

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$

© 2024 г. П. А. Ужакин^{a,*}, В. В. Чиркова^a, Н. А. Волков^a, Г. Е. Абросимова^a, А. С. Аронин^a

^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
ул. Акад. Осипьяна, 2, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: uzhakin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

Исследован процесс кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$. Установлено, что кристаллизация аморфного сплава протекает в три стадии, определены температуры и энергии активации каждой стадии кристаллизации. На первой стадии кристаллизации происходит образование нанокристаллов Al, на второй стадии из оставшейся аморфной фазы дополнительно к нанокристаллам Al выделяются кристаллы фазы $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$. На третьей стадии кристаллизации образуется ранее неизвестная кристаллическая фаза. Определена структура новой фазы.

Ключевые слова: аморфные сплавы, кристаллизация, нанокристаллы, структура

DOI: 10.31857/S0015323024080124 **EDN:** JWEGSE

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка путей создания новых материалов с выдающимися физико-химическими свойствами является приоритетным направлением исследований современной науки. Для создания таких материалов необходимо развивать представления о структурных и фазовых превращениях, происходящих в материалах при различных внешних воздействиях. Известно множество работ, посвященных исследованию структуры и корреляции структуры и свойств материалов при воздействиях разного типа: термических, деформационных, при облучении [1–3]. В последнее время аморфные и частично-кристаллические сплавы привлекают большое внимание исследователей [4–6]. Среди них особый интерес представляют легкие сплавы на основе алюминия [7–16]. Интерес к этим материалам связан как с необычной для сплавов некристаллической структурой, так и с хорошими прочностными характеристиками при малом удельном весе. Наибольшее внимание привлекают сплавы группы «алюминий – переходный металл – редкоземельный металл»: $\text{Al} - \text{TM}(\text{Ni}, \text{Fe}) - \text{RE}(\text{Y}, \text{Yb}, \text{La}, \text{Gd})$. Аморфные сплавы обычно получают скоростной закалкой расплава на быстровращающееся колесо, а частично кристаллические – путем последую-

щей термообработки аморфного сплава. Кристаллизация аморфных сплавов часто начинается с образования метастабильных фаз, причем некоторые из этих фаз образуются только при кристаллизации аморфной фазы и не формируются при каких-либо других условиях [17]. При кристаллизации могут образовываться не только метастабильные кристаллические фазы, но и квазикристаллические фазы [18, 19]. Важной особенностью кристаллизации аморфных сплавов $\text{Al}-\text{TM}-\text{RE}$, отличающей их от большинства аморфных сплавов, является образование кристаллов чистого алюминия, поскольку ни переходные металлы, ни редкоземельные компоненты в решетке Al не растворяются. Размер нанокристаллов Al обычно не превышает 25 нм. Высокие прочностные характеристики (предел текучести до 1.6 ГПа) делают этот материал весьма привлекательным для практического использования. Формирование наноструктуры зависит от ряда параметров и, несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию этих материалов, много вопросов остается до настоящего времени открытыми.

Известно, что свойства аморфных сплавов могут быть заметно улучшены при частичной кристаллизации. В ряде работ было показано, что образование разных фаз в процессе кристал-

лизации аморфных сплавов [4, 20, 21] может приводить к кардинальным изменениям свойств. Свойства, естественно, зависят от многих параметров: химического и фазового состава, размера структурных составляющих, их морфологии, взаимного расположения и др. Поскольку все эти параметры могут оказывать решающее влияние на свойства материала, исследование условий формирования структуры и фазовых превращений, происходящих при переходе из аморфного в кристаллическое состояние, является весьма актуальным. Цель настоящей работы — исследование эволюции структуры при кристаллизации одного из представителей группы Al–TM–RE — аморфного сплава системы Al–Ni–Nd.

МЕТОДИКА

Слитки сплава алюминия, содержащего 6 ат.% Ni и 7 ат.% Nd были получены дуговой плавкой компонентов Al (99.99%), Ni (99.9%) и Al₃Nd (99.7%) в атмосфере аргона. Аморфные сплавы состава Al₈₇Ni₆Nd₇ были получены в виде лент методом скоростной закалки расплава на быстродвижущуюся подложку. Толщина лент составляла 20 мкм, ширина — около 12 мм. Состав сплавов контролировался с помощью локального рентгеноспектрального анализа.

Процессы кристаллизации при нагреве исследовали с помощью дифференциального сканирующего калориметра PerkinElmer DSC-7. Скорости нагрева составляли 5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин. Структуру образцов изучали методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгеноструктурные

исследования проводили на рентгеновском дифрактометре SIMENS D-500 с использованием $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучения. Для обработки спектров использовали специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и др. Фольги для электронно-микроскопических исследований готовили ионным утонением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуру образцов контролировали на каждом этапе термообработки. После закалки ленты были аморфными. На рис. 1 показана термограмма образца после нагрева до 723 К со скоростью 20 К/мин.

Видно, что переход из аморфного в полностью кристаллическое состояние осуществляется в три стадии. Установлено, что температура начала каждой стадии превращения составляет 469 К, 575 К и 627 К, а энтальпии первой, второй и третьей стадии кристаллизации равны 21.5 Дж/г, 22.6 Дж/г и 28.5 Дж/г соответственно.

Энергию активации трех стадий кристаллизации рассчитывали с помощью метода Киссинджера. Значения энергии активации кристаллизации определяли из зависимости $\ln(T^2/\beta)$ от $1/T$, где β — скорость нагрева, T — температура начала каждой стадии кристаллизации при определенной скорости нагрева. Эта зависимость представляет собой прямую линию (рис. 2); по наклону этой линии (для каждой стадии) рассчитывали энергию активации.

В результате проведенных расчетов было установлено, что энергия активации первой ста-

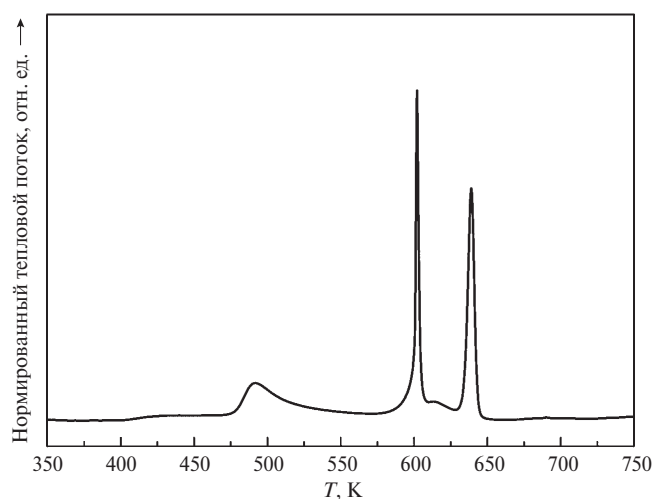


Рис. 1. Термограмма аморфного сплава, полученная при скорости нагрева 20 К/мин.

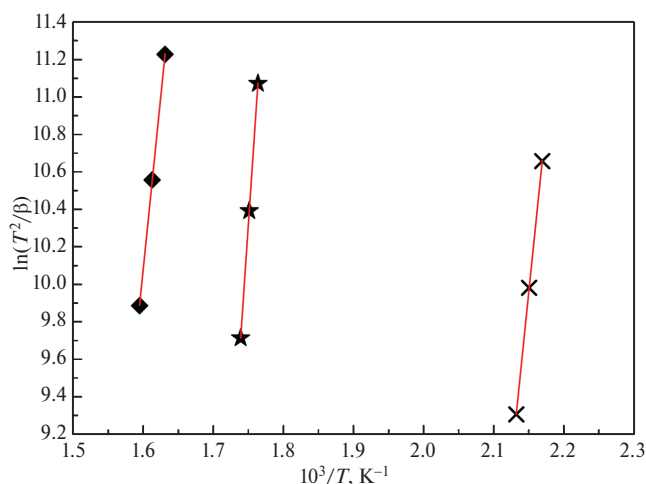


Рис. 2. Графики Киссинджера для сплава Al₈₇Ni₆Nd₇: ромбики — 1 стадия кристаллизации; звездочки — 2 стадия кристаллизации; крестики — 3 стадия кристаллизации.

дии кристаллизации составляет 304 кДж/моль, второй стадии — 460 кДж/моль и третьей стадии — 306 кДж/моль.

Значения энергии активации первой стадии кристаллизации близки к соответствующим значениям для других сплавов исследуемой группы Al—TM—RE. Так, например, энергия активации кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Sm}_6$ составляет — 260 кДж/моль [22], $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Y}_7$ — 283 кДж/моль [23], $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Ce}_7$ — 363 кДж/моль, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ — 199 кДж/моль [24].

Как и в других сплавах группы Al—TM—RE кристаллизация начинается с выделения нанокристаллов алюминия. Средний размер нанокристаллов составлял 23 нм. На рис. 3 приведена рентгенограмма образца после окончания первой стадии кристаллизации, а на рис. 4 — электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся на первой стадии кристаллизации. Если доля кристаллической фазы составляет 20% (типичная величина для сплавов исследуемой группы), то состав оставшейся после первой стадии кристаллизации аморфной фазы оказывается $\text{Al}_{83.75}\text{Ni}_{7.5}\text{Nd}_{8.75}$.

При повышении температуры, на второй стадии кристаллизации наряду с нанокристаллами алюминия формируются кристаллы фазы $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$. Анализ процессов кристаллизации аморфной фазы в разных сплавах системы Al—Ni—RE показывает, что обычно фазой, выделяющейся на второй стадии кристаллизации, является фаза Al_3Ni с орторомбической решеткой пространственной группы $Pnma$ с па-

раметрами $a = 6.598 \text{ \AA}$, $b = 7.352 \text{ \AA}$, $c = 4.802 \text{ \AA}$ (4 молекулярные единицы в ячейке, плотность $\rho = 4.00 \text{ г·см}^{-3}$) [25]. Структура фазы $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ также является орторомбической с параметрами $a = 4.359 \text{ \AA}$, $b = 10.017 \text{ \AA}$, $c = 12.924 \text{ \AA}$ (2 молекулярные единицы в ячейке, объем элементарной ячейки составляет $564.3 \text{ \AA}^3$, плотность $\rho = 4.29 \text{ г·см}^{-3}$) [26].

Формирование интерметаллида Al—RE вместо интерметаллида Al—Ni является нетипичным для исследуемой системы. Как уже отмечалось, согласно литературным данным [16, 27, 28], вторая стадия кристаллизации аморфных сплавов системы Al—Ni—RE приводит к формированию нанокристаллов фазы Al_3Ni , однако в некоторых сплавах происходит образование метастабильных фаз другого состава. Например, в [7] в сплавах системы Al—Y—Nd—Ni—Co наблюдали образование ранее неизвестных метастабильных фаз, причем формирование этих фаз существенно зависело от концентрации компонентов и, в частности, от концентрации неодима. При

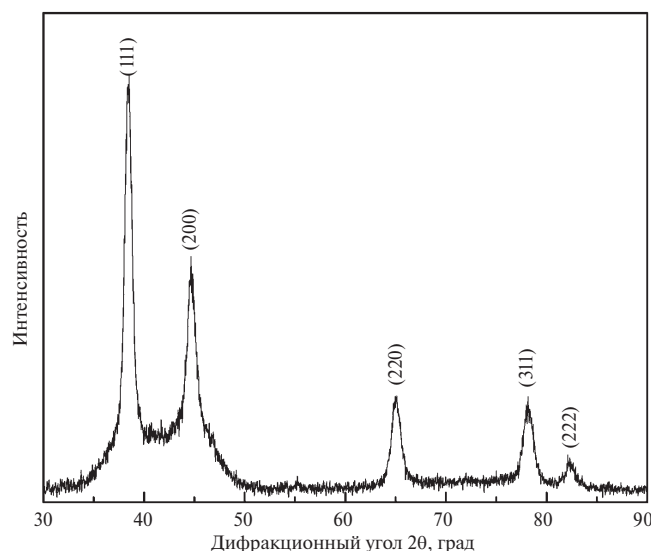


Рис. 3. Рентгенограмма сплава после окончания первой стадии кристаллизации.

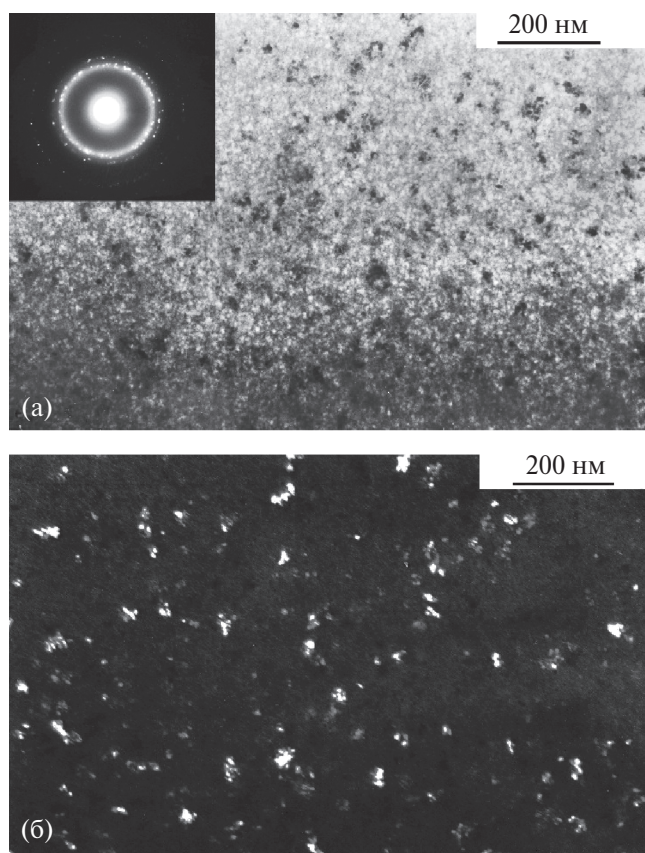


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава после окончания первой стадии кристаллизации: а) светлопольное изображение, б) темнопольное изображение.

этом в некоторых сплавах, помимо образования Al_3Ni , появляется также фаза $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ [29, 30].

В исследуемом в данной работе сплаве не наблюдается образования Al_3Ni , но присутствуют отражения от фазы $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$. Следует отметить, что состав этой фазы иногда записывается как $(\text{Nd}_3\text{Al}_{11})\text{rt}$ [26].

На рис. 5 показана рентгенограмма сплава после окончания второй стадии кристаллизации, на которой отражения нанокристаллов Al помечены ромбиками, а отражения фазы $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ — звездочками. На рентгенограмме виден также пьедестал в области 40–46 градусов, обусловленный рассеянием от оставшейся аморфной фазы. Как и после окончания первой стадии кристаллизации, состав аморфной фазы изменяется.

При увеличении температуры или длительности термообработки оставшаяся аморфная фаза полностью кристаллизуется. На рис. 6 показана рентгенограмма сплава после окончания третьей стадии кристаллизации. На рисунке ромбиками помечены отражения от кристаллов Al, звездочками — отражения $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$, а треугольниками — отражения от ранее неизвестной фазы.

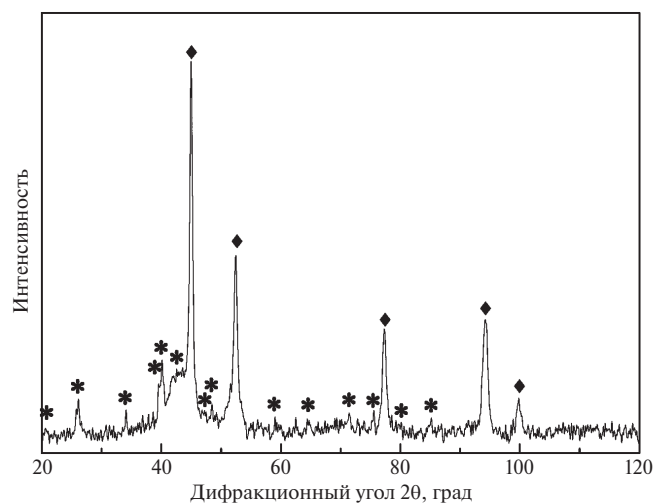


Рис. 5. Рентгенограмма сплава после окончания второй стадии кристаллизации: $\blacklozenge$ — Al, $*$ — $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$.

При определении структуры новой фазы использовались известные данные о фазовом составе других сплавов группы Al–Ni–RE и, в частности, о фазовых превращениях в близком по химическому составу сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Nd}_6$ [27, 30].

В ряде работ [22, 31] наблюдалось образование фазы типа $\text{Al}_7\text{Ni}_2\text{Nd}$. В исследуемом нами сплаве фаза $\text{Al}_7\text{Ni}_2\text{Nd}$ обнаружена не была. Известно также [26, 32–36], что в сплавах системы Al–Ni–RE часто наблюдается образование трехкомпонентных фаз таких как Al_4NiRE , $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{RE}_4$, $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{RE}_3$. Одним из типичных примеров может служить работа [37], в которой при кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ наблюдалось образование фазы Al_4NiY .

На основании анализа интенсивности и угловых положений дифракционных пиков на рентгенограммах наблюдаемой фазы и данных для известных фаз $\text{Al}_4(\text{Ni,RE})$, $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{RE}_4$, $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{RE}_3$ было предположено, что обнаруженная фаза имеет структуру типа $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{RE}_3$ [38].

В табл. 1 представлены межплоскостные расстояния d_{hkl} для наблюдаемой фазы (начальная часть дифрактограммы) и для сравнения приве-

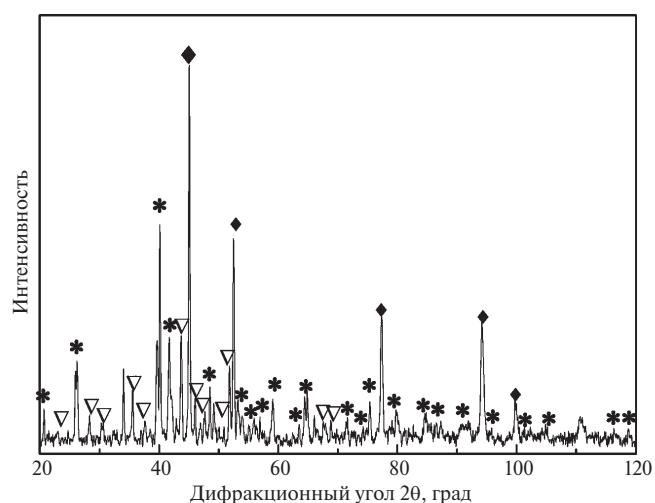


Рис. 6. Рентгенограмма сплава после окончания третьей стадии кристаллизации: $\blacklozenge$ — Al, $*$ — $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$, ∇ — новая фаза.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния d_{hkl} исследуемой фазы и фаз $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5(\text{Y, Sm, Gd})_3$

Межплоскостное расстояние, d_{hkl} , Å				
hkl	$\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$ [38]	$\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ [39]	$\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Sm}_3$ [40]	Наблюдаемая фаза
006	4.482	4.512	4.490	4.473
043	3.653	3.669	3.663	3.650
114	3.417	3.421	3.426	3.420
134	2.924	2.929	2.932	2.928
117	2.766	2.776	2.772	2.774
119	2.395	2.406	2.400	2.401

дены соответствующие данные для фаз $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5(\text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd})_3$.

Для расчета параметров новой фазы использовали данные о положениях атомов в решетке фазы $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$ [38], при этом предполагалось, что атомы Nd занимали позиции атомов Gd. Рассчитанные значения межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных пиков совпадают с экспериментальными значениями.

Результаты расчета приведены в табл. 2, для сравнения в ней приведены данные о межплоскостных расстояниях и интенсивности отражений фазы $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$. Поскольку параметры решетки (в частности, параметр c) велики и количество отражений очень большое, в таблице 2 приведены данные для углового интервала 20–60 градусов и отражения, интенсивность которых больше 5%. В табл. 2 наиболее сильные отражения выделены жирным шрифтом.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d_{hkl} и интенсивности I отражений плоскостей hkl фаз $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Nd}_3$ и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$

hkl	Наблюдаемая фаза		$\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$	
	$d_{hkl}, \text{\AA}$	I	$d_{hkl}, \text{\AA}$	I
0 2 5	4.565	29.6	4.482	33.3
0 4 0	4.018	25.2	3.996	26.0
0 2 6	4.007	16.0	3.989	15.5
0 4 1	3.976	49.8	3.952	52.6
1 1 0	3.936	21.8	3.953	24.1
1 1 1	3.897	7.4	3.916	10.5
0 4 3	3.685	72.2	3.653	72.1
1 1 3	3.622	11.3	3.625	13.6
0 2 7	3.554	17.9	3.481	14.9
0 4 4	3.476	18.2	3.441	19.2
1 1 5	3.210	90.1	3.196	95.2
0 2 8	3.184	5.9	3.116	6.3
0 4 6	3.033	11.5	2.991	11.2
1 1 6	2.997	11.6	2.976	9.7
1 3 4	2.932	57.5	2.924	63.8
0 2 9	3.878	56.4	2.815	56.0
1 1 7	2.795	6.8	2.766	7.2
0 0 10	2.774	9.4	2.707	9.4
0 6 0	2.678	8.3	2.664	9.4
1 5 0	2.520	19.8	2.517	20.5
1 5 1	2.509	28.3	2.507	30.6
0 6 4	2.498	25.9	2.479	27.7
0 4 9	2.445	13.7	2.403	14.6
1 5 3	2.431	10.3	2.425	11.4
1 1 9	2.427	100	2.395	100
1 5 4	2.368	11.7	2.360	12.6
1 3 8	2.366	48.7	2.341	50.9
0 0 12	2.312	10.7	2.256	10.5
1 5 5	2.294	50.9	2.283	53.0
0 4 10	2.283	16.9	2.241	16.1
0 2 12	2.222	10.8	2.171	10.3
1 5 7	2.126	60.1	2.110	57.8
0 6 8	2.120	7.7	2.093	8.5
2 0 0	2.030	58.9	2.043	60.5
0 6 9	2.022	13.8	1.994	12.5
0 8 1	2.004	12	1.992	12.5

Видно, что между межплоскостными расстояниями наблюдаемой фазы и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$ имеется хорошее соответствие, что позволяет сделать заключение, что наблюдаемая фаза имеет такую же структуру, как фаза $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$.

Как отмечалось выше, подобные фазы наблюдались при кристаллизации ряда сплавов системы Al-Ni-RE : $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ [39], $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Sm}_3$ [40]. Структурным прототипом указанных фаз является фаза $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}$, имеющая орторомбическую решетку с параметрами $a = 4.0858 \text{ \AA}$, $b = 15.9821 \text{ \AA}$, $c = 27.0713 \text{ \AA}$ (пространственная группа $Cmcm$, 4 молекулярные единицы в ячейке, объем элементарной ячейки составляет $1767.7 \text{ \AA}^3$, плотность $\rho = 4.80 \text{ Мг}\cdot\text{м}^{-3}$) [38].

Анализ, проведенный для дифракционных отражений в более широком угловом интервале ($20^\circ < 2\theta < 120^\circ$), позволил сделать вывод, что обнаруженная фаза имеет орторомбическую решетку пространственной группы $Cmcm$

с параметрами $a=4.06 \text{ \AA}$, $b=16.07 \text{ \AA}$, $c=27.74 \text{ \AA}$. Объем элементарной ячейки составляет $1810 \text{ \AA}^3$, состав $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Nd}_3$. Элементарная ячейка фазы показана на рис. 7 (маленькие светлые атомы – Al, маленькие темные атомы – Ni, крупные атомы Nd).

Объем элементарной ячейки фазы $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Nd}_3$ ($1810 \text{ \AA}^3$) немного больше объема элементарной ячейки фазы $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$ ($1767.7 \text{ \AA}^3$), что, очевидно, связано с различием в размерах атома редкоземельных компонентов (радиусы атомов Gd и Nd составляют $1.802 \text{ \AA}$ и $1.821 \text{ \AA}$ соответственно).

Таким образом, после третьей стадии кристаллизации структура сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$ состоит из кристаллов Al, $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ и фазы типа $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Nd}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы процессы кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$. Показано, что переход из аморфного в полностью кристаллическое состояние осуществляется в три стадии. Для каждой стадии кристаллизации определена температура начала, энтальпия тепловыделения и энергия активации кристаллизации. На первой стадии кристаллизации образуются нанокристаллы Al, и после окончания этой стадии структура состоит из нанокристаллов Al и оставшейся аморфной фазы. На второй стадии кристаллизации из оставшейся аморфной фазы образуются кристаллы фазы $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$. После окончания этой стадии структура сплава содержит кристаллы Al и $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$, а также небольшую долю оставшейся аморфной фазы. На третьей стадии кристаллизации происходит образование ранее неизвестной кристаллической фазы, и после окончания этой стадии структура сплава является полностью кристаллической. Определена структура новой фазы.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансирование исследований (грант 23-23-00171).

Авторы благодарят Р.И. Усманова за проведение дифференциальной сканирующей калориметрии.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

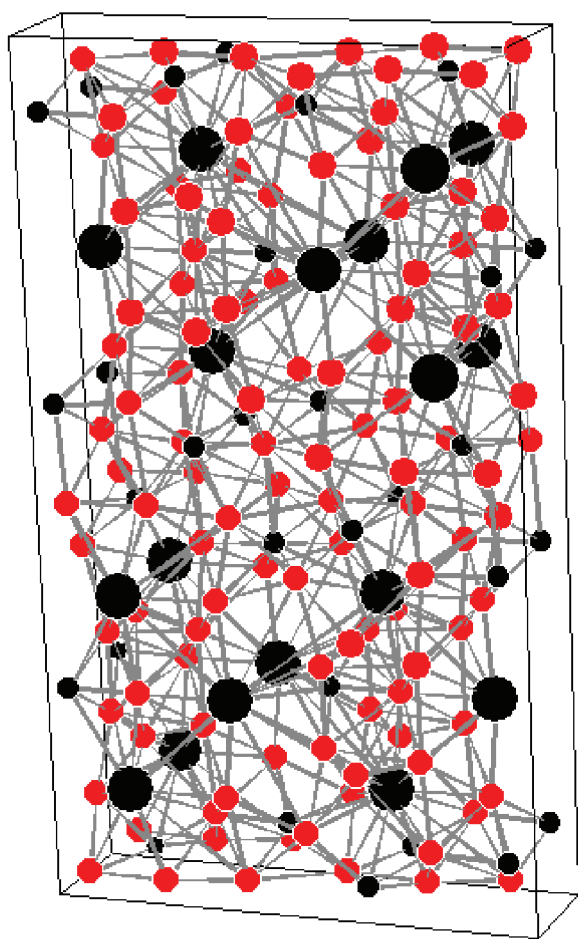


Рис. 7. Структура фазы $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Nd}_3$, маленькие светлые атомы – Al, маленькие темные атомы – Ni, крупные атомы Nd.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Уксусников А.Н. Влияние термообработки на структуру и механические свойства нанокристаллического сплава Cu–14Al–3Ni, полученного кручением под высоким давлением // ФММ. 2021. Т. 122. № 9. С. 948–956.
<https://doi.org/10.31857/S0015323021090138>
2. Петрова А.Н., Бродова И.Г., Разоренов С.В., Шорохов Е.В., Акоюн Т.К. Механические свойства Al–Zn–Mg–Fe–Ni-сплава эвтектического типа при разных скоростях деформации // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1322–1328.
<https://doi.org/10.1134/s0015323019120131>
3. Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Астафьев В.В., Балушкин С.В., Куликов Г.В., Симонов А.Ю. Структурные исследования и реология схождения толстоотенных оболочек из Al–Mg сплава // ФММ. 2023. Т. 124. № 12. С. 1211–1219.
<https://doi.org/10.31857/S0015323023600922>
4. Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г. Атомная структура сплава Ti₂NiCu после интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением и термообработки // ФММ. 2023. Т. 124. № 12. С. 1253–1260.
<https://doi.org/10.31857/S0015323023601502>
5. Занаева Э.Н., Базлов А.И., Убийвовк Е.В., Милькова Д.А. Аморфные сплавы системы Fe–Co–Cr–B–Si для разработки наноструктурированных магнитотвердых материалов // ФММ. 2023. Т. 124. № 6. С. 453–459.
<https://doi.org/10.31857/s001532302360050>
6. Фирсова А.Г., Табачкова Н.Ю., Базлов А.И. Влияние высокотемпературной прокатки и отжига на структуру и свойства аморфного сплава на основе циркония // ФММ. 2021. Т. 122. № 8. С. 845–850.
<https://doi.org/10.31857/s0015323021080064>
7. Louzguine D.V., Inoue A. Crystallization behaviour of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 311. № 3. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(02\)01375-3](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(02)01375-3)
8. Perepezko J.H. Nucleation-controlled Reactions and Metastable Structures // Prog. Mater. Sci. 2004. V. 49. № 3–4. P. 263–284.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00028-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00028-8)
9. Louzguine-Luzgin D., Inoue A. Nano-devitrification of glassy alloys // J. Nanosci. Nanotechnol. 2005. V. 5. P. 999.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2005.158>
10. Mu J., Fu H., Zhu Z., Wang A., Li H., Hu Z.Q., Zhang H. Synthesis and properties of Al–Ni–La bulk metallic glass // Adv. Eng. Mater. 2009. V. 11. № 7. P. 530–532.
<https://doi.org/10.1002/adem.200900100>
11. Yang B.J., Yao J.H., Chao Y.S., Wang J.Q., Ma E. Developing aluminum-based bulk metallic glasses // Phil. Mag. 2010. V. 90. № 23. P. 3215–3231.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2010.484401>
12. Tkach V.I., Rassolov S.G., Popov V.V., Maksimov V.V., Maslov V.V., Nosenko V.K., Aronin A.S., Abrosimova G.E., Rybchenko O.G. Complex crystallization mode of amorphous/nanocrystalline composite Al₈₆Ni₂Co_{5.8}Gd_{5.7}Si_{0.5} // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. № 7. P. 1628.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.029>
13. Du S.Z., Li C.C., Pang S.Y., Leng J.F., Geng H.R. Influences of melt superheat treatment on glass forming ability and properties of Al₈₄Ni₁₀La₆ alloy // Mater. Des. 2013. V. 47. P. 358–364.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.002>
14. Abrosimova G., Volkov N., Pershina E., Tuan T. V., Aronin A. Amorphous structure rejuvenation under cryogenic treatment of Al-based amorphous-nanocrystalline alloys // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 528. P. 119751.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119751>
15. Aronin A., Abrosimova G. Specific Features of Structure Transformation and Properties of Amorphous-Nanocrystalline Alloys // Metals. 2020. V. 10. № 3. P. 358.
<https://doi.org/10.3390/met10030358>
16. Abrosimova G., Chirkova V., Pershina E., Volkov N., Sholin I., Aronin A. The effect of free volume on the crystallization of Al₈₇Ni₈Gd₅ amorphous alloy // Metals. 2022. V. 12. № 2. P. 332.
<https://doi.org/10.3390/met12020332>
17. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Об образовании метастабильных фаз при кристаллизации аморфных сплавов на основе железа // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 450–454.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120030030>
18. Saida J., Matsushita M., Zhang T., Inoue A., Chen M.W., Sakurai T. Precipitation of icosahedral phase from a supercooled liquid region in Zr₆₅Cu_{7.5}Al_{7.5}Ni₁₀Ag₁₀ metallic glass // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 22. P. 3497–3499.
<https://doi.org/10.1063/1.125367>
19. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Матвеев Д.В., Молоканов В.В. Образование и структура нанокристаллов в массивном металлическом стекле Zr₅₀Ti₁₆Cu₁₅Ni₁₉ // ФТТ. 2004. Т. 46. № 12. С. 2119.

20. Louzguine-Luzgin D.V., Bazlov A.I., Ketov S.V., Inoue A. Crystallization behavior of Fe- and Co-based bulk metallic glasses and their glass-forming ability // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 162. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.058>
21. Abrosimova G., Aronin A. The increase of strength properties at nanocrystal formation // *Mater. Lett.* 2017. V. 206. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.098>
22. Battezzati L., Rizzi P., Rontó V. The difference in devitrification paths in $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Sm}_6$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{La}_6$ amorphous alloys // *Mat. Sci. and Eng. A*. 2002. V. 375–377. P. 927.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.042>
23. Huang Z.H., Li J.F., Rao Q.L., Zhou Y.H. Primary crystallization of Al–Ni–Re amorphous alloys with different type and content of re // *Mat. Sci. and Eng. A* 2008. V. 489. № 1–2. P. 380.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.027>
24. Mika T., Karolus M., Boichyshyn L., Haneczok G., Kotur B., Nosenko V. Crystallization of $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ amorphous alloys doped with Dy and Fe // *Chem. Met. Alloys*. 2012. V. 5. P. 50.
25. Villars P. (Chief Editor) PAULING FILE in: *Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) Springer Materials.
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1601445 15.05.2024
26. Villars P. (Chief Editor) PAULING FILE in: *Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) Springer Materials.
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0250405 15.05.2024
27. Anghelus A., Avettand-Fenoel M.-N., Cordier C., Taillard R. Thermal crystallization of an $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Sm}_6$ metallic glass // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 65. P. 454.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.102>
28. Gu X.J., Jin H.J., Zhang H.W., Wang J.Q., Lu K. Pressure-enhanced thermal stability against eutectic crystallization in Al-based metallic glasses // *Scripta Mater.* 2001. V. 45. № 9. P. 1091–1097.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01145-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01145-9)
29. Li G.H., Wang W.M., Ma H.J., Li R., Zhang Z.H., Niu Y.C., Qu D.J. Effect of different annealing atmospheres on crystallization and corrosion resistance of $\text{Al}_{86}\text{Ni}_9\text{La}_5$ amorphous alloy // *Mat. Chem. and Phys.* 2011. V. 125. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.084>
30. Rizzi P., Battezzati P. Mechanical properties of Al based amorphous and devitrified alloys containing different rare earth elements // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. V. 344. № 1–2. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2004.07.022>
31. Ronto V., Battezzati L., Yavari A.R., Tonegaru M., Lupu N., Heunen G. Crystallization behaviour of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{La}_6$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Sm}_6$ amorphous alloys // *Scripta Mater.* 2004. V. 50. № 6. P. 839.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.12.012>
32. Bazlov A.I., Tabachkova N.Yu., Zolotarevsky V.S., Louzguine-Luzgin D.V. Unusual crystallization of $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ metallic glass observed in situ in TEM at different heating rates // *Intermetallics* 2018. V. 94. № 6. P. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.12.024>
33. Cuevas F.G., Lozano-Perez S., Aranda R.M., Caballero E.S. Crystallisation of amorphous Al–Sm–Ni–(Cu) alloys // *Intermetallics*. 2019. V. 112. P. 106537.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106537>
34. Cuevas F.G., Lozano-Perez S., Aranda R.M., Astacio R. Crystallization process and microstructural evolution of melt spun Al–RE–Ni–(Cu) ribbons // *Metals*. 2020. V. 10. № 4. P. 443.
<https://doi.org/10.3390/met10040443>
35. Aronin A., Matveev D., Pershina E., Tkatch V., Abrosimova G. The effect of changes in Al-based amorphous phase structure on structure forming upon crystallization // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 715. P. 176–183.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.305>
36. Battezzati L., Pozzovivo S., Rizzi P. Phase Transformations in $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Ce}_6$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Nd}_6$ Amorphous Alloys // *Mat. Trans.* 2002. V. 43. № 10. P. 2593.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2593>
37. Battezzati L., Kusy' M., Rizzi P., Rontó V. Devitrification of Al–Ni–Rare earth amorphous alloys // *J. Mat. Sci.* 2004. V. 39. P. 3927.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000031473.19334.5b>
38. Villars P. (Chief Editor) PAULING FILE in: *Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.).
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1633312 15.05.2024
39. Villars P. (Chief Editor) PAULING FILE in: *Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.).
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1011587 15.05.2024
40. Villars P. (Chief Editor) PAULING FILE in: *Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.).
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1633311 15.05.2024

PHASE TRANSFORMATIONS UPON CRYSTALLIZATION OF AN $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$ AMORPHOUS ALLOY

P. A. Uzhakin^{1,*}, V. V. Chirkova¹, N. A. Volkov¹, G. E. Abrosimova¹, and A. S. Aronin¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: uzhakin@issp.ac.ru*

The crystallization process of an $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$ amorphous alloy has been studied. It has been established that the crystallization of an amorphous alloy occurs in three stages, and the temperatures and activation energies of each crystallization stage have been determined. At the first crystallization stage, Al nanocrystals are formed; at the second stage, in addition to Al nanocrystals, the crystals of an $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ phase are precipitated from the remaining amorphous phase. At the third crystallization stage, a previously unknown crystalline phase is formed. The structure of the new phase has been determined.

Keywords: amorphous alloys, crystallization, nanocrystals, structure