

Механизм кристаллизации сплава $Ni_{70}Mo_{10}V_{20}$ выше температуры стеклования

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Е.Ю. Игнатьева

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: gea@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2005 г.
В окончательной редакции 17 мая 2005 г.)

Методами рентгенографии, просвечивающей и высококонтрастной электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые превращения, происходящие при нагреве сплава $Ni_{70}Mo_{10}V_{20}$ выше температуры стеклования. Показано, что при отжиге выше температуры стеклования происходит расслоение в пределах аморфного состояния на области, обогащенные и обедненные молибденом и/или бором. При увеличении температуры или продолжительности отжига в областях каждого типа происходит первичная кристаллизация. При кристаллизации областей, обогащенных Mo, образуются ГЦК кристаллы твердого раствора Mo в Ni (фаза 2), в областях, обогащенных бором, кристаллизуется борид, а в областях, обедненных молибденом и бором — ГЦК фаза, близкая к чистому никелю (фаза 1). Нанокристаллы фазы 1 являются практически бездефектными, более крупные нанокристаллы фазы 2 содержат многочисленные дефекты.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 04-02-17345) и ОФН РАН (программа „Новые материалы и структуры“) за финансовую поддержку работы.

PACS: 64.70.Pf, 64.70.Kb, 68.37.-d, 61.10.-i

Фазовые превращения при нагреве аморфных сплавов исследуются давно, и в настоящее время накоплен большой экспериментальный материал. Особый интерес к таким исследованиям в последние годы связан с созданием методом контролируемой кристаллизации нанокристаллических сплавов с рекордными физическими свойствами (магнитными и механическими) [1,2].

Нанокристаллическая структура обычно образуется в том случае, когда кристаллизация металлических стекол идет по первичному механизму кристаллизации [3]. Если при использованных условиях кристаллизации скорость зарождения велика, а скорость роста мала, образуется нанокристаллическая структура. В результате первичной кристаллизации образцы имеют структуру, состоящую из кристаллов одной фазы, распределенных в аморфной матрице. Таким образом была создана нанокристаллическая структура в большой группе сплавов на основе железа, алюминия, никеля и др. [4,5].

В последние годы большой интерес вызывают массивные металлические стекла, которые обычно являются многокомпонентными системами. В этих стеклах температура стеклования обычно ниже температуры кристаллизации, что дает возможность исследовать процессы кристаллизации и из аморфного состояния, и из состояния переохлажденной жидкости. При исследовании массивных металлических стекол на основе железа и циркония нанокристаллическую структуру удавалось сформировать выше температуры стеклования, в то время как отжиги ниже температуры стеклования не приводили к кристаллизации даже при продолжительности свыше 1000 часов [6]. Отличием нанокристаллической структуры, образующейся при кристаллизации

массивных стекол, является ее многофазность. При нанокристаллизации образуется несколько кристаллических фаз, различающихся и по структуре, и по составу. При этом создается впечатление, что нанокристаллизация в массивных металлических стеклах происходит путем эвтектической, а не первичной кристаллизации. Поэтому представляется важным понять, с чем связано такое различие в процессах нанокристаллизации.

Исследование процессов кристаллизации в многокомпонентных системах очень сложно и не всегда однозначно. Поэтому в настоящей работе выбран сплав $Ni_{70}Mo_{10}V_{20}$, состоящий всего из трех компонентов. Температура стеклования в нем также ниже температуры кристаллизации, что позволяет проводить изучение фазовых и структурных превращений как выше, так и ниже температуры стеклования. Цель настоящей работы — изучение процесса кристаллизации в сплаве $Ni_{70}Mo_{10}V_{20}$ при температуре выше температуры стеклования, т. е. из состояния переохлажденной жидкости.

1. Методика эксперимента

Аморфный сплав $Ni_{70}Mo_{10}V_{20}$ (или иначе $(Ni_{87.5}Mo_{12.5})_{80}V_{20}$) был получен в виде ленты скоростной закалкой расплава на вращающееся колесо. Ширина ленты составляла около 1 мм, толщина — 40 мкм. Исследования образцов проводились методами рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии и дифференциального термического анализа.

Рентгенографический анализ структуры проводился на рентгеновском дифрактометре Siemens D500 с ис-

пользованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. При обработке спектров использовались специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и т.д. Для определения параметров решетки использовались съемки с эталоном.

Электронно-микроскопические исследования проводились на электронных микроскопах JEM-100 CX и JEOL-4000 EX. Анализ химического состава *in-situ* осуществлялся на электронном микроскопе JEOL-2010 FX с EDS приставкой. Для анализа структуры использовался комплект специальных программ обработки изображений.

Калориметрические измерения проводились с помощью дифференциального сканирующего калориметра системы Perkin-Elmer. Скорости нагрева образцов составляли 20 K/min. Термообработку образцов проводили как в печи сопротивления, так и в ванне с расплавленным оловом.

2. Экспериментальные результаты

После получения образцы были аморфными, на рентгенограммах и электронограммах присутствовали только диффузные максимумы, характерные для аморфной фазы. На рис. 1 приведены области первых диффузных максимумов дифрактограмм трех аморфных сплавов системы Ni-Mo-B с разным содержанием бора и молибдена. Видно, что при увеличении концентрации молибдена, радиус атома которого ($R = 1.362 \text{ \AA}$) больше радиуса атома Ni ($R = 1.246 \text{ \AA}$), положение максимума смещается в область меньших углов (кривые *a* и *b*), а при увеличении содержания бора (кривая *c*) — в область больших углов. Наблюдаемая зависимость отражает изменение радиуса первой координационной сферы при изменении химического состава аморфной фазы. При изменении концентрации того или иного

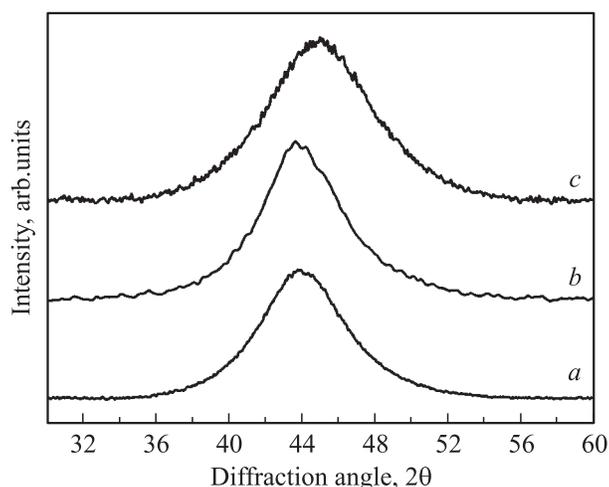


Рис. 1. Дифрактограммы исходных аморфных сплавов: *a* — $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, *b* — $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$, *c* — $(\text{Ni}_{87.5}\text{Mo}_{12.5})_{80}\text{B}_{20}$.

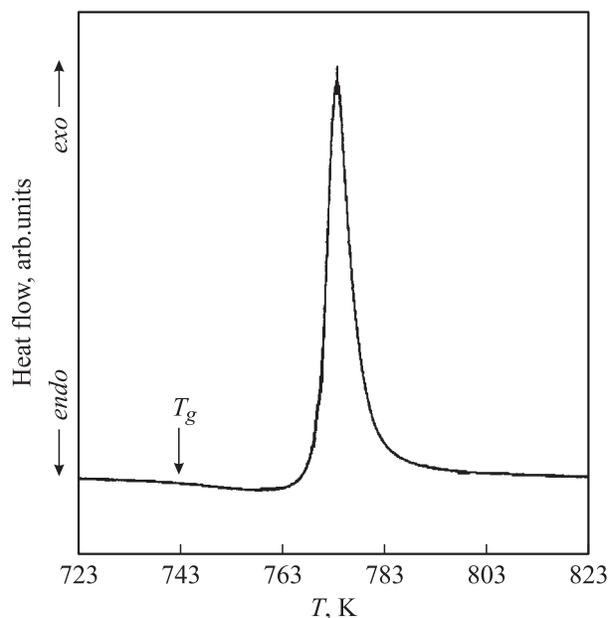


Рис. 2. Термограмма исходного сплава $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{B}_{20}$.

компонента в аморфной фазе диффузный максимум на дифрактограммах смещается.

На рис. 2 показана термограмма образца, полученная при скорости нагрева 20 K/min. Стрелкой указана температура стеклования, составляющая 746 K, температура кристаллизации равна 773 K (начало пика на термограмме).

Как уже отмечалось, кривая *c* на рис. 1 соответствует исходному образцу состава $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{B}_{20}$. Положение основного диффузного максимума соответствует углу $2\vartheta = 44.96^\circ$, полуширина $\Delta b = 6.07^\circ$ (в единицах 2ϑ). После кратковременного нагрева выше температуры стеклования полуширина основного диффузного максимума увеличивается и после отжига при 763 K в течение 5 s достигает значения 6.08° , после десяти секунд отжига — 6.41° и после пятнадцатисекундного — 6.45° . Изменения полуширины после пятисекундного отжига, конечно, находятся в пределах точности эксперимента, однако изменения, происходящие за 10 и 15 секунд отжига, однозначно свидетельствуют о значительном уширении диффузного максимума.

При увеличении температуры или времени отжига происходит кристаллизация сплава. На рис. 3 показана серия дифрактограмм образцов после кратковременных отжигов при температуре 773 K, а на рис. 4, *a* — типичная микроструктура образца на начальной стадии кристаллизации при этой температуре. После отжига в течение 30 s образец состоял из кристаллов размером 5–50 nm, распределенных в аморфной матрице.

Закристаллизованные образцы содержат три кристаллические фазы: две фазы с гранецентрированной решеткой с параметрами 0.3597 и 0.3541 nm соответственно, а также фазу Ni_3B с орторомбической решеткой.

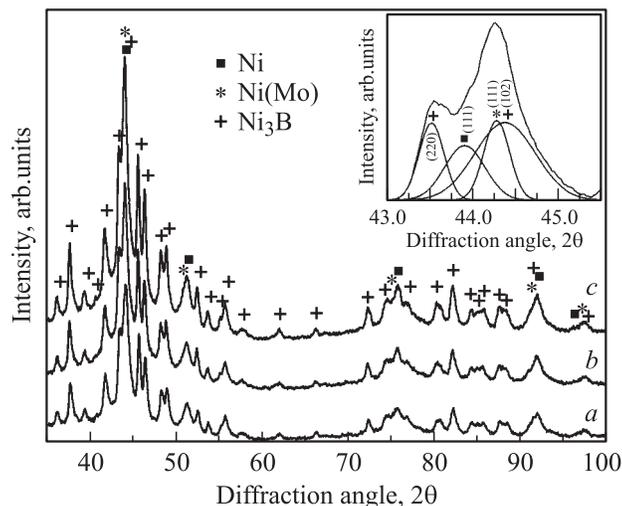


Рис. 3. Дифрактограммы сплава $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ после отжига при 773 К (*a* — 30 с, *b* — 5 мин, *c* — 60 мин). На вставке показан небольшой участок рентгенограммы „*c*“: изменения в структуре проявляются во взаимном смещении и перераспределении интенсивностей, в частности, этих дифракционных линий.

Наиболее интенсивные отражения на дифракционной картине (рис. 3) принадлежат фазе, очень близкой к чистому никелю (фаза 1). Параметр решетки этой фазы немного увеличен по сравнению с чистым никелем и составляет 0.3541 нм (параметр решетки никеля $a_0 = 0.3523$ нм (ASTM 4-850)). Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение кристалла фазы 1 представлено на рис. 5, на вставке показан результат Фурье-преобразования этого изображения (аналог картины микродифракции). Нанокристаллы фазы имеют размер 2–5 нм и являются бездефектными. На приведенном на рис. 5 типичном изображении нанокристалла отсутствуют дислокации, дефекты упаковки и др.

Отражения второй ГЦК фазы (фаза 2) на дифрактограмме имеют меньшую интенсивность, параметр ее решетки на начальной стадии кристаллизации (после тридцатисекундного отжига при 773 К) составляет 0.3597 нм. Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение такого кристалла показано на рис. 6. Нанокристаллы этой фазы имеют заметно большие размеры (20–50 нм) и содержат значительное количество дефектов. На рис. 6, *a* видно большое количество дефектов упаковки, а на рис. 6, *b* показано увеличенное изображение участка нанокристалла, обведенного в рамку на рис. 6, *a*. На рисунке хорошо видно, что приведенный участок кристалла является сильно сдвоенным и состоит из нескольких двойников. Сечение обратной решетки этого кристалла, полученное методом Фурье-преобразования высокоразрешающего изображения, также содержит двойниковые рефлексы (рис. 6, *c*).

Используя полученные ранее данные [7] о зависимости параметра решетки твердого раствора Мо в Ni

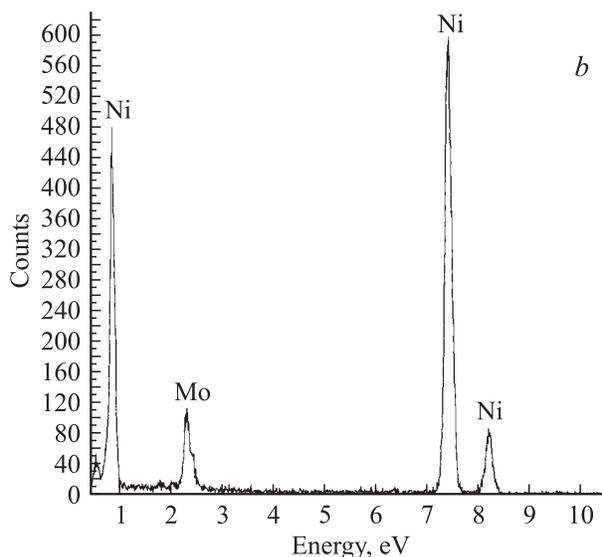
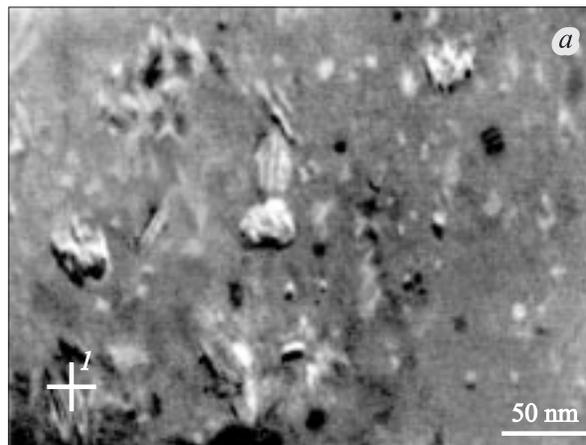


Рис. 4. Микроструктура (*a*) сплава $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ после начальной стадии кристаллизации и анализ химического состава (*b*) области, помеченной крестиком на части *a*.

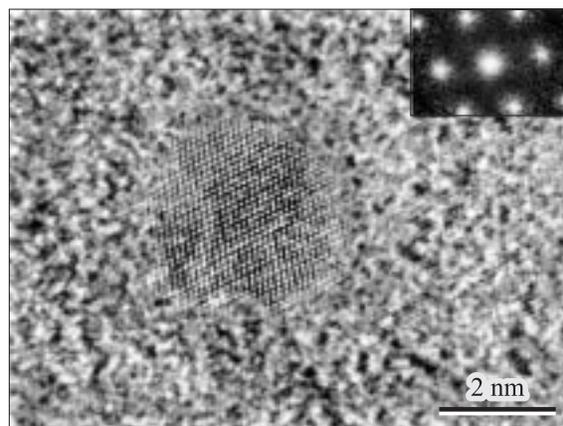


Рис. 5. Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла Ni и результат Фурье-преобразования этого изображения (вставка).

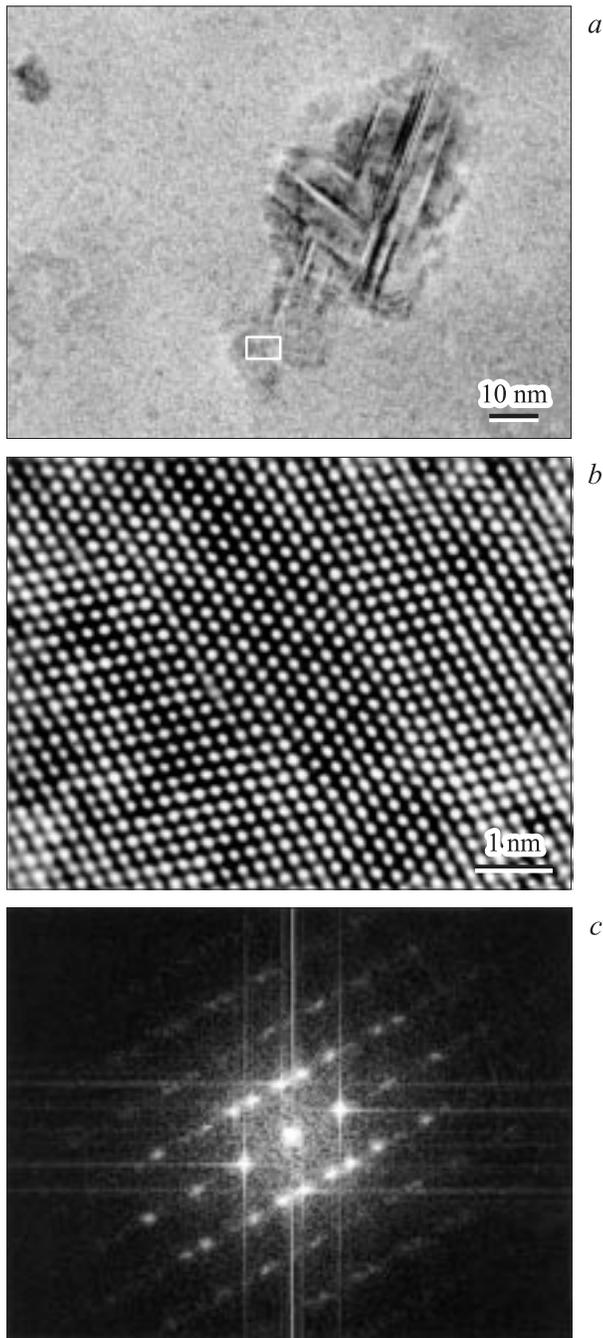


Рис. 6. Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла твердого раствора Мо в Ni (*a*), увеличенное изображение (*b*) участка, обведенного в рамку на части *a*, и результат Фурье-преобразования изображения (*c*).

от концентрации Мо, легко определить, что кристаллы фазы 2 представляют собой твердый раствор молибдена в никеле с содержанием Мо около 15 at.%. Элементный состав нанокристаллов фазы 2 был определен также методом EDS непосредственно в колонне электронного микроскопа. Согласно данным EDS анализа, состав этих кристаллов соответствует формуле $\text{Ni}_{85}\text{Mo}_{15}$. При анализе присутствие бора в составе фазы не учитыва-

лось, однако совпадение значений, полученных разными методами, в данном случае позволяет заключить, что кристаллы фазы 2 практически не содержат бора.

По мере протекания процесса кристаллизации параметр решетки фазы 2 немного уменьшается и после часового отжига при 773 К составляет 0.3579 nm. Такая величина параметра решетки соответствует 11 at.% Мо. Изменение параметра решетки при отжиге показано на рис. 7.

Третьей выделяющейся при кристаллизации фазой является Ni_3B . Эта фаза имеет орторомбическую решетку пространственной группы $Pnma$ с параметрами $a = 0.5305$, $b = 0.6653$ и $c = 0.4421$ nm. Параметры решетки фазы Ni_3B несколько отличаются от табличных ($a = 0.5211$, $b = 0.6619$ и $c = 0.4389$ nm).

Все три фазы образуются практически одновременно. В процессе кристаллизации параметр решетки фазы 2 немного уменьшается, в то время как параметры решетки бориды увеличиваются, при этом объем элементарной ячейки борида изменяется от $155.03 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ после отжига в течение 30 s до $156.13 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ после часового отжига (рис. 8).

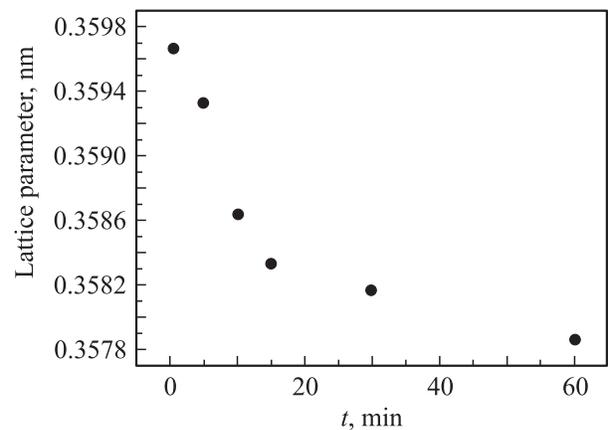


Рис. 7. Зависимость параметра решетки фазы 2 от времени отжига.

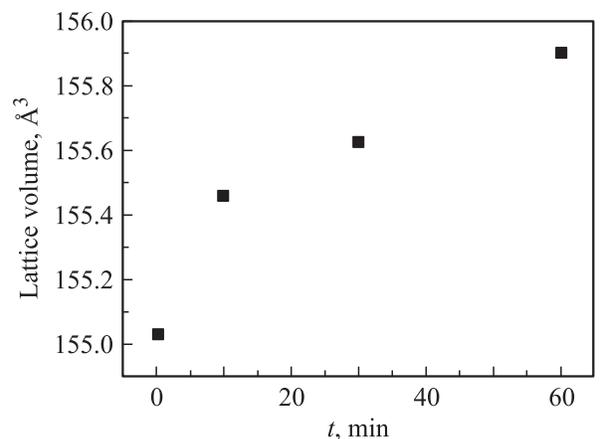


Рис. 8. Изменение объема элементарной ячейки борида при изотермической выдержке.

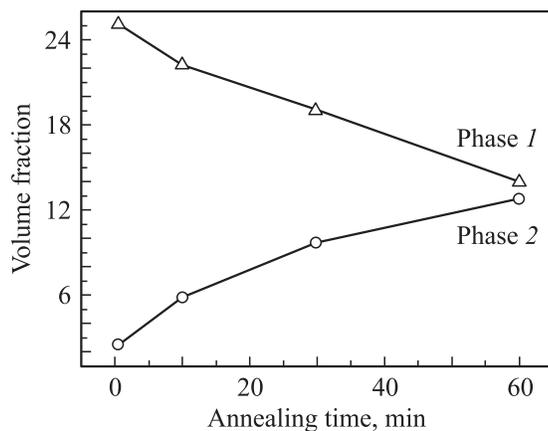


Рис. 9. Изменение содержания фаз *I* и *2* в процессе кристаллизации.

Для того чтобы определить количественное соотношение указанных фаз и его изменение в процессе обработки, было проведено компьютерное моделирование и сопоставление рассчитанных дифрактограмм с экспериментальными. Для этого использовалась программа PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin). При расчете и анализе рассматривались возможные изменения как параметров структуры, так и доли каждой из фаз в смеси.

Результаты подробного анализа дифрактограмм с разложением перекрывающихся максимумов свидетельствуют также об изменении относительной доли фаз в процессе кристаллизации. На рис. 9 показано изменение доли двух ГЦК фаз в зависимости от продолжительности отжига: уменьшение относительной доли Ni и увеличение количества твердого раствора Ni(Mo), при этом содержание борида заметно не меняется и составляет около 75%.

3. Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены рентгенограммы аморфных сплавов системы Ni–Mo–B с разным содержанием компонентов. Видно, что положение диффузного максимума зависит от химического состава сплава. Как отмечалось выше, при нагреве аморфного сплава $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ наблюдается увеличение полуширины диффузного максимума на дифрактограммах. Такое изменение дифракционной картины свидетельствует о появлении областей с разным химическим составом и/или ближним порядком. В этом случае диффузный максимум представляет собой суперпозицию близко расположенных диффузных пиков, каждый из которых соответствует области аморфной фазы с тем или иным химическим составом. Аналогичное изменение дифракционной картины уже было отмечено нами ранее при исследовании процессов фазового расслоения и кристаллизации аморфного сплава $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ [8]. В сплаве с фосфором процесс фазового

расслоения начинался с увеличения полуширины диффузного максимума, который по мере протекания процесса искажался, что было обусловлено образованием аморфных областей с разной концентрацией компонентов, кристаллизовавшихся впоследствии с образованием разных фаз. В сплаве $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ фазовое расслоение происходило на области, обогащенные и обедненные фосфором и, видимо, молибденом. Наблюдаемое в сплаве $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ концентрационное перераспределение компонентов, очевидно, приводит к образованию областей, обогащенных и обедненных молибденом. При температурах выше температуры стеклования этот процесс облегчен благодаря более высоким параметрам диффузионного массопереноса. Таким образом, перед началом кристаллизации аморфная фаза является неоднородной и состоит из областей с повышенной и пониженной концентрацией молибдена (и, возможно, бора).

При кристаллизации сплава образуются три кристаллические фазы: борид Ni_3B и две ГЦК фазы. Как отмечалось выше, фаза *2* представляет собой твердый раствор молибдена в никеле, содержащий около 15 at.% Mo. В процессе отжига параметр решетки фазы *2* уменьшается вследствие уменьшения концентрации молибдена в твердом растворе. Естественно предположить, что эта фаза формируется в областях, обогащенных молибденом. Фаза *1* тоже представляет собой твердый раствор молибдена в никеле, однако концентрация молибдена в ней мала и значение параметра решетки близко к его величине в чистом никеле. Очевидно, нанокристаллы этой фазы образуются из аморфных областей, обедненных молибденом. Таким образом, при отжиге выше температуры стеклования в сплаве сначала происходит расслоение в пределах аморфного состояния на области, обогащенные и обедненные молибденом, в которых затем формируются нанокристаллы с большим и меньшим содержанием Mo соответственно. Очевидно, в процессе перераспределения компонентов выше температуры стеклования образуются также и области, обогащенные бором, в которых происходит кристаллизация борида. Кристаллизация каждого типа областей происходит по первичной реакции, никаких ориентационных соотношений между решетками образующихся фаз обнаружено не было.

На рентгенограммах наиболее интенсивные линии (111) ГЦК фаз практически совпадают с линиями (220) и (102) борида, поэтому установить последовательность образования фаз сложно. Однако из рис. 9 следует, что в процессе кристаллизации доля фазы *2* увеличивается, а относительное количество фазы *1* уменьшается при незначительно меняющейся доле борида. Этот процесс сопровождается также уменьшением параметра решетки твердого раствора и увеличением ячейки борида.

Наблюдаемую зависимость можно объяснить следующим образом. При нагреве первыми кристаллизуются области с пониженной концентрацией молибдена (и, естественно, с пониженной температурой кристалли-

зации) и образуются Ni и Ni₃B (последний в областях, обогащенных бором). Затем кристаллизуются области, обогащенные молибденом, при этом образуется фаза 2. Увеличение относительной доли фазы 2 по сравнению с фазой 1 в процессе кристаллизации указывает на продолжающееся образование этой фазы в то время, когда формирование и рост нанокристаллов фазы 1 уже практически прекратились.

При продолжении термообработки атомы Mo диффундируют из решетки фазы 2 состава Ni₈₅Mo₁₅, и ее параметр уменьшается. При этом концентрация молибдена в бориде повышается, что приводит к увеличению объема его элементарной ячейки.

При электронно-микроскопическом исследовании большого количества образцов не было замечено никаких ориентационных или иных соотношений между кристаллами разных фаз, образование каждой из них проходило в „своей“ области, образующиеся выделения были окружены аморфной матрицей. Кристаллизация областей разного химического состава, очевидно, происходит независимо друг от друга и определяется термической стабильностью области данного химического состава (при меньшей концентрации молибдена температура кристаллизации ниже). Это означает, что при кажущейся эвтектической кристаллизации (одновременном образовании нескольких фаз) механизм кристаллизации таковым не является, а фактически происходит первичная кристаллизация в каждой из образовавшихся в аморфной фазе областей. В пользу первичного, а не эвтектического механизма кристаллизации свидетельствует также и изменение соотношения доли фаз в процессе кристаллизации.

В полностью закристаллизованном сплаве соотношение фаз (фаза 1+фаза 2)/Ni₃B составляет примерно 1:2.9, что соответствует диаграмме состояния системы.

Как было показано выше, нанокристаллы фазы 1 имеют размер 2–5 nm и являются практически совершенными, а нанокристаллы фазы 2 значительно крупнее (20–50 nm) и содержат значительное количество двойников и дефектов упаковки. Наблюдаемое различие, очевидно, обусловлено двумя причинами. Во-первых, при образовании дислокаций размер дислокационной петли должен составлять около $100\mathbf{b}$ (где \mathbf{b} — вектор Бюргера) [9]. Для кристаллов никеля $\mathbf{b} = a/2[110] = 0.25$ nm. Отсюда следует, что в нанокристаллах фазы 1 (размером (10–20) \mathbf{b}) дислокационный источник работать не будет, в то время как в нанокристаллах фазы 2 (размером (100–200) \mathbf{b}) образование дислокаций вполне возможно. Во-вторых, образование дефектов упаковки зависит от их энергии, которая заметно уменьшается при легировании никеля молибденом [10], поэтому вероятность образования дефектов упаковки в фазе 2 больше, чем в фазе 1. При дальнейшей эволюции нанокристаллической структуры в случае значительного увеличения размеров кристаллов фазы 1 в них также возможно образование различных дефектов, ведущее к уменьшению степени совершенства кристаллической структуры.

Таким образом, при отжиге выше температуры стеклования сплава Ni₇₀Mo₁₀B₂₀ происходит расслоение в пределах аморфного состояния на области, обогащенные и обедненные молибденом и/или бором. При увеличении температуры или продолжительности отжига в областях каждого типа происходит первичная кристаллизация. При кристаллизации областей, обогащенных Mo, образуются ГЦК кристаллы твердого раствора Mo в Ni, содержащие около 15 at.% Mo (фаза 2), в областях, обогащенных бором, кристаллизуется борид, а в областях, обедненных молибденом и бором — ГЦК фаза, близкая к чистому никелю (фаза 1). Нанокристаллы фазы 1 имеют размеры 2–5 nm и являются практически бездефектными, более крупные нанокристаллы фазы 2 (20–50 nm) содержат многочисленные дефекты. В процессе изотермической выдержки происходит уменьшение концентрации молибдена в фазе 2 и изменение соотношения ГЦК фаз.

Список литературы

- [1] P. Allia, F. Vinai, M. Knobel, T.R. Sato. Appl. Phys. Lett. **59**, 2454 (1991).
- [2] Y.H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto. Mater. Trans. JIM **32**, 331 (1991).
- [3] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto. Sci. Rep. RITU A **39**, 133 (1994).
- [4] K. Maeda, T. Ikari, Y. Akashi, K. Futagami. Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5860 (1994).
- [5] Y. Kawamura, H. Mano, A. Inoue. Scr. Mater. **44**, 1599 (2001).
- [6] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Ю.П. Кабанов, Д.В. Матвеев, В.В. Молоканов, О.Г. Рыбченко. ФТТ **46**, 2158 (2004).
- [7] G. Abrosimova, A. Aronin, Yu. Kiryanov et al. J. Mater. Sci. **34**, 1611 (1999).
- [8] G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, E.Yu. Ignat'eva, V.V. Molokanov. J. Magn. Magn. Mater. **203**, 169 (1999).
- [9] Дж. Хирт, И. Лотте. Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1977).
- [10] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. ФТТ **44**, 961 (2002).