

01,11

Образование наноструктуры в аморфных сплавах системы Al–Ni–Y

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, О.И. Баркалов, М.М. Дементьева

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: gea@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2013 г.)

Методами рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии и просвечивающей электронной микроскопии исследовано образование аморфно-нанокристаллической структуры при кристаллизации металлических стекол системы Al–Ni–Y. Показано, что температура начала кристаллизации зависит от химического состава сплава, а процесс кристаллизации сопровождается изменениями в структуре аморфной фазы: фазовым расслоением и образованием аморфных областей разного состава с разным ближним порядком. Зарождение нанокристаллов в аморфной фазе происходит по гетерогенному механизму. Обнаружено, что размер выделяющихся нанокристаллов алюминия зависит от состава сплава. Сформированная при термообработке аморфно-нанокристаллическая структура является стабильной и сохраняется при изотермических отжигах при 150°C до 500 h.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00537 и 13-02-00232).

1. Введение

Развитие современной техники и технологии в значительной мере базируется на создании новых материалов. К одной из таких новых групп материалов относятся композитные аморфно-нанокристаллические сплавы, формирующиеся при частичной кристаллизации аморфных сплавов или металлических стекол. Эти объекты имеют комплексную структуру, состоящую из нанокристаллов, окруженных аморфной матрицей, и обладают рядом очень хороших физико-химических свойств. Процессы кристаллизации металлических стекол вообще и образования наноструктур в частности исследуются достаточно широко [1–7], однако условия формирования наноструктур при кристаллизации исследованы пока недостаточно.

Одной из наиболее интересных групп сплавов являются аморфные сплавы группы „металл–металл“ на основе алюминия [8–14]. Высокая прочность (предел текучести до 1.6 GPa [8]) при относительно низком удельном весе делает этот материал весьма привлекательным для практического использования. Однако реальное практическое применение возможно только при условии достаточно хорошей стабильности сформированной структуры. Ранее нами было установлено [15], что нанокристаллическая структура сохраняется стабильной до тех пор, пока между нанокристаллами сохраняется прослойка аморфной фазы, предохраняющая нанокристаллы от контакта друг с другом. Известно также, что нанокристаллическая структура образуется, как правило, при первичной кристаллизации аморфной фазы. Представляется важным выяснить, при каких условиях формируется аморфно-нанокристаллическая структура в сплавах на основе алюминия, как она меняется в процессе обработки, какова стабильность этой структуры.

Поэтому целью настоящей работы являлось изучение влияния состава и условий термообработки на структуру и ее эволюцию при нагреве металлических стекол на основе алюминия.

2. Методика эксперимента

Ленты металлического стекла номинального состава $Al_{87}Ni_{10}Y_3$ были получены скоростной закалкой расплава на быстродвижущуюся подложку. Скорость охлаждения составляла $\sim 10^6$ K/s.

Измерения тепловых свойств и термообработка проводились с помощью дифференциального сканирующего калориметра Perkin-Elmer DSC-7 при скорости нагрева 20 K/min. Структура образцов исследовалась методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре SIMENS D-500 с использованием $Co K_\alpha$ -излучений. При обработке спектров использовались специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и др. Изучение микроструктуры осуществлялось с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100CX при ускоряющем напряжении 100 kV. Фольги для электронно-микроскопических исследований готовились электрохимической полировкой и ионным утонением. Состав сплавов определялся с помощью рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Supra 50VP.

Размер образующихся нанокристаллов определялся как по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, так и по данным дифрактометрии. Оценка размера нанокристаллов по полуширине дифракционной линии проводилась с использованием известной формулы Селякова–Шеррера [16]:

$$L = \lambda(1/\cos\theta)/\Delta(2\theta),$$

где L — размер нанокристалла, λ — длина волны используемого излучения, θ — угол отражения, $\Delta(2\theta)$ — полуширина соответствующего отражения. При исследовании

довании нанокристаллических материалов полуширина дифракционных отражений велика, поэтому инструментальным уширением можно пренебречь.

При оценке распределений по размерам дисперсия распределения рассчитывалась по стандартной формуле

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2.$$

где x — размер, а n — количество анализируемых нанокристаллов.

3. Результаты и обсуждение

После закалки ленты были аморфными. На рис. 1 показана рентгенограмма металлического стекла после получения, на которой присутствуют только диффузные гало, типичные для аморфной фазы, пиков от кристаллических фаз не обнаружено. Химический состав образцов, уточненный с помощью рентгеноспектрального анализа, приведен в таблице. Видно, что реальный состав сплавов немного отличается от номинального, однако эта разница невелика. При нагреве аморфная фаза начинает кристаллизоваться. На рис. 2 приведена термограмма сплава. Следует отметить, что наблюдаемая термограмма характерна для металлических стекол на основе алюминия. Как видно из рис. 2, переход от аморфного в равновесное кристаллическое состояние происходит в несколько стадий, температура и тепловой эффект первой стадии кристаллизации составляют 168°C и 64.6 J/g .

Наибольший интерес вызывает структура, формирующаяся на первой стадии кристаллизации. Первая стадия кристаллизации следует по первичному механизму с образованием кристаллов Al. Дифрактограмма образца после окончания первой стадии кристаллизации показана на рис. 3.

Как следует из рис. 3, после окончания первой стадии кристаллизации структура является двухфазной и состоит из кристаллов алюминия и оставшейся аморфной фазы. Однако более подробный анализ рентгенограмм показывает, что в аморфной фазе также происходят изменения. На рис. 4 показано разложение начальной части спектра. При разложении пиков на составляющие были учтены параметры диффузных максимумов исходных образцов. Как видно, диффузная часть на рентгенограммах изменяется. Помимо дифракционных отражений от

Реальный состав образцов металлического стекла $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Y}_3$ после получения

Element	at. %
Al K	87.07
Ni K	10.13
Y L	2.8
Total	100

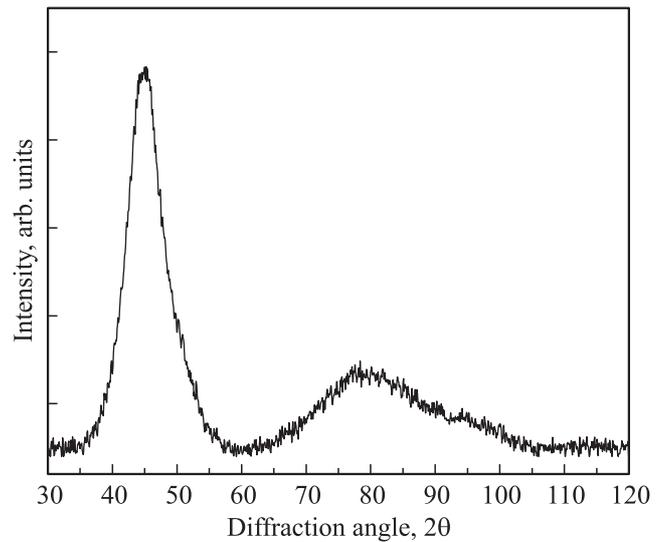


Рис. 1. Рентгенограмма ленты после получения $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Y}_3$.

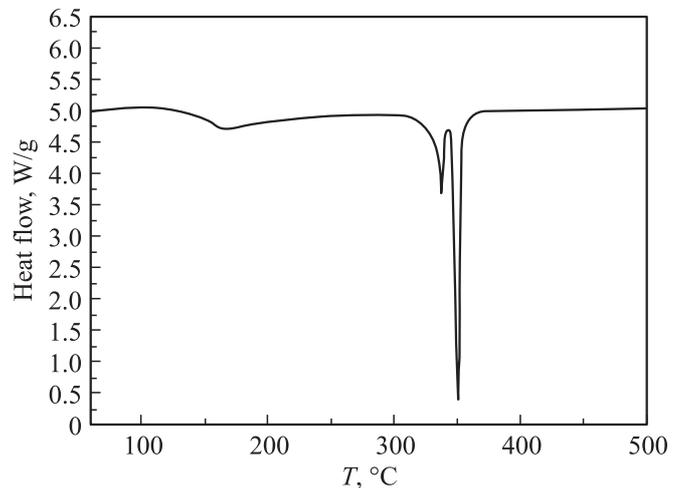


Рис. 2. Термограмма сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Y}_3$ (скорость нагрева 20 K/min).

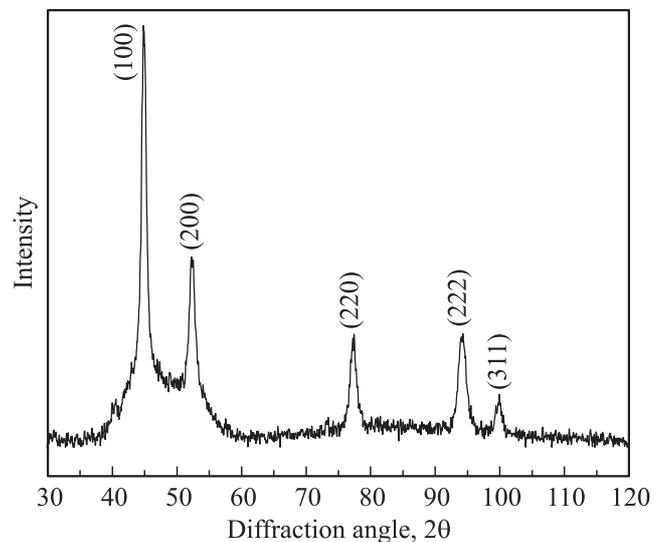


Рис. 3. Рентгенограмма образца после окончания первой стадии кристаллизации.

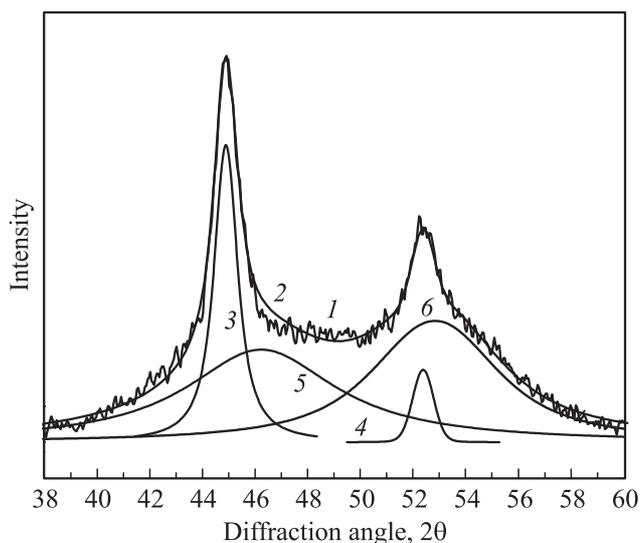


Рис. 4. Начальный участок рентгенограммы: экспериментальный спектр и результат его разложения (*1* — экспериментальная кривая, *2* — суммарная огибающая, *3, 4* — отражения от нанокристаллов алюминия, *5, 6* — отражения от аморфной фазы).

нанокристаллов алюминия на рентгенограммах присутствуют диффузные отражения от аморфной фазы, однако они изменяются: появляется дополнительное гало, а основной максимум смещается. Положения максимумов рассеяния определяют радиус первой координационной сферы R_1 , причем

$$R_1 = 7.73/(S_1)_{\max} = 14.06/(S_2)_{\max} = 20.46/(S_3)_{\max} \dots,$$

где $(S_1)_{\max} = 4\pi(\sin \theta/\lambda)$ — волновой вектор, соответствующий первому (второму, третьему...) максимуму кривой интенсивности, θ — угол рассеяния, λ — длина волны используемого излучения [17].

Таким образом, после окончания первой стадии кристаллизации структура является двухфазной и состоит из кристаллов алюминия и оставшейся аморфной фазы (имеющей неоднородную структуру). Параметр решетки нанокристаллической фазы соответствует значениям параметра решетки алюминия; таким образом, нанокристаллы являются однокомпонентными и представляют собой выделения чистого алюминия. Строго говоря, структура образцов состоит не из двух, а, как минимум, из трех фаз — одной кристаллической и двух аморфных. Очевидно, между участками аморфной фазы с разным составом нет резких границ, и изменения структуры аморфной фазы напоминают изменения, происходящие при спиновом распаде, поэтому о „двух“ аморфных фазах можно говорить условно.

Данные рентгеноструктурного исследования согласуются с результатами исследований образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 5, *a, b* приведены светлопольное и темнопольное изображения микроструктуры образца сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Y}_3$

после нагрева до 168°C (вершина первого пика DSC). Эта структура является типичной для исследованной системы и состоит из нанокристаллов Al и оставшейся аморфной матрицы.

На рис. 6 приведено распределение по размерам нанокристаллов алюминия после нагрева образцов до температуры, соответствующей вершине первого пика кривой DSC и охлаждения. Средний размер кристаллов в сплаве составляет 6 nm. Следует отметить, что из-за сложности анализа частиц минимального размера доля таких кристаллов может быть занижена. На рис. 7

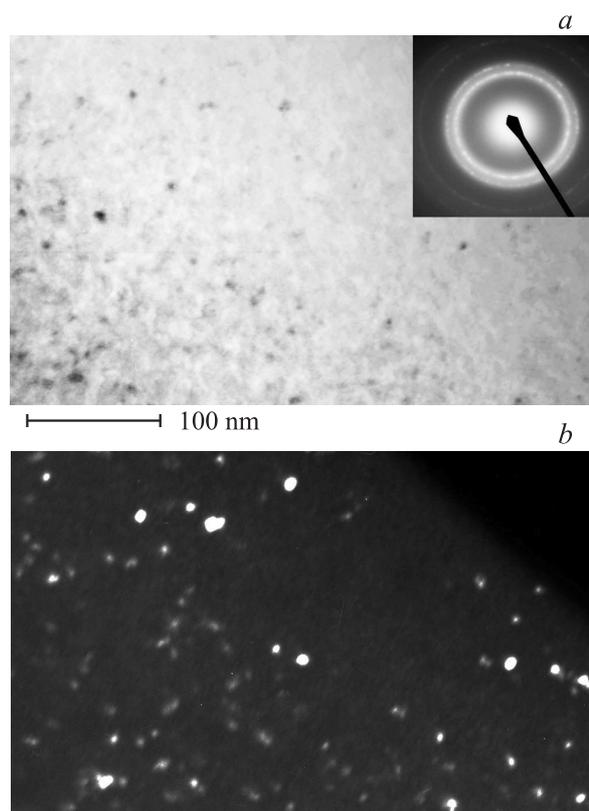


Рис. 5. Микроструктура сплава состава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Y}_3$ после нагрева до температуры 168°C . *a* — светлопольное изображение (с дифракцией на врезке), *b* — темнопольное изображение.

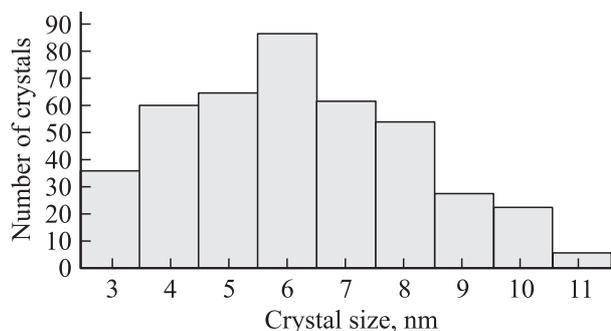


Рис. 6. Распределение кристаллов Al по размерам после нагрева до температуры, соответствующей вершине первого пика DSC.

приведено несколько распределений нанокристаллов по размерам, полученных для разной длительности отжига при температуре 150°C, а на рис. 8 — изменение среднего размера нанокристаллов алюминия при изотермическом отжиге при этой температуре.

Проведенные исследования показали, что образующаяся при нагреве аморфно-нанокристаллическая структура оказывается достаточной стабильной и не меняется

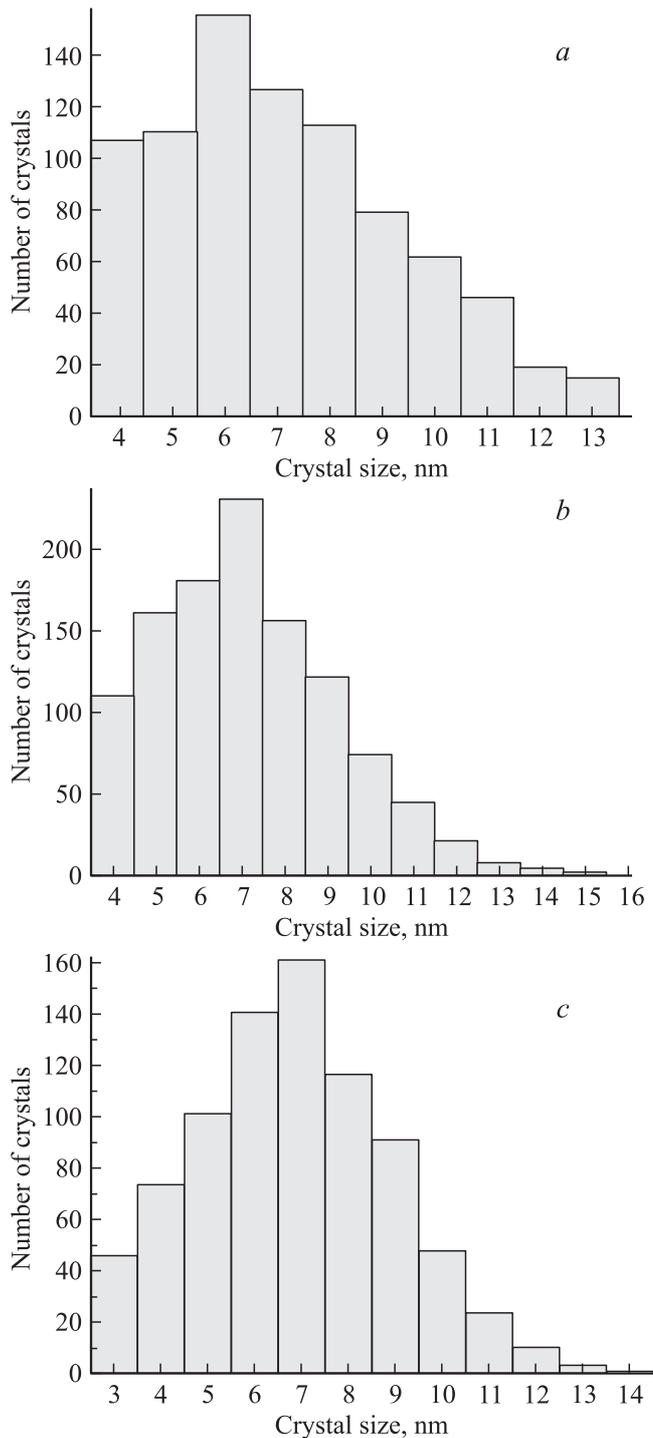


Рис. 7. Распределение нанокристаллов по размерам после отжига в течение 1 h (a), 16 h (b) и 64 h (c).

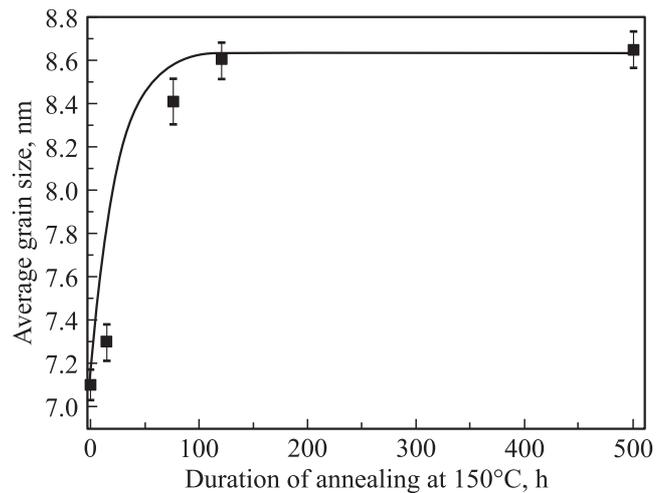


Рис. 8. Изменение среднего размера кристаллов при изотермическом отжиге при 150°C.

при изотермических отжигах при 150°C продолжительностью до 500 h, при этом только немного увеличивается размер нанокристаллов алюминия (см. рис. 8). При повышении температуры отжига до 250°C структура не меняется, как минимум, в течение 10 h.

Следует обратить внимание на изменение распределения нанокристаллов по размерам. Можно видеть, что доля нанокристаллов с размерами менее 4.5 nm постепенно снижается. Так, при отжиге в течение 1 h она составляла 13%, 16 h — 10%, 64 h — 5%. Таким образом, видно, что происходит исчерпание мест зарождения нанокристаллов, что может свидетельствовать о гетерогенном его характере, что согласуется с литературными данными для сплавов этого типа [18]. В то же время доля кристаллов размером более 10 nm практически не увеличивается. При росте образовавшихся нанокристаллов перед растущими кристаллами алюминия в аморфной матрице возникает градиент концентраций остальных компонентов сплава, матрица обогащается Ni и Y. Со временем скорость роста образующихся кристаллов уменьшается (см. рис. 8). Известно в то же время [18], что в аморфных сплавах при первичной кристаллизации в начале процесса радиус растущих кристаллов зависит от времени изотермической выдержки как $R = \alpha(Dt)^{0.5}$, где D — коэффициент объемной диффузии, t — время изотермической выдержки, R — радиус растущего кристалла, α — безразмерный параметр порядка единицы.

Такая зависимость размера кристалла от времени приводит к тому, что распределение по размерам нанокристаллов в случае гетерогенного зарождения становится со временем более узким. Так, для распределения, представленного на рис. 7, a, дисперсия составила 1.8 nm², а для распределения, представленного на рис. 7, b, — 1.18 nm². Следует отметить, что зависимость среднего размера нанокристаллов от времени отклоняется от параболического закона. При больших временах выдержки средний размер почти не меняется. Чисто формаль-

но это может соответствовать уменьшению коэффициента диффузии D с увеличением времени выдержки (и, естественно, долей образовавшейся кристаллической фазы). В принципе, уменьшение коэффициента диффузии при первичной кристаллизации аморфных сплавов по мере протекания процесса наблюдалось и раньше [19], в частности мы наблюдали уменьшение коэффициента диффузии иттербия при кристаллизации сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ [20].

При таком подходе параметр α в уравнении $R = \alpha(Dt)^{0.5}$ является постоянным и не зависит от состава остающейся аморфной матрицы. Однако при первичной кристаллизации происходит обогащение аморфной матрицы никелем и иттрием, и стадия первичной кристаллизации закончится, когда состав аморфной матрицы дойдет до эвтектической точки. В этом случае, в соответствии с моделью Хэма [21], параметр $\alpha = [2(C_m - C(t))/C_m - C_p]^{1/2}$ не может рассматриваться как постоянный. Если учесть изменение состава матрицы, то зависимость размера нанокристаллов от времени будет определяться как

$$R(t) = [2(C_m - C(t))/C_m - C_p]^{1/2}(Dt)^{1/2},$$

где C_m и C_p — концентрация перераспределяющегося компонента в аморфной матрице и выделении на поверхности раздела, $C(t) = C_0/1 - x(t)$ — концентрация компонента в аморфной матрице через время t после начала процесса, $x(t)$ — доля образовавшейся фазы во время отжига длительностью t .

Модель Хэма рассматривает совокупность идентичных частиц, первоначальные размеры растущей частицы пренебрежимо малы, концентрация легирующего элемента в матрице около частицы постоянна вдоль всей поверхности раздела, на поверхности раздела выполняется условие диффузионного баланса, и средний размер частиц составляет примерно половину расстояния между частицами в момент завершения реакции. В [22] получено выражение, связывающее между собой C_m , $C(t)$, C_p , t , R_0 , где R_0 — расстояние между центрами частиц.

$$\begin{aligned} (Dt/(R_0)^2)[(C_0 - C_m)/(C_m - C_p)]^{1/3} \\ = (1/6) \ln[(u^2 + u + 1)/(u^2 - 2u + 1)] \\ - (1/3)^{1/2} \text{tg}^{-1}[(2u + 1)/3^{1/2}], \end{aligned}$$

где $u^3 = 1 - C(t)/C_0$. При получении этого выражения полагалось: $C(t = 0) = C_0$, первоначальный радиус частицы равен нулю.

На ранней стадии первичной кристаллизации обогащение матрицы за счет концентрационного перераспределения компонентов невелико (никель и иттрий не растворяются в алюминии): $(C(t) \approx C_0)$ и $R \sim (Dt)^{1/2}$. При временах, соответствующих завершающей стадии реакции, средний состав матрицы приближается к C_m и $dR/dt \rightarrow 0$. Скорость роста выделений стремится к

нулю, поскольку к нулю стремится движущая сила процесса выделения. С учетом концентрационной зависимости параметра α были рассчитаны зависимости среднего размера нанокристаллов Al в сплаве $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$. N_0 считалось равным $4 \cdot 10^{23}$, $x(t)$ определялась по отношению интенсивности рентгеновских пиков от нанокристаллов. N_0 было оценено, исходя из среднего размера нанокристаллов и доли нанокристаллической фазы, которая после завершения процесса кристаллизации составляет около 0.25.

Полученные результаты приведены на рис. 8, где сплошной линией изображены результаты расчета на основе подхода Хэма, а прямоугольниками — экспериментальные точки. Соответствие экспериментальных результатов с расчетными (рис. 8) достигается при значении эффективного коэффициента диффузии $D \approx 10^{-22} \text{m}^2\text{s}^{-1}$. Следует отметить также, что в данном случае соответствие наблюдается при использовании во время расчетов одного значения коэффициента диффузии для всех времен выдержки. Это значение D , полученное сопоставлением экспериментальных и расчетных данных, близко к тому значению ($D = 8 \cdot 10^{-22} \text{m}^2\text{s}^{-1}$), которое получается экстраполяцией на температуру нашего отжига (150°C) литературных данных для аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Fe}_6\text{Y}_6$ [23]. Поскольку обычно коэффициент диффузии никеля существенно больше, чем коэффициент диффузии иттрия, можно считать, что именно скорость отвода иттрия от растущего нанокристалла алюминия лимитирует его рост. В этом случае полученное значение эффективного коэффициента диффузии должно соответствовать коэффициенту диффузии иттрия в аморфном сплаве.

Таким образом, в работе исследована нанокристаллизация металлического стекла $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Y}_3$ при термообработке и показано, что первичная кристаллизация идет по механизму гетерогенного зарождения и сопровождается расслоением аморфной фазы, приводящим к образованию нескольких аморфных фаз. Определены параметры формирующейся наноструктуры, а также значение эффективного коэффициента диффузии в этом сплаве при температуре 150°C .

Список литературы

- [1] U. Herold, U. Köster. Z. Metallk **69**, 326 (1978).
- [2] Y. Khan, M. Sostarich. Z. Metallk **72**, 266 (1981).
- [3] A.L. Greer. Acta Metall. **30**, 171 (1982).
- [4] W.K. Wang, H. Iwasaki, C. Suryanaryana, T. Masumoto. J. Mater. Sci. **18**, 3765 (1983).
- [5] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.Е. Асадчиков, А.В. Себряков. ФММ **62**, 496 (1986).
- [6] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.Ф. Гантмахер, Ю.Б. Левин, М.В. Ошеров. ФТТ **30**, 1424 (1988).
- [7] G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, Yu.V. Kir'janov, I.I. Zver'kova, V.V. Molokanov, H. Alves, U. Köster. J.Mater. Sci. **34**, 1611 (1999).
- [8] Y.H. Kim. Mater. Trans. JIM **32**, 331(1991).

- [9] D.V. Louzguine, A. Inoue. *J.Non-Cryst. Solids* **311**, 281 (2002).
- [10] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. *ФТТ* **44**, 961 (2002).
- [11] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. *ФТТ* **50**, 154 (2008).
- [12] V.V. Popov, V.I. Tkach, S.G. Rassolov, A.S. Aronin. *J.Non-Cryst. Solids* **356**, 1344 (2010).
- [13] Г. Абросимова, А. Аронин, О. Баркалов, Д. Матвеев, О. Рыбченко, В. Маслов, В. Ткач. *ФТТ* **53**, 215 (2011).
- [14] V.I. Tkach, S.G. Rassolov, V.V. Popov, V.V. Maksimov, V.V. Maslov, V.K. Nosenko, A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, O.G. Rybchenko. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1628 (2011).
- [15] A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, I.I. Zver'kova, Yu.V. Kir'janov, V.V. Molokanov, M.I. Petrzhik. *Mater. Sci. Eng. A* **226–228**, 536 (1997).
- [16] А.А. Русаков. *Рентгенография металлов*. Атомиздат, М. (1977). 480 с.
- [17] А.Ф. Скрышевский. *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел*. Высш. шк. М. (1980). 328 с.
- [18] A. Inoue, H. Tomioke, T. Masumoto. *J. Mater. Sci*, **18**, 153 (1983).
- [19] U. Köster, M. Schunemann. In: *Rapidly Solidified Alloys* / Ed. H.H. Liebermann. Marcel Dekker Inc., N. Y. (1993) 303 p.
- [20] А. Аронин, Г. Абросимова, Ю. Кирьянов. *ФТТ* **43**, 1925 (2001).
- [21] F.S. Ham. *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 335 (1958).
- [22] D.R. Allen, J.C. Folley, J.H. Perepezko. *Acta Mater* **46**, 431 (1998).
- [23] R.J. Hebert, N. Boucharat, J.M. Perepezko, H. Rösher, G. Wilde. *J. Alloys Comp.* **434–435**, 18 (2007).