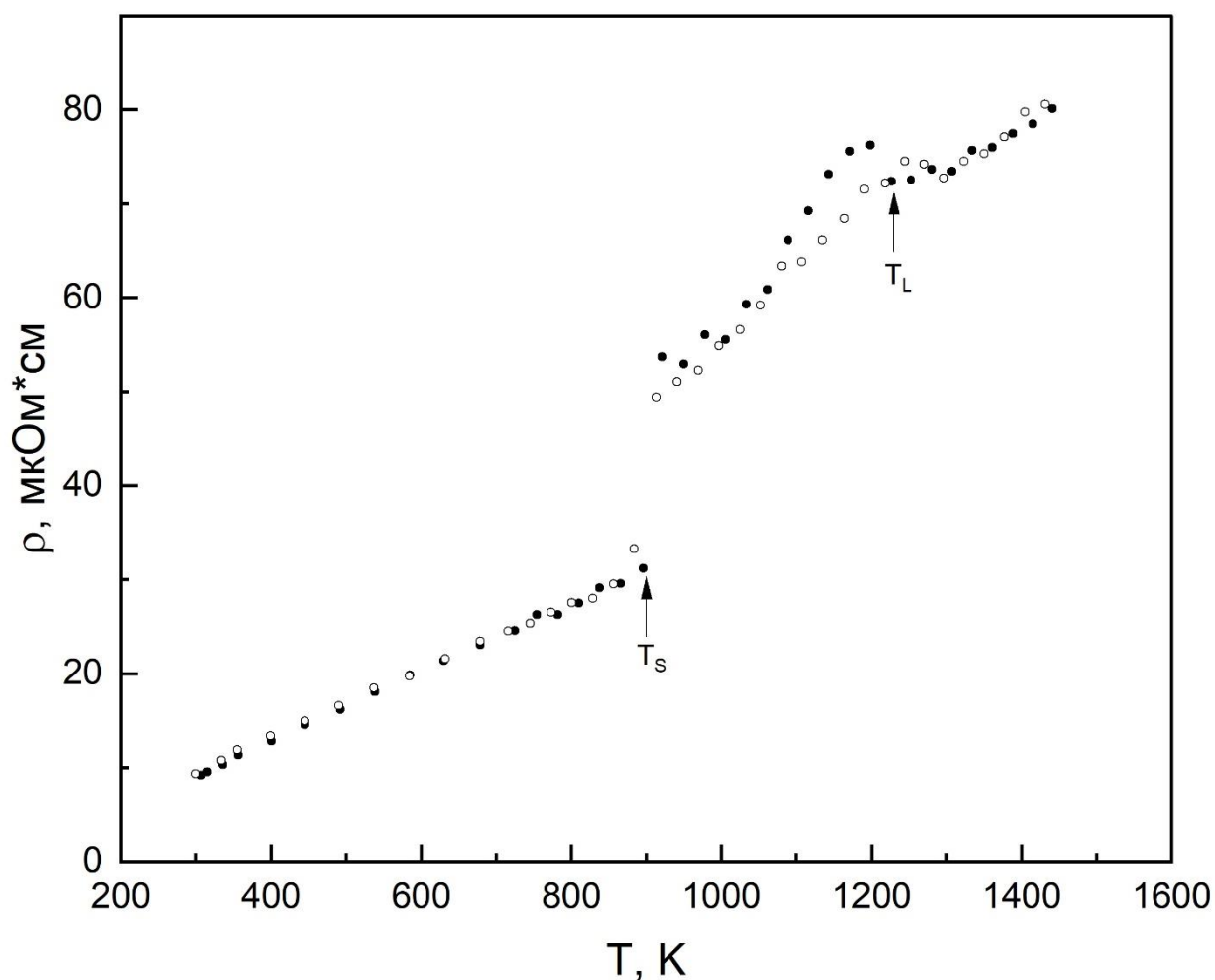
двухфазное, а зафиксированные изменения находятся в пределах погрешности метода.

Температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$  представлены на рисунках 28 и 29.



**Рисунок 28.** Температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$

Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение

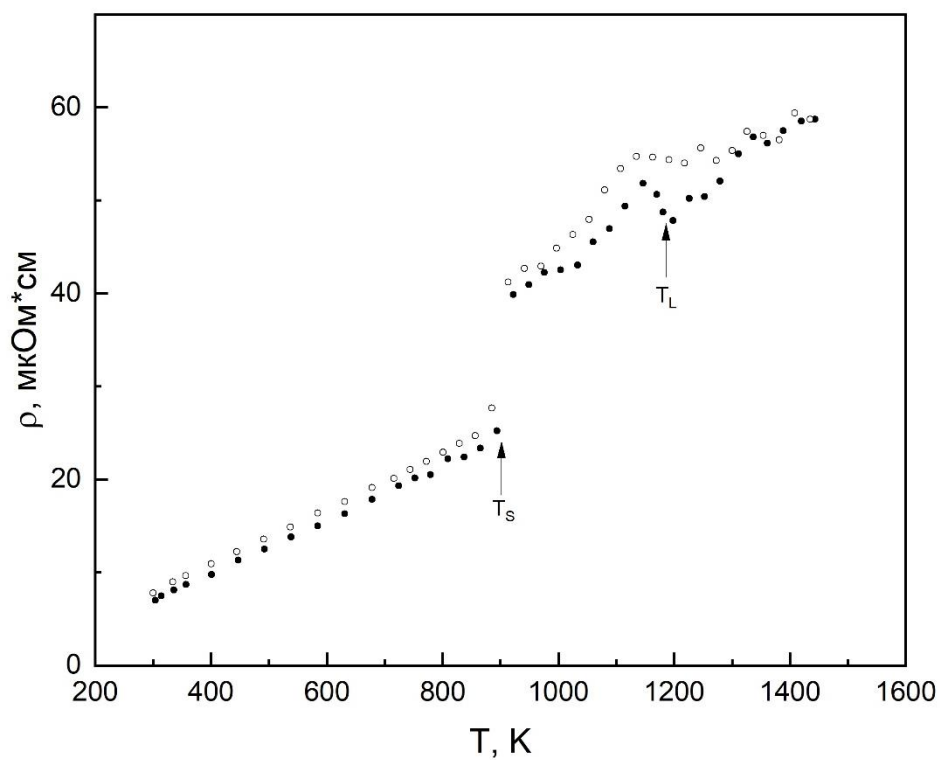


**Рисунок 29.** Температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$   
Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение

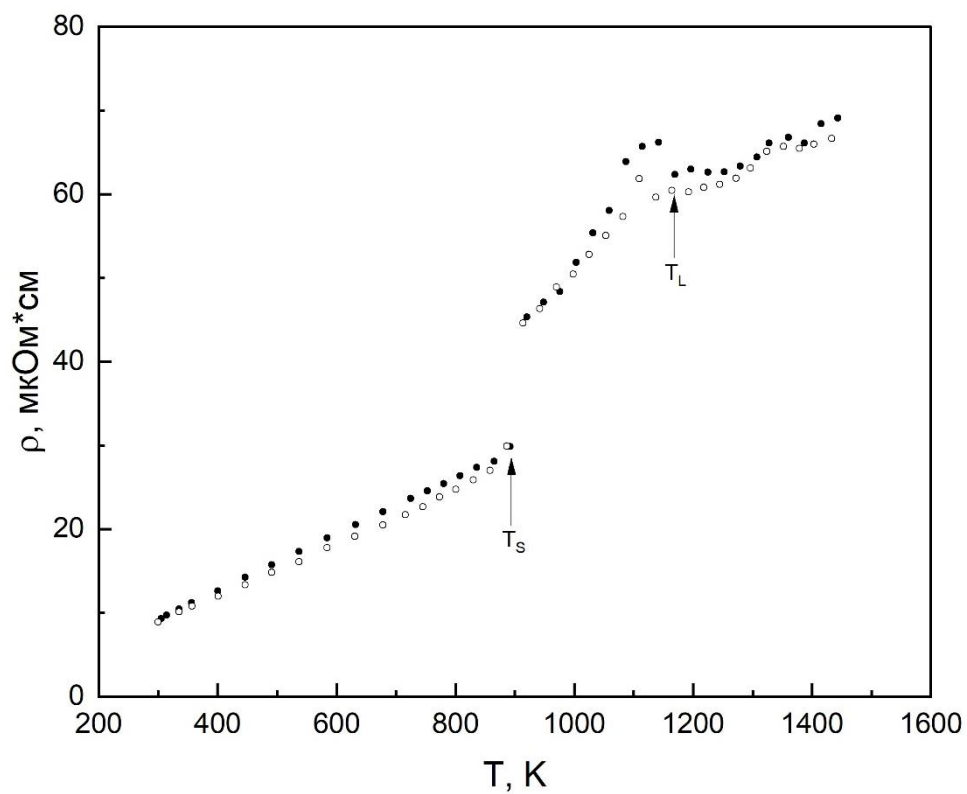
Установлено, что сплав, с одинаковым соотношением ПМ, демонстрирует нетипичные для этих сплавов особенности на политермах сопротивления при нагреве и охлаждении, а именно: сопротивление выше температуры ликвидус продолжает снижаться и достигает минимума при температуре около температуры  $T_3$ , зафиксированной в денситометрических опытах. Наряду с этим, повышение содержания никеля в сплаве до 6 ат. % приводит к типичному поведению политерм сопротивления – нелинейному росту в двухфазной области, скачкообразному уменьшению при температуре ликвидус и гистерезису при нагреве и охлаждении в двухфазной области.

На рисунках 30, 31 представлены температурные зависимости электрического сопротивления сплавов с иттербием.





**Рисунок 30.** Температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$   
Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение



**Рисунок 31.** Температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$   
Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение

Температурные зависимости сплавов с иттербием обладают значительными особенностями, по сравнению с другими исследованными композициями по амплитуде и величине наблюдаемых аномалий сопротивления при температуре ликвидус. Кроме того, в этих сплавах обнаружен гистерезис электросопротивления при нагреве и последующем охлаждении, выходящий за пределы погрешности метода, который начинается при температурах, соответствующих температурам начала гистерезиса, обнаруженным при измерении плотности сплавов.

Температурные зависимости электросопротивления в кристаллическом состоянии могут быть описаны линейными функциями вида

$$\rho = \rho_0(1 + \beta(T - T_r)) \quad (3.7)$$

где  $\rho_0$  – электросопротивление при комнатной температуре  $T_r$ ,  $\beta$  – температурный коэффициент сопротивления.

Кроме того, на основе экспериментальных данных были рассчитаны значения относительного изменения электросопротивления при температуре солидус  $\Delta\rho_S$  – величины, важной для ряда технологических процессов:

$$\Delta\rho_S = \frac{\rho_{S2} - \rho_{S1}}{\rho_{S1}} * 100\% \quad (3.8)$$

где  $\rho_{S1}$  и  $\rho_{S2}$  – значения электросопротивления при температуре солидус в начале и конце скачка, соответственно.

Результаты линейной аппроксимации электросопротивления изученных сплавов в кристаллическом состоянии приведены в таблице 3.2.

**Таблица 3.2.** Коэффициенты аппроксимирующих уравнений электросопротивления и величины  $\Delta\rho_S$  сплавов Al-Ni-Co-R

<i>Композиция</i>	$\rho_0$ , мкОм*см	$\beta$ , $10^{-4}$ , $K^{-1}$	$\Delta\rho_S$ , %
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Nd <sub>6</sub>	10.2 ± 0.1	33.9 ± 1.2	1.43
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Sm <sub>6</sub>	11.1 ± 0.2	32.7 ± 1.2	1.38
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Gd <sub>6</sub>	11.4 ± 0.1	36.8 ± 1.1	1.45
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Tb <sub>6</sub>	10.8 ± 0.1	38.5 ± 1.1	1.56
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Yb <sub>6</sub>	7.1 ± 0.2	37.6 ± 1.1	1.53
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Nd <sub>6</sub>	8.8 ± 0.2	31.5 ± 1.2	1.46
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Sm <sub>6</sub>	9.9 ± 0.1	34.6 ± 1.1	1.39
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Gd <sub>6</sub>	9.6 ± 0.2	36.8 ± 1.1	1.56
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Tb <sub>6</sub>	9.2 ± 0.2	37.4 ± 1.2	1.68
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Yb <sub>6</sub>	9.3 ± 0.1	36.3 ± 1.1	1.57

Полученные данные свидетельствуют о том, что добавки самария и гадолиния вызывают повышения сопротивления при равных соотношениях переходных металлов.

Анализируя полученные результаты измерений электрического сопротивления сплавов Al-Ni-Co-R в кристаллическом и жидком состояниях, можно заключить, что гистерезис плотности, обнаруженный в наших экспериментах, обуславливает гистерезис сопротивления. Объясняется это тем, что в процессе записи зависимостей координаты отклоненного образца от температуры  $\varphi(T)$  в экспериментах по измерению сопротивления не было зафиксировано отклонений хода кривой охлаждения по сравнению с кривой нагрева в пределах погрешности метода, а значит все зафиксированные на поллитерах сопротивления процессы (скачкообразное уменьшение при температуре ликвидус, гистерезис в двухфазной области) обусловлены вкладом плотности.

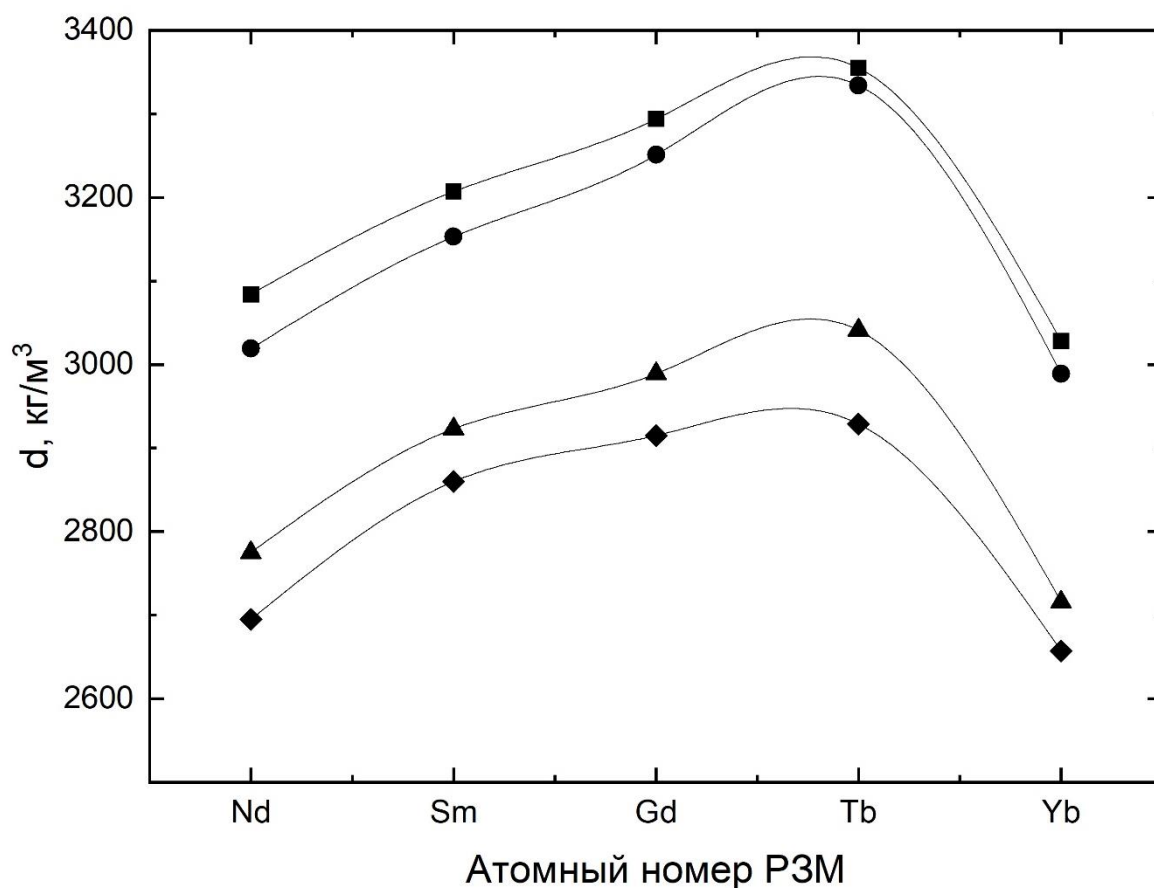
Данный факт может быть связан с ранее высказанным предположением о разрушении крупномасштабных неоднородностей при температурах выше температуры ликвидус, которые обнаруживаются при измерении плотности, но не

фиксируются при измерении электрического сопротивления. Направленные связи квазимолекул  $Al_2R$  и их объединений существуют до высоких температур, что было показано при измерении магнитной восприимчивости сплавов Al-ПМ-РЗМ [93 – 96]. Плавление соединений такого типа сопровождается аномальным изменением свойства, однако в представленном диссертационном не был изучен этот интервал температур. Именно направленные связи разветвленной сети соединений  $Al_2R$  определяют особенности электропроводности сплавов выше температуры ликвидус, а распад крупных неоднородностей приводит лишь к незначительным изменениям проводимости, которые не фиксируются при измерении методом во вращающемся магнитном поле (как было отмечено выше, в экспериментах отсутствовали какие-либо аномалии при регистрации отклонения образца во всем исследованном интервале).

Полученные результаты также подтверждаются результатами работы [63] по исследованию магнитной восприимчивости сплавов Al-Ni-R и Al-Ni-Co-R.

### **3.3. Обсуждение результатов исследований кристаллических и жидких сплавов**

На рисунке 32 приведены изотермы плотности сплавов, содержащих одинаковое количество никеля и кобальта, при различных температурах.



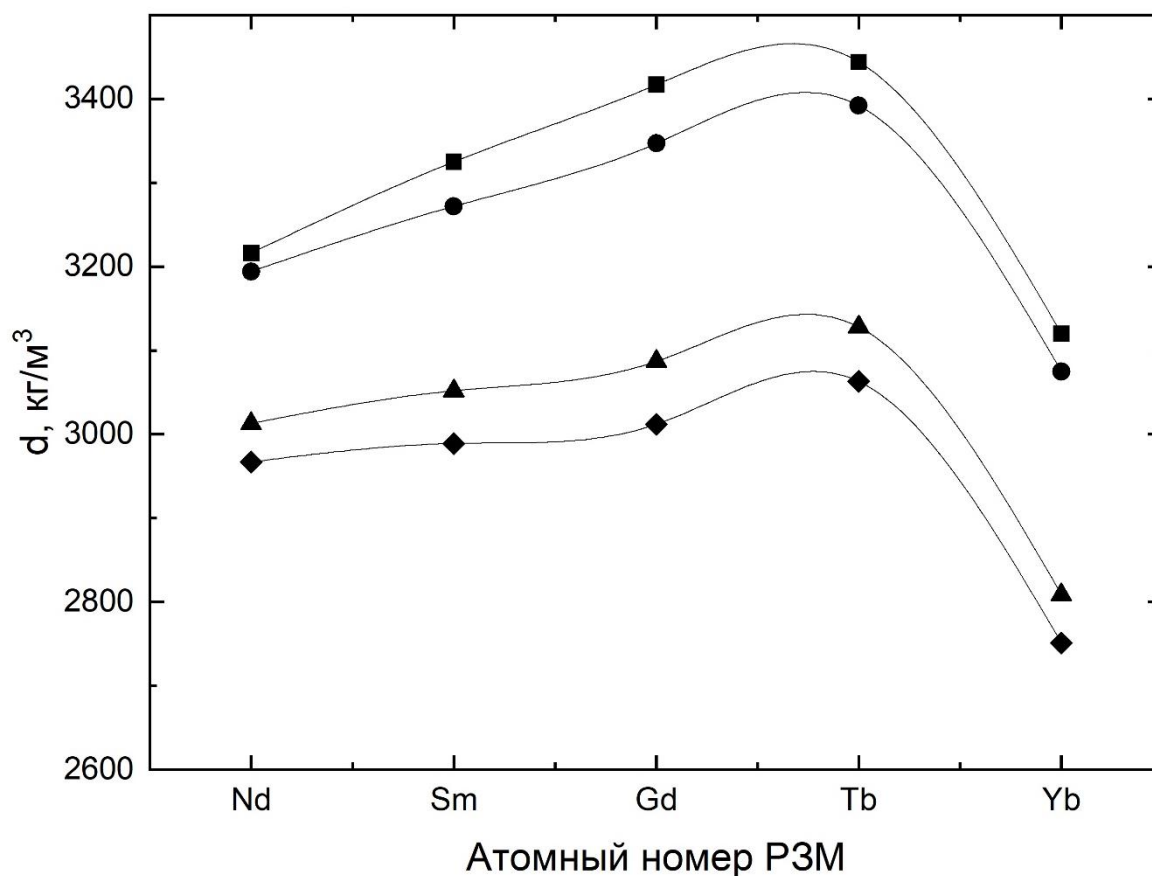
**Рисунок 32.** Изотермы плотности сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$ .

■ – 400 К; ● –  $T_S$ ; ▲ –  $T_3$ ; ◆ - 1500 К

Из рисунка 32 видно, что при одинаковом соотношении переходных металлов в изученных сплавах при различных температурах в зависимости от типа используемого РЗМ плотность растет от начала ряда используемых лантаноидов к центру. При использовании тербия, элемента из середины ряда, плотность этих сплавов достигает максимальных значений, и далее, при использовании иттербия происходит значительное уменьшение абсолютных значений плотности.

Данный результат хорошо согласуется с многими исследованиями физико-химических свойств соединений и сплавов с редкоземельными металлами. Как правило, происходит повышение или понижение изучаемого свойства к центру ряда лантаноидов. В нашем исследовании использование металлов из начала, середины и конца ряда, позволило подтвердить это эмпирическое правило.

На рисунке 33 представлены изотермы плотности исследованных сплавов для композиций, богатых никелем.

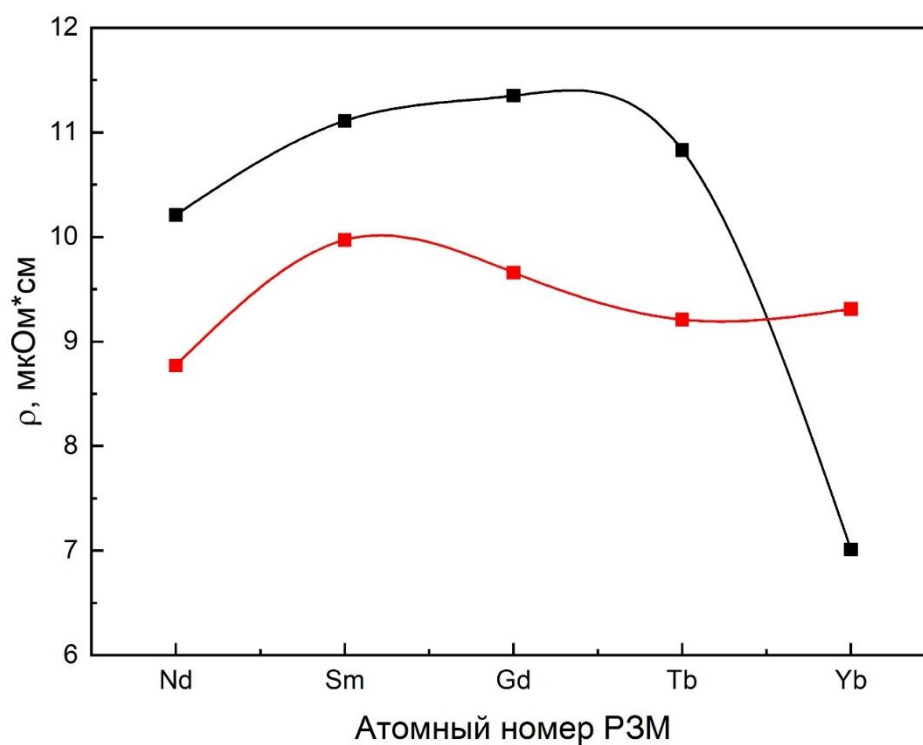


**Рисунок 33.** Изотермы плотности сплавов Al<sub>86</sub>Ni<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>R<sub>6</sub>.

■ – 400 К; ● – T<sub>S</sub>; ▲ – T<sub>3</sub>; ◆ – 1500 К

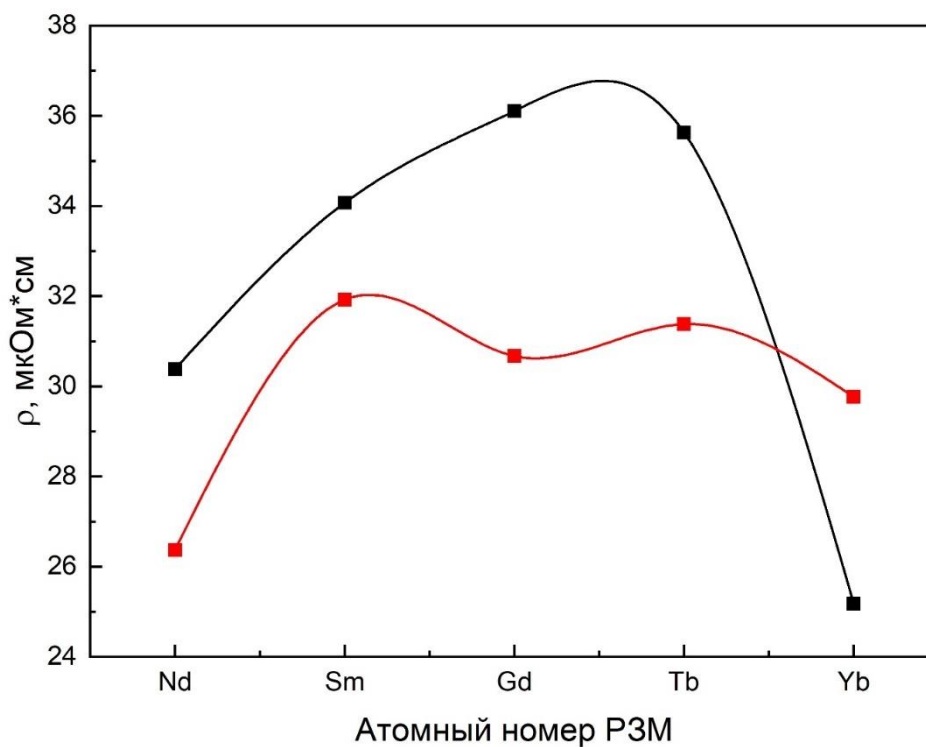
Обнаружено, что сплавы, содержащие 6 ат. % никеля имеют аналогичные особенности поведения плотности при использовании различных РЗМ. Максимум абсолютных значений плотности демонстрирует сплав с тербием. При использовании самого тяжелого РЗМ в нашем исследовании было зафиксировано уменьшение абсолютных значений плотности.

Аналогично на рисунках 34, 35 построены изотермы электрического сопротивления исследованных сплавов при комнатной температуре и температуре солидус, соответственно.



**Рисунок 34.** Изотермы электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$  (черные точки) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$  (красные точки) при температуре  $T=300$  К.

Линиями показана сплайн-интерполяция.



**Рисунок 35.** Изотермы электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$  (черные точки) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$  (красные точки) при температуре солидус ( $T_s$ ).

Линиями показана сплайн-интерполяция.

Обнаружено, что при комнатной температуре в зависимости от используемого редкоземельного металла сопротивление сплавов нелинейно растет от сплавов с неодимом к сплавам с самарием (гадолинием) и затем плавно снижается. Однако сплавы с гадолинием и тербием – элементами из середины ряда лантаноидов имеют близкие значения.

При температуре солидус экстремум сопротивления явно выражен в сплавах с гадолинием, что наряду с результатами анализа изотерм плотности подтверждает эмпирическое правило экстремума свойств сплавов с редкоземельными металлами из середины ряда лантаноидов.

Наблюдаемые результаты можно связать с тем, что до гадолиния происходит последовательное увеличение числа электронов на 4f-уровне, а уровень 5d остается незанятым. У гадолиния дополнительный электрон занимает 5d-уровень, давая электронную конфигурацию  $4f^7 5d^1 6s^2$ , а у тербия происходит переход 5d-электрона на 4f-уровень с образованием конфигурации  $4f^9 6s^2$ . Вероятно, такое распределение электронов по уровням обуславливает рост электросопротивления от начала к середине ряда и снижение от середины к концу ряда редкоземельных металлов.

Обобщая полученные результаты по плотности и электрическому сопротивлению сплавов Al-Ni-Co-R можно заключить, что для получения аморфных сплавов важно соблюдение температурных режимов разлива, которые могут выражаться либо в перегреве расплавов выше температуры начала гистерезиса плотности, который обуславливает распад крупномасштабных неоднородностей, либо с помощью изотермических выдержек над температурой ликвидус до перехода расплавов в более равновесное состояние.

### ***Основные выводы к Главе 3***

1. В широком интервале температур экспериментально исследованы плотность и электрическое сопротивление сплавов Al-Ni-Co-R с различным соотношением переходных металлов.



2. Установлено, что для исследованных сплавов характерна широкая область двухфазного состояния ( $T_S - T_L$ ) в которой температурные зависимости плотности имеют нелинейный вид.

3. Впервые обнаружено резкое возрастание плотности при температуре ликвидус ( $T_L$ ), не характерное для большинства сплавов на основе алюминия, а также определено время релаксации расплавов, свидетельствующее о том, что исследованные составы представляют являются микрогетерогенными выше температуры ликвидус.

4. Впервые обнаружен гистерезис плотности (несовпадение политерм нагрева и охлаждения) сплавов ниже температуры  $T \approx 1300$  К, который завершается при температуре солидус.

5. Установлено, что на температурных зависимостях электрического сопротивления в режимах нагрева и охлаждения зафиксирован гистерезис в пределах погрешности метода измерений. Кроме того, показано, что значительный вклад в вид температурных зависимостей электросопротивления вносят соответствующие значения и аномалии плотности сплавов.

6. Установлено, что среди исследованных составов наибольшую плотность имеют сплавы с гадолинием и тербием – редкоземельными металлами из середины ряда лантаноидов, что делает эти композиции с более плотной упаковкой атомов наиболее предпочтительными для получения аморфных составов.

## ГЛАВА 4. Свойства аморфных сплавов Al-Ni-Co-R и кинетика их кристаллизации

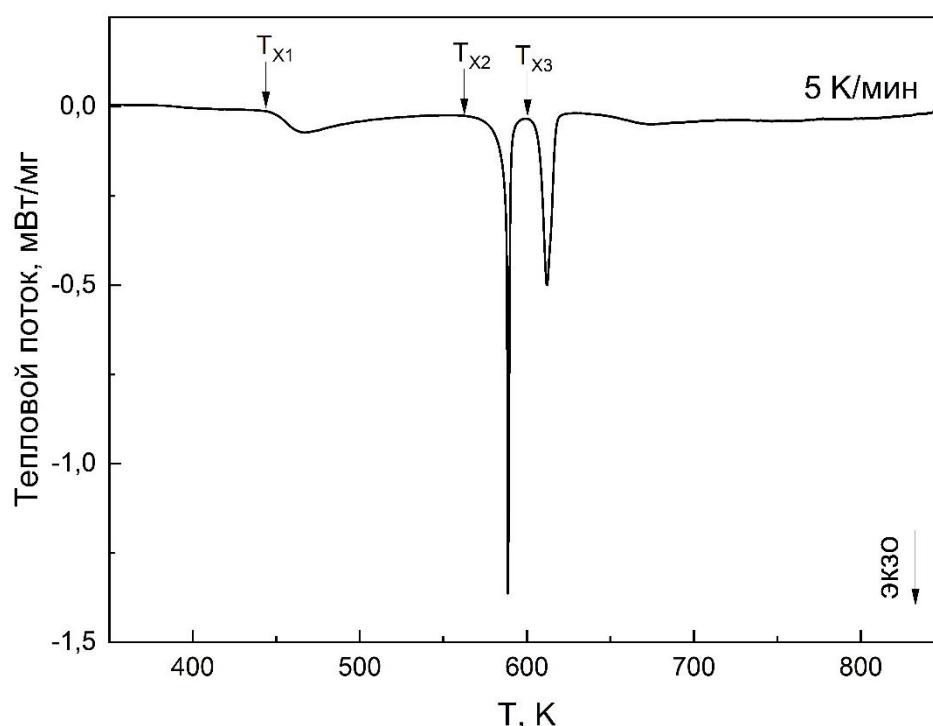
Совместно с коллегами из Института физики Словацкой академии наук (г. Братислава, Словакия) Dr.Sc. Петером Швецом старшим, PhD Петером Швецом и RNDr. Душаном Яничковичем были получены аморфные образцы составов  $Al_{86}Ni_6Co_2R_6$  и  $Al_{86}Ni_4Co_4R_6$  ( $R=Nd, Sm, Gd, Tb, Yb$ ) в виде лент методом спиннингования, который подробно описан в главе 2. Заготовки для металлических лент были приготовлены путем переплава исходных компонентов в электродуговой печи MAM-1 (Edmund Bühler GmbH, Bodelshausen, Germany) [92]. Переплавка заготовок осуществлялась 4 раза для равномерного распределения компонентов сплавов по объему. Затем поверхность сплавов обрабатывалась механически с целью удаления оксидной пленки. После этого навески сплавов помещались в индукционную печь установки для получения аморфных лент. Перед спиннингованием аморфных лент расплавы перегревали за температуру начала гистерезиса, которая была обнаружена в предыдущей главе для того, чтобы расплавы перешли из микронеоднородного состояния в более однородное. Температура контролировалась оптическим пирометром. Отметим, что изотермические выдержки для перехода расплавов из микронеоднородного состояния не подходят для технологических режимов спиннингования аморфных лент, так как сплавы на основе алюминия при высоких температурах начинают взаимодействовать со стенками кварцевого тигля при разливке, даже с учетом использования защитного покрытия из нитрида бора. Полученные металлические ленты имели следующие характеристики: ширина – 4 мм, толщина - 36-45 мкм.

Изучена их структура (методом дифракции рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)), кинетика кристаллизации (методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА)) и электрическое сопротивление (четырёхзондовым методом на переменном токе).

В данной главе диссертационного исследования экспериментальные результаты и их обсуждение приведены для сплавов Al-Ni-Co-R с разным соотношением ПМ. Сплавы рассматриваются в порядке увеличения содержания кобальта (2 ат. % и 4 ат. %) в составе сплавов. Такое рассмотрение может позволить сделать вывод о влиянии кобальта на процессы кристаллизации, плавления, термическую стабильность и стеклообразующую способность при замещении атомов никеля атомами кобальта.

В качестве образца для сравнения особенностей кристаллизации и электросопротивления нами был выбран аморфный сплав  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$ , результаты исследования которого приведены в работе [65]. Гадолиний – редкоземельный металл, расположенный в середине ряда лантаноидов, один из наиболее часто используемых в аморфных составах на основе алюминия.

На рисунке 36 приведена ДСК-кривая для аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$ .



**Рисунок 36.** ДСК-кривая аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$ , снятая при скорости нагрева 5 К/мин [65].  $T_{X1,2,3}$  – температуры начала соответствующих стадий кристаллизации

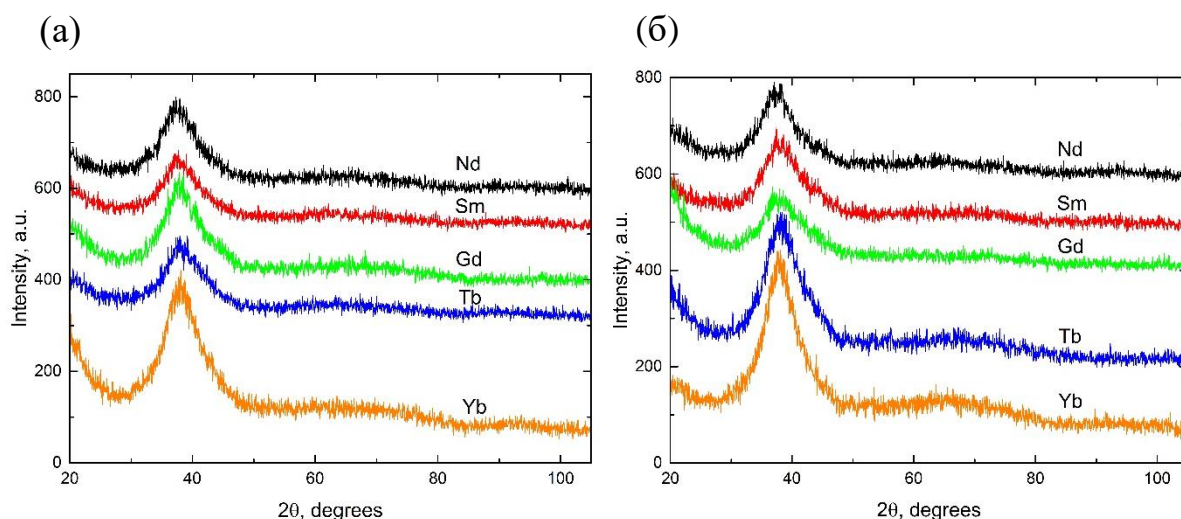
Установлено, что кристаллизация аморфного сплава начинается при температуре  $T_{X1} = 443$  К и происходит в широком температурном интервале, а форма пика первой экзотермической реакции характерна для образования наночастиц алюминия, что подтверждают результаты работы [65]. Аналогичные результаты были получены для сплавов с самарием и гольмием [65]. Согласно результатам дифракционных экспериментов, на второй стадии выделяется интерметаллид  $Al_{19}Ni_5Gd_6$  ( $Al_{23}Ni_6Gd_4$ ), на третьей – метастабильная фаза распадается на стабильные  $Al_3Ni$  и  $Al_3Gd$ , при этом аморфная фаза продолжает существовать до окончания третьей стадии кристаллизации.

Таким образом, установлено, что тройные аморфные сплавы Al-Ni-R характеризуются невысокой термической стабильностью, процесс кристаллизации сплавов начинается с выделения наночастиц алюминия и проходит в три стадии.

#### **4.1. Дифракционные исследования аморфных сплавов Al-Ni-Co-R**

Исследования структуры аморфных лент Al-Ni-Co-R проводились как при комнатной температуре после быстрой закалки, так и при температурах кристаллизации (фазовых переходов), которые были зафиксированы при ДСК и ДТА анализах с целью интерпретации соединений, выделяющихся при этих температурах. Результаты этих исследований приведены в параграфе 4.3. Результаты для быстрозакаленных лент при комнатной температуре приведены ниже.

Установлено, что все полученные образцы имеют аморфное строение, о чем может свидетельствовать отсутствие Береговских пиков на дифрактограммах и ярко-выраженный размытый основной пик интенсивности рассеянного излучения. Результаты рентгеновской дифракции для полученных составов показаны на рисунке 37.



**Рисунок 37.** Дифрактограммы аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_4Co_4P_3M_6$  (а) и  $Al_{86}Ni_6Co_2P_3M_6$  (б). Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности

Положение основного пика для лент  $Al_{86}Ni_4Co_4P_3M_6$  и  $Al_{86}Ni_6Co_2P_3M_6$  зафиксировано при  $2\theta = 38^\circ - 39^\circ$ , что на  $10^\circ$  меньше, чем для лент, содержащих 8 ат. % Ni в работе [65]. Вероятно, что префик, расположенный левее основного пика, описание которого было проведено в работе [65], был сдвинут на малые углы и не был зафиксирован в наших экспериментах.

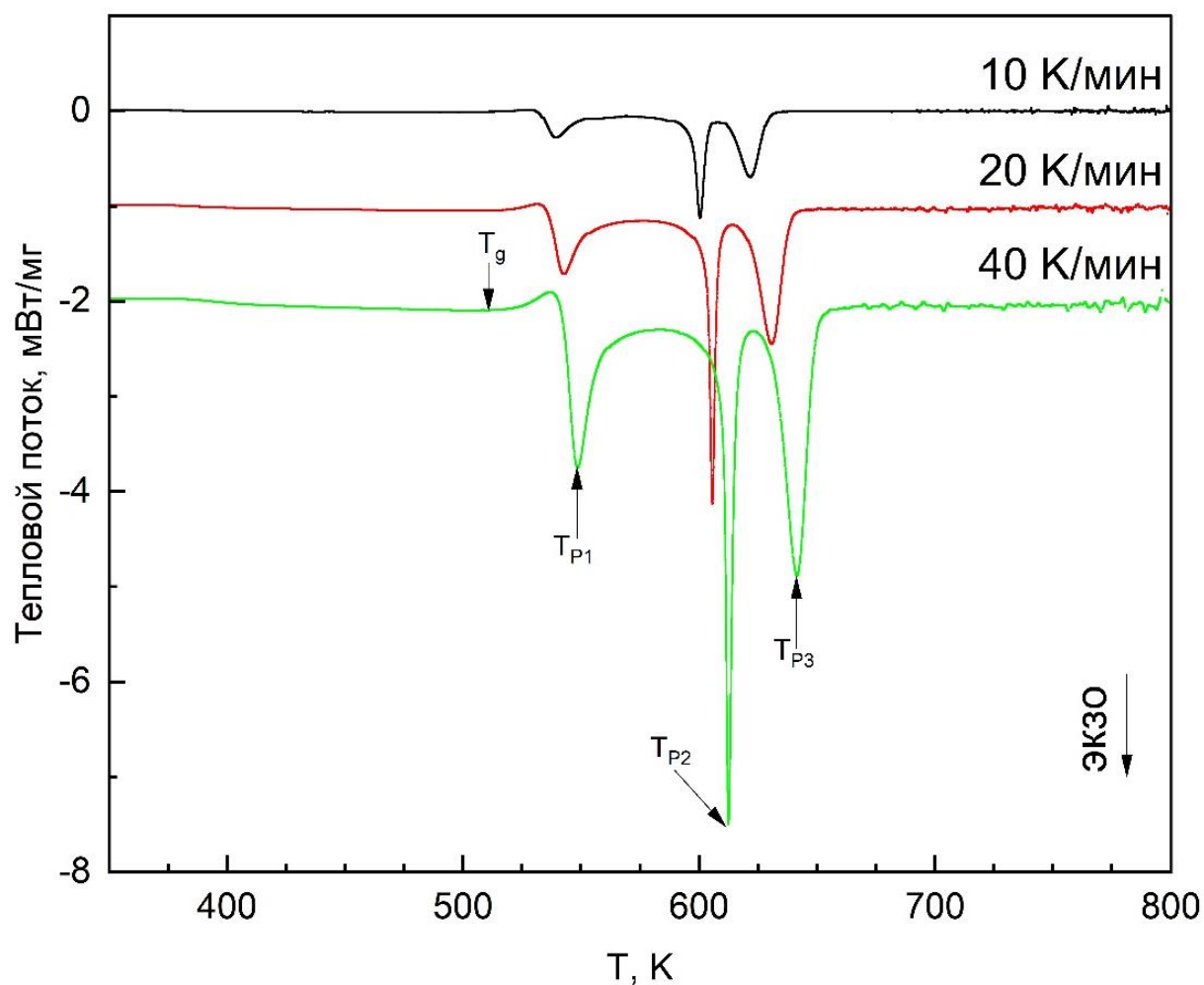
Различные комбинации переходных металлов не влияют на положение основного пика, однако увеличивают его интенсивность в композициях, содержащих 6 ат. % никеля + 2 ат. % кобальта и тяжелые РЗМ.

#### 4.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия и дифференциальный термический анализ

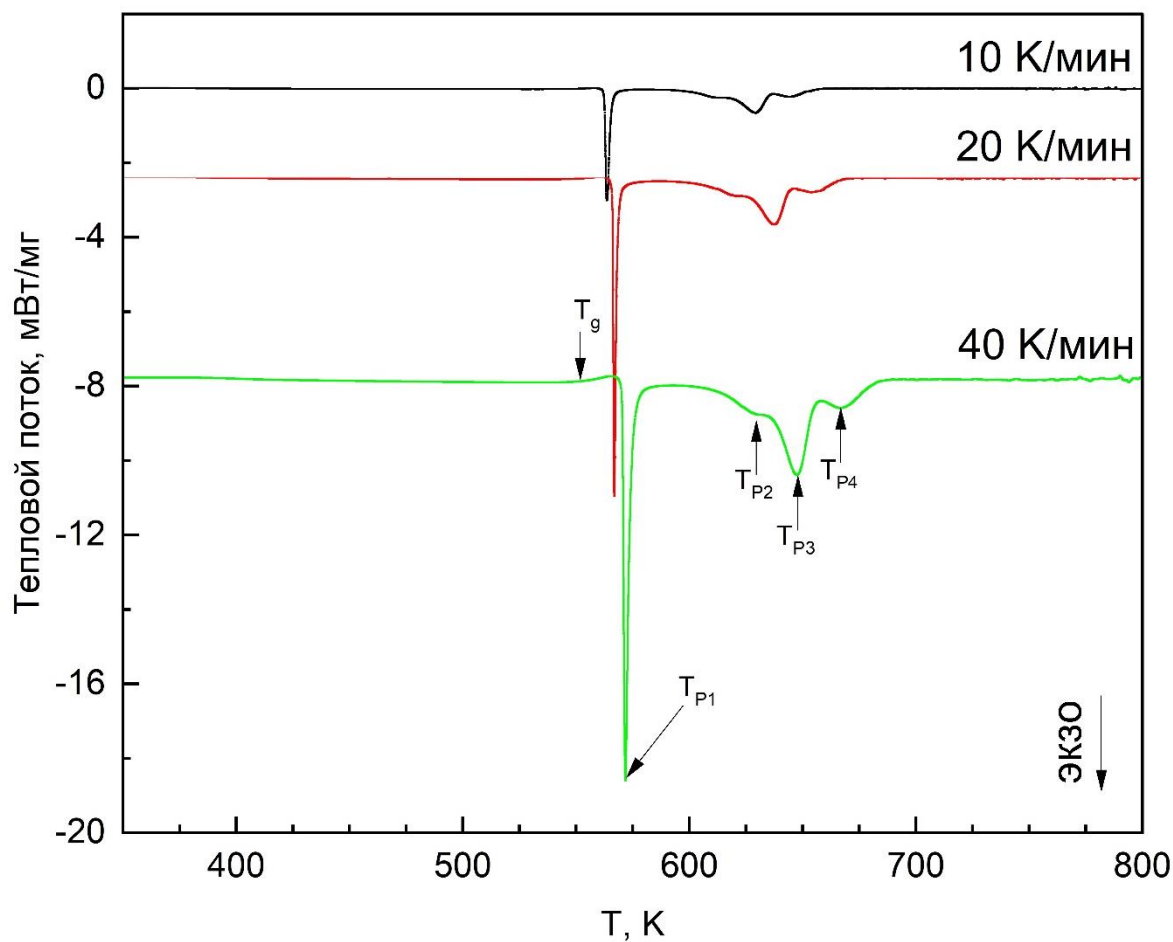
Для всех полученных аморфных сплавов при переходе из неупорядоченной аморфной фазы в кристаллическую зафиксированы от трех до пяти экзотермических реакций, определены температуры стеклования, начала кристаллизации, пиков кристаллизации. В процессе охлаждения не было зафиксировано тепловых эффектов.

Рассмотрим полученные результаты, с точки зрения влияния различных РЗМ на процесс кристаллизации, переходя от сплавов с лёгкими редкоземельными элементами, к сплавам с более тяжелыми.

ДСК-кривые сплавов с неодимом представлены на рисунках 38, 39.



**Рисунок 38.** ДСК-кривые аморфного сплава  $Al_{86}Ni_{16}Co_2Nd_6$  при различных скоростях нагрева. Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности



**Рисунок 39.** ДСК-кривые аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$

при различных скоростях нагрева. Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности

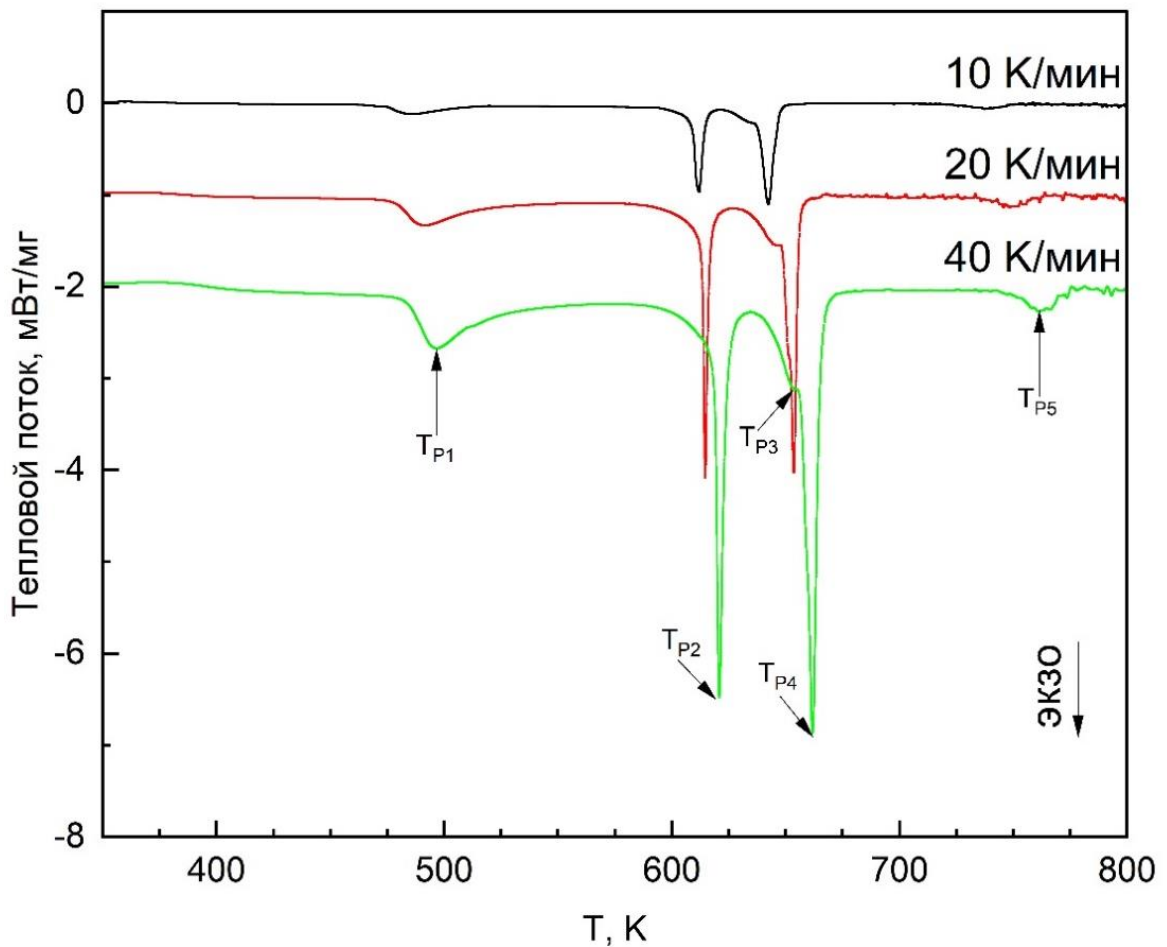
ДСК-кривые, полученные для сплава, содержащего 2 ат. % кобальта не имеют существенных отличий от тройного сплава с никелем и гадолинием, обсуждение которого приведено выше с точки зрения характера тепловых реакций, возникающих при кристаллизации. Первая стадия кристаллизации характеризуется широкой экзотермической реакцией, что также может свидетельствовать о выделении nano-частиц ГЦК-алюминия. В аморфном сплаве  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$  точка стеклования ( $T_g$ ) была зафиксирована лишь при высоких скоростях нагрева (20-40 К/мин).

Значительные изменения происходят при повышении содержания кобальта до 4 ат. %. В этом аморфном сплаве зафиксировано 4 экзотермические реакции. Форма первого пика кристаллизации может свидетельствовать об образовании интерметаллида, а второй и третий пики имеют сложную форму. По-видимому, это

может быть вызвано смещением второго пика в сторону третьего и их частичным наложением. Кроме того, сплав, содержащий 4 ат. % никеля и 4 ат. % кобальта имеет более высокую термическую стабильность ( $T_X = 558$  К) по сравнению с составом, содержащим 6 ат. % никеля ( $T_X = 527$  К). В сплаве  $Al_{86}Ni_6Co_2Nd_6$  температуры второй и третьей экзотермических реакций ниже на 25-30 К по сравнению с температурами соответствующих реакций в сплаве  $Al_{86}Ni_4Co_4Nd_6$ .

Таким образом для исследованных сплавов с неодимом можно заключить, что замена атомов никеля на атомы кобальта приводит к повышению термической стабильности аморфного состояния и существенному изменению характера кристаллизации.

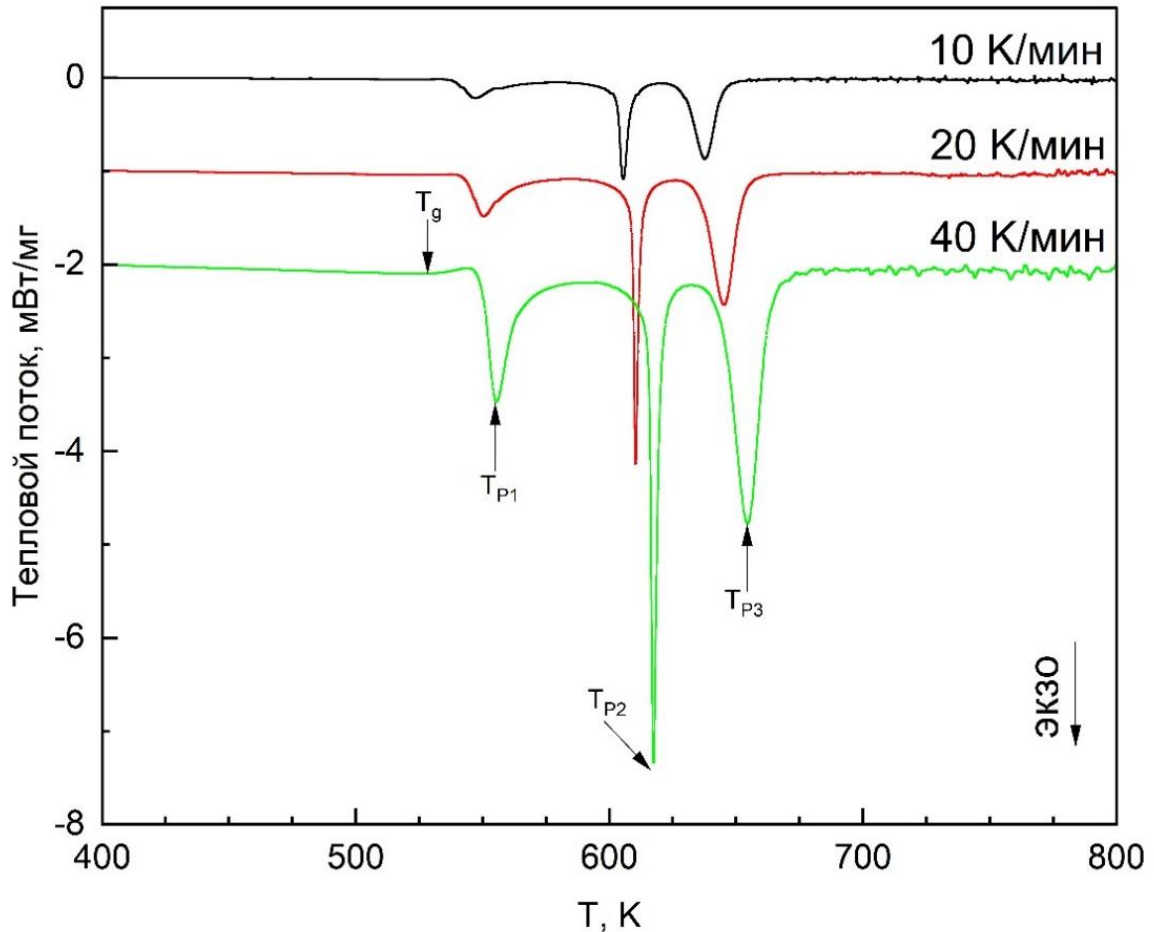
ДСК-кривые для сплавов с самарием приведены на рисунках 40, 41.



**Рисунок 40.** ДСК-кривые аморфного сплава  $Al_{86}Ni_6Co_2Sm_6$

при различных скоростях нагрева. Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности





**Рисунок 41.** ДСК-кривые аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$

при различных скоростях нагрева. Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности

Кристаллизация аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$  идет сложным образом - зафиксировано пять экзотермических реакций даже при скорости нагрева 10 К/мин. Температура стеклования не обнаружена. Первый пик на ДСК кривой аналогично предыдущим исследованным сплавам имеет форму, характерную для выделения частиц ГЦК-алюминия. Вторая, третья и четвертая реакции проходят в узком температурном интервале, при этом третий и четвертый пики частично перекрываются. Пятая экзотермическая реакция с небольшим тепловым эффектом зафиксирована при температуре  $T \approx 740$  К. Вероятно, сочетание 6 ат. % Ni, 2 ат. % Co и 6 ат. % Sm способствует появлению либо дополнительной стадии кристаллизации, либо полиморфному превращению в одном из интерметаллидов.

Повышение содержания кобальта до 4 ат. % улучшает термическую стабильность аморфного сплава (значение температуры  $T_x$  возрастает на 77 К) а

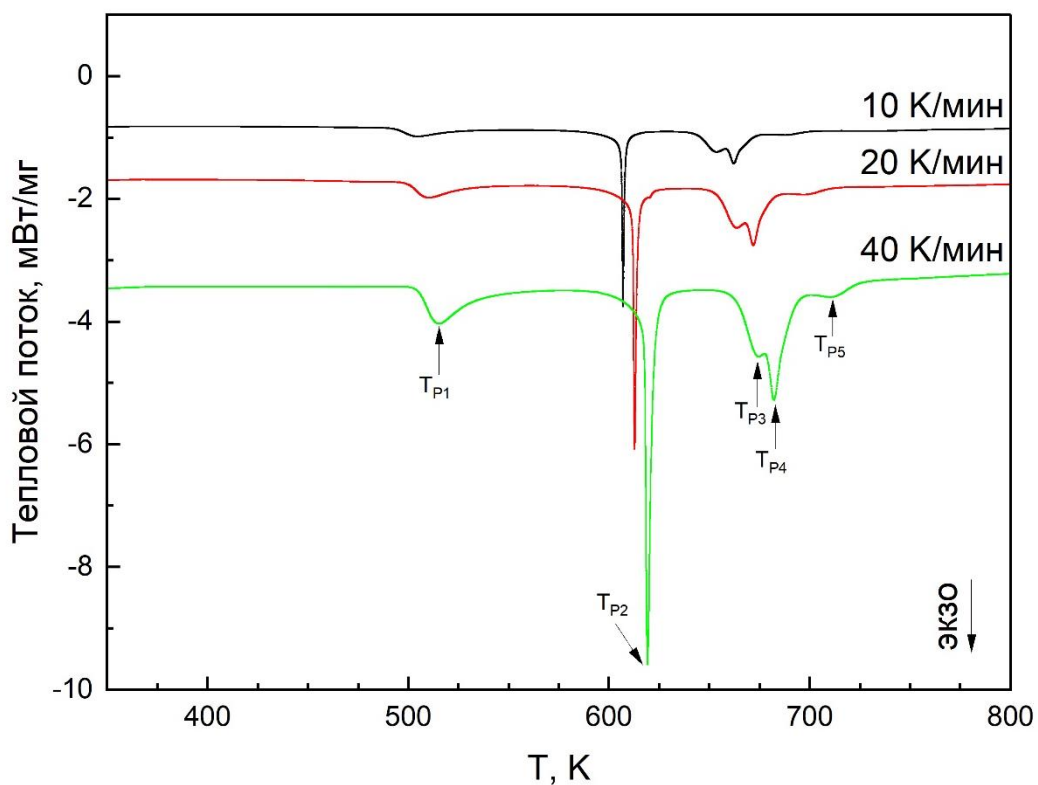
процесс кристаллизации становится более простым (проходит с выделением трех реакций). Точка стеклования для сплава с 4 ат. % Ni и 4 ат. % Co была обнаружена только при высоких скоростях нагрева (20-40 К/мин). Этот результат согласуется с предыдущими исследованиями ДСК тройных сплавов с самарием, для которых  $T_g$  никогда не фиксировалась при скорости нагрева 10 К/мин (см. например, [97-100]).

В исследованных образцах с легкими лантаноидами (Nd, Sm) замена Nd на Sm при различных соотношениях 3d-металлов понижает не только температуру первой экзотермической реакции на 15-20 К, но и величину теплового эффекта.

Результаты, полученные для сплавов, содержащих 6 ат. % Ni и 2 ат. % Co имеют существенные различия для лент с неодимом и самарием. Среди композиций с самарием точка стеклования наблюдалась только для состава с 4 ат. % Ni и 4 ат. % Co при высоких скоростях нагрева, а для композиции с 6 ат. % Ni и вовсе не была зафиксирована. Температура пика второй экзотермической реакции для самарий-содержащей композиции на 11 К выше, а третьей - на 20 К выше, чем в лентах с неодимом. Особо отметим, что величина теплового эффекта для самарий-содержащей композиции значительно больше, а сам пик имеет сложную форму.

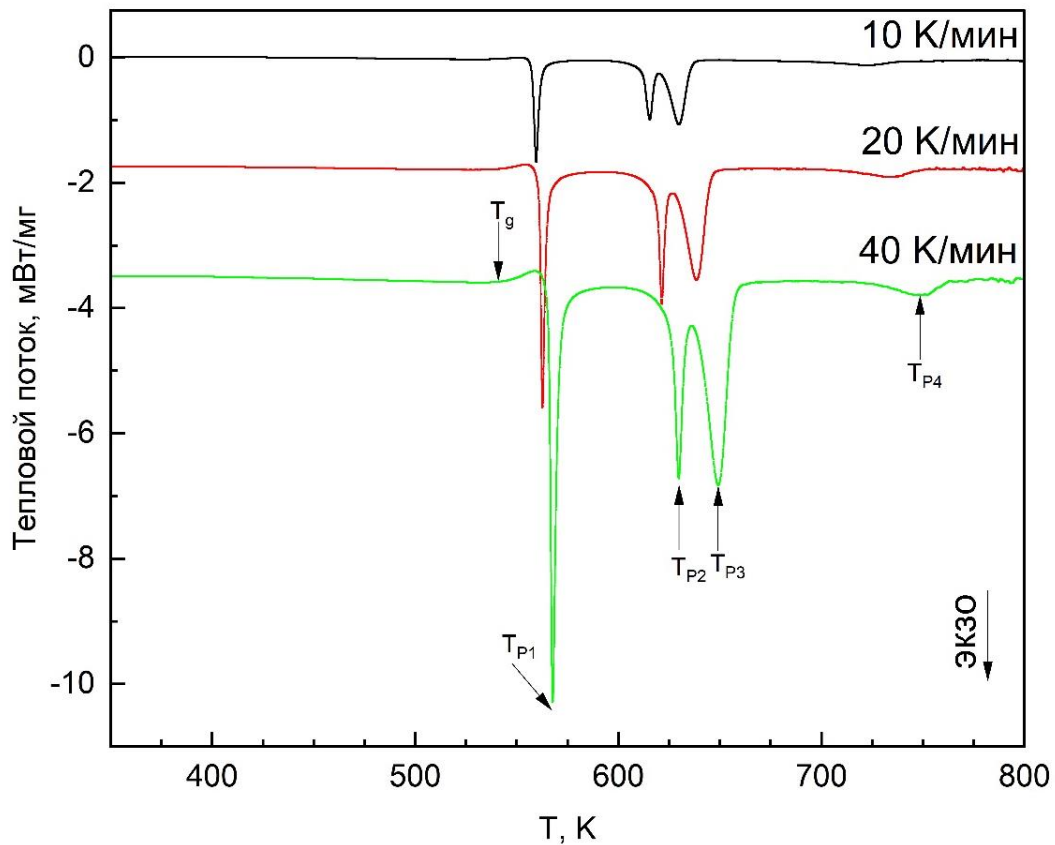
Далее рассмотрим особенности кристаллизации сплавов, содержащих элементы из середины ряда лантаноидов – гадолиний и тербий.

Результаты исследования ДСК для сплавов  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  и  $Al_{86}Ni_4Co_4Gd_6$  представлены на рисунке 42 и 43, соответственно.



**Рисунок 42.** ДСК-кривые аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$

при различных скоростях нагрева. Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности



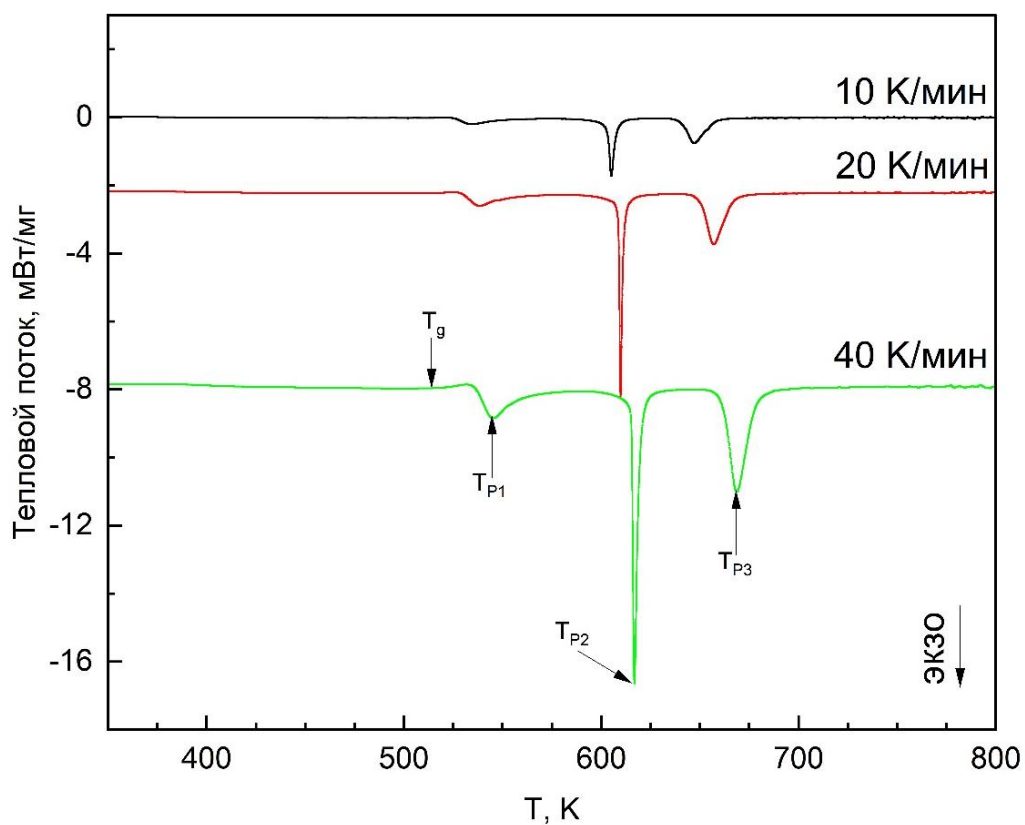
**Рисунок 43.** ДСК-кривые аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$

при различных скоростях нагрева. Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности

Замена 8 ат. % никеля на 6 ат. % никеля + 2 ат. % кобальта существенно меняет ход процесса кристаллизации аморфного сплава, которая протекает с пятью экзотермическими реакциями. Третий, четвертый и пятый пики располагаются в узком температурном интервале и частично перекрываются. Вид тепловых реакций на первой и второй стадиях практически идентичны для сплавов без кобальта и с 2 ат. % кобальта. Замещение никеля 2 ат. % кобальта существенно повышает термическую стабильность аморфного состояния ( $T_{X1}$  возрастает на 44 К).

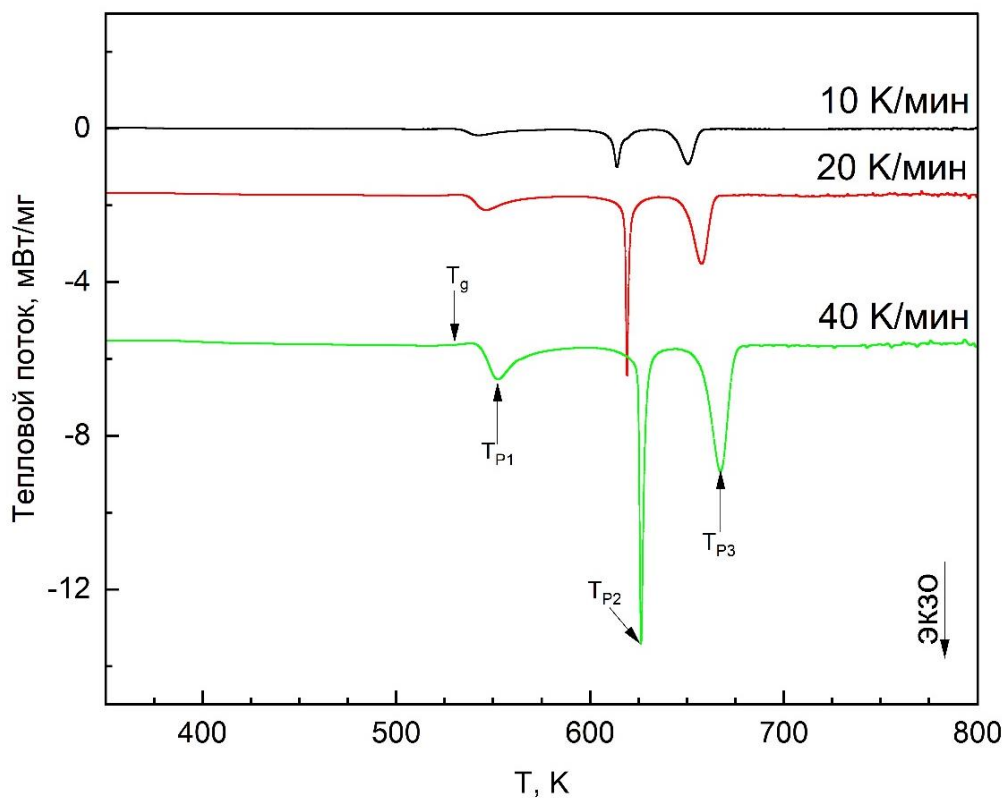
Повышение содержания кобальта до 4 ат. % приводит к резкому росту термической стабильности аморфного состояния и изменению амплитуды и величины теплового эффекта первой стадии кристаллизации (по сравнению с составом без кобальта  $T_{X1}$  возрастает на 108 К). Для аморфного сплава  $Al_{86}Ni_4Co_4Gd_6$  зафиксировано 4 экзотермических пика. Четвертый пик имеет незначительный тепловой эффект даже при высоких скоростях нагрева и расположен в пределах 733 – 763 К (позиция зависит от скорости нагрева). Температура пика первой стадии кристаллизации для этого сплава составила  $T_{P1} = 559.5$  К при скорости нагрева 10 К/мин.

Кривые ДСК для сплавов с тербием представлены на рисунках 44, 45.



**Рисунок 44.** ДСК-кривые аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$

при различных скоростях нагрева. Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности



**Рисунок 45.** ДСК-кривые аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$

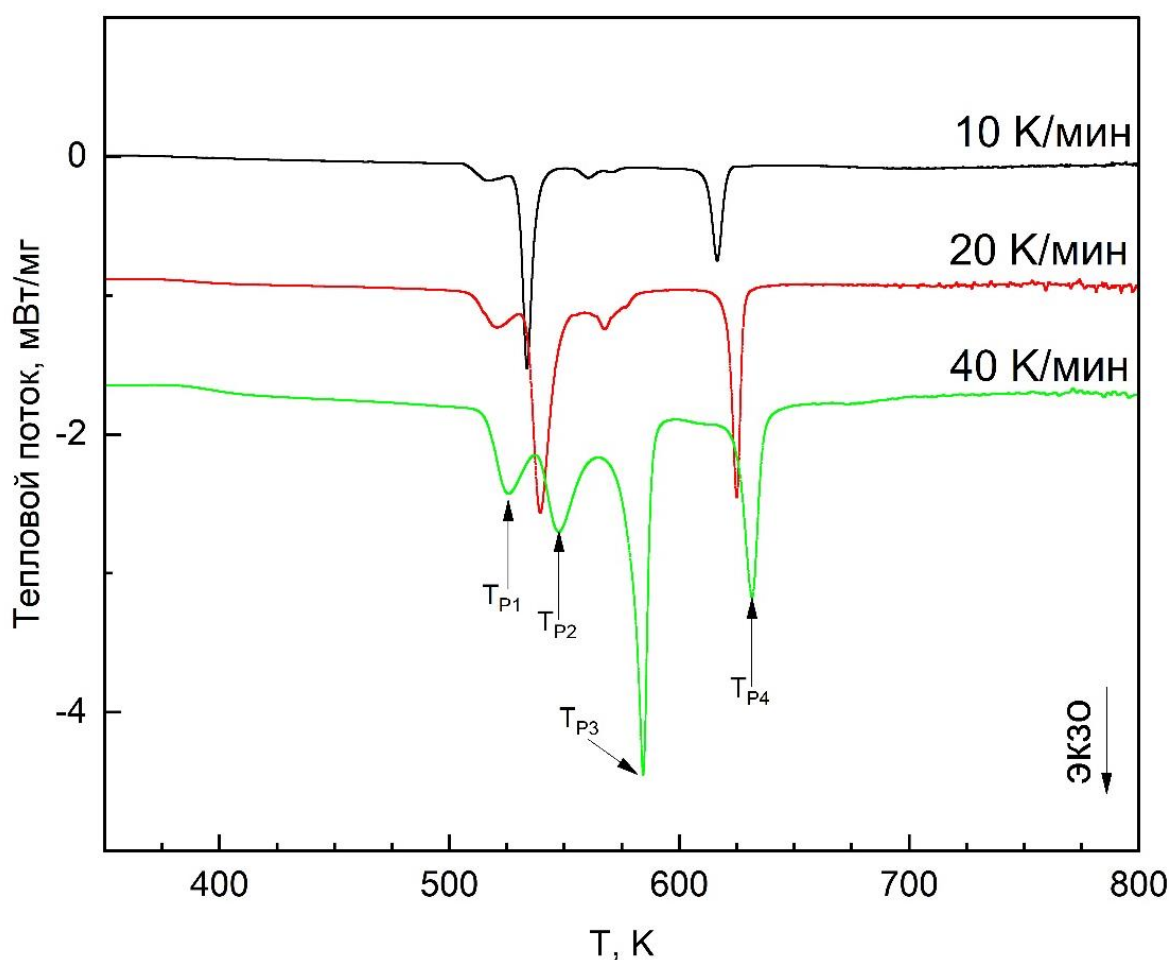
при различных скоростях нагрева. Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности

Аморфные сплавы с тербием имеют существенные отличия от всех исследованных составов, заключающиеся в том, что повышение содержания кобальта в их составе практически не изменяет вид термограмм и температуры реакций. При высоких скоростях нагрева (20, 40 К/мин) для сплавов с тербием были зафиксированы точки стеклования.

Замена Gd на Tb снижает не только температуру первой экзотермической реакции на 15-20 К, но и величину теплового эффекта.

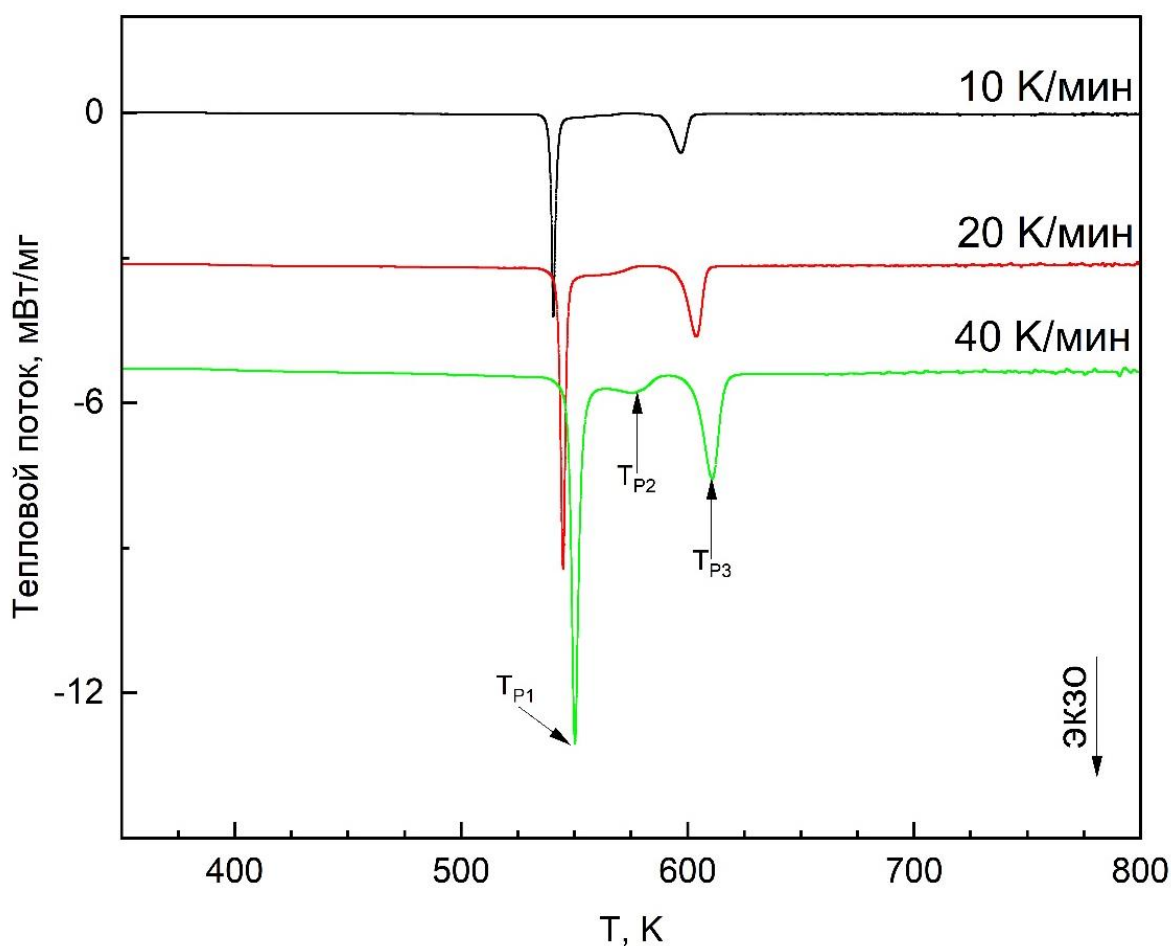
Теперь перейдём к рассмотрению результатов ДСК для сплавов, содержащих тяжёлый РЗМ – иттербий. В работе [5] показано, что использование иттербия в сплавах на основе алюминия, существенно повышает механические свойства быстро закаленных образцов.

ДСК-кривые для данных сплавов приведены на рисунках 46, 47.



**Рисунок 46.** ДСК-кривые аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$

при различных скоростях нагрева. Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности



**Рисунок 47.** ДСК-кривые аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$

при различных скоростях нагрева. Кривые смещены по вертикальной оси для наглядности

В сплаве  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$  тепловые эффекты расположены очень близко по температуре и происходят при низких (по сравнению с другими составами) температурах. Особо отметим, что при различных скоростях нагрева можно наблюдать уменьшение величины второй экзотермической реакции и преобразование третьей, которая по-видимому формируется при скорости нагрева 40 К/мин из наложения нескольких реакций, которые различимы при низких скоростях нагрева (величина теплового эффекта при увеличении скорости нагрева с 10 К/мин до 40 К/мин увеличивается почти в 10 раз). Наряду с этим, характер четвертой реакции остается неизменным даже при высокой скорости нагрева.

В аморфных лентах с иттербием, содержащих 4 ат. % никеля и 4 ат. % кобальта при скорости нагрева 10 К/мин зафиксировано 2 экзотермических пика, однако при повышении скорости нагрева до 20 и 40 К/мин начинает наблюдаться

ещё один пик с небольшим тепловым эффектом, расположенный правее первого, что существенно отличает данный состав от композиций с другими РЗМ. Процесс кристаллизации проходит в узком температурном интервале.

Температуры пиков кристаллизации, зафиксированных при проведении ДСК-анализов, для исследованных аморфных сплавов представлены в таблице 4.1.

**Таблица 4.1.** Температуры пиков ( $T_p$ ) кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Co-R (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb)

Композиция	Скорость нагрева	$T_g, K$	$T_{P1}, K$	$T_{P2}, K$	$T_{P3}, K$	$T_{P4}, K$	$T_{P5}, K$
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Nd <sub>6</sub>	10 К/мин	541 ± 1	564 ± 1	629 ± 1	644 ± 1	-	-
	20 К/мин	543 ± 1	567 ± 1	637 ± 1	654 ± 1	-	-
	40 К/мин	544 ± 1	572 ± 1	648 ± 1	667 ± 1	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Nd <sub>6</sub>	10 К/мин	-	539 ± 1	601 ± 1	622 ± 1	-	-
	20 К/мин	515 ± 1	543 ± 1	606 ± 1	631 ± 1	-	-
	40 К/мин	515 ± 1	549 ± 1	613 ± 1	642 ± 1	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Sm <sub>6</sub>	10 К/мин	-	547 ± 1	606 ± 1	638 ± 1	-	-
	20 К/мин	524 ± 1	551 ± 1	611 ± 1	645 ± 1	-	-
	40 К/мин	530 ± 1	555 ± 1	618 ± 1	655 ± 1	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Sm <sub>6</sub>	10 К/мин	-	483 ± 1	612 ± 1	643 ± 1	737 ± 1	-
	20 К/мин	-	490 ± 1	615 ± 1	654 ± 1	749 ± 1	-
	40 К/мин	-	496 ± 1	621 ± 1	662 ± 1	761 ± 1	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Gd <sub>6</sub>	10 К/мин	531 ± 1	560 ± 1	616 ± 1	630 ± 1	-	-
	20 К/мин	534 ± 1	563 ± 1	621 ± 1	639 ± 1	-	-
	40 К/мин	539 ± 1	568 ± 1	630 ± 1	649 ± 1	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Gd <sub>6</sub>	10 К/мин	-	505 ± 1	607 ± 1	654 ± 1	662 ± 1	687 ± 1
	20 К/мин	-	511 ± 1	613 ± 1	664 ± 1	672 ± 1	697 ± 1
	40 К/мин	-	516 ± 1	619 ± 1	675 ± 1	682 ± 1	711 ± 1
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Tb <sub>6</sub>	10 К/мин	-	542 ± 1	614 ± 1	651 ± 1	-	-
	20 К/мин	522 ± 1	546 ± 1	619 ± 1	658 ± 1	-	-
	40 К/мин	524 ± 1	553 ± 1	627 ± 1	667 ± 1	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Tb <sub>6</sub>	10 К/мин	-	535 ± 1	605 ± 1	647 ± 1	-	-
	20 К/мин	513 ± 1	538 ± 1	610 ± 1	657 ± 1	-	-
	40 К/мин	514 ± 1	545 ± 1	617 ± 1	669 ± 1	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Yb <sub>6</sub>	10 К/мин	-	541 ± 1	-	597 ± 1	-	-
	20 К/мин	-	545 ± 1	563 ± 1	604 ± 1	-	-
	40 К/мин	-	550 ± 1	576 ± 1	611 ± 1	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Yb <sub>6</sub>	10 К/мин	-	517 ± 1	534 ± 1	560 ± 1	617 ± 1	-
	20 К/мин	-	521 ± 1	540 ± 1	568 ± 1	625 ± 1	-
	40 К/мин	-	526 ± 1	548 ± 1	584 ± 1	632 ± 1	-

Анализируя полученные результаты, нельзя однозначно предположить какие соединения выделяются на каждой из стадий кристаллизации, для этого требуется



привлечение дополнительных методов исследования (например, высокотемпературная дифракция рентгеновских лучей, либо дифракция рентгеновских лучей на образцах, отожжённых до температур соответствующих стадий кристаллизации и просвечивающая электронная микроскопия).

На основе представленных выше исследований кинетики кристаллизации аморфных сплавов рассчитана энергия активации для всех зафиксированных в наших экспериментах экзотермических реакций. Для определения энергии активации ( $E_c$ ) на каждой стадии кристаллизации использован метод Киссинджера [103], согласно которому

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E}{RT_p} + const \quad (4.1)$$

где  $T_p$  – температура пика,  $\beta$  - скорость нагрева,  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Результаты расчетов представлены в таблице 4.2, а на рисунках 48 и 49 показан типичный вид зависимостей  $\ln(\beta/T_p^2)$  от  $1/T$  на примере сплавов с гадолинием.

**Таблица 4.2.** Энергии активации стадий кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Co-R (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb)

Композиция	$E_1$ , кДж/моль	$E_2$ , кДж/моль	$E_3$ , кДж/моль	$E_4$ , кДж/моль	$E_5$ , кДж/моль
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Nd <sub>6</sub>	439	240	208	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Nd <sub>6</sub>	353	339	216	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Sm <sub>6</sub>	408	351	273	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Sm <sub>6</sub>	262	454	239	259	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Gd <sub>6</sub>	434	303	233	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Gd <sub>6</sub>	286	345	230	248	219
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Tb <sub>6</sub>	349	341	286	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Tb <sub>6</sub>	308	352	220	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Yb <sub>6</sub>	348	133	293	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Yb <sub>6</sub>	350	232	141	284	-

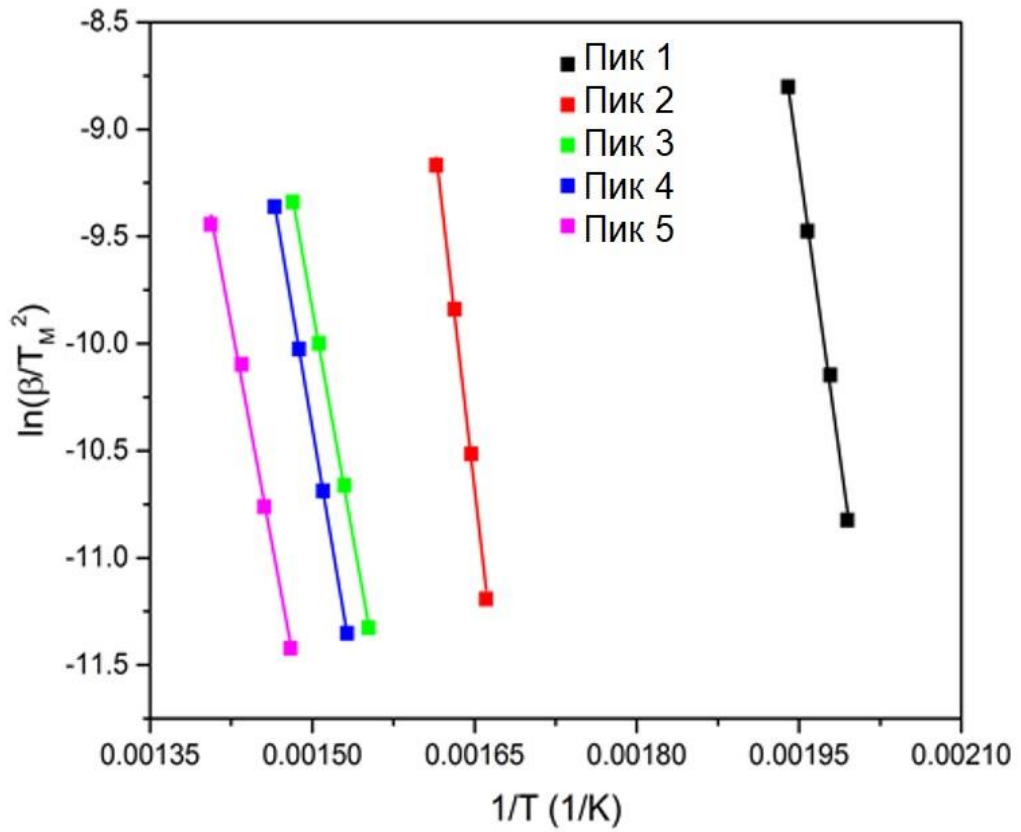


Рисунок 48. Зависимость  $\ln(\beta/T_P^2)$  от  $1/T$  для сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$

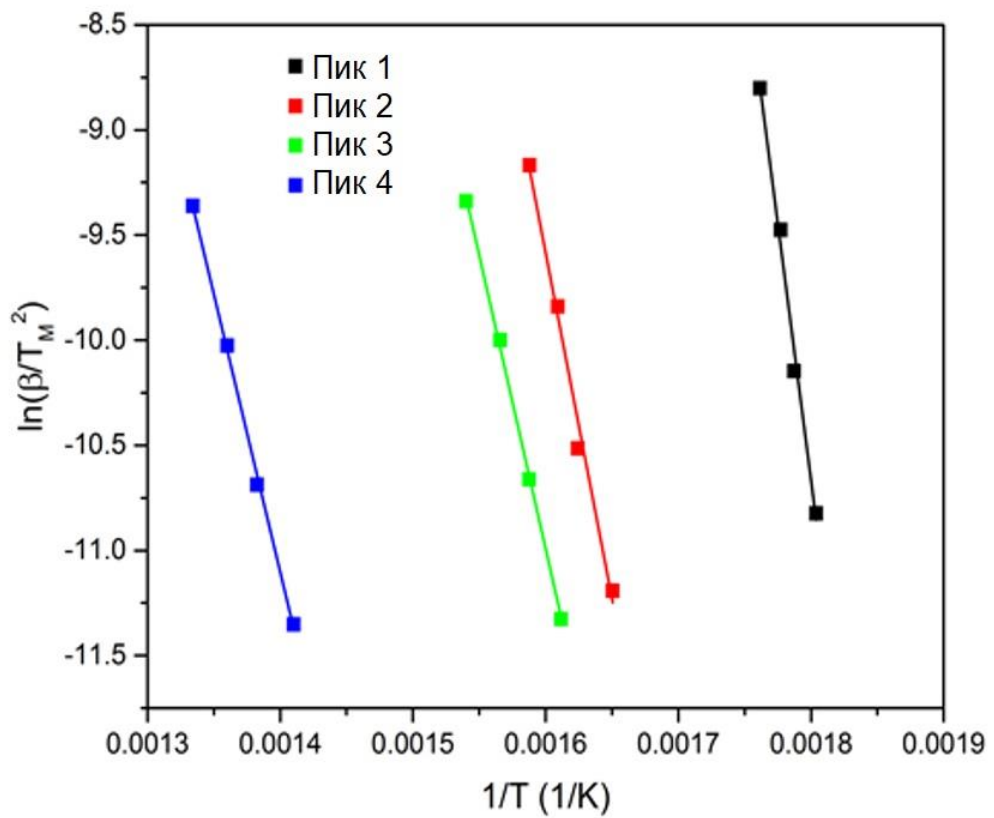


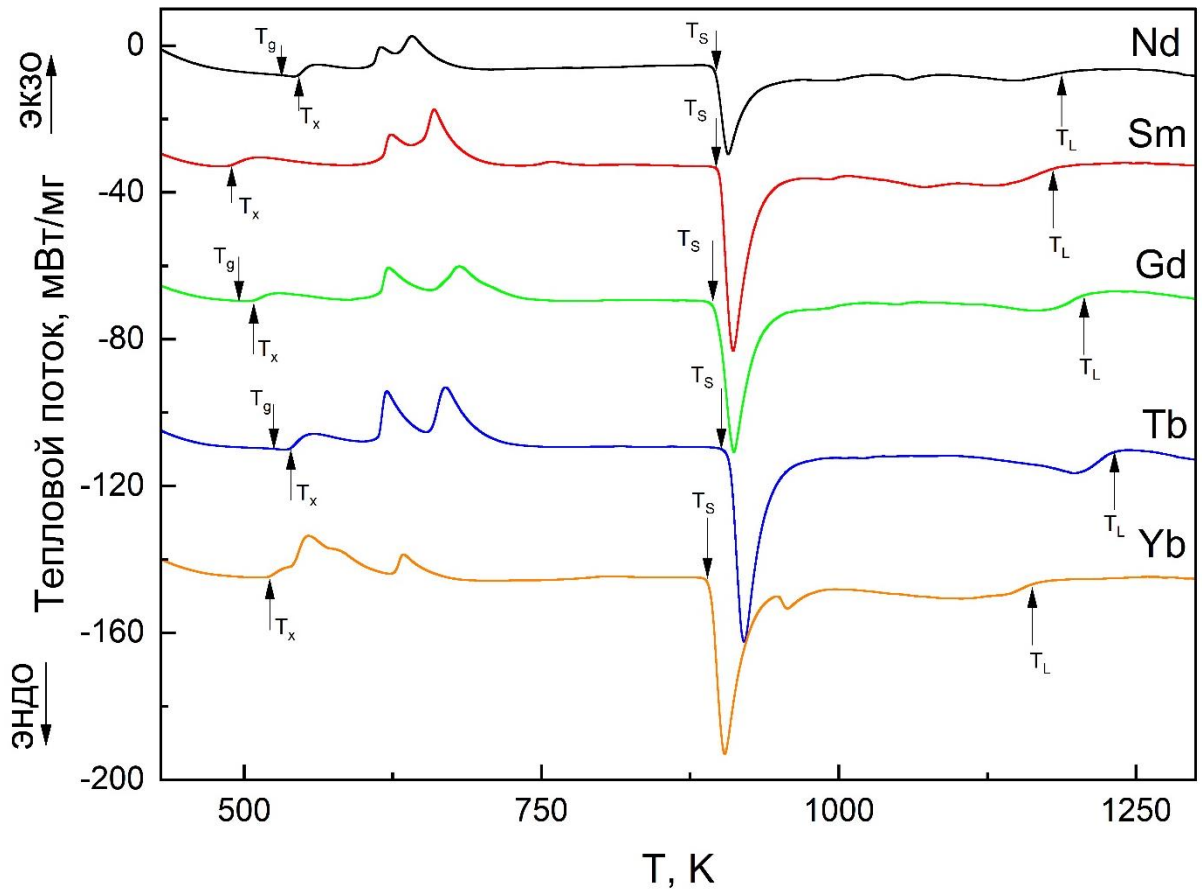
Рисунок 49. Зависимость  $\ln(\beta/T_P^2)$  от  $1/T$  для сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$

Добавка кобальта в качестве дополнительного переходного металла значительно увеличивает энергию для первой и второй стадий по сравнению со значениями, найденными для тройного сплава  $Al_{89}Ni_6Sm_5$  в работе [99].

Таким образом, полученные значения температур начала кристаллизации изученных аморфных сплавов и энергии активации различных стадий кристаллизации однозначно свидетельствуют о том, что сплавы  $Al_{86}Ni_4Co_4PЗМ_6$  имеют более широкий интервал существования аморфной фазы и являются более термически стабильным по сравнению со сплавами, содержащим 6 ат. % никеля и 2 ат. % кобальта. Можно предположить, что использование неодима, самария и гадолиния в сплавах  $Al_{86}Ni_4Co_4PЗМ_6$  лучше остальных РЗМ влияют на стеклообразующую способность (GFA) исследованных сплавов.

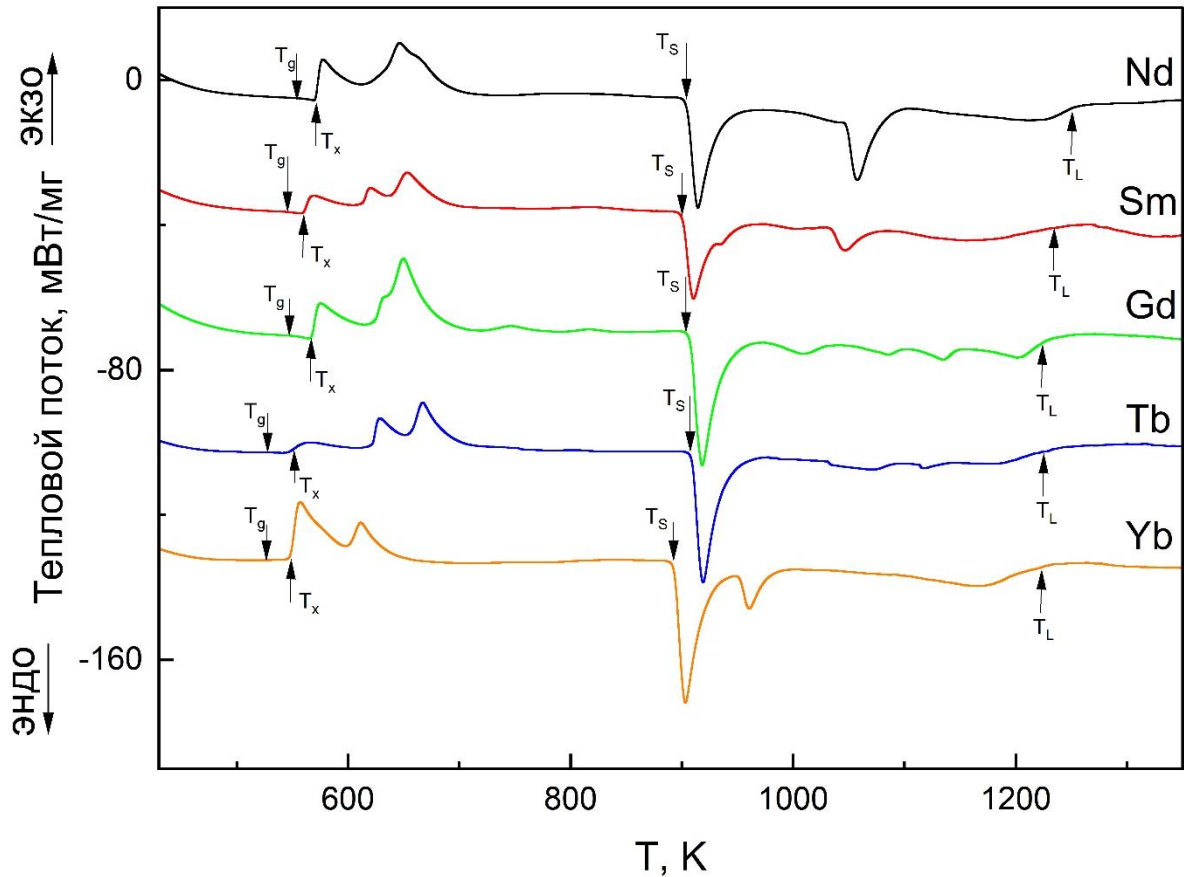
ДТА-анализ по сравнению с ДСК обладает возможностью определения характеристических температур в более широком интервале, включающем температуры ликвидус и солидус, информация о которых используется практически во всех критериях стеклообразующей способности. Кроме того, определение температур солидус и ликвидус методом ДТА-анализа позволит выявить корреляцию со значениями этих температур, определенных при измерении плотности, результаты которых приведены в Главе 3. Однако такой метод пригоден для определения температур только в режиме нагрева образцов из аморфного в кристаллическое и жидкое состояния. Повторение цикла нагрев-охлаждение закристаллизованного образца позволит определить только температуры солидус и ликвидус. Ниже представлены результаты ДТА-анализа для полученных аморфных сплавов.

На рисунке 50 представлены результаты ДТА-анализа для сплавов, содержащих 6 ат. % никеля и 2 ат. % кобальта.



**Рисунок 50.** ДТА кривые, полученные для сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$  со скоростью нагрева 20 К/мин. Кривые сдвинуты вниз по вертикальной оси для наглядности (для сплава с самарием на 30 ед., с гадолинием на 65 ед., с тербием на 105 ед., с иттербием на 140 ед.)

ДТА-кривые для сплавов, содержащих 4 ат. % никеля и 4 ат. % кобальта представлены на рисунке 51.



**Рисунок 51.** ДТА-кривые сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$  со скоростью нагрева 20 К/мин. Кривые сдвинуты вниз по вертикальной оси для наглядности (для сплава с самарием на 37 ед., с гадолинием на 60 ед., с тербием на 100 ед., с иттербием на 130 ед.)

Плавление для всех составов протекает в несколько этапов, сопровождается несколькими эндотермическими реакциями и характеризуется широкой (более 300 К) областью двухфазного состояния, что подтверждает результаты по измерению плотности и электросопротивления, приведенные в Главе 3. Температура солидус для исследованных сплавов практически не изменяется в сплавах с различным соотношением ПМ и использованными РЗМ, однако для сплавов с тербием значения температуры солидус максимальны среди исследованных составов. Данная картина достаточно характерна для сплавов, в которых используются редкоземельные металлы в малых концентрациях. Как правило, характеристические температуры (в данном случае — солидус) достигают экстремума в середине ряда. Отметим, что для сплавов с гадолинием солидус располагается при температуре - 907 К, что в пределах погрешности определения

температуры методом ДТА, также подтверждает это правило. Что касается температуры ликвидус, то она монотонно уменьшается от 1257 К для сплава с неодимом до 1233 К для сплава с иттербием в сплавах с одинаковым соотношением ПМ. Наряду с этим, в сплавах с повышенным содержанием никеля значения температуры ликвидус повышаются от сплава с неодимом к сплаву с тербием, а в сплаве с иттербием температура ликвидус резко снижается.

В двухфазной области в сплавах  $Al_{86}Ni_6Co_2R_6$  между температурами солидус и ликвидус отсутствуют какие-либо значительные тепловые эффекты, однако эта область имеет достаточно широкий температурный интервал (около 300 К). Значительный по магнитуде тепловой эффект зафиксирован только для сплава с иттербием, вблизи температуры солидус.

Двухфазная область сплавов  $Al_{86}Ni_4Co_4R_6$  характеризуется наличием от одной (большой по амплитуде) реакции в сплаве с неодимом до трех эндотермических реакций в сплаве с гадолинием. Большое число зафиксированных тепловых реакций между температурами солидус и ликвидус хорошо согласуется с поведением температурных зависимостей плотности этих сплавов.

Основываясь на характеристических температурах для сплавов Al-Ni-Co-R, определенных из ДСК и ДТА-кривых, были рассчитаны наиболее известные критерии стеклообразующей способности (GFA) [50-59]. Одним из самых распространенных является критерий  $T_{rg} = T_g/T_L$ , для расчета которого используются температура стеклования  $T_g$  и температура ликвидус  $T_L$  [50-52]. Как правило, в расчетах других критериев, также необходима информация о температуре стеклования ( $T_g$ ),  $\Delta T_x = T_x - T_g$  [53],  $\gamma = T_x/(T_g + T_L)$  [54],  $\delta = T_x/(T_L - T_g)$  [55],  $\beta = (T_g T_x)/(T_L + T_x)^2$  [56],  $\gamma_m = (2T_x - T_g)/T_L$  [57],  $\gamma_c = (3T_x - 2T_g)/T_L$  [104],  $\xi = (T_g/T_L) + (\Delta T_x/T_x)$  [59], где  $T_x$  — температура начала кристаллизации аморфного сплава,  $T_L$  — температура плавления (ликвидус).

Характеристические температуры и результаты расчетов критериев стеклообразующей способности исследованных сплавов представлены в Таблице 4.3.

**Таблица 4.3.** Характеристические температуры аморфных сплавов Al-Ni-Co-R и результаты расчета параметров стеклообразующей способности (GFA)

Композиция	$T_g, K$	$T_x, K$	$T_S, K$	$T_L, K$	$T_{rg}, K$	$\Delta T_x, K$	$\gamma$	$\delta$	$\beta$	$\gamma_m$	$\gamma_c$	$\xi$
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Nd <sub>6</sub>	547	561	900	1250	0.44	18	0.31	0.80	0.09	0.46	0.48	0.47
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Sm <sub>6</sub>	522	537	899	1234	0.42	21	0.31	0.75	0.09	0.45	0.47	0.46
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Gd <sub>6</sub>	539	556	903	1232	0.44	21	0.32	0.80	0.09	0.47	0.49	0.47
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Tb <sub>6</sub>	518	533	906	1240	0.42	19	0.31	0.75	0.09	0.45	0.47	0.46
Al <sub>86</sub> Ni <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Yb <sub>6</sub>	523	538	890	1215	0.42	20	0.31	0.77	0.09	0.46	0.47	0.46
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Nd <sub>6</sub>	517	530	892	1220	0.43	18	0.31	0.78	0.09	0.46	0.47	0.46
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Sm <sub>6</sub>	-	473	898	1203	-	-	-	-	-	-	-	-
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Gd <sub>6</sub>	522	493	894	1244	0.43	18	0.31	0.78	0.09	0.46	0.48	0.46
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Tb <sub>6</sub>	512	525	905	1233	0.42	17	0.30	0.73	0.09	0.44	0.46	0.45
Al <sub>86</sub> Ni <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Yb <sub>6</sub>	-	507	887	1154	-	-	-	-	-	-	-	-

Значения критериев  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\beta$  для изученных сплавов хорошо согласуются с результатами расчетов для других аморфных алюминиевых сплавов на основе алюминия (например, расчеты в работе [105]). Анализируя полученные результаты расчетов различных критериев GFA изученных сплавов, можно заключить, что наиболее эффективными РЗМ для повышения GFA аморфных сплавов являются неодим и гадолиний в сплавах с одинаковым соотношением переходных металлов.

В то же время видно, что существующие критерии слабо отражают изменение стеклообразующей способности сплавов Al-Ni-Co-R при введении различных редкоземельных металлов и изменения соотношения переходных металлов, хотя экспериментально нами это было обнаружено. Ещё одним существенным недостатком существующих критериев GFA является отсутствие у них «предсказательной» функции и необходимости обнаружения температуры стеклования ( $T_g$ ). Только после синтеза сплава и получения его аморфного образца возможно определение характеристических температур и дальнейший расчёт критериев GFA. Следовательно, необходимо ввести новый критерий, устраняющий высказанные недостатки, и этот критерий должен содержать информацию о состоянии расплава перед закалкой.

Однако решить данный вопрос можно и по-другому – исследовать физико-химические свойства расплавов Al-Ni-Co-R. В этом случае можно предсказать влияние легирующего элемента на стеклообразующую способность без получения самих аморфных лент. Например, в работах [106, 61] было показано, что хорошим критерием может быть парамагнитная температура Кюри для сплавов на основе кобальта и железа, склонных к аморфизации, определенная из температурных зависимостей магнитной восприимчивости расплавов: если добавка усиливает межатомное взаимодействие в расплаве (увеличивает значение парамагнитной температуры Кюри  $\theta$ ), то она будет увеличивать GFA сплавов; если уменьшает  $\theta$ , то будет отрицательно влиять и на стеклообразующую способность сплавов.

#### 4.3. Дифракционные исследования сплавов Al-Ni-Co-R при закалке

С целью интерпретации выделяющихся соединений на различных стадиях кристаллизации, которые обнаружены по результатам ДСК и ДТА анализов, была проведена серия опытов по снятию дифракционных картин для закаленных частично-закристаллизованных аморфных лент.

Отжиг образцов производился следующим образом: после определения температур стадий кристаллизации (см. параграф 4.2.), образцы исходных аморфных сплавов нагревались до температур соответствующих стадий кристаллизации в печи сопротивления в потоке аргона со скоростью 10 К/мин. Для того, чтобы зафиксированная в ДСК фаза выделилась полностью, отжиг проводился до температуры, превышающей температуру пика кристаллизации соответствующей стадии на 5 – 10 К. Если по результатам ДСК пики кристаллизации накладывались, то бралась температура, соответствующая окончанию промежуточного пика. В дальнейшем осуществлялось охлаждение образцов до комнатной температуры со скоростью 10 К/мин.

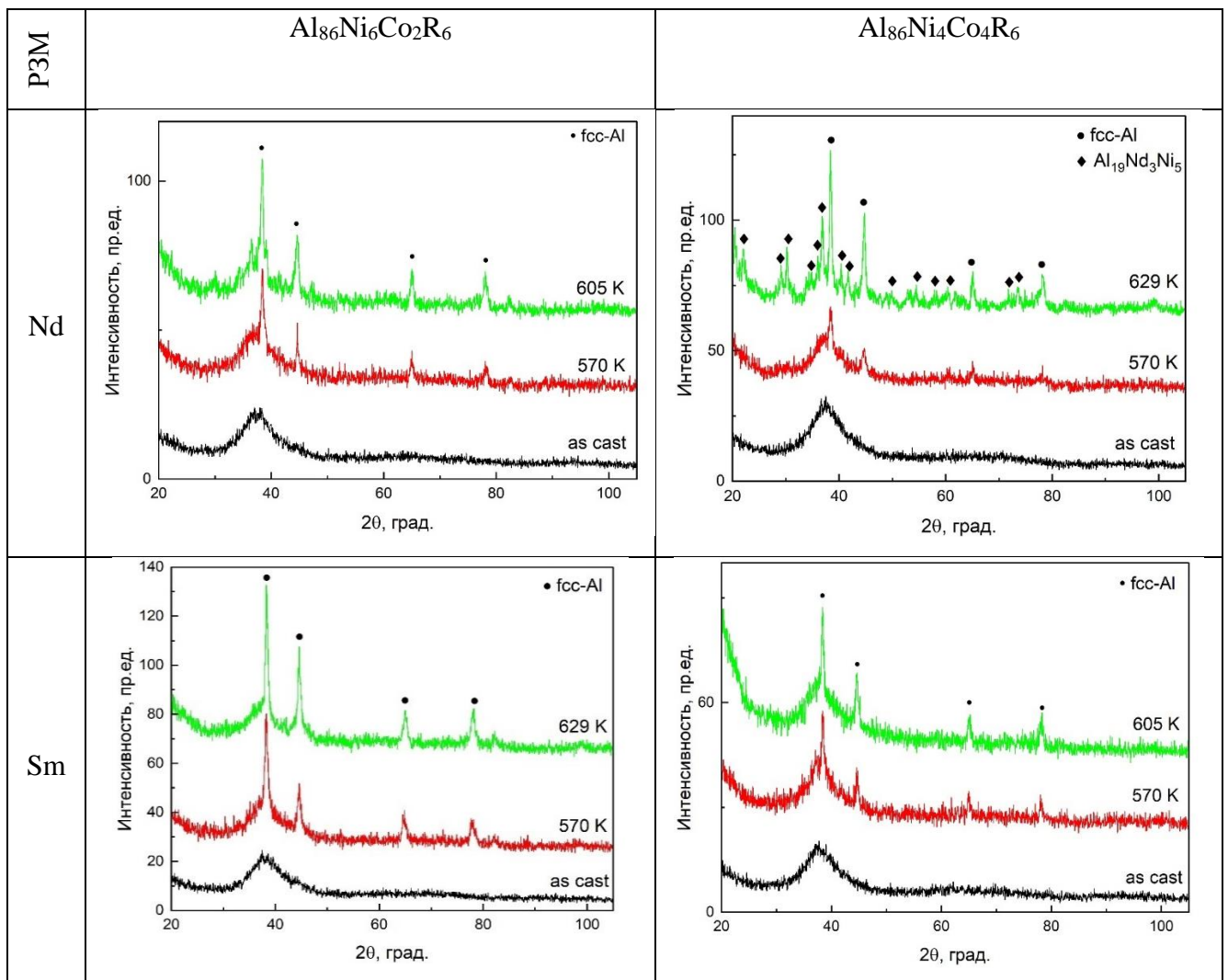
Установлено, что исследованные образцы аморфных сплавов независимо от выбора соотношения переходных металлов и добавки редкоземельного металла, обладают общей особенностью эволюции структуры при переходе из аморфного

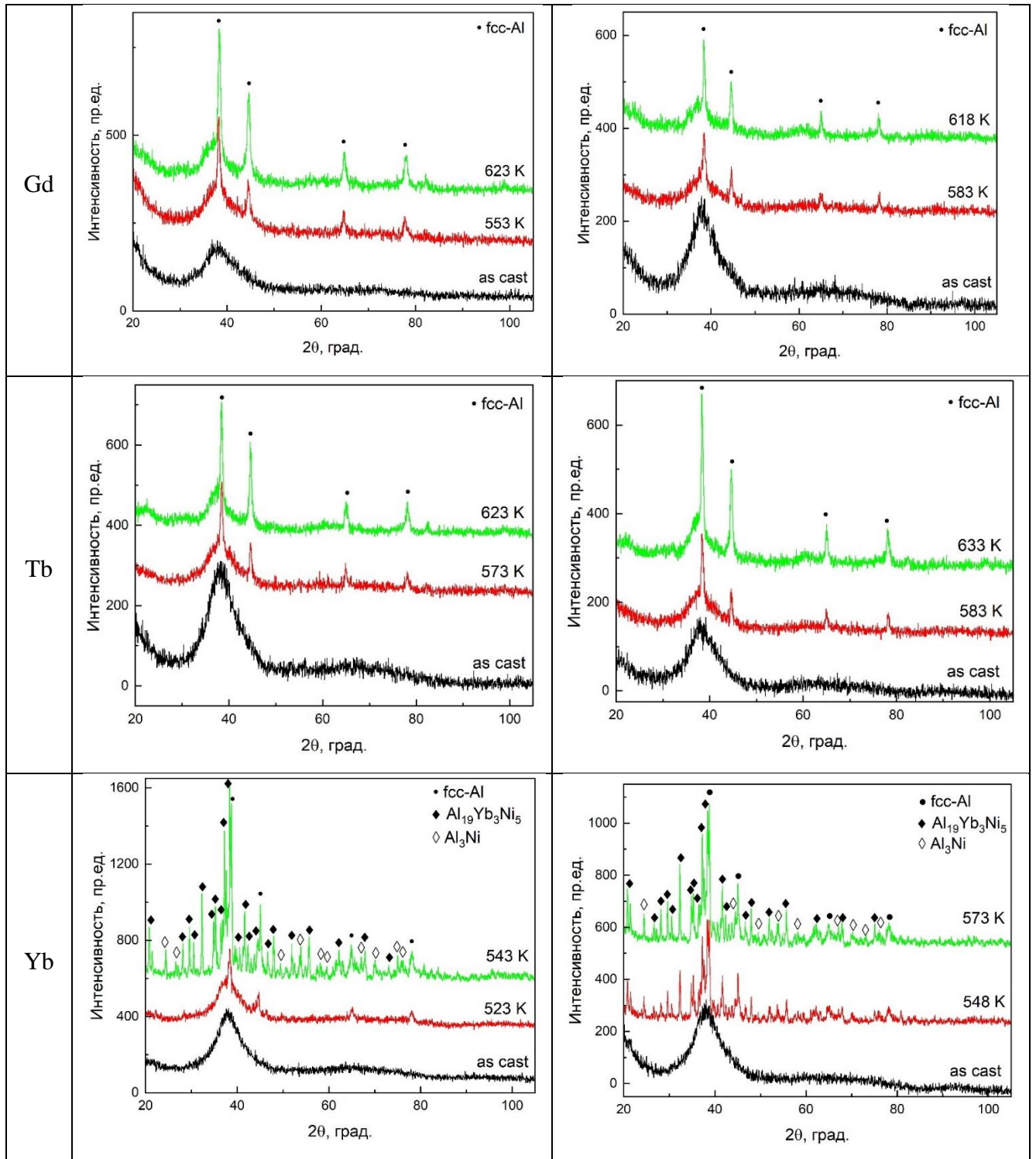


состояния ко второй стадии кристаллизации, которая заключается в том, что дифрактограммы первой и второй стадий практически не отличаются (Таблица 4.4), несмотря на то, что ДТА-анализ сплавов показывает ярко-выраженные пики тепловых эффектов при второй стадии кристаллизации. Ожидалось, что первая и вторая стадии кристаллизации будут иметь существенные различия по структуре, сопровождающиеся выделением новых соединений, дифракционные пики которых будут зафиксированы, однако это не так. Наряду с этим, в сплавах с неодимом и иттербием вторые фазы кристаллизации имеют существенные отличия от первых с выделением хорошо-идентифицируемых соединений.

**Таблица 4.4.** Эволюция структуры сплавов Al-Ni-Co-R из аморфного состояния в нанокристаллическое (отжиг аморфных сплавов до первой и второй стадий кристаллизации).

Кривые смещены по вертикали для наглядности



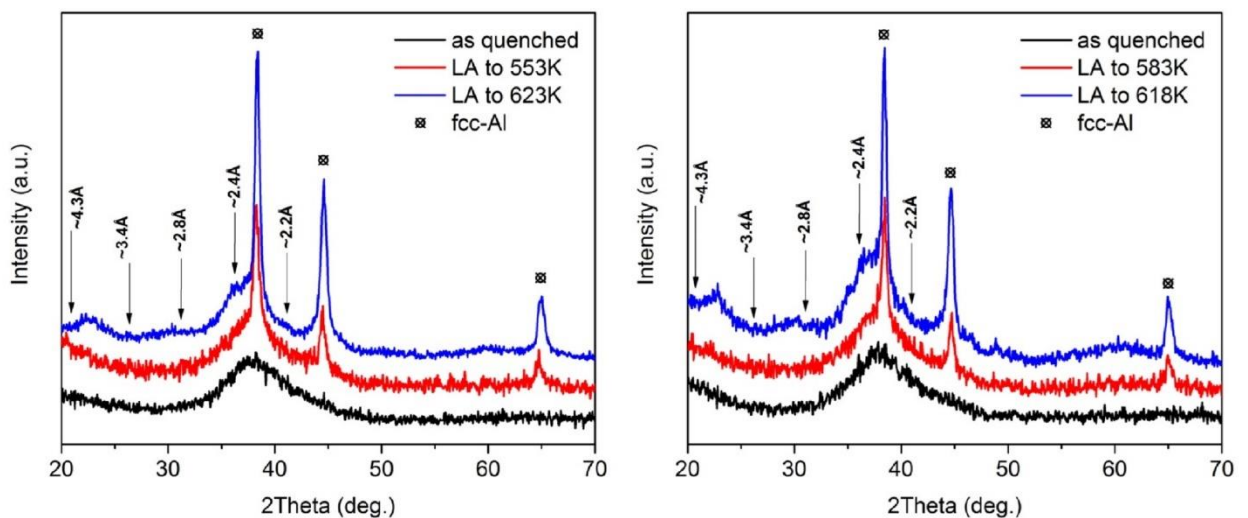


Во всех исследованных сплавах с 2 ат. % кобальта на первой стадии были обнаружены только пики ГЦК-Al. Однако, детальное рассмотрение дифракционных картин позволяет заключить, что на первой стадии имеет место наплыв со стороны малых углов ( $2\theta = 36 - 38^\circ$ ). Обработка дифрактограмм методом Ритвельда позволила интерпретировать это явление как выделение наночастиц метастабильных фаз  $Al_{19}Ni_5R_3$  ( $Al_{23}Ni_6R_4$ ). На второй стадии

кристаллизации дифрактограммы существенно не изменяются (кроме сплава с иттербием). Данный результат зафиксирован нами впервые. Как было показано выше вторая стадия кристаллизации во всех изученных сплавах характеризуется значительными по величине тепловыми реакциями и ярко-выраженными экзотермическими пиками, однако изменением на дифрактограммах является только то, что наплыв со стороны малых углов на вторых стадиях кристаллизации становится более различимым. Эти результаты могут свидетельствовать о том, что образовавшиеся на первой стадии частицы алюминия и метастабильной фазы продолжают свой рост.

Повышение содержания кобальта до 4 ат. % практически не изменяет полученные результаты (за исключение сплава с иттербием). На первой стадии выделяется ГЦК-Al и зафиксирован наплыв со стороны малых углов. Вторые стадии характеризует повышение интенсивности пиков, соответствующих ГЦК-Al и рост интенсивности рефлексов, соответствующих метастабильным соединениям  $Al_{19}Ni_5R_3$  ( $Al_{23}Ni_6R_4$ ).

На рисунке 52 приведены дифрактограммы сплавов с гадолинием, отожженных до температур первой и второй стадий кристаллизации и отмечены параметры решетки, в которых зафиксированы изменения.

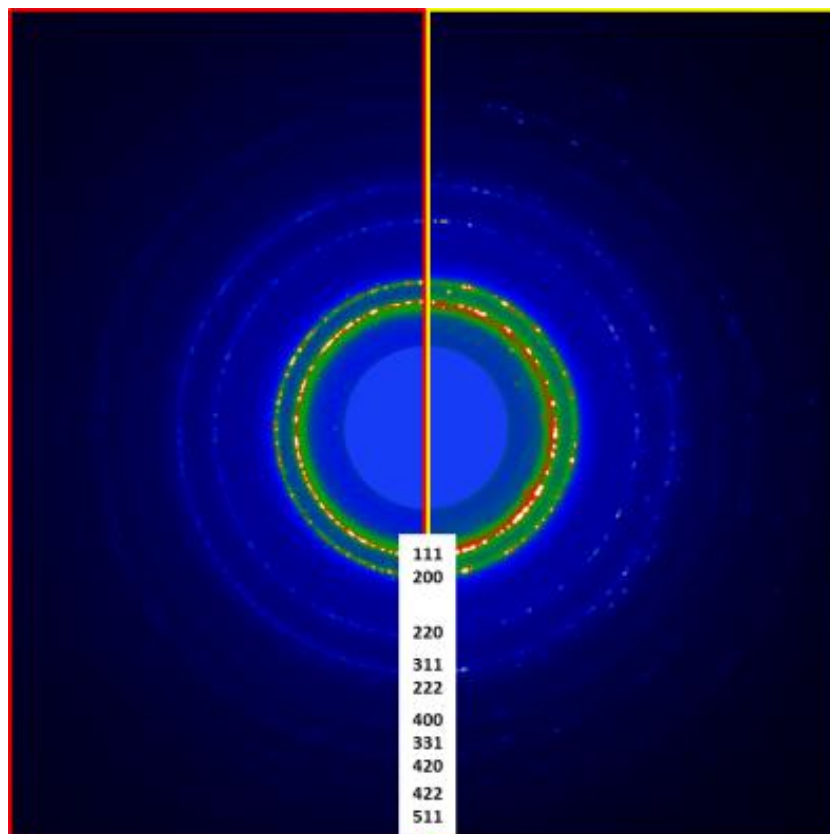


**Рисунок 52.** Дифрактограммы сплавов  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  (слева) и  $Al_{86}Ni_4Co_4Gd_6$  (справа) в аморфном и частично-закристаллизованном состояниях (до второй стадии кристаллизации)

Анализируя дифрактограммы, можно заключить, что отжиг образцов до температур второй стадии кристаллизации, не приводит к выделению новых соединений, которые ожидаются на этой стадии, согласно данным ДСК.

Вероятно, метод дифракции рентгеновских лучей является неподходящим для идентификации фаз, выделяющихся на второй стадии кристаллизации в исследуемых аморфных сплавах, и необходимо использовать альтернативные методы исследований структуры, например, дифракцию электронов и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ).

Для идентификации новых соединений нами был выполнен эксперимент по исследованию дифракции электронов для сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$ , отожженных до температур вторых стадий кристаллизации (рисунок 53).



**Рисунок 53.** Дифракция электронов в частично-закристаллизованных сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  (слева) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$  (справа)

Установлено, что дифракционные картины для сплавов с разным соотношением переходных металлов практически идентичны. Дифракционные пики соответствуют образованию частиц алюминия. Образцы на второй стадии являются нано-кристаллическими.

Подобный результат наблюдался ранее в работах [25, 26] с аморфными сплавами Al-Sm-Ni-Cu и Al-Y-Ni-Cu, где на рентгеновских дифрактограммах лент, отожженных до вторых стадий кристаллизации, отсутствовали какие-либо новые пики, соответствующие вновь образовавшимся соединениям, наряду с тем, что в опытах по исследованию ДСК были обнаружены явно-выраженные тепловые эффекты. Авторы работ [25, 26] связывают данные явления с образованием фаз  $Al_3Ni$ , Al-Sm/Y и Al-Sm/Y-Ni наряду с продолжающимся ростом частиц алюминия, которые образовались на первой стадии. Так как новые фазы образуются в небольших количествах и, как правило, на границах зерен алюминия, их идентификация методом рентгеновской дифракции становится проблематичной [25, 26]. По-видимому, для сплавов, исследованных в настоящем диссертационном исследовании характерно аналогичное поведение при кристаллизации.

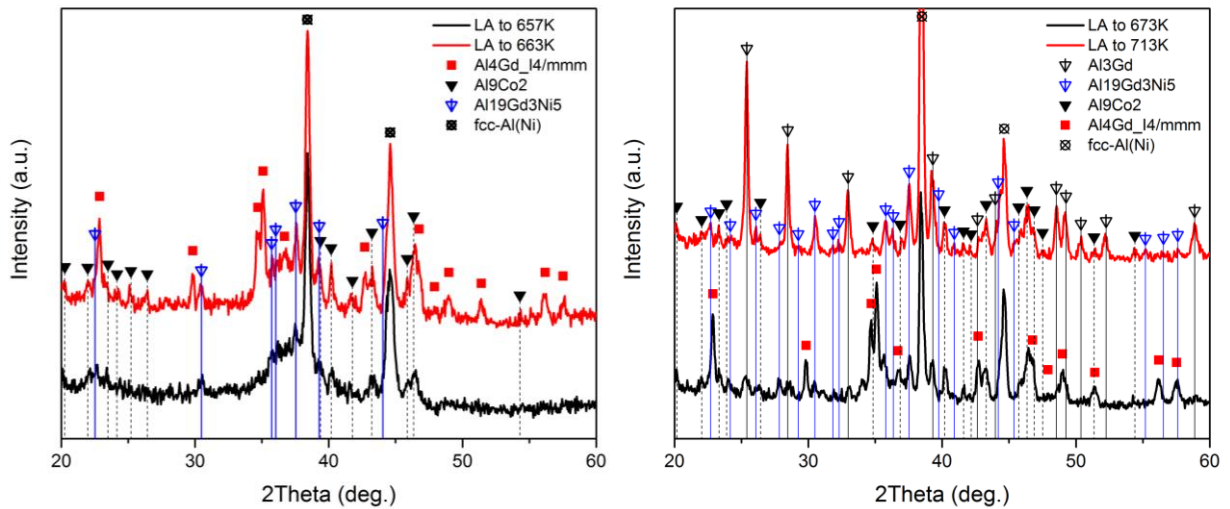
Значительный рост частиц алюминия, который начинается на первой стадии кристаллизации, продолжается и на второй стадии, при этом по границам зерен начинаются процессы перераспределения компонентов, вызванные нагревом, в результате чего происходит образование новых стабильных и метастабильных фаз в небольших объемах, но так как в этих процессах участвуют все компоненты сплавов по всему объему, тепловой эффект, фиксируемый на ДСК-кривых является значительным по амплитуде.

Отметим, что данные особенности присущи сплавам с неодимом, самарием, гадолинием и тербием. Сплавы с иттербием отличаются тем, что на первой стадии одновременно с выделением алюминия происходит выделение интерметаллидов  $Al_{19}Yb_3Ni_5$  и  $Al_3Ni$ .

Дальнейшая фазовая трансформация в частично-закристаллизованных сплавах проходит по традиционному для алюминиевых составов пути – выделением стабильных соединений  $Al_9Co_2$ ,  $Al_3R$ ,  $Al_3Ni$ . Кроме того, фаза

$\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{R}_3$  ( $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{R}_4$ ) остается в полностью закристаллизованных сплавах, но в небольшом количестве, и при дальнейшем нагреве распадается на алюминий и стабильный интерметаллид  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

На рисунке 54 представлены дифрактограммы для сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ , соответствующие отжигу аморфной ленты до температур второй, третьей, четвертой и пятой стадий кристаллизации.



**Рисунок 54.** Дифрактограммы сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  на разных стадиях кристаллизации (вторая и третья – слева; четвертая и пятая – справа)

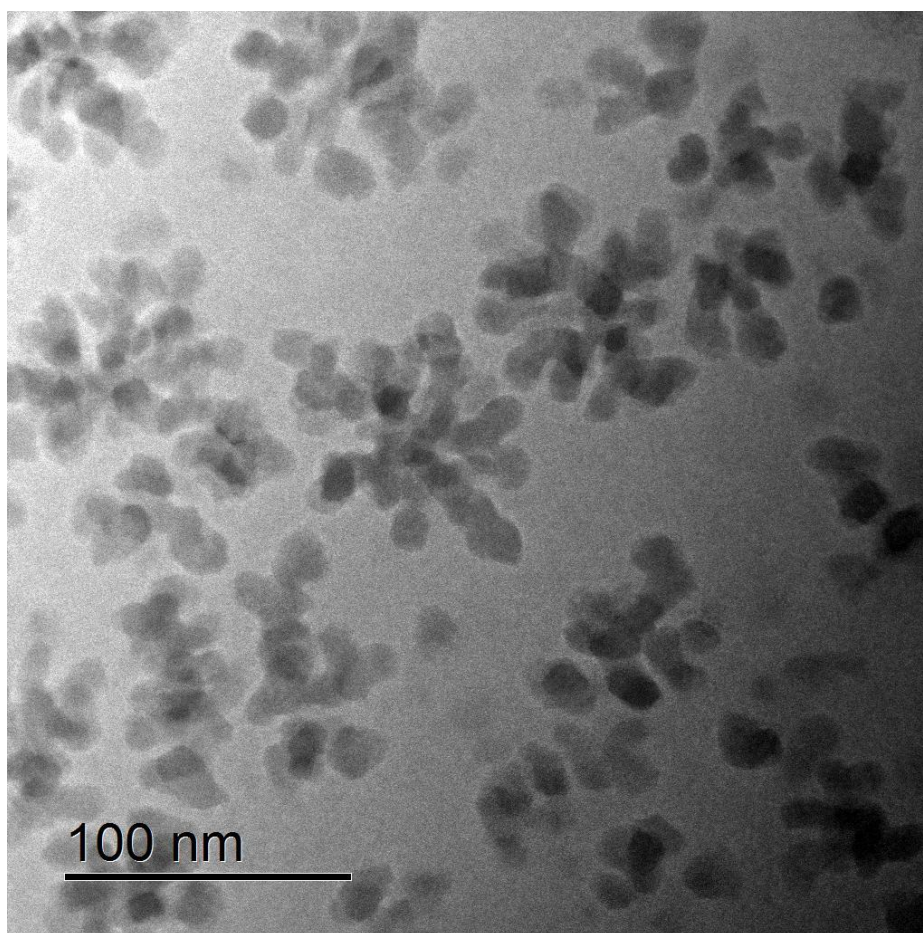
Подобная эволюция структуры закристаллизованных аморфных лент Al-Ni-Co-R характерна для всех изученных составов. В полностью кристаллических образцах были обнаружены стабильные фазы: ГЦК-Al,  $\text{Al}_9\text{Co}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_3\text{R}$  и небольшая доля тройного интерметаллида  $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{R}_3$  ( $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{R}_4$ ), который может существовать в кристаллических образцах долгое время, но является существенно нестабильным и способен распадаться при нагреве на алюминий и стабильные  $\text{Al}_3\text{Ni}$  и  $\text{Al}_3\text{R}$ .



#### 4.4. Просвечивающая электронная микроскопия

Данные ПЭМ могут значительно улучшить представление о строении и морфологии выделяющихся соединений. Кроме того, эта задача стала более актуальной в настоящем диссертационном исследовании благодаря выявленным особенностям эволюции структуры закристаллизованных аморфных лент на первой и второй стадиях кристаллизации.

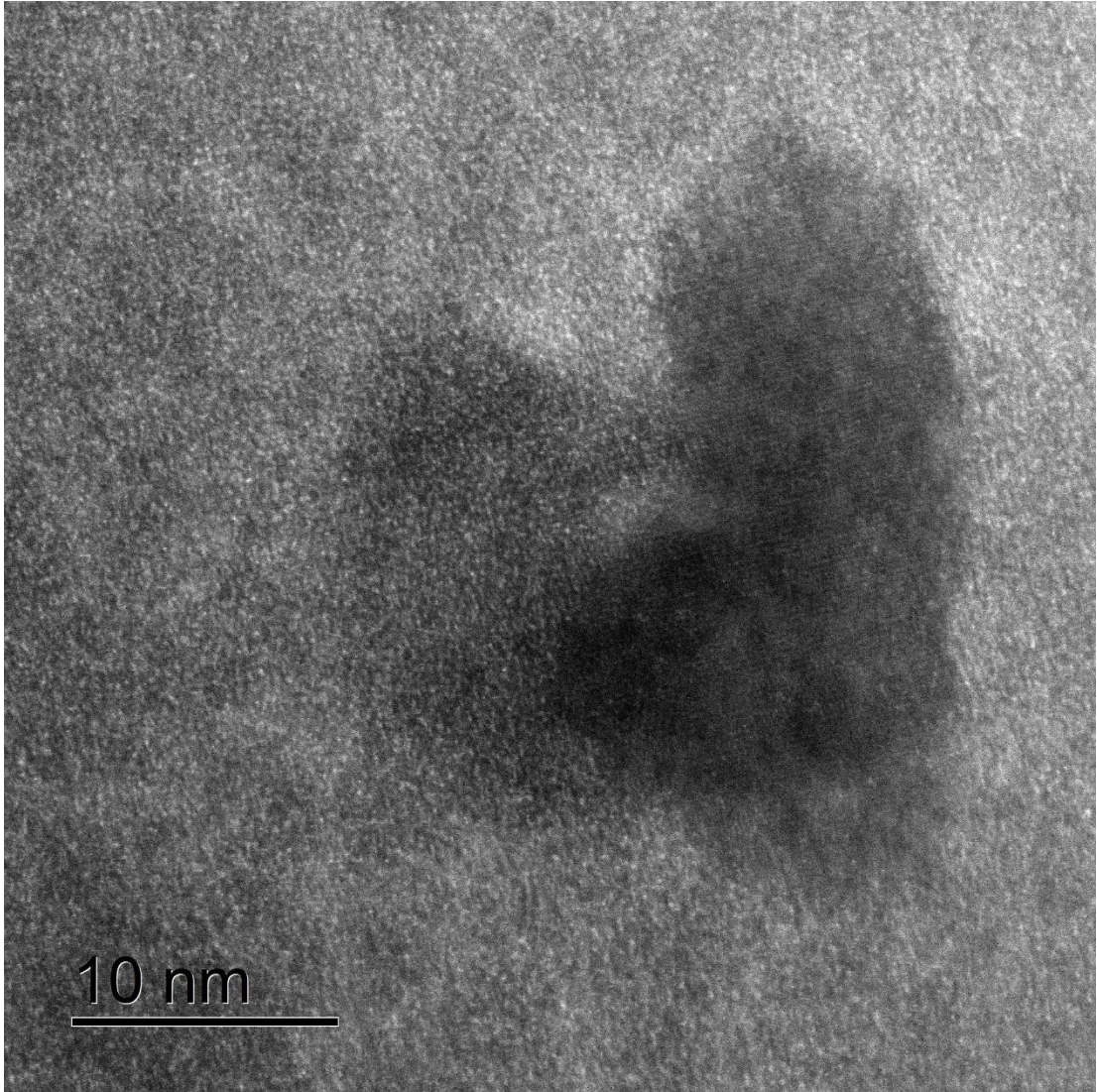
На рисунке 55 приведена микрофотография сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ , отожженного до температуры первой стадии кристаллизации.



**Рисунок 55.** Микрофотография сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ , отожженного до температуры первой стадии кристаллизации

Обнаружено, что зафиксированные в опытах по дифракции пики ГЦК-Al соответствуют выделению в аморфной фазе частиц алюминия различной формы,

которые образуют в объеме сплава микрогруппировки, некоторые из которых соединены. На рисунке 56 показана микрофотография этого сплава при большем увеличении.



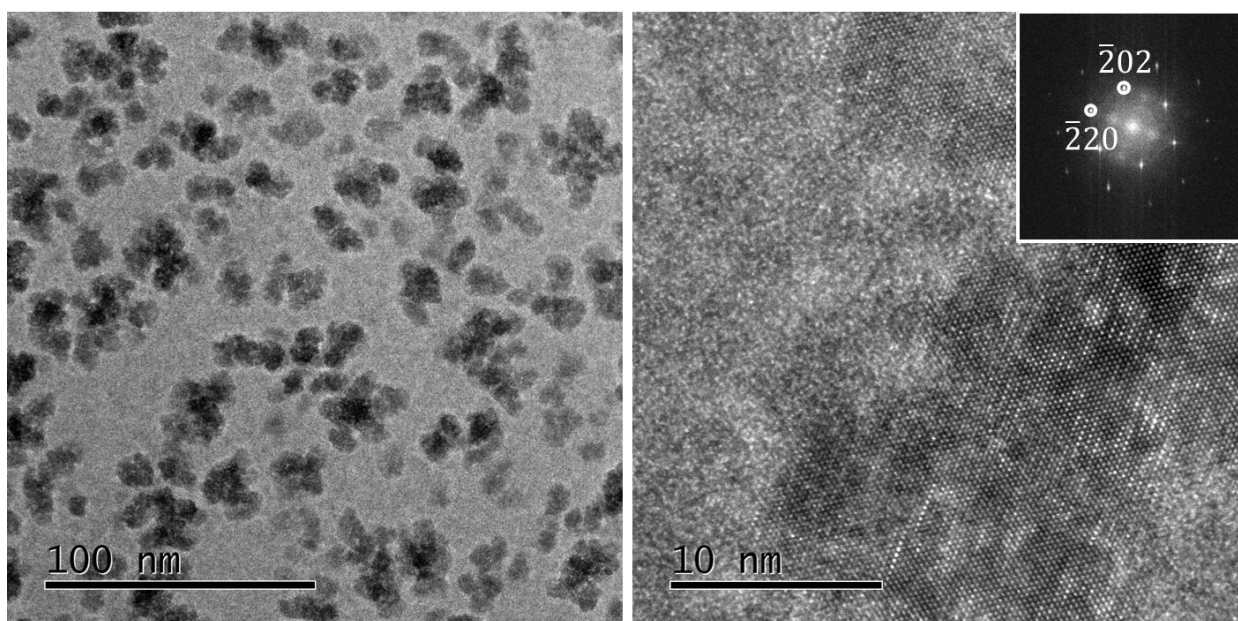
**Рисунок 56.** Микрофотография сплава  $Al_{86}Ni_6Co_2Nd_6$ , отожженного до температуры первой стадии кристаллизации

Видно, что образовавшуюся частицу алюминия окружает аморфная матрица, при этом форма частицы позволяет сделать вывод о том, что ее рост еще не завершен и продолжится на второй стадии кристаллизации.

Аналогичную картину можно наблюдать в сплаве  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ , микрофотографии которого приведены на рисунке 57. Однако, размеры



образовавшихся на первой стадии кристаллизации частиц оказались меньше, чем в сплаве с неодимом.

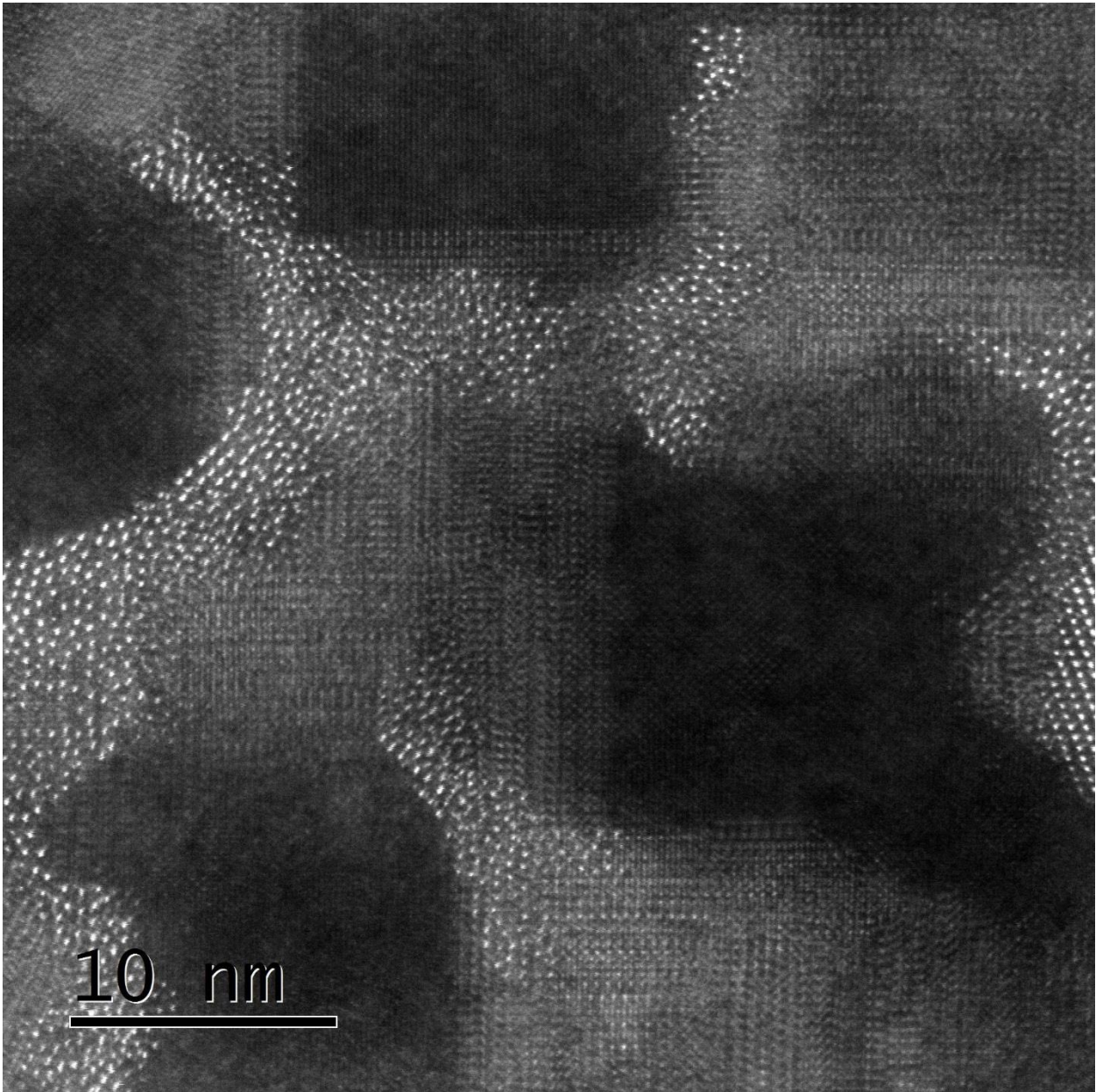


**Рисунок 57.** Микрофотографии сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ , отожженного до температуры 553 К (первая стадия кристаллизации) – слева; увеличенное изображение частицы алюминия, и ее FFT-изображение с индексами Миллера в плоскости  $(-1 -1 -1)$

Вопросу фазового разделения в аморфных сплавах посвящено большое количество работ, например, [107 – 109]. Выделение в определенных местах аморфной фазы частиц, обогащенных основным компонентом – алюминием, может быть вызвано процессами фазового разделения, которые начинают происходить задолго до начала кристаллизации в аморфном состоянии; подробное описание этих явлений приведены в работах [107 – 109].

Электронная микроскопия второй стадии кристаллизации рассмотрена ниже.

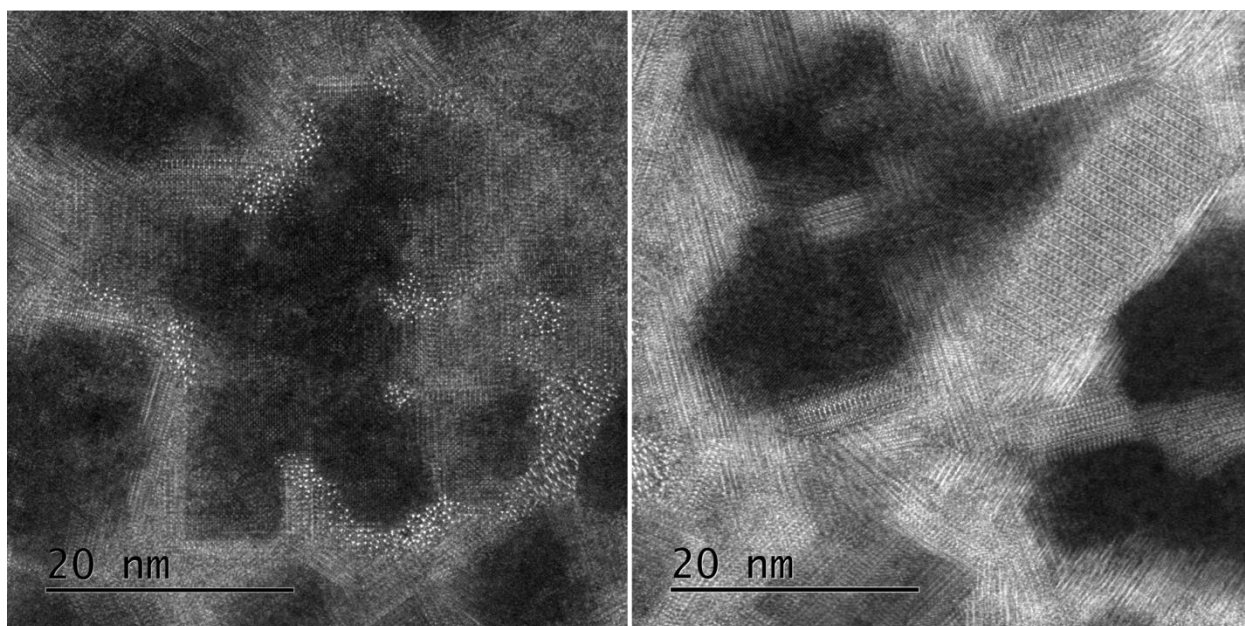
На рисунке 58 показаны микрофотографии сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ , отожженного до температуры второй стадии кристаллизации.



**Рисунок 58.** Микрофотография сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ , отожженного до температуры второй стадии кристаллизации

Установлено, что ключевым отличием второй стадии является образование новой фазы по границам зерен алюминия. При этом, можно отметить, что частицы алюминия на второй стадии кристаллизации продолжают расти, как было указано выше. Их форма по-прежнему остается произвольной.

Аналогичный результат наблюдается и в сплаве с гадолинием с различными соотношениями переходных металлов (рисунок 59).



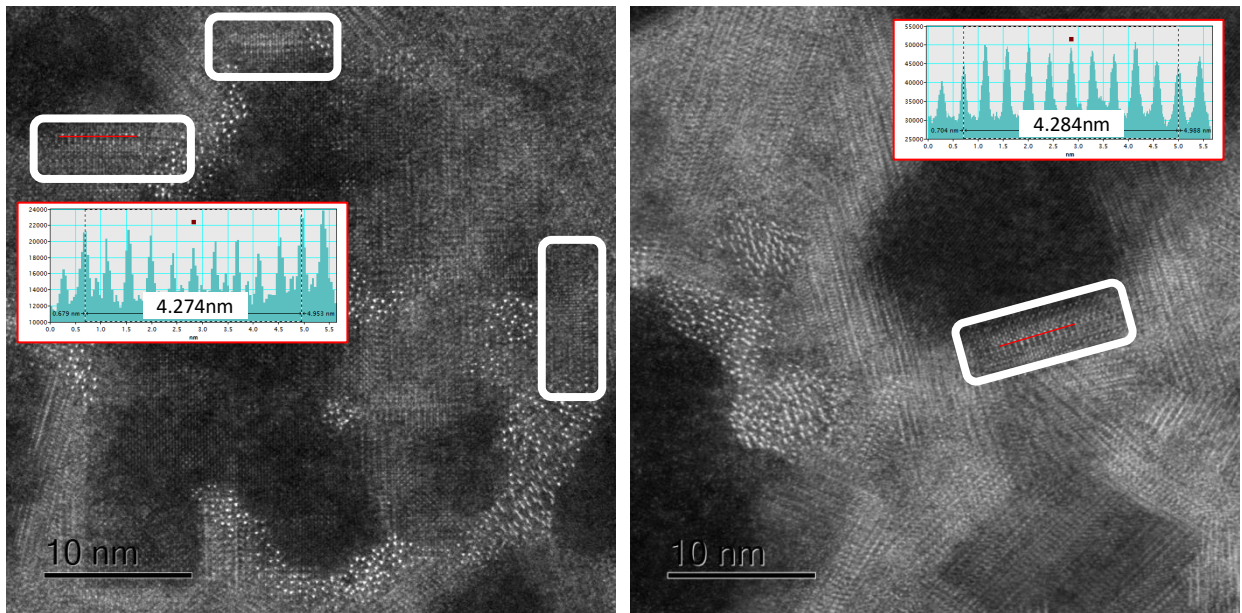
**Рисунок 59.** Микрофотографии сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  (слева) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$  (справа), отожженных до температур второй стадии кристаллизации

Обнаружено, что кластеры, формирующие границу вокруг частиц алюминия, имеют различную толщину, однако, можно считать, что образуется своеобразная «сеть», покрывающая частицы алюминия. Полученный результат не соответствует ожидаемому: с энергетической точки зрения, частицам алюминия, хаотически распределенным в аморфной матрице на первой стадии, было бы выгодно продолжать свой рост и дальше на второй стадии кристаллизации, однако этот процесс затормаживается образованием «сети» по границам зерен, препятствующей их дальнейшему росту. Одновременно с этим, содержание аморфной фазы уменьшается, однако она продолжает присутствовать в сплавах. Этот результат хорошо согласуется с выдвинутой гипотезой о выделении новых фаз на второй стадии кристаллизации, которая была высказана выше.

Различие в дифрактограммах первой и второй стадий кристаллизации, которое было показано в параграфе 4.3., зафиксированное в диапазоне от  $\sim 4,3$  до  $3,4 \text{ \AA}$  и незначительное изменение, происходящее при  $\sim 2,47 (+/- 0,3) \text{ \AA}$  можно обнаружить при рассмотрении снимков и определении параметра решетки (рисунок 60). Иными словами, именно возникновение «сети», окружающей частицы алюминия, является ключевым отличием первой и второй стадий

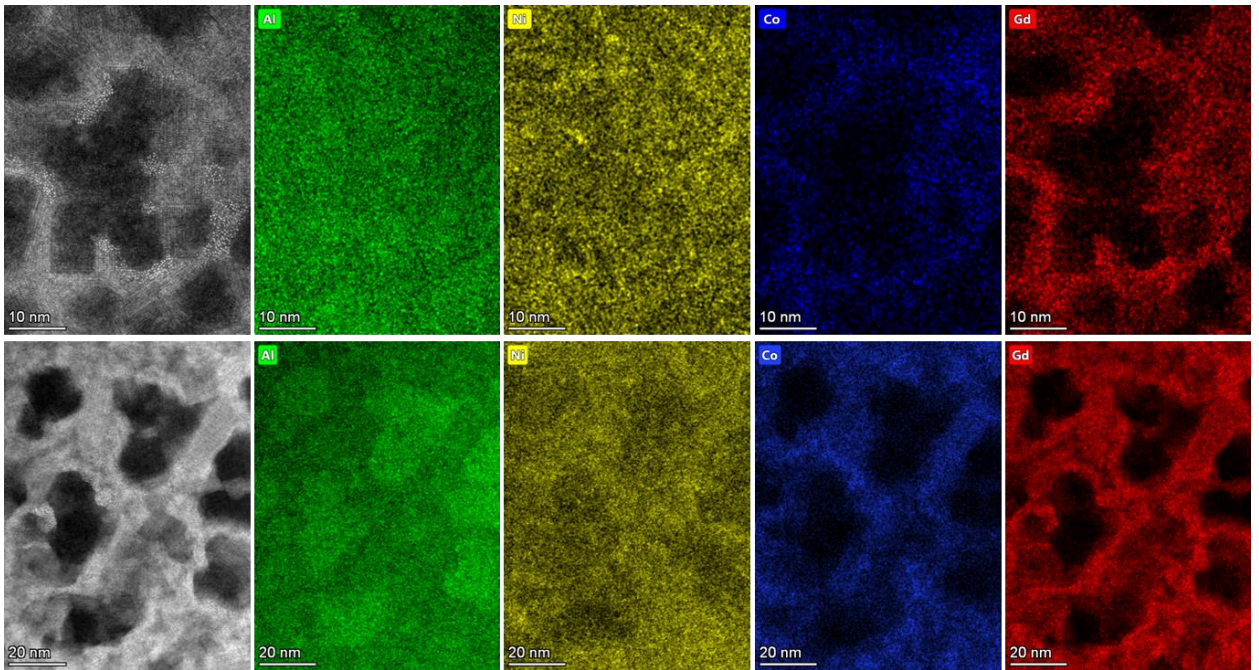


кристаллизации в изученных сплавах, а фазовый состав этой сети представляет собой новые метастабильные соединения.



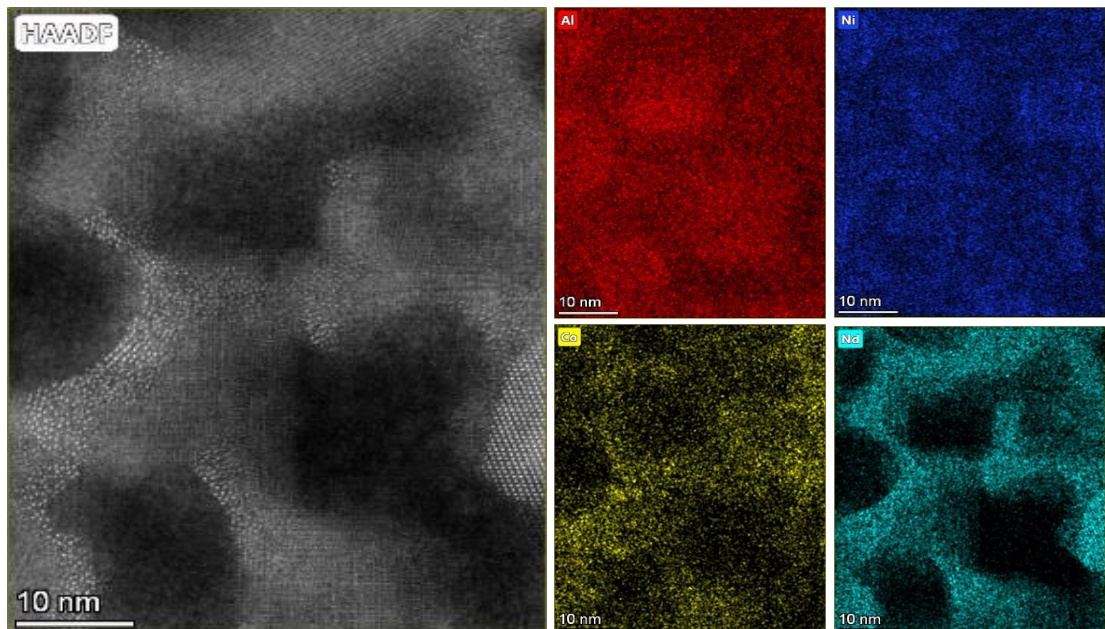
**Рисунок 60.** Микрофотографии сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  (слева) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$  (справа), отожженных до температур второй стадии кристаллизации. На изображениях показан параметр кристаллической решетки выделенных областей

Для определения структуры образовавшейся на второй стадии «сети», препятствующей росту частиц алюминия, мы использовали метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). На рисунке 61 показаны микрофотографии сплавов с гадолинием, содержащих различные соотношения переходных металлов и их EDS распределение по элементам.



**Рисунок 61.** Микрофотографии сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  (сверху) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$  (внизу), отожженных до температур второй стадии кристаллизации и их EDS картирование

Аналогичный EDS анализ был проведен для сплава с неодимом, отожженного до второй стадии кристаллизации (рисунок 62).



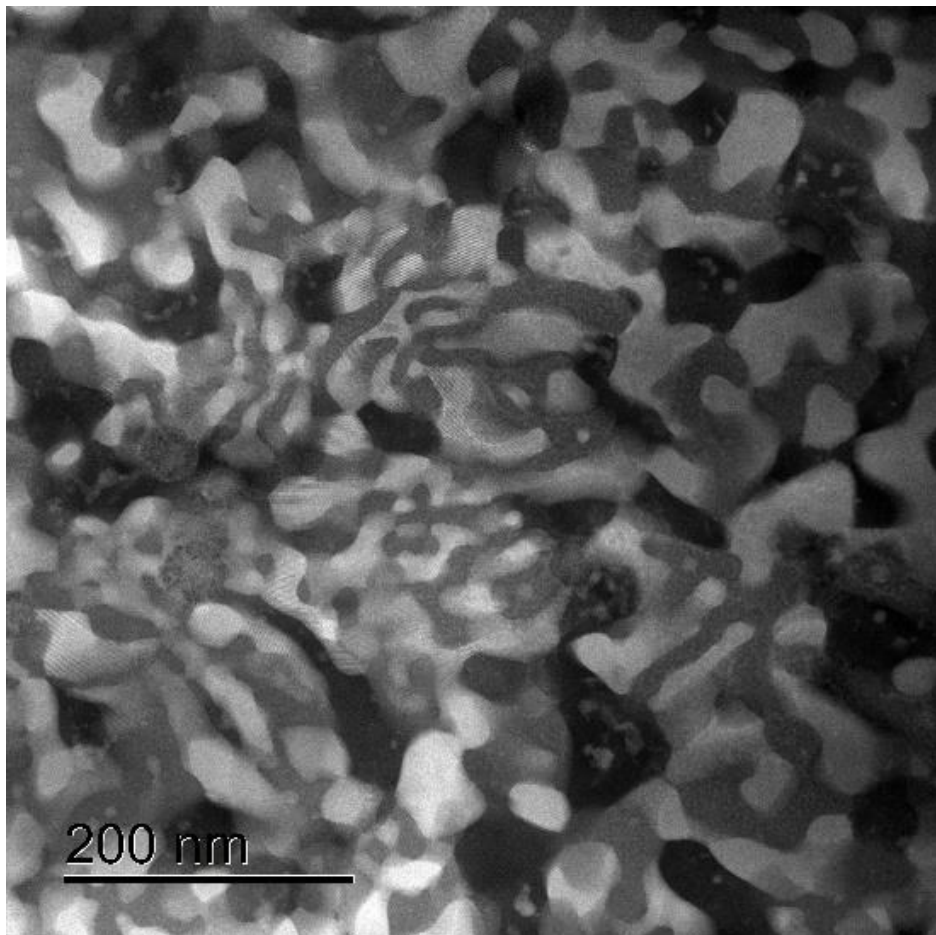
**Рисунок 62.** Микрофотография сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ , отожженного до температуры второй стадии кристаллизации и его EDS картирование



Можно отметить, что указанные кластеры, образующие «сеть», которые вносят вклад в отличие второй стадии кристаллизации от первой, обогащены кобальтом и редкоземельным металлом. Алюминий и никель в большей степени равномерно распределяются в составе сплава, однако тоже перераспределяются в большей части в областях, существовавших на первой стадии частиц алюминия. Подобное атомное перераспределение по границам зерен алюминия, образованных на первой стадии кристаллизации обнаружено впервые.

Дальнейшая кристаллизация изученных сплавов также имеет ряд особенностей, которые будут рассмотрены ниже.

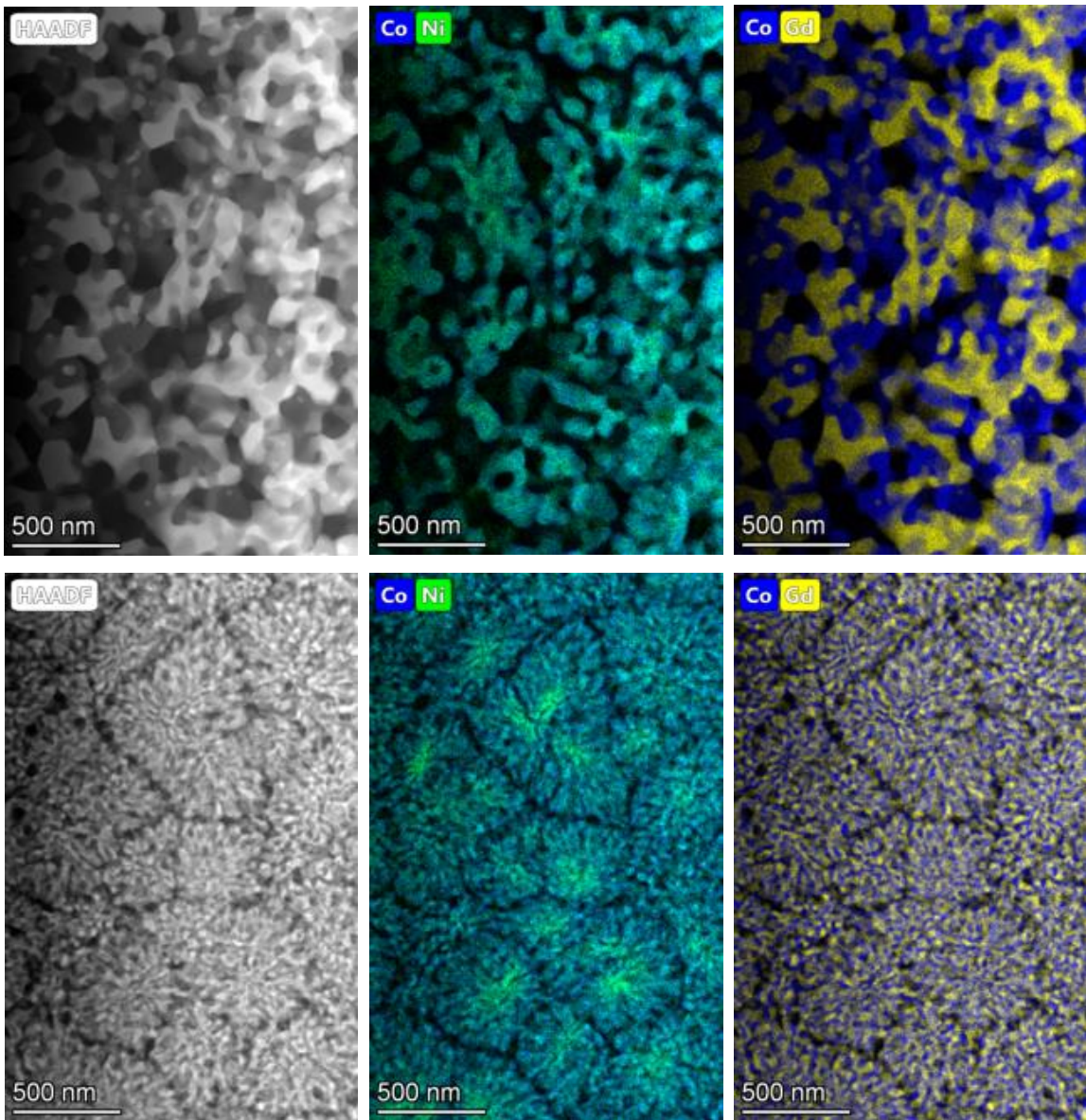
Микрофотография сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ , отожженного до третьей стадии кристаллизации представлена на рисунке 63.



**Рисунок 63.** Микрофотография сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ , отожженного до температуры третьей стадии кристаллизации

Установлено, что в сплаве на третьей стадии кристаллизации происходит полное фазовое разделение на интерметаллиды, описанные в параграфе 4.3. Видно, что существующая на второй стадии кристаллизации сеть, ограничивающая частицы алюминия, перешла в соединения, равномерно распределенные в сплаве.

Аналогичный результат получен для сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$  (рисунок 64).

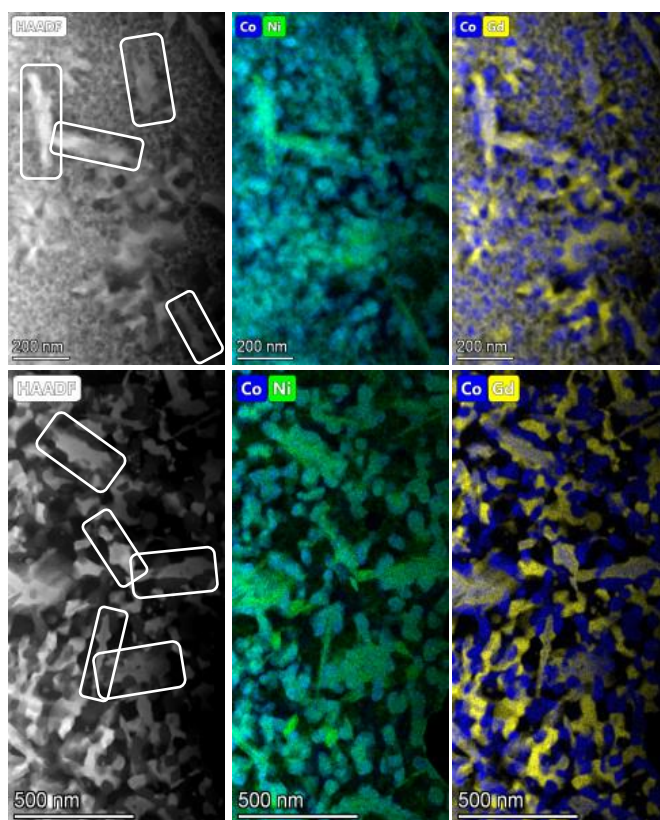


**Рисунок 64.** Микрофотографии сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$ , отожженного до температуры третьей стадии кристаллизации (снизу) и четвертой стадии (сверху) и их EDS-картирование

Обнаружено, что на третьей стадии кристаллизации в сплаве  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$  по-прежнему продолжает существовать сеть, окружающая кластеры из алюминия

и никеля, но кобальт внедряется в эту сеть, в отличие от второй стадии кристаллизации. Четвертую стадию (завершающую) в этом сплаве характеризует полное распределение компонентов сплава на интерметаллические соединения, которые продолжают существовать в нем до температуры солидус.

Особое внимание обратим на морфологию и структурные особенности соединения  $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$  ( $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ ), которое было обнаружено в наших экспериментах и существует практически до полной кристаллизации аморфных сплавов. На рисунке 65 представлены микрофотографии сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ , отожженного до четвертой и пятой стадий кристаллизации, на которых было обнаружено это соединение.

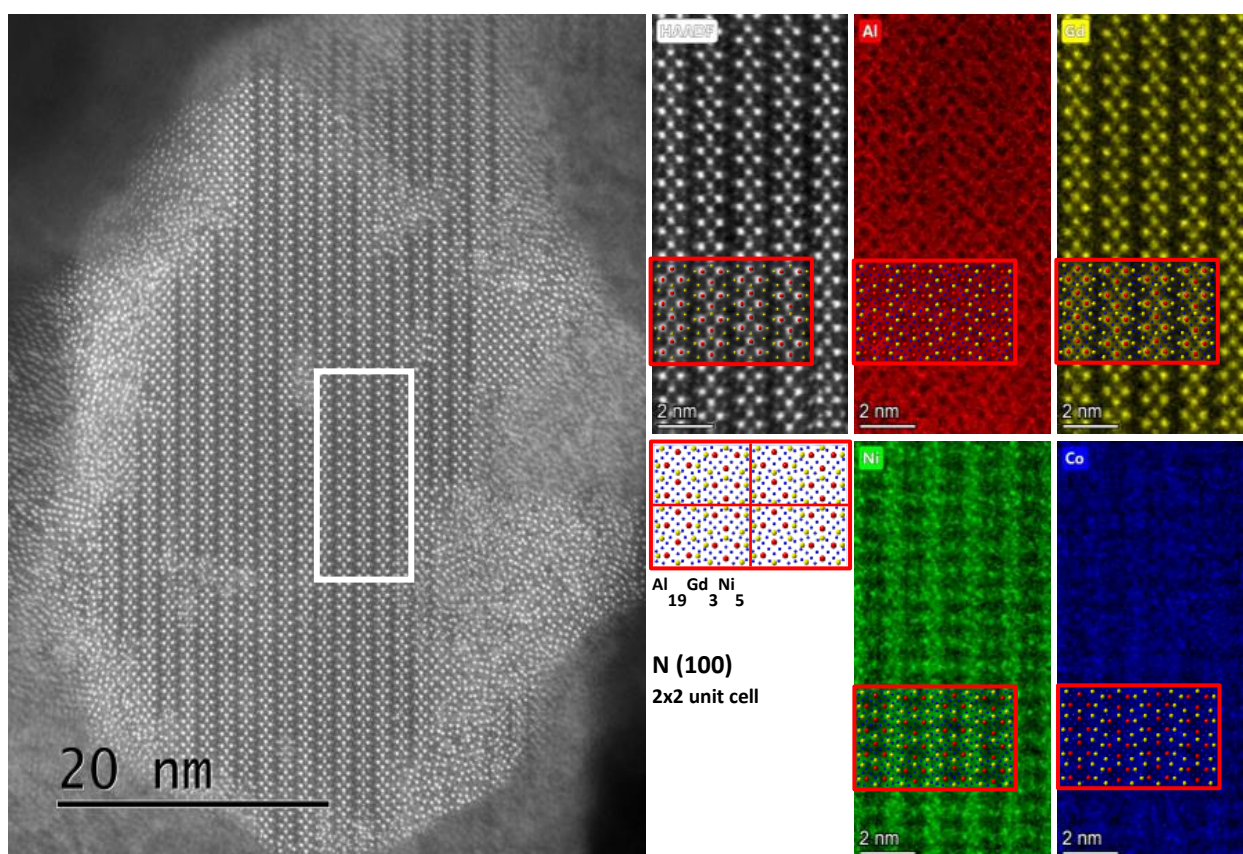


**Рисунок 65.** Микрофотографии сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ , отожженного до температуры четвертой стадии кристаллизации (сверху) и пятой стадии (снизу) и их EDS-картирование.

Прямоугольные области показывают соединение  $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$  ( $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Gd}_4$ )

На рисунке 66 показана микрофотография частицы интерметаллида  $\text{Al}_{19}\text{Gd}_3\text{Ni}_5$  и ее EDS-картирование.

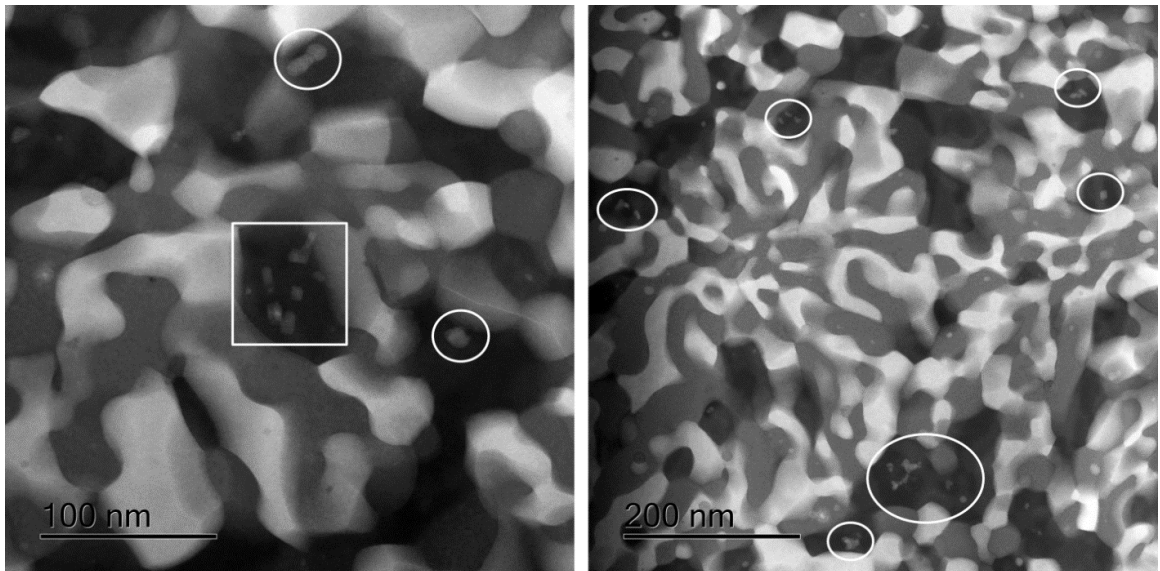




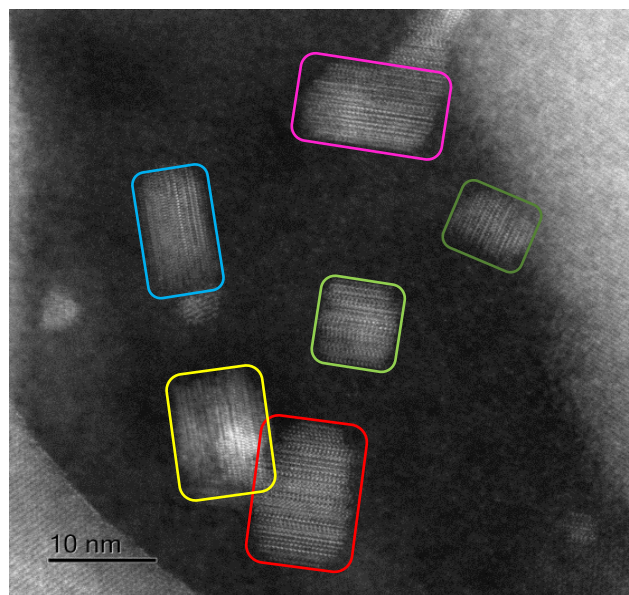
**Рисунок 66.** Микрофотография соединения  $Al_{19}Ni_5Gd_3$ , обнаруженного в сплаве  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ , его структурное разделение и EDS-картирование

Третья стадия кристаллизации в сплаве  $Al_{86}Ni_4Co_4Gd_6$  обладает особенностью, которая не была зафиксирована для сплава с меньшим содержанием кобальта, а именно выделение межгранулярной фазы, которая состоит из частиц алюминия. Эти вновь образовавшиеся nano-частицы сходны по строению с частицами алюминия, которые выделялись на первой стадии кристаллизации. Они образуются на границах раздела стабильных и метастабильных фаз на третьей стадии.

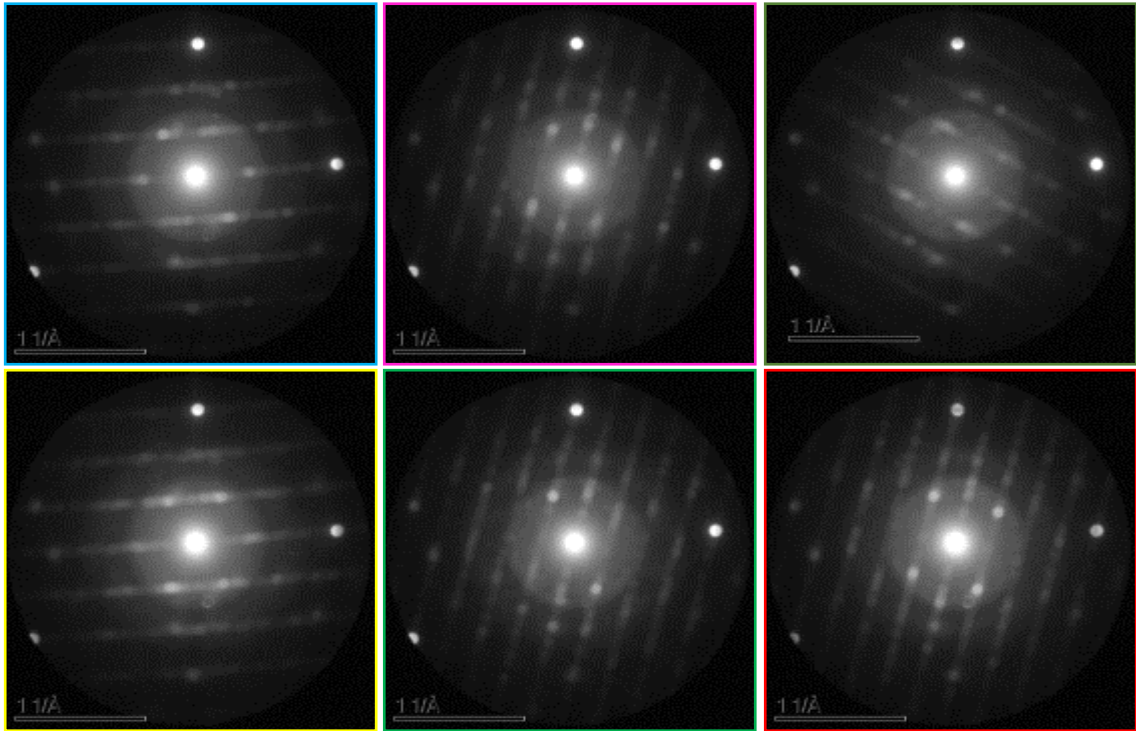
На рисунках 67, 68, 69 показаны микрофотографии сплава  $Al_{86}Ni_4Co_4Gd_6$ , отожженного до третьей стадии кристаллизации, на которых показаны области появления этих nano-частиц алюминия.



**Рисунок 67.** Микрофотография сплава  $Al_{86}Ni_4Co_4Gd_6$ , отожженного до температуры третьей стадии кристаллизации. На рисунках выделены области выделения межгранулярных частиц алюминия



**Рисунок 68.** Увеличенная часть изображения межгранулярных частиц алюминия. Цветными участками выделены межгранулярные области



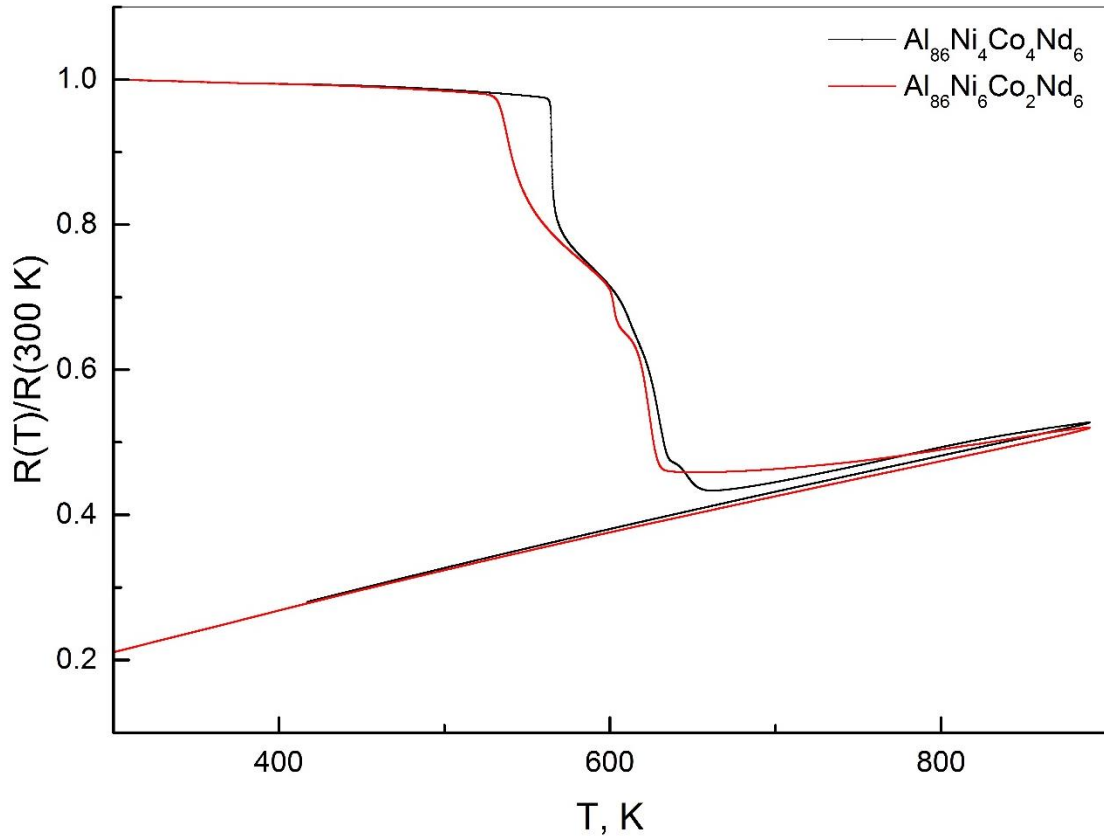
**Рисунок 69.** Дифракционные картины выделенных цветных участков частиц, показанных на рисунке 57, соответствующие ГЦК-Al

Ранее в литературе не было показано образование нано-частиц алюминия в областях между образовавшимися фазами. Данный результат обнаружен нами впервые. Это может свидетельствовать о продолжении процесса перераспределения отдельных атомов алюминия в объеме сплава даже при высоких температурах (третья стадия кристаллизации).

#### 4.5. Электросопротивление аморфных лент

Начнем обсуждение результатов аналогично предыдущим параграфам, с композиций, содержащих легкие лантаноиды: неодим и самарий.

Кривые относительного электросопротивления для сплавов с неодимом приведены на рисунке 70.



**Рисунок 70.** Температурные зависимости электросопротивления аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$

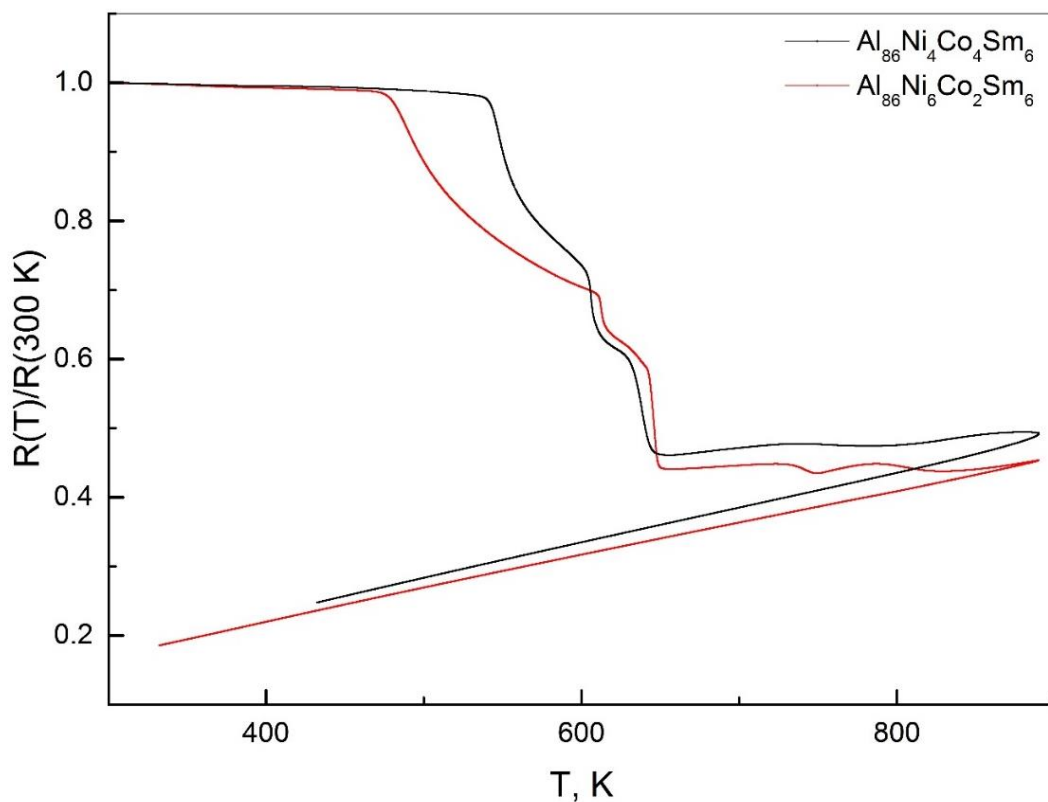
Установлено, что сплавы в аморфном состоянии характеризуются отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). Уменьшение электросопротивления с ростом температуры в аморфной фазе может быть объяснено следующим образом. Известно, что при нагревании в аморфных сплавах Al-ПМ-РЗМ происходит фазовое разделение задолго до кристаллизации. Этот эффект был обнаружен в [101] и после этого многократно подтвержден для различных сплавов (см., например, [110] и ссылки в нем, и [8]). Появление в неупорядоченной аморфной матрице микрообластей практически чистого алюминия, существенно превышающих по размерам межатомные расстояния и с низким удельным сопротивлением, приводит к уменьшению общего сопротивления сплава. Чем больше объемная доля таких микрообластей, тем ниже удельное сопротивление. Когда лента полностью кристаллизуется, удельное сопротивление достигает своего минимума и затем начинает расти с ростом



температуры, что характерно для кристаллических сплавов. Этот вопрос подробно обсуждается в [65].

При температуре начала кристаллизации ( $T_X$ ), независимо от комбинации переходных металлов, происходит резкое падение электросопротивления, которое продолжается до второй стадии кристаллизации, при появлении которой, сопротивление продолжает снижаться и достигает минимума при температуре, соответствующей окончанию последней стадии кристаллизации образцов. Выше этих температур образцы становятся полностью кристаллическими и электросопротивление приобретает характерный для металлических сплавов положительный ТКС.

Описанные выше закономерности и особенности электрического сопротивления аморфных сплавов присущи всем исследуемым образцам. Рассмотрим результаты, полученные для аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_4Co_4Sm_6$  и  $Al_{86}Ni_6Co_2Sm_6$  (рисунок 71).



**Рисунок 71.** Температурные зависимости электросопротивления аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_6Co_2Sm_6$  и  $Al_{86}Ni_4Co_4Sm_6$

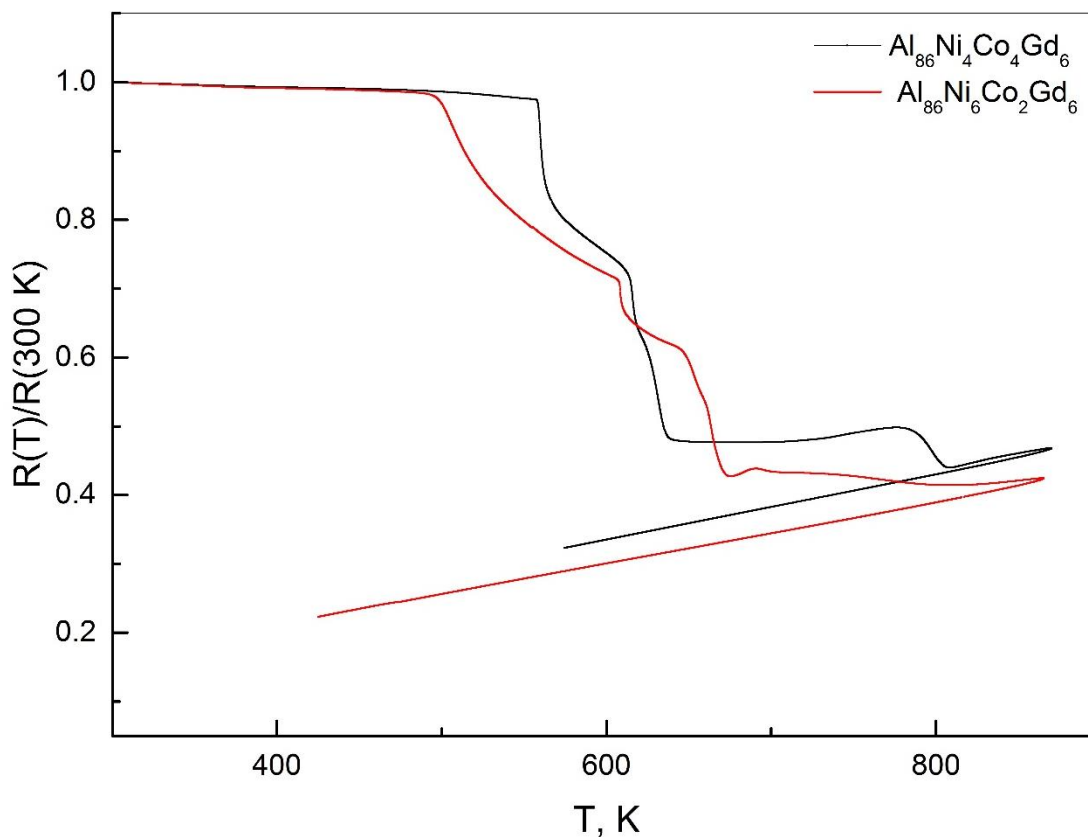
Во время кристаллизации удельное сопротивление уменьшается более чем в 2 раза, проходя через три этапа (их температуры совпадают с данными ДСК в пределах  $\pm 3$  К). Подчеркнем тот факт, что для лент с самарием увеличение содержания Со до 4 ат. % расширяет интервал аморфного состояния на 65 К (сдвиг  $T_{X1}$  от 475 К до 540 К). Аномальное поведение  $R(T)$  было зафиксировано для этих композиций при  $T > 730$  К. В отличие от аморфных лент с неодимом, по окончании процесса кристаллизации ленты с самарием не имеют линейного вида зависимости сопротивления с положительным ТКС. Даже при значительном перегреве за температуру последней стадии кристаллизации ( $\approx 800$  К) сплавы с самарием имеют отрицательный ТКС, близкий к нулю.

Кривые сопротивления для сплава с неодимом, содержащего 4 ат. % Ni и 4 ат. % Со, имеют ряд особенностей по сравнению с самарий-содержащей композицией. В течение второго этапа уменьшения электросопротивления наблюдался излом на кривой  $R(T)$ , который свидетельствует о наличии фазового перехода при температуре 614 К. Третий этап занимает небольшой отрезок кривой, по сравнению со вторым. На кривой сопротивления для сплава с самарием наблюдается незначительное уменьшение электросопротивления при температуре четвертой стадии кристаллизации. Это, по-видимому, свидетельствует о наличии в этой области фазового перехода (возможно, первого рода).

Последний переход вниз на кривой  $R(T)$  в сплавах с неодимом и сплаве с самарием, содержащим 4 ат.% никеля и кобальта, может быть связан с трансформацией интерметаллического соединения  $Al_3R$  от кубической к ромбоэдрической структуре. Такие полиморфные превращения не сопровождаются, как правило, значительными тепловыми эффектами, но сильно проявляют себя на политемах электронночувствительных свойств.

Таким образом, данные по электросопротивлению подтверждают тот факт, что аморфные сплавы с неодимом являются термически более устойчивыми, чем сплавы с самарием, а комбинация 4% Ni + 4% Со является предпочтительной по сравнению с комбинацией 6% Ni + 2% Со для стабилизации аморфной фазы.

На рисунке 72 приведены кривые электросопротивления для сплавов, содержащих гадолиний.



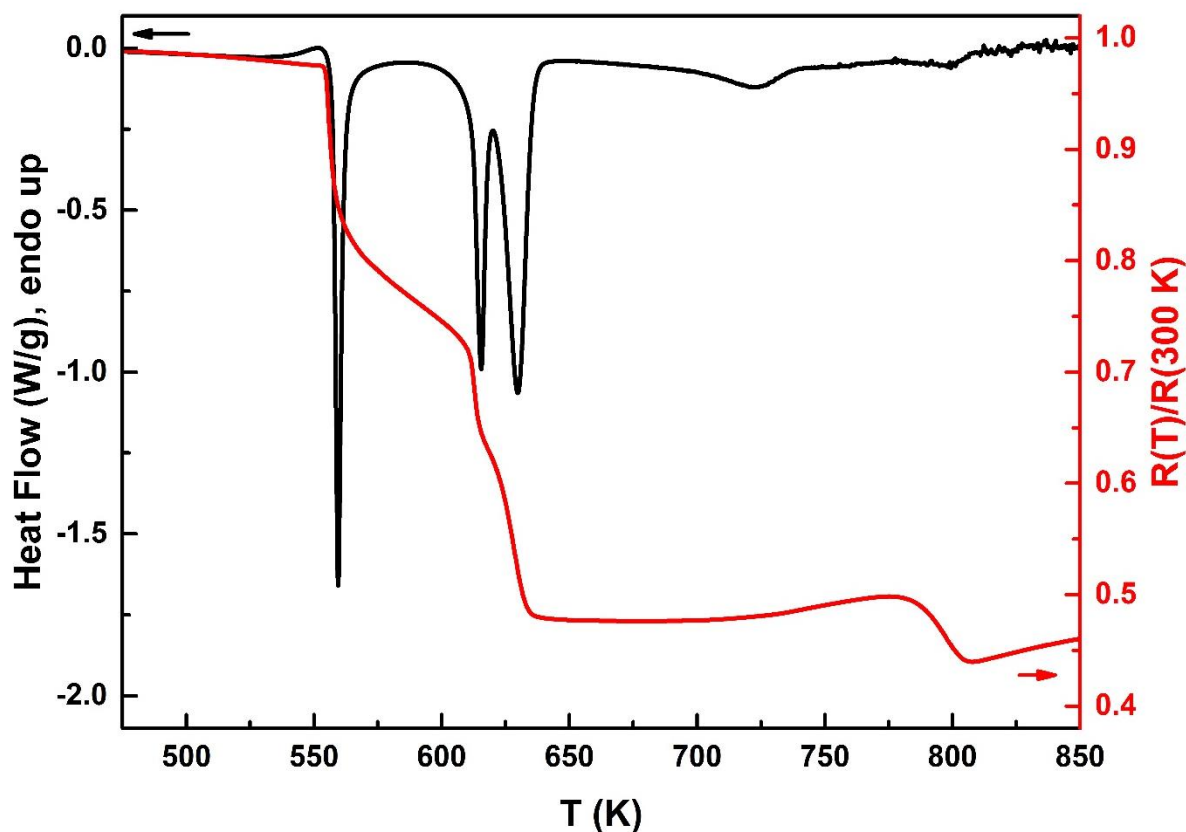
**Рисунок 72.** Температурные зависимости электросопротивления аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$

Вид температурных зависимостей электрического сопротивления для сплавов с гадолинием имеет ряд существенных отличий, по сравнению со сплавами, содержащими неодим и самарий. Так, при одинаковом соотношении переходных металлов, процесс кристаллизации занимает меньший температурный интервал, а относительные значения сопротивления при температурах полной кристаллизации отличаются почти на 25%.

При температуре  $T \approx 700$  К в сплаве, содержащем 6 ат. % никеля сопротивление растет и достигает максимума, после чего ход кривой вновь описывается отрицательным ТКС. В сплаве, содержащем 4 ат.% никеля и 4 ат.% кобальта окончание процесса кристаллизации связано с третьей стадией кристаллизации, а аномалия, зафиксированная при температуре  $T \approx 800$  К, при

которой происходит резкое падение сопротивления, по-видимому представляет собой полиморфный переход.

Для наглядного представления корреляции тепловых процессов, зафиксированных в ДСК-анализе, с ходом кривой электрического сопротивления на рисунке 73 приведены результаты ДСК и сопротивления в одних координатах температуры.

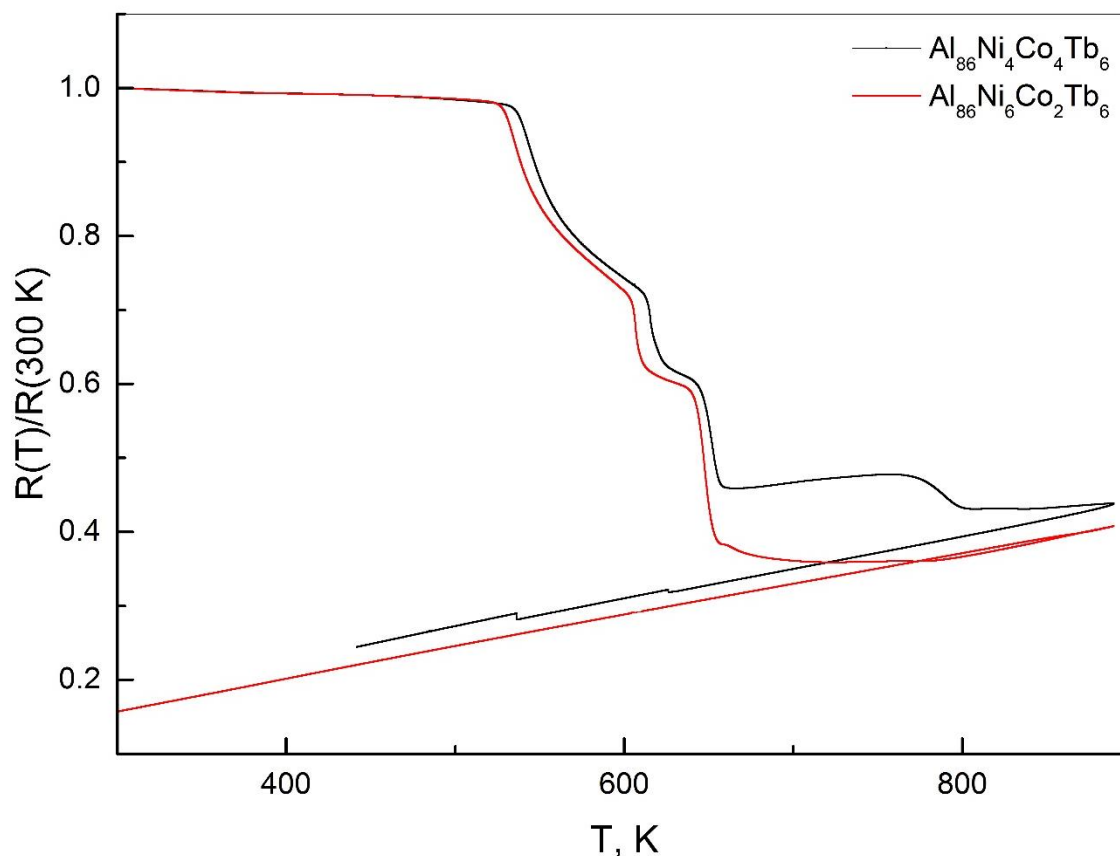


**Рисунок 73.** Температурные зависимости электросопротивления аморфного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$  и его ДСК-кривая в одних координатах температуры

По данным результатам видно, что измерение электрического сопротивления, позволяет с высокой точностью фиксировать структурные изменения, происходящие в аморфных сплавах в процессе их кристаллизации, и определять температуры фазовых переходов, которые имеют незначительные по амплитуде тепловые эффекты при проведении ДСК/ДТА-анализа.

На рисунке 74 приведены температурные зависимости электросопротивления для аморфных сплавов, содержащих тербий.



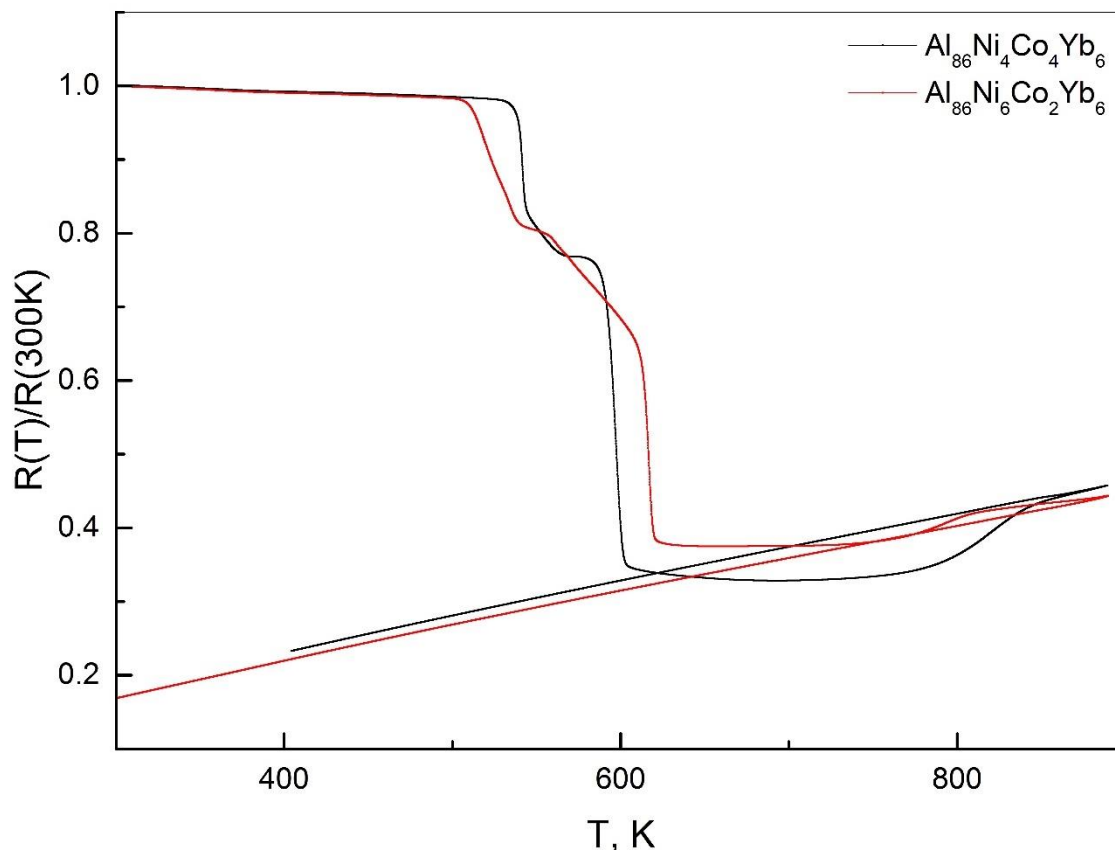


**Рисунок 74.** Температурные зависимости электросопротивления аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$

Использование в исследуемых аморфных сплавах тербия – элемента из середины ряда лантаноидов, наряду с использованием гадолиния, приводит к похожему виду температурной зависимости относительного сопротивления. Сплав, содержащий 4 ат. % никеля и 4 ат. % кобальта демонстрирует аналогичное сплаву с гадолинием резкое падение сопротивление при  $T \approx 800$  К, свидетельствующее также о полиморфном превращении.

В отличие от других составов, содержащих разные комбинации переходных металлов, в аморфных сплавах с тербием практически отсутствует различие в температуре начала кристаллизации, а вид температурных зависимостей отличается лишь относительной величиной сопротивления при температуре 650 К. В кристаллическом состоянии в процессе охлаждения, сплавы имеют положительный ТКС и линейный вид зависимости сопротивления.

Перейдём к рассмотрению результатов экспериментов по измерению электросопротивления сплавов, содержащих иттербий. Температурные зависимости для аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$  представлены на рисунке 75.



**Рисунок 75.** Температурные зависимости электросопротивления аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$

Аналогично образцам с другими РЗМ, электросопротивление в композициях с иттербием слабо зависит от температуры в аморфном состоянии, однако имеет отрицательный ТКС. Во время кристаллизации удельное сопротивление уменьшается более чем в 2 раза, проходя через несколько этапов (их температуры совпадают с данными ДСК в пределах  $\pm 3$  К). В интервале исследованных температур были обнаружены изломы кривых сопротивления, свидетельствующие о фазовых переходах (возможно, первого рода). Установлено, что увеличение

содержания никеля до 6 ат.% уменьшает интервал аморфного состояния на 30 К (сдвиг  $T_{x1}$  с 524 К до 503 К).

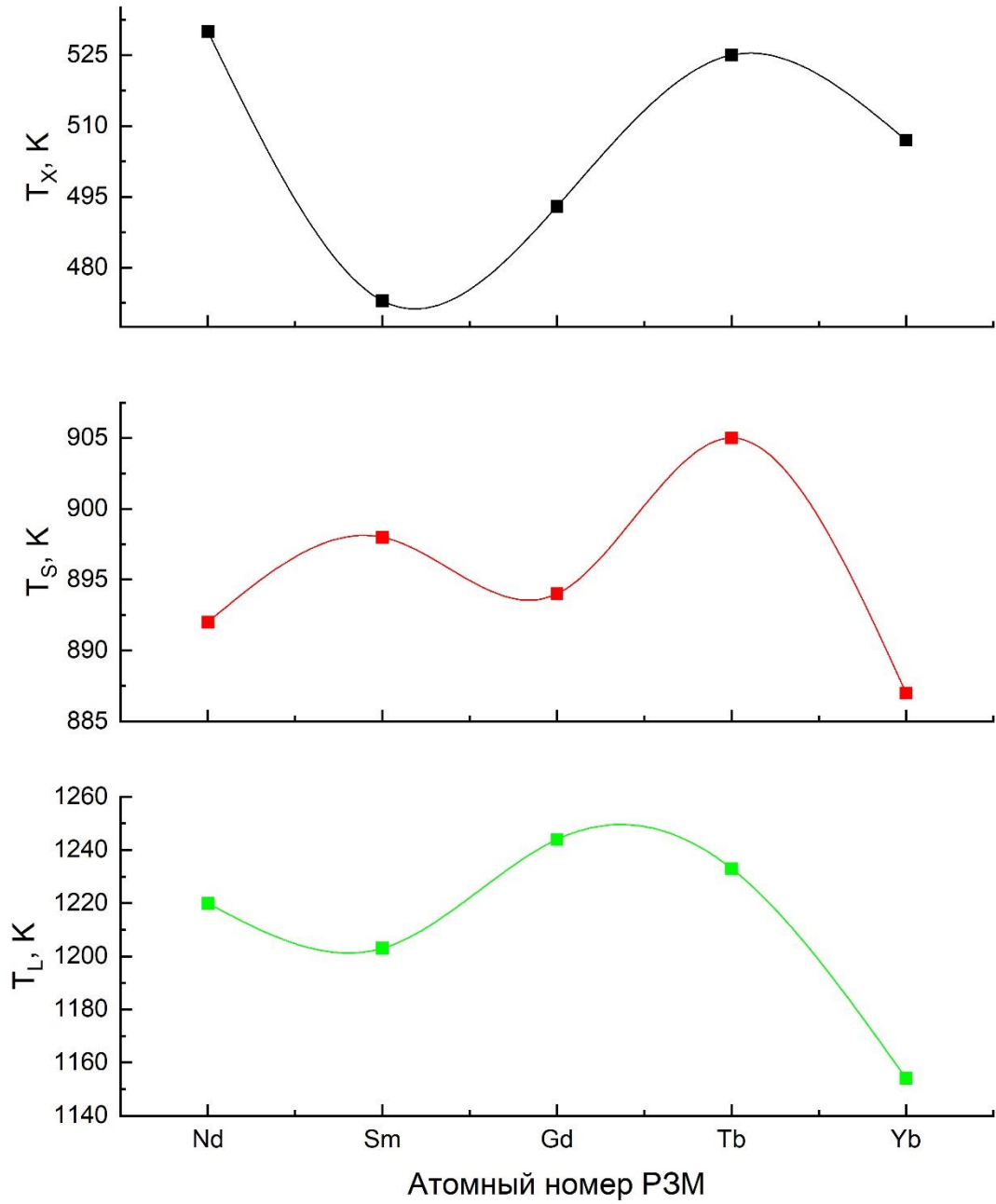
В наших экспериментах зафиксировано аномальное поведение сопротивления при температуре выше 600 К для ленты, содержащей 4 ат. % никеля и 4 ат. % кобальта, которое заключается в плавном уменьшении и последующем увеличении сопротивления, которое продолжается до 845 К. Подобное поведение электросопротивления можно отметить и для ленты, содержащей 6 ат. % никеля и 2 ат. % кобальта, однако этот процесс заканчивается при температуре на 40 К меньше.

Таким образом, данные по электросопротивлению подтверждают тот факт, что комбинация 4 ат. % Ni + 4 ат. % Co в аморфных сплавах с иттербием является предпочтительной по сравнению с комбинацией 6 ат. % Ni + 2 ат. % Co для стабилизации аморфной фазы.

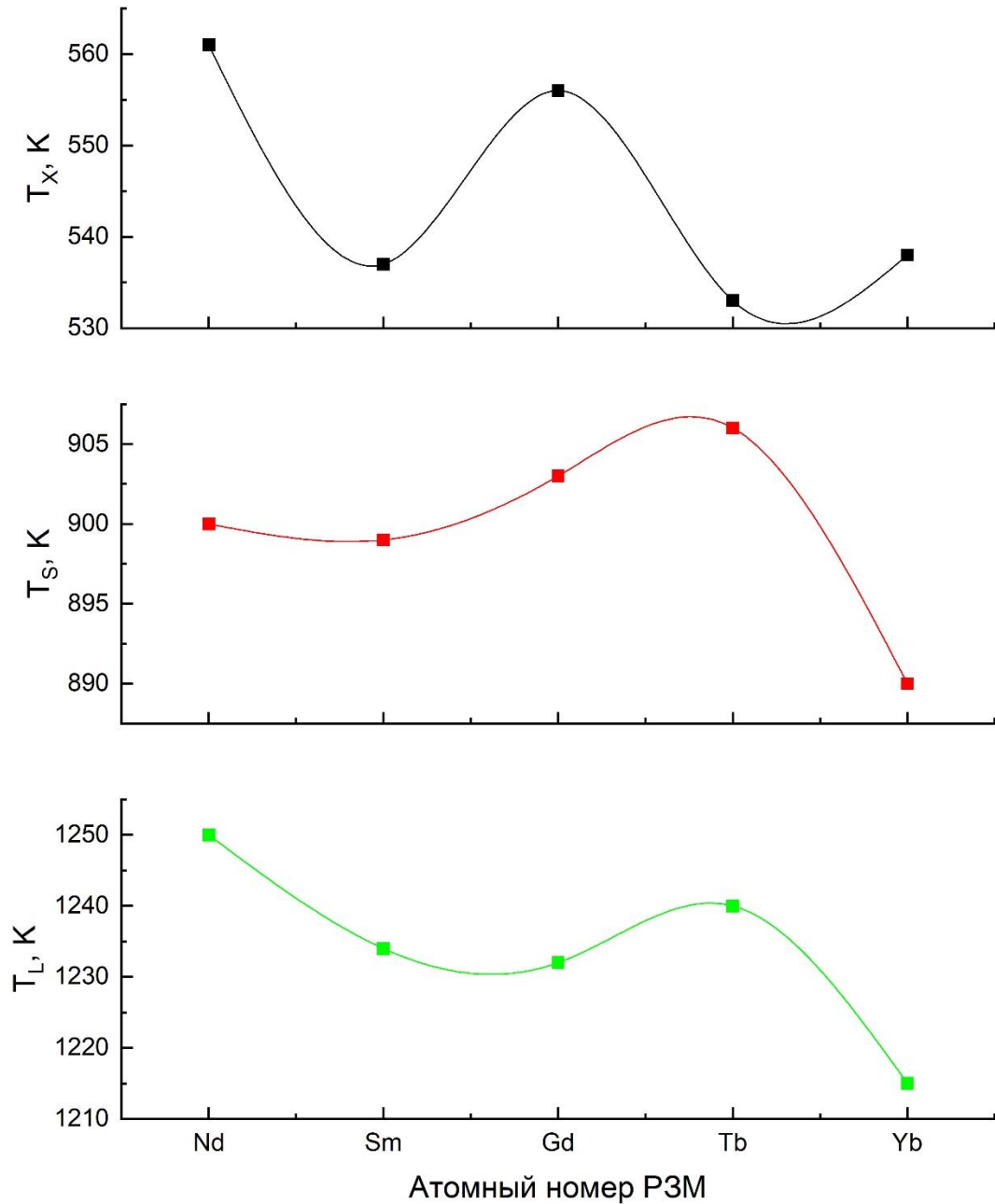
#### **4.6. Обсуждение результатов исследований аморфных сплавов**

Как показано выше аморфные сплавы Al-Ni-Co-R демонстрируют особенности строения и кристаллизации, существенно отличающиеся от тройных систем Al-Ni-R и Al-Co-R. Это вызвано одновременным использованием никеля и кобальта, что приводит к появлению промежуточных фаз в процессе кристаллизации, которые не были обнаружены до этого в тройных системах.

Для анализа влияния разного соотношения переходных металлов и различных редкоземельных металлов из начала, середины и конца ряда лантаноидов на характеристические температуры (индикаторы особенностей кристаллизации) аморфных сплавов на рисунках 76, 77 приведены зависимости температур начала кристаллизации, солидус и ликвидус для исследованных составов, которые были определены по результатам ДСК и ДТА анализов.



**Рисунок 76.** Зависимости температур начала кристаллизации ( $T_x$ ), солидус ( $T_s$ ), ликвидус ( $T_l$ ) для сплавов  $Al_{86}Ni_6Co_2R_6$



**Рисунок 77.** Зависимости температур начала кристаллизации ( $T_x$ ), солидус ( $T_s$ ), ликвидус ( $T_l$ ) для сплавов  $Al_{86}Ni_4Co_4R_6$

Установлено, что использование различных лантаноидов влияет на значения характеристических температур сложным образом.

В сплавах с повышенным содержанием никеля можно отметить следующие закономерности: максимальные температуры начала кристаллизации  $T_x$  соответствуют сплавам с неодимом и тербием, минимальное значение  $T_x$  зафиксировано в сплаве с самарием. Максимальная температура солидус также

была обнаружена в сплаве тербием, а ликвидус – в сплаве с гадолинием. Сплав с иттербием демонстрирует резкое снижение характеристических температур.

В сплавах с одинаковым содержанием ПМ сплав с гадолинием демонстрирует экстремум температуры начала кристаллизации. Максимальное значение температуры солидус соответствует сплаву с тербием. Температура ликвидус в этих составах понижается от неодима к гадолинию, возрастает в сплаве с тербием и резко понижается в сплаве с иттербием, который проявляет минимальные значения всех исследованных характеристических температур.

Таким образом, можно отметить, что неодим и тербий в комбинации 6 ат. % никеля + 2 ат. % кобальта, а также неодим и гадолиний в комбинации 4 ат. % никеля + 4 ат. % кобальта являются наиболее предпочтительными РЗМ для повышения термической стабильности и GFA исследованных сплавов, что наряду с высокими значениями температур солидус и ликвидус, делает эти составы перспективными с точки зрения технологического процесса получения аморфных сплавов и защитных покрытий, получаемых на их основе.

#### ***Основные выводы к Главе 4***

1. Исследованы структура и процессы кристаллизации аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_6Co_2R_6$  и  $Al_{86}Ni_4Co_4R_6$  ( $R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb$ ). Установлено, что замена атомов никеля атомами кобальта приводит к существенному изменению процесса кристаллизации сплавов.

2. Установлено, что сплавы, содержащие 4 ат. % кобальта обладают более высокой термической стабильностью и стеклообразующей способностью, по сравнению со сплавами, содержащими 2 ат.% кобальта. Самую высокую термическую стабильность демонстрируют аморфные сплавы с неодимом и гадолинием, что позволяет рассматривать эти композиции в качестве перспективных при разработке новых защитных покрытий.

3. Обнаружено, что в исследованных аморфных сплавах на первой стадии кристаллизации образуются частицы ГЦК-Al, а на второй – метастабильной фазы  $Al_{19}Ni_5Gd_3$  ( $Al_{23}Ni_6Gd_4$ ) в небольшом количестве. При этом, установлено, что

частицы алюминия продолжают свой рост на второй стадии кристаллизации, хотя их и окружает сеть из интерметаллидов  $Al_{19}Ni_5Gd_3$  ( $Al_{23}Ni_6Gd_4$ ).

4. С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии в аморфных сплавах Al-Ni-Co-R впервые обнаружены процессы перераспределения атомов кобальта и РЗМ на второй стадии кристаллизации и образования нано-частиц алюминия на третьей стадии кристаллизации.

5. Исследовано электрическое сопротивление аморфных сплавов Al-Ni-Co-R в широком температурном интервале. Установлено, что температуры соответствующих изменений на политемах сопротивления совпадают с температурами тепловых реакций ДСК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные об абсолютных значениях плотности и электросопротивления сплавов Al-Ni-Co-R ( $R = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, Yb}$ ) с различным соотношением переходных металлов в кристаллическом и жидком состояниях, а также о кинетике кристаллизации и выделяющихся фазах, особенностях перехода из аморфного состояния в кристаллическое могут быть использованы при разработке перспективных защитных антикоррозионных покрытий и других функциональных материалов на основе систем Al-Ni-Co-R.

Среди результатов работы можно выделить следующие:

1. Модернизированы экспериментальные установки для измерения плотности и электрического сопротивления сплавов. Проведенные работы позволили существенно повысить автономность процессов измерений и эргономичность экспериментальных установок.

2. Впервые экспериментально исследованы температурные зависимости плотности и электрического сопротивления сплавов систем  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$  ( $R = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, Yb}$ ) в кристаллическом и жидком состояниях. Установлено, что сплавы имеют широкую область двухфазного состояния.

3. Впервые показано наличие аномалии в виде скачкообразного повышения плотности и понижения электросопротивления сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$  ( $R = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, Yb}$ ) при температуре ликвидус, не характерное для сплавов на основе алюминия. Установлено, что при переходе из двухфазного состояния в жидкое сплавы представляют собой сильно неравновесные системы.

4. Впервые обнаружено ветвление температурных зависимостей плотности (гистерезис) в режиме охлаждения ниже температуры  $T \sim 1300$  К. Показано, что перегрев сплавов выше этой температуры приводит к существенным изменениям структуры, фиксируемым в экспериментах по измерению плотности, что может быть объяснено распадом крупномасштабных неоднородностей.

5. Показано, что при измерении электрического сопротивления отсутствуют аномалии в исследованном интервале температур, а все



зафиксированные скачкообразные изменения и гистерезис свойства обусловлены вкладом изменений плотности сплавов.

6. Исследованы процессы кристаллизации аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ). Установлено, что сплавы кристаллизуются в несколько стадий, сопровождаемых выделением стабильных и метастабильных интерметаллидов различной стехиометрии.

7. Впервые показано, что аморфные сплавы с большим содержанием кобальта -  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) представляют собой более равновесные системы, обладающие высокой термической стабильностью и стеклообразующей способностью по сравнению с составами  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$ .

8. Изучены температурные зависимости относительного электрического сопротивления аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ). Обнаружено, что в аморфном состоянии электросопротивление практически не зависит от температуры, а распад аморфной фазы на кристаллические соединения сопровождается ступенчатым уменьшением сопротивления вплоть до полного завершения процесса кристаллизации. Все изменения сопротивления соответствуют по температуре тепловым реакциям, зафиксированным в термических анализах, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов второго рода (изменениях свойства, не сопровождаемых тепловыми эффектами).

#### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:**

Полученные в ходе выполнения работы результаты могут быть использованы для развития методов получения аморфных сплавов систем Al-Ni-Co-R и оптимизации процессов подготовки расплавов перед быстрой закалкой, а также могут быть рекомендованы специалистам при разработке новых функциональных материалов. Будут проведены дальнейшие исследования теплофизических свойств (плотности и электрического сопротивления) при температурах выше 1550 К. Будут изучены особенности кристаллизации аморфных составов Al-Ni-Co-R с повышенным содержанием кобальта (6 ат.%).

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. C. Suryanarayana, A. Inoue. Bulk Metallic Glasses, CRC Press, 2017 565 с.
2. A. Inoue, H. Kimura. Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nanoquasicrystalline alloys in Aluminum-based system // J. of Light Met. V. 1. 2001. P. 31-41.
3. M. Gögebakan, O. Uzun. Thermal stability and mechanical properties of Al-based amorphous alloys // J. of Mat. Proc. Tech. V. 153–154. 2004. P. 829-832.
4. J. Mu, H. Fu, Z. Zhu, A. Wang, H. Li, Z. Hu, H. Zhang. Synthesis and Properties of Al-Ni-La Bulk Metallic Glass // Adv. Eng. Mater. V.11. 2009. P.530-532.
5. G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, Yu.Y. Kirjanov, T.F. Gloriant, A.L. Greer. Nanostructure and microhardness of Al<sub>86</sub>Ni<sub>11</sub>Yb<sub>3</sub> nanocrystalline alloy // Acta Met. V.12. 1999. P. 617-620.
6. И.Г. Бродова, П.С. Попель, Н.М. Барбин, Н.А. Ватолин. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005, 369 с.
7. Y. Jin, A. Inoue, F.L. Kong, S.L. Zhu, F. Al-Marzouki, A.L. Greer. Ultrahigh thermal stability and hardness of nano-mixed fcc-Al and amorphous phases for multicomponent Al-based alloys // Journal of Alloys and Compounds. V. 832. 2020. 154997.
8. G. Abrosimova, A. Aronin, A. Budchenko. Amorphous Phase Decomposition in Al–Ni–RE System Alloys // Mat.Lett. V.139. 2015. P.194–196.
9. L. Wang, L. Ma, H. Kimura, A. Inoue. Amorphous forming ability and mechanical properties of rapidly solidified Al–Zr–LTM (LTM=Fe, Co, Ni and Cu) alloys // Mat. Lett. V. 52 (1-2). 2002. P. 47-52.
10. A. Inoue, K. Ohtera, A.P. Tsai. Glass transition behavior of Al-Y-Ni and Al-Co-Ni amorphous alloys // Jap. J. of Appl. Phys. V. 27(9). 1988. L1579-L1582.
11. A. Inoue, Y. Horio, T. Masumoto New amorphous Al-Ni-Fe and Al-Ni-Co alloys // Mat. Transactions, JIM. V. 34(1).1993. P. 85-88.

12. B. Rusanov, V. Sidorov, P. Svec, D. Janickovic, A. Moroz, L. Son, O. Ushakova. Electric properties and crystallization behavior of Al-TM-REM amorphous alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. V. 787. 2019. P. 448-451.
13. F.C. Li, T. Liu, J.Y. Zhang, S. Shuang, Q. Wang, A.D. Wang, J.G. Wang, Y. Yang. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties and applications // *Materials Today Advances*. V.4. 2019. 100027.
14. P. Duhaj, P. Švec, E. Majková, V. Boháč, I. Maťko. Influence of heat treatment on magnetostrictions of Finemet Fe<sub>73.5</sub>CU<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>3.5</sub>B<sub>9</sub> // *Mater. Sci. Eng. A*. A226–228. 1997. P.749–752.
15. T. Masumoto. *Materials Science of Amorphous Metals*, Tokyo: Ohmu, 1982.
16. M.H. Gao, S.D. Zhang, B.J. Yang, S. Qiu, H.W. Wang, J.Q. Wang. Prominent inhibition efficiency of sodium nitrate to corrosion of Al-based amorphous alloy // *Applied Surface Science*. V.530. 2020. 147211.
17. Y. Shen, J.H. Perepezko. Al-based amorphous alloys: Glass-forming ability, crystallization behavior and effects of minor alloying additions // *Journal of Alloys and Compounds*. V. 707. 2017. P. 3-11.
18. Z. Wang, K.G. Prashanth, K.B. Surreddi, C. Suryanarayana, J. Eckert, S. Scudino. Pressure-assisted sintering of Al–Gd–Ni–Co amorphous alloy powders // *Materialia*. V. 2. 2018. P. 157-166.
19. W.S. Sun, M.X. Quan. Hardening behavior of amorphous alloy Al<sub>90</sub>RE<sub>5</sub>Ni<sub>5</sub> dispersion by nanoscale  $\alpha$ -Al during crystallization // *Materials Letters*. V. 27. 1996. P.101-105.
20. M.C. Gao, G.J. Shiflet. Devitrification phase transformations in amorphous Al<sub>85</sub>Ni<sub>7</sub>Gd<sub>8</sub> alloy // *Intermetallics*. V.10. 2002. P.1131–1139.
21. M. Salehi, S.G. Shabestari, S.M.A. Boutorabi. Nano-crystal development and thermal stability of amorphous Al–Ni–Y–Ce alloy // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V.375. 2013. P.7–12.
22. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под. общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.

23. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под. Общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
24. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.3 кн.1 / Под. общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
25. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams: Handbook in 10 Vol.: V. 3 / Editors: P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, ASM-International, 1995, 1503 p.
26. F.G. Cuevas, S. Lozano-Perez, R.M. Aranda, F. Ternero. Crystallisation of amorphous Al-Y-Ni-(Cu) alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. V.512. 2019. P.15–24.
27. F.G. Cuevas, S. Lozano-Perez, R.M. Aranda, E.S. Caballero. Crystallization of amorphous Al-Sm-Ni-(Cu) alloys // Intermetallics. V.112. 2019. 106537.
28. S. Peng, Z. Xiao, T.L. Ngai, Z. Liu, W. Zhang. Experimental investigation and thermodynamic analysis of glass forming ability of the Al–Co–Sm ternary system // Journal of Alloys and Compounds. V. 484. 2018. P. 65-71.
29. K. Saksl, P. Jovari, H. Franz, et al. Atomic structure of Al<sub>89</sub>La<sub>6</sub>Ni<sub>5</sub> metallic glass // Journal of Physics: Condensed Matter. V.18 (32). 2006. P. 7579-7592.
30. N.D. Bakhteeva. Nanocrystallization in Al Based Amorphous Al–Ni–Fe–La Alloys // Nanotechnologies in Russia. V. 5 (3–4). 2010. P. 235–249.
31. B. Sun, X. Bian, J. Guo, J. Zhang, T. Mao. Hump peak formation and the crystallization in amorphous Al<sub>87</sub>Co<sub>10</sub>Ce<sub>3</sub> alloy // Materials Letters. V. 61 (1). 2007. P. 111-114.
32. A.S. Aronin, D.V. Louzguine-Luzgin. On nanovoids formation in shear bands of an amorphous Al-based alloy // Mechanics of Materials. V. 113. 2017. P. 19-23.
33. T. Nagase, M. Takemura, M. Matsumuro, Y. Fujii. Design and microstructure analysis of globules in Al-Co-La-Pb immiscible alloys with an amorphous phase // Materials and Design. V.117. 2017. P.338–345.
34. Z.H. Huang, J.F. Li, Q.L. Rao, Y.H. Zhou. Effects of replacing Ni by Co on the crystallization behaviors of Al–Ni–La amorphous alloys // Intermetallics. V. 16(5). 2008. P. 727–731.

35. G. Li, W. Wang, X. Bian, L. Wang, J. Zhang, R. Li, T. Huang. Influences of Similar Elements on Glass Forming Ability and Magnetic Properties in Al-Ni-La Amorphous Alloy // *J. Mater. Sci. Technol.* V.26(2). 2010. P.146-150.
36. A. Revesz, L.K. Varga, P.M. Nagy, J. Lendvai, I. Bakonyi. Structure and thermal stability of melt-quenched  $Al_{92-x}Ni_8(Ce,Sm)_x$  alloys with  $x=1,2$  and  $4$  // *Materials Science and Engineering A.* V.351. 2003. P.160-165.
37. K.L. Sahoo, R. Sahu. Glass transition and crystallization of Al–Ni–La based metallic glasses studied by temperature modulated DSC // *Journal of Non-Crystalline Solids.* V.365. 2013. P.33–36.
38. N.C. Wu, D. Kan, L. Zuo, J.Q. Wang. Efficient atomic packing-chemistry coupled model and glass formation in ternary Al-based metallic glasses // *Intermetallics.* V.39. 2013. P.1-4.
39. J.M. Freitag. Electron transport properties of Al-Y-Ni metallic glasses // *Materials Science and Engineering A.* V.226-228. 1997. P.1053-1055.
40. K. Pekala. Electron transport properties of Al–Sm and Al–Sm–Ni amorphous and nanocrystalline alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids.* V.353. 2007. P.888–892.
41. J.M. Ziman. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: The monovalent metals // *Philosophical Magazine.* V.6(68). 1961. P.1013-1034.
42. S. Uporov, S. Estemirova, V. Bykov, V. Mitrofanov. Magnetic Properties of Al-Gd-TM Glass-Forming Alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science.* V.47 (1). 2015. P.39-47.
43. S. Uporov, Y. Zubavichus, A. Yaroslavtsev, N. Trofimova, V. Bykov, R. Ryltsev, S. Pryanichnikov, V. Sidorov, K. Shunyaev, S. Mudry, S. Zhovneruk, A. Murzakaev. Local chemical order in  $Al_{92}Ce_8$  metallic glass: The role of 4f-electrons // *Journal of Non-Crystalline Solids.* V.402. 2014. P. 1-6.
44. С.А. Упоров, Н.С. Упорова, В.Е. Сидоров, А.Л. Бельтюков, В.И. Ладьянов, С.Г. Меньшикова. Магнитная восприимчивость сплавов Al–Ni–PЗМ и Al–Ni–Co–PЗМ // *ТБТ.* Т.50(5). 2012. с. 653–658.
45. L.M. Zhang, S.D. Zhang, A.L. Ma, A.J. Umoh, H.X. Hu, Y.G. Zheng, B.J. Yang, J.Q. Wang. Influence of cerium content on the corrosion behavior of Al-Co-Ce

amorphous alloys in 0.6 M NaCl solution // *Journal of Materials Science and Technology*. V.35 (7). 2019. P. 1378-1387.

46. L.M. Zhang, S.D. Zhang, A.L. Ma, H.X. Hu, Y.G. Zheng, B.J. Yang, J.Q. Wang. Thermally induced structure evolution on the corrosion behavior of Al-Ni-Y amorphous alloys // *Corrosion Science*. V. 144. 2018. P. 172-183.

47. M. Li, S. Du, Y. Hou, H. Geng, P. Jia, D. Zhao. Study on liquid structure feature of Al100 – xNix alloy with resistivity and rapid solidification method // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V.411. 2015. P. 26–34.

48. K.G. Prashanth, K.B. Surreddi, S. Scudino, M. Khoshkhoo, Z. Wang, D.J. Sordelet, J. Eckert. Powder metallurgy of high-strength Al90.4Y4.4Ni4.3Co0.9 gas-atomized powder // *ICAA13: 13<sup>th</sup> International Conference on Aluminum Alloys*. Pittsburgh. Springer, Cham. 2012. P. 1017-1022.

49. L. Jin, L. Zhang, K. Liu, Z. Che, K. Li, M. Zhang, B. Zhang. Preparation of Al-based amorphous coatings and their properties // *Journal of Rare Earths*. V. 39 (3). 2021. P. 340-347.

50. S. Guo, Z.P. Lu, C.T. Liu. Identify the best glass forming ability criterion // *Intermetallics*. V 18 (5). 2010. P. 883-888.

51. Z.P. Lu, H. Bei, C.T. Liu. Recent progress in quantifying glass-forming ability of bulk metallic glasses // *Intermetallics*. V. 15 (5–6). 2007. P. 618-624.

52. D. Turnbull. Under what conditions can a glass be formed? // *Contemp. Phys*. V.10 (5). 1969. P. 473-488.

53. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. Zr–Al–Ni Amorphous Alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region // *Mater. Trans. JIM*. V.31. 1990. P. 177.

54. Z.P. Lu, C.T. Liu. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses // *Acta Mater*. V.50 (13). 2002. P. 3501.

55. Q.J. Chen, J. Shen, D. Zhang, et al. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses // *Mater. Sci. Eng., A*. V. 433. 2006. P. 155-160.

56. Z.Z. Yuan, S.L. Bao, Y. Lu, D.P. Zhang, L. Yao. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys // *J. Alloys Compd.* V.459. 2008. p. 251-260.
57. X.H. Du, J.C. Huang, C.T. Liu, et al. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses // *J. Appl. Phys.* V. 101. 2007. P. 086108.
58. S. Guo, C.T. Liu. New glass forming ability criterion derived from cooling consideration // *Intermet.* V.18(11). 2010. P. 2065-2068.
59. X.H. Du, J.C. Huang. New criterion in predicting glass forming ability of various glass-forming systems // *Chine.Phys. B.* V.17. 2008. P. 249.
60. C. Tang, Y. Du, J. Wang, H. Zhou, L. Zhang, F. Zheng, J. Lee, Q., Yao. Correlation between thermodynamics and glass-forming ability in the Al-Ce-Ni system // *Intermet.* V.18. 2010. P. 900-906.
61. C. Triveno Rios, S. Surinach, M.D. Baro, C. Bolfarini, W.J. Botta, C.S. Kiminami. Glass forming ability of the Al-Ce-Ni system // *J. Non. Cryst. Sol.* V.354 (42-44). 2008. P. 4874-4877.
62. L. Wang, Q. Zhang, X. Cui, F. Zua. An empirical criterion for predicting the glass-forming ability of amorphous alloys based on electrical transport properties // *Journal of Non-Crystalline Solids.* V.419. 2015. P. 51–57.
63. V.A. Mikhailov, V.E. Sidorov, A.A. Sabirzyanov. Magnetic Properties and Glass-Forming Ability of CoFeSiBNb Alloys // *Russian Metallurgy (Metally).* V.2. 2019. P.159-161.
64. V.E. Sidorov, V.A. Mikhailov, A.A. Sabirzyanov. Influence of alloying elements on the glass-forming ability of CoFeNbBSi alloys // *Russian Metallurgy (Metally).* V.2. 2016. P. 109-114.
65. V. Sidorov, P. Svec, P. Svec Sr., D. Janickovic, V. Mikhailov, E. Sidorova, L. Son. Electric and magnetic properties of Al<sub>86</sub>Ni<sub>8</sub>R<sub>6</sub> (R=Sm, Gd, Ho) alloys in liquid and amorphous states // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* V.408. 2016. P. 35–40.

66. А.Л. Бельтюков, С.Г. Меньшикова, М.Г. Васин, В.И. Ладынов, А.Ю. Корепанов. Релаксационные процессы в жидких сплавах Al–Ni–(La/Y/Ce) // Расплавы. №1. 2015. С.3-16.
67. V. Manov, A. Rubshtein, A. Voronel, P. Popel, A. Vereshagin. Effect of melt temperature on the electrical resistivity and crystallization temperature of A191La5Ni4 and A191Ce5Ni4 amorphous alloys // Materials Science and Engineering, A. V.179-180. 1994. P. 91-96.
68. S.A. Uporov, V.A. Bykov, D.A. Yagodin. Thermophysical properties of the Al83Co10Ce7 glass-forming alloy in crystalline and liquid states // Journal of Alloys and Compounds. V.589. 2014. P. 420–424.
69. А.Л. Бельтюков, С.Г. Меньшикова, В.И. Ладынов, В.В. Маслов. Вязкость расплава Al86Ni8La6 // Вестник удмуртского университета, Физика. №4. 2005. С.135-140.
70. Б.А. Русанов, Е.С. Багласова, П.С. Попель, В.Е. Сидоров, А.А. Сабирзянов. Гамма-плотномер для исследования высокотемпературных металлических расплавов // ТВТ. Т.56(3). 2018. с. 455–460.
71. А.Р. Регель, В.М. Глазов. Физические свойства электронных расплавов. М: Наука, 1980. 296 с.
72. Л.В. Говорухин. Удельное электросопротивление сплавов железа и никеля с хромом при высоких температурах //дисс. к.ф-м.н. Свердловск, 1985, УПИ, 196.
73. И.С. Ивахненко, А.В. Лякуткин. Строение и свойства расплавов системы железо – углерод // Гамма-метод в металлургическом эксперименте. Новосибирск. ИТФ СО АН СССР. – 1981. с. 76-89.
74. А.С. Басин. Плотность и тепловое расширение рубидия и цезия в жидком состоянии до 1300 оС // Исследование теплофизических свойств веществ. Новосибирск. -1970. с. 81-123.
75. П.С. Попель, Г.В. Тягунов, Б.А. Баум и др. Исследование плотности расплавов железо – хром гамма методом // ЖФХ. 59 (2). 1985. с. 399-403.



76. M.J. Assael, K. Kakosimos, R.M. Banish. Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron // J. Phys. Chem. Ref. Data. V. 35 (1). 2005.

77. В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочное издание / В.Е. Зиновьев. - М.: Metallurgy, 1989. - 384 с.

78. О.Ф. Немец, Ю.В. Гофман. Справочник по ядерной физике – Киев: Наук. Думка. 1975. 415 с.

79. С.В. Станкус. Методика относительных измерений плотности гамма-методом // ТВТ. 27:5 (1989). с. 889-895.

80. Р.Н. Абдуллаев. Термические свойства и коэффициенты взаимной диффузии жидких сплавов натрий-свинец и калий-свинец с частично ионным характером межатомного взаимодействия / дисс. канд. физ.-мат наук: 01.04.14, Новосибирск, 2019, 152 с.

81. С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.С. Попель. Методика ГСССД МЭ 206-2013. Методика экспериментального определения плотности твердых и жидких материалов гамма - методом // Росс. Научно-техн. Центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. М., 2013. – 54 с.

82. В.С. Косилов, П.С. Попель, В.А. Коновалов и др. Методика абсолютных измерений плотности расплавов по ослаблению гамма-излучения // Гамма-метод в металлургическом эксперименте. Новосибирск, 1981. с.32-38.

83. В.В. Макеев, Е.Л. Демина, П.С. Попель, Е.Л. Архангельский. Исследование плотности металлов методом проникающего гамма-излучения в интервале температур 290-2100 К // ТВТ. 27 (5). 1989. с. 889-895.

84. Д.А. Ягодин. Исследование структурной неоднородности расплавов Ga-Vi и Pd-Si методами акустометрии и гамма-денситометрии / дисс. канд. физ.-мат наук: 01.04.14, Екатеринбург, 2007, 157 с.

85. А.Р. Курочкин. Объемные свойства расплавов медь-алюминий по результатам исследования методом проникающего гамма-излучения / дисс. канд. физ.-мат наук: 01.04.14 Екатеринбург, 2014, 115 с.

86. A.M. Roux. A Precision Measurements of Some Attenuation Coefficients for 1.33 MeV Gamma Rays // *Metrologia*. V.12 (2). 1976. P. 65-75.

87. Ю.М. Козловский, С.В. Станкус. Тепловое расширение окиси бериллия в интервале температур 20-1550°C // *ТВТ* 52 (4). 2014. с. 563-567.

88. А.Р. Регель. Измерение электропроводности металлов во вращающемся магнитном поле // *ЖФХ*. Т.18 (6). 1948. С.1511-1520.

89. P.D. Desai, T.K. Chu, H.M. James, C.Y. Ho. Electrical resistivity of selected elements // *J. Phys. Chem. Ref. Data* V. 13 (4). 1984. P.1069-1096.

90. H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. V.2(2). 1969. P. 65–71.

91. Г.М. Сивков, Д.А. Ягодин, П.С. Попель. Влияние гомогенизирующей термообработки расплава Pd-17.6% Si на его структуру и свойства в аморфном состоянии // *Цветные металлы*. № 5. 2007. с.48-51.

92. Электронный ресурс Edmund Buehler. Параметры доступа: URL <https://www.edmund-buehler.de/en/materials-science/arc-melting>

93. В.И. Ладьянов, С.Г. Меньшикова, М.Г. Васин, А.Л. Бельтюков, В.В. Маслов. О немонотонных релаксационных процессах в неравновесных нанообразующих расплавах Al-ПМ-РЗМ // *Известия РАН. Серия физическая*. Т.75 (11). 2011. с.1514-1517.

94. S.A. Uporov, N.S. Uporova, V.A. Bykov, T.V. Kulikova, S.V. Pryanichnikov. Effect of replacing RE and TM on magnetic properties and thermal stability of some Al–Ni-based amorphous alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. V. 586. 2014. P. S310-S313.

95. N.S. Uporova, S.A. Uporov, V.E. Sidorov. Magnetic susceptibility of Al<sub>2</sub>RE compounds in crystal and liquid states // *Journal of Rare Earths*. V. 29 (8). 2011. P. 768-771.

96. Н.С. Упорова. Магнитная восприимчивость интерметаллических соединений Al<sub>2</sub>РЗМ и сплавов Al-Y, Al-Ni-РЗМ при высоких температурах, дисс. канд. физ.-мат наук.: 01.04.07, Екатеринбург, 2011, 145 с.

97. M. Gich, T. Gloriant, S. Surinach, A.L. Greer, M.D. Baro. Glass Forming Ability And Crystallization Processes Within the Al-Ni-Sm System // *J. Non-Cryst. Sol.* V.289. 2001. P.214-220.
98. E. Illekova, P. Duhaj, P. Mrafko, P. Svec. Influence of Pd on Crystallization of Al-Ni-Sm-based Ribbons // *J.Alloy.Comp.* V.483. 2009. P.20-23.
99. F. Sun, T. Gloriant. Primary Crystallization Process of Amorphous Al<sub>88</sub>Ni<sub>6</sub>Sm<sub>6</sub> Alloy Investigated by Differential Scanning Calorimetry and by Electrical Resistivity // *J.Alloy.Comp.* V.477. 2009. P.133-138.
100. Y. Zhang, P.J. Warren, A. Cerezo. Effect of Cu Addition on Nanocrystallisation of Al-Ni-Sm Amorphous Alloy // *Mater.Sci.Eng. A.* V.327. 2002. P.109-115.
101. A.K. Gangopadhyay, K.F. Kelton. Effect of Rare-earth Atomic Radius on the Devitrification of Al<sub>88</sub>RE<sub>8</sub>Ni<sub>4</sub> Amorphous Alloys // *Phil.Mag. A.* V.80. 2000. P.1193-1206.
102. A. Revesz, L.K. Varga, P.M. Nagy, J. Lendvai, I. Bakonyi. Structure And Thermal Stability of Melt-quenched Al<sub>92-x</sub>Ni<sub>8</sub>(Ce,Sm)<sub>x</sub> Alloys With x=1, 2 And 4 // *Mat.Sci.Eng. A.* V.351. 2003. P.160-165.
103. H.E. Kissinger. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // *Anal. Chem.* V.29. 1957. P.1702-1706.
104. S. Guo, C.T. Liu. New glass forming ability criterion derived from cooling consideration // *Intermetallics.* V.18 (11). 2010. P. 2065-2068.
105. J. Zhang, P. Shi, A. Chang et. al. Glass-forming ability, thermal stability, mechanical and electrochemical behavior of Al-Ce-TM (TM = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) amorphous alloys // *J. Non Cryst. Solids: X.* V.1. 2019. 100005.
106. V. Sidorov, J. Hosko, V. Mikhailov, I. Rozkov, N. Uporova, et. al. Magnetic susceptibility of CoFeBSiNb alloys in liquid state // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* V.354. 2014. P.35-38.
107. J.J. Yi, L.T. Kong, M. Ferry, C.G. Tang, G. Sha, J.F. Li. Origin of the separated  $\alpha$ -Al nanocrystallization with Si added to Al<sub>86</sub>Ni<sub>9</sub>La<sub>5</sub> amorphous alloy // *Materials Characterization.* V. 178. 2021. P.111199.

108. J. Antonowicz. Phase separation and nanocrystal formation in Al-based metallic glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. V. 434–435. 2007. P. 126-130.

109. J.I. Hyun, C.I. Kim, S.W. Nam, W.T. Kim, D.H. Kim. Nanoscale phase separation and microstructure evolution during crystallization in Al-Si-Ni amorphous alloy // *Materials and Design*. V. 192. 2020. P.108719.

110. B. Radiguet, D. Blavette, N. Wanderka, J. Banhart, K.L. Sahoo. Segregation-Controlled Nanocrystallization in an Al–Ni–La Metallic Glass // *Appl.Phys.Lett.* V.92. 2008. P.103126.