

Влияние размера на совершенство структуры нанокристаллов на основе Al и Ni

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин

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

E-mail: gea@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 17 мая 2007 г.)

Методами рентгенографии, просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии исследована структура нанокристаллов, образующихся при кристаллизации аморфных сплавов систем Ni–Mo–B и Al–Ni–RE (RE = Y, Yb, Ce). Показано, что параметры решетки и наличие дефектов в структуре зависят от состава сплава и условий термообработки. В начале кристаллизации все нанокристаллы являются бездефектными. После окончания первой стадии кристаллизации нанокристаллы алюминия остаются совершенными, в то время как нанокристаллы твердого раствора молибдена содержат многочисленные дефекты. Показано, что нанокристаллы одного и того же размера в разных системах могут быть как бездефектными (Al₈₂Ni₁₁Ce₃Si₄, Al₈₈Ni₁₀Y₂ и др.), так и содержать значительное количество дефектов (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀.

Авторы выражают благодарность РФФИ (проект № 04-02-17345) и Программе ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ за финансовую поддержку работы.

PACS: 64.70.Kb, 68.37.Lp, 61.10.-i

Нанокристаллические материалы привлекают внимание исследователей как перспективные новые материалы, обладающие хорошими механическими и магнитными свойствами. Возможное использование этого класса материалов связывают прежде всего с магнитными свойствами, но не менее привлекательными являются и механические свойства. Было обнаружено, что легкие нанокристаллические сплавы на основе алюминия являются высокопрочными [1,2], значения предела текучести в сплавах на основе алюминия, содержащих 6–15% переходного металла (Fe или Ni) и несколько процентов редкоземельного металла, достигают 1.6 GPa [3] при достаточно хорошей пластичности. Следует также отметить, что хотя эти значения прочности сопоставимы с прочностью инструментальной стали, удельный вес сплавов на основе алюминия примерно втрое меньше.

Нанокристаллическая структура, полученная методом контролируемой кристаллизации аморфной фазы, является в абсолютном большинстве случаев двухфазной и состоит из нанокристаллов одной фазы и окружающей их аморфной матрицы. Объемная доля нанокристаллов зависит от химического состава сплава и в сплавах на основе алюминия составляет обычно 20–25%. Механические свойства такой двухфазной системы зависят от механических характеристик (предел текучести, упругие модули и пр.) обеих структурных составляющих — и нанокристаллов, и аморфной фазы. При анализе нанокристаллических материалов возникает естественный вопрос о пластической деформации нанокристаллов, о возможности зарождения и распространения в них дислокаций, являющихся носителями пластической деформации. Это в свою очередь требует исследования структуры нанокристаллов. При изучении нанокристаллических сплавов было замечено, что в

сплавах разного состава нанокристаллы одного и того же типа могут быть совершенными или содержать значительное количество дефектов. Так, например, в сплавах на основе алюминия нанокристаллы с гранцентрированной кубической (ГКЦ) решеткой являются совершенными, в то время как в сплавах системы на основе Ni ГЦК-нанокристаллы содержат многочисленные двойники, дефекты упаковки и др. [4]. Как отмечалось в [4], причинами различия в структуре нанокристаллов с одним и тем же типом решетки и полученными одним и тем же способом (контролируемой кристаллизацией аморфной фазы) могут быть как размерный фактор, так и энергии образования дефектов упаковки. В то же время в работе [5] отмечалось, что можно оценить такой критический размер нанобъема, при котором вероятность существования в нем наведенного дефекта резко падает, т.е. существует некий критический размер, выше которого кристаллы обязательно содержат дефекты. Целью настоящей работы было сравнительное исследование нанокристаллов разного размера и разного химического состава, формирующихся в аморфных сплавах на основе алюминия и никеля.

1. Методика эксперимента

Аморфные сплавы на основе системы Ni–Mo–B, содержащие 30–35 at.%, Mo и 5–10 at.% B, и системы Al–Ni–RE (RE — редкоземельные металлы Y, Yb, Ce и др.) были получены в виде лент закалкой расплава на быстровращающемся колесе. Скорость охлаждения составляла $\sim 10^6$ K/s, ширина полученных лент была 3 mm, а толщина $\sim 30 \mu\text{m}$. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на рентгеновском ди-

фрактометре SIEMENS D-500 с использованием $Cu K\alpha$ -излучения. Изучение микроструктуры осуществлялось с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа JEM-4000EX при ускоряющем напряжении 400 kV. Для получения прямого изображения решетки нанокристаллов применялся метод получения серий изображений с разной величиной дефокусировки и их компьютерной регистрацией. В работе приводятся микрофотографии, полученные при оптимальной дефокусировке $\delta = -46$ nm, соответствующей шерцеровской ($\delta = -1.2C_s^{1/2}\lambda^{1/2}$ [6], где C_s — константа сферической aberrации, равная 1 mm, λ — длина волны электронов).

При исследовании структуры одни и те же образцы исследовались методами рентгенографии, и просвечивающей электронной микроскопии. Размеры нанокристаллов определялись по темнопольным изображениям и вычислялись по уширению дифракционных линий.

2. Экспериментальные результаты

Все полученные сплавы были аморфными. На рис. 1 показана типичная рентгенограмма аморфного сплава после получения. На рентгенограммах и электронограммах исходных закаленных образцов присутствуют только широкие максимумы, никаких пиков от кристаллических фаз не обнаружено. Первая стадия кристаллизации всех исследованных сплавов проходила по первичной реакции, образующаяся нанокристаллическая структура состояла из нанокристаллов, окруженных аморфной матрицей. Дифрактограмма сплавов на основе никеля и алюминия после окончания первой стадии кристаллизации показаны на рис. 2 (кривые *a* и *b* соответственно).

На обеих дифрактограммах присутствуют отражения, соответствующие кристаллам с ГЦК-решеткой, наиболее интенсивные отражения расположены на диффузии гало, отвечающем аморфной фазе. Различия в положении

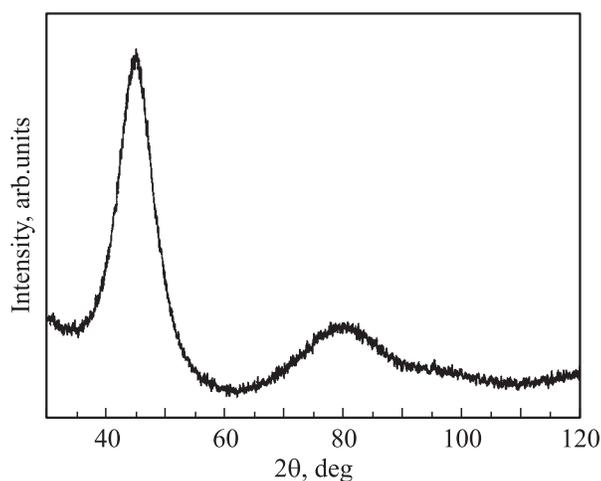


Рис. 1. Дифрактограмма исходного аморфного сплава $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$.

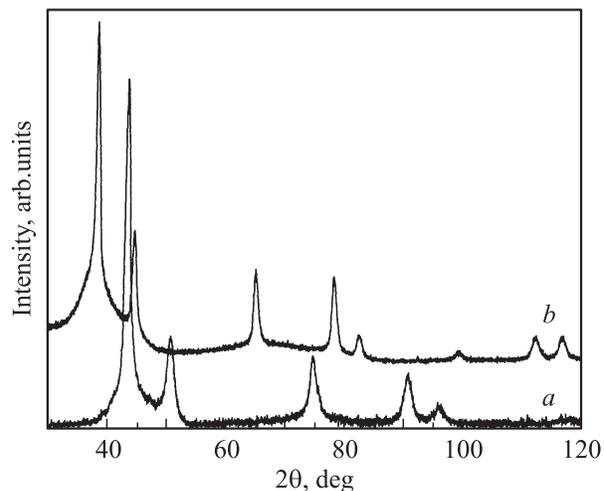


Рис. 2. Дифрактограмма сплавов $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$ (*a*) и $Al_{88}Ni_6Y_6$ (*b*) после окончания первой стадии кристаллизации.

дифракционных отражений обусловлены разными значениями параметра ГЦК-решетки нанокристаллов в двух сплавах. В сплавах на основе никеля формирующиеся нанокристаллы представляют собой твердый раствор молибдена в никеле, в сплавах на основе алюминия нанокристаллы являются однокомпонентными и содержат только алюминий.

Параметр решетки твердого раствора молибдена в никеле зависит от химического состава сплава и условий термообработки. Изменения параметра решетки $Ni(Mo)$ в процессе эволюции нанокристаллической структуры были подробно исследованы в [7], где было показано, что в сплаве $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$ при отжиге параметр решетки увеличивался от 0.3592 до 0.3602 nm при увеличении времени отжига от 1 до 360 h, а в сплаве $(Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5$ практически не изменялся (0.3600 nm при 5 h выдержки и 0.3602 nm после выдержки в течение 360 h). Изменение параметра решетки обусловлено изменением химического состава нанокристаллов: в полностью сформированной нанокристаллической структуре параметр решетки нанокристаллов не зависел от состава сплава и составлял 0.3602 nm, что соответствовало содержанию 20 at.% молибдена в твердом растворе [7].

Как было отмечено выше, во всех сплавах на основе Al выделяющиеся из аморфной матрицы нанокристаллы представляют собой чистый алюминий. Естественно, параметр решетки нанокристаллов при термообработке не меняется.

Таким образом, во всех исследованных сплавах нанокристаллическая структура состоит из нанокристаллов, имеющих ГЦК-решетку, окруженных аморфной фазой. Однако при исследовании микроструктуры нанокристаллов выяснилось, что микроструктура различается. В сплавах на основе никеля на ранних стадиях зарождения и роста нанокристаллы имеют правильную форму

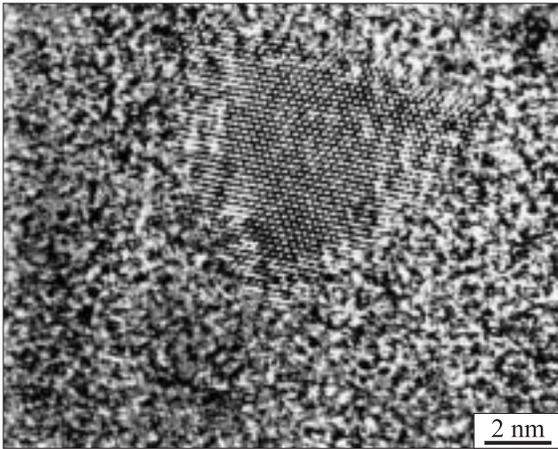


Рис. 3. Высокорастворяющее изображение нанокристаллов в сплаве $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{V}_{10}$ на начальной стадии кристаллизации.

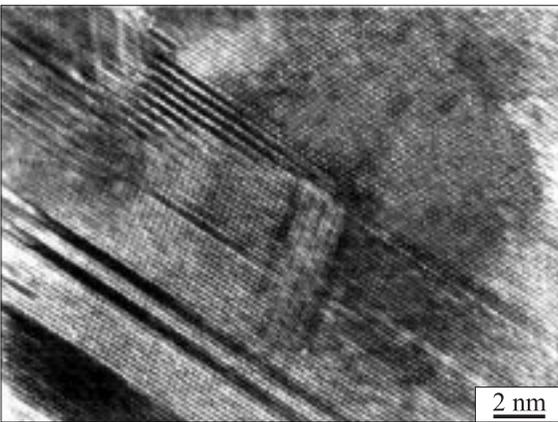


Рис. 4. Высокорастворяющее изображение микроструктуры сплава $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{V}_{10}$ после окончания первой стадии кристаллизации.

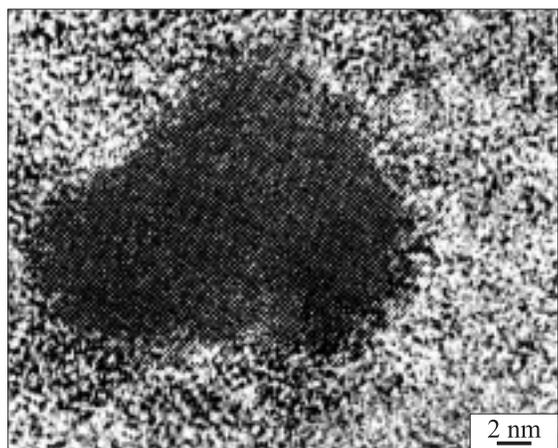


Рис. 5. Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла Al.

и при размерах менее ~ 5 nm выглядят бездефектными (рис. 3).

По мере роста нанокристаллов микроструктура заметно меняется. На микрофотографиях, полученных с образцов, в которых первая стадия кристаллизации прошла полностью, наблюдается значительное количество микродвойников и дефектов упаковки. Пример такой микроструктуры показан на рис. 4, где приведено высокоразрешающее изображение нанокристалла твердого раствора Ni(Mo) в образце после окончания первой стадии кристаллизации. Следует отметить, что часть дефектов упаковки заканчивается внутри нанокристалла, и в этом случае они ограничены частичными дислокациями.

В отличие от сплавов на основе никеля нанокристаллы алюминия и в начале, и в конце нанокристаллизации являются бездефектными. На рис. 5 приведено типичное высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла алюминия в аморфной матрице. Видно, что кристалл не содержит дефектов и имеет правильную форму.

3. Обсуждение результатов

Как было показано выше, во всех исследованных аморфных сплавах после контролируемого отжига была сформирована нанокристаллическая структура. Размер нанокристаллов не превышал 50 nm и зависел как от химического состава сплава, так и от длительности термообработки. Для анализа образующейся структуры удобно использовать значение их размера, выраженное в количестве атомов или атомных плоскостей в данном направлении. В качестве такого размера может быть использована величина вектора Бюргерса. Значение вектора Бюргерса легко вычислить, он составляет $b_{\text{Ni}} = a_{\text{Ni}}/2[110] = 0.250$ nm для нанокристаллов Ni и $b_{\text{Al}} = a_{\text{Al}}/2[110] = 0.286$ nm для нанокристаллов Al. В пересчете на значение вектора Бюргерса средний размер нанокристаллов составляет 70–110 b в сплавах на основе никеля и 40–45 b в сплавах на основе алюминия.

При анализе причин образования дефектов в нанокристаллах обычно рассматривают два фактора [4,5]: размерный фактор и энергию образования дефектов упаковки. Очевидно также, что вероятность появления дефектов (например, дефектов упаковки) зависит от энергии их образования, и, естественно, при сравнении степени совершенства разных нанокристаллов этот фактор необходимо учитывать.

При анализе степени совершенства нанокристаллов в системах на основе алюминия и никеля [4] было рассмотрено влияние энергии образования дефектов упаковки. Величина энергии образования дефектов упаковки для алюминия составляет 135 erg/cm², для никеля — 240 erg/cm² [8]. Однако при легировании сплавов с ГЦК-решеткой энергия дефектов упаковки уменьшается при увеличении электронной концентрации [9]. К примеру,

в сплавах меди и серебра энергия дефектов упаковки уменьшается в ~ 10 раз при увеличении электронной концентрации на 20% [9,10]. В отличие от нанокристаллов алюминия, являющихся однокомпонентными, нанокристаллы никеля содержат около 17 at.% Mo, что приводит к увеличению электронной концентрации тоже примерно на 20%. Поэтому естественно ожидать существенного понижения (в несколько раз) энергии дефектов упаковки. Таким уменьшением энергии образования дефектов упаковки в Ni(Mo) по сравнению с Al можно объяснить более совершенную структуру нанокристаллов алюминия.

Как было показано выше, на начальных стадиях образования все нанокристаллы выглядят бездефектными. В последнее время в некоторых работах появлялись предположения о том, что существует некоторый критический размер нанокристалла, ниже которого он является бездефектным [4,5]. В связи с изложенным интересно сравнить, действительно ли нанокристаллы одного и того же размера являются в одинаковой степени совершенными или дефектными. Для проведения такого сравнения полезно воспользоваться методом анализа полуширины дифракционных отражений от тех или иных тригонометрических функций дифракционного угла.

Размер нанокристаллов в нанокристаллической структуре обычно определяют по уширению дифракционных линий. Однако ширина дифракционной линии может зависеть от ряда причин. Уширение дифракционной линии, обусловленное малым размером области когерентного рассеяния (малым размером кристаллов), пропорционально $\sec \theta$ [11] (θ — дифракционный угол). Такая же зависимость наблюдается и при наличии в структуре дефектов упаковки, но поскольку дефекты упаковки расположены по вполне определенным плоскостям, на линейную зависимость попадут лишь дифракционные отражения, соответствующие одинаковым индексам интерференции (например, (110), (220), (330) и т.д.). Если в кристаллах присутствуют хаотически распределенные дислокации, уширение дифракционных линий будет пропорционально $\lg \theta$. Таким образом, анализируя угловую зависимость уширения, можно оценить, что вносит в него основной вклад.

Поскольку в случае для бездефектных кристаллов полуширина дифракционных линий должна линейно зависеть от секанса дифракционного угла, построение таких зависимостей может позволить разделить совершенные кристаллы и кристаллы с дефектами. Такие зависимости были построены для исследованных сплавов и типичная картина приведена на рис. 6. Зависимости 1 и 2 построены для сплавов, в которых нанокристаллы имеют одинаковый размер: $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{11}\text{Ce}_3\text{Si}_4$ (средний размер нанокристаллов 12 nm) и $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ (средний размер нанокристаллов 13 nm). Разное количество точек на кривых 1 и 2 обусловлено различием в параметре решеток двух фаз.

В случае сплава на основе алюминия наблюдается линейная зависимость полуширины дифракционных от-

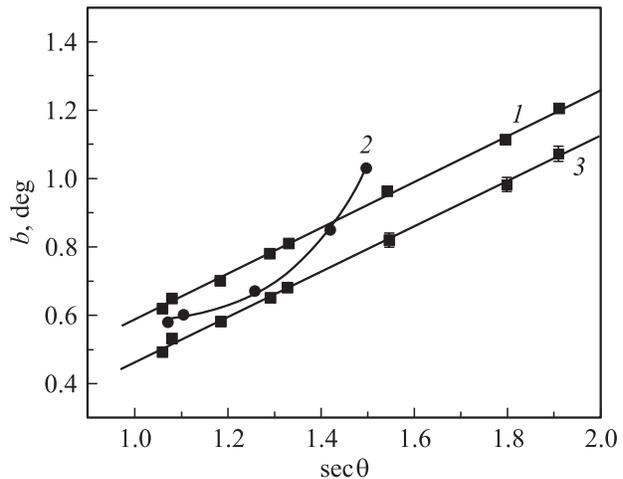


Рис. 6. Угловые зависимости полуширин дифракционных линий. 1 — $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{11}\text{Ce}_3\text{Si}_4$, 2 — $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, 3 — $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$.

ражений от секанса дифракционного угла, причем на линейную зависимость попадают не только однотипные, а все отражения. Это означает, что уширение обусловлено только малым размером кристаллов, т.е. нанокристаллы алюминия такого размера являются совершенными. Такое заключение, сделанное на основании угловой зависимости рентгеновских линий, полностью соответствует данным электронно-микроскопического исследования. В случае сплава на основе никеля (кривая 2) линейной зависимости не наблюдается, т.е. уширение дифракционных отражений зависит и от малых размеров как кристаллов, так и дефектов, что также полностью согласуется с данными электронной микроскопии. Полученные результаты означают, что нанокристаллы одного и того же размера в разных системах могут содержать дефекты или не содержать их совсем.

Однако поскольку дефектами в нанокристаллах являются микродвойники и дефекты упаковки, более корректно было бы сравнивать нанокристаллы одного размера, выраженного не в абсолютных значениях, а в единицах векторов Бюргерса (т.е. с одинаковым количеством межатомных расстояний). Значения размеров, выраженные в количестве векторов Бюргерса, для кривых 1 и 2 составляют $42b$ и $52b$ соответственно. Поэтому для сравнения на рисунке приведена также кривая 3, соответствующая размеру $\sim 50b$, такой размер имеют нанокристаллы в сплаве $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$. Как видно из рисунка, и в этом случае обе зависимости, построенные для дифракционных отражений от сплавов на основе алюминия, являются линейными. Это свидетельствует о том, что уширение дифракционных линий в сплавах на основе алюминия обусловлено только размерным фактором, т.е. нанокристаллы являются бездефектными. Полученные результаты указывают на то, что нанокристаллы одного и того же размера могут быть как совершенными, так и содержать значительное количество дефектов.

При обсуждении размерного фактора в [5] отмечалось, что для каждого материала можно оценить такой критический размер нанобъема, при котором вероятность существования в нем наведенного дефекта резко падает. Предел текучести σ_y и упругие модули для никеля ($\sigma_y = 20.5 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$, $E = 20.2 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$) заметно больше (примерно в 3 раза [12]), чем для алюминия ($\sigma_y \approx 6 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$, $E = 6.85 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$). Если считать, что критический размер, при котором нанокристалл еще является бездефектным, определяется его упругими характеристиками, то следовало бы ожидать, что критический размер бездефектных нанокристаллов алюминия будет меньше, чем никеля. Экспериментальные результаты, однако, этому не соответствуют.

Таким образом, нанокристаллы одного и того же размера в разных системах могут быть как бездефектными, так и содержать значительное количество дефектов; следовательно, размерный фактор не является универсальной величиной. Должны существовать другие причины, определяющие дефектность структуры. Возможно, важную роль в этом играет состав нанокристаллов. С одной стороны, изменение состава приводит к уменьшению энергии дефектов упаковки и облегчает их образование. С другой стороны, определенное влияние может оказывать и неравномерное распределение легирующего компонента внутри нанокристалла. Такое неравномерное распределение может приводить к локальному изменению упругих характеристик и облегчению зарождения дефектов в таких местах. Для определенного заключения о причинах появления дефектов в нанокристаллах необходимы дополнительные исследования.

Список литературы

- [1] Y. He, J.F. Poon, G.Y. Shiflet. *Science* **241**, 1640 (1988).
- [2] A. Inoue, T. Ochiai, Y. Horio, T. Masumoto. *Mater. Sci. Eng. A* **179/180**, 649 (1994).
- [3] Y.H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM* **32**, 331 (1991).
- [4] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. *ФТТ* **44**, 961 (2002).
- [5] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. *Физическая механика деформируемых наноструктур*. Янус, СПб (2003). 194 с.
- [6] O. Scherzer. *J. Appl. Phys.* **20**, 20 (1949).
- [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] P.S. Dabson, L.M. Clarebrough. *Phil. Mag.* **9**, 865 (1964).
- [9] P.C.J. Gallagher. *Trans. AIME* **1**, 2429 (1970).
- [10] A. Howie, P.R. Swann. *Phil. Mag.* **6**, 1215 (1961).
- [11] А.А. Русаков. *Рентгенография металлов*. Атомиздат, М. (1977). 480 с.
- [12] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976). 1006 с.