

# Метастабильная фаза, образующаяся при кристаллизации аморфного сплава $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$

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

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

E-mail: ignatiev@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 23 декабря 2004 г.  
В окончательной редакции 25 апреля 2005 г.)

Методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии исследована эволюция структуры аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  при отжиге в интервале температур от 673 до 873 К. Обнаружено, что при кристаллизации аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  образуется неизвестная ранее метастабильная фаза. Исследована морфология выделяющихся кристаллов. Определены пространственная группа и параметр решетки образующейся метастабильной фазы. Предложено расположение атомов в решетке этой фазы. Установлено, что данная фаза является фосфидом с составом, близким к  $(Ni(Mo))_3P$ . Обнаружено, что при дальнейшем увеличении температуры или времени отжига метастабильная фаза переходит в равновесную фазу  $Ni_3P$ . Установлены ориентационные соотношения между метастабильной и равновесной фазами.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 04-02-17345) и программой ОФН РАН „Новые материалы и структуры“.

PACS: 61.10.Nz, 61.43.Dq, 64.70.Kb

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых превращений в аморфном сплаве  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  при нагреве. Кристаллизация аморфных сплавов в ряде случаев проходит иначе, чем кристаллизация жидкого расплава того же состава. В зависимости от конкретных условий, таких как скорость нагрева и температура выдержки, в одном и том же сплаве может наблюдаться образование разных кристаллических фаз [1,2]. В большинстве случаев равновесные фазы не образуются непосредственно из аморфной матрицы, кристаллизация протекает с образованием одной, а иногда и нескольких метастабильных фаз. Например, в системе Fe–V равновесными фазами являются Fe и  $Fe_2V$ , а аморфная фаза всегда кристаллизуется с образованием ряда метастабильных фаз состава  $Fe_3V$  с последующим формированием равновесных фаз при высоких температурах [3]. Известны также случаи, когда в металлических системах наблюдается процесс фазового расслоения в пределах аморфного состояния до начала кристаллизации (т.е. образования нескольких аморфных фаз). Наиболее наглядно это было продемонстрировано в работах [4,5], посвященных пластичным сплавам на основе алюминия и сплавам на основе золота и палладия, содержащим две аморфные фазы. В качестве доказательства существования двух аморфных фаз в сплавах Ni–Pd–P и Ti–Be–Zr можно привести также данные о наличии в них двойной температуры стеклования [3], аморфный сплав  $Pd_{74}Au_8Si_{18}$  является однофазным после закалки, но разделен на две аморфные фазы после отжига при температуре ~ 673 К [3].

Интерес к сплаву  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  вызван тем, что для него температура стеклования  $T_g$  ниже температуры кристаллизации  $T_x$  ( $T_g = 703$  К и  $T_x = 730$  К при скорости нагрева 0.33 К/с). Известно, что свойства спла-

вов резко меняются при возрастании температуры выше  $T_g$  [3]. Кроме того, сплав содержит фосфор, который обладает склонностью к концентрационному перераспределению при нагреве [6]. В предыдущей работе [7] нами было показано, что в результате отжига сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  перед началом кристаллизации при температуре выше  $T_g$  в нем может происходить расслоение исходной аморфной фазы на аморфные фазы разного химического состава, которые при дифракционных исследованиях характеризуются разными векторами рассеяния. В соответствии с диаграммой фазового равновесия сплав  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  имеет заэвтектический состав. Известно [2], что аморфные сплавы заэвтектического состава систем металл–металлоид кристаллизуются по эвтектическому механизму. Однако, учитывая возможность расслоения исходной аморфной фазы до начала кристаллизации, можно ожидать отклонений от этого механизма.

Цель настоящей работы — исследовать особенности фазовых превращений и структуру возникающих фаз при отжиге аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ .

## 1. Методика эксперимента

Аморфный сплав  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  был получен в виде лент толщиной 30  $\mu\text{m}$  с помощью закалки расплава на быстровращающемся стальном диске с диаметром 0.4 м.

Образцы исходной толщины и утоненные для электронно-микроскопических исследований отжигались при различных температурах в интервале от 673 до 873 К: первые — в печи, а вторые — непосредственно в колонне электронного микроскопа в условиях высокого вакуума.

Структура исходных и отожженных образцов изучалась методами рентгенографии и электронной мик-

роскопии. Электронно-микроскопические исследования структуры были выполнены на электронном микроскопе JEM-100CX. Фазовые превращения в тонких сечениях в колонне электронного микроскопа исследовались с помощью нагревательной установки типа GATAN. Фольги для электронной микроскопии готовились методом ионного утонения. Рентгеноструктурные исследования выполнены на установке Siemens D500 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Компьютерное моделирование структуры и расчет интенсивностей рассеяния от кристаллических фаз предполагаемого состава были проведены с помощью специальной компьютерной программы Powder Cell for Windows.

## 2. Экспериментальные результаты

Эволюция структуры аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  исследовалась при отжиге в интервале температур от 670 до 870 К. На рис. 1 показано электронно-микроскопическое изображение структуры, образовавшейся в образце, отожженном при  $T = 723$  К в течение 60 с. Образец состоит из аморфной и кристаллической фаз. Кристаллические выделения имеют дендритную форму, размер выделений составляет 300–600 нм. Между ветвями дендрита сохраняется аморфная фаза, поперечный размер ветвей дендрита равен 10–20 нм.

При исследовании структуры была получена серия микродифракционных картин от образовавшейся фазы, соответствующих различным сечениям обратной решетки. Анализ данных электронной дифракции показал, что исследуемая фаза имеет кубическую решетку с параметром  $a = 1.629$  нм, причем экспериментально наблюдаются только те рефлексы, все индексы которых являются числами одинаковой четности. Это означает, что исследуемая фаза имеет ГЦК-решетку. Были получены микродифракционные картины, отвечающие четырем различным осям зон: [110],  $[1\bar{1}0]$ , [211] и  $[\bar{1}\bar{1}1]$ . На рис. 2 представлены электронограммы (a, b) и их схемы (c, d), соответствующие осям зон [110] и  $[\bar{1}\bar{1}1]$ . Следует отметить, что на дифракционных картинах от ГЦК-решетки исследуемой фазы не наблюдается никаких специальных погасаний. Наблюдаемая фаза была ранее неизвестна и, очевидно, является метастабильной.

Рентгенограммы исходного и отожженных при разных температурах образцов представлены на рис. 3. Кривая a соответствует исходному аморфному образцу. Рентгенограмма образца, отожженного при 723 К в течение 60 с, показана на рис. 3 кривой b. Наблюдаемые отражения отвечают описанной выше метастабильной фазе. В табл. 1 представлены рассчитанные для ГЦК-решетки с параметром  $a = 1.629$  нм и полученные экспериментально методами дифракции электронов и рентгеновских лучей межплоскостные расстояния и соответствующие им индексы  $hkl$ . Из сопоставления данных электронной и рентгеновской дифракции, приведенных в табл. 1, следует, что линии, наблюдаемые на рентгенограмме, соответствуют рефлексам типа  $(3h3k3l)$ , причем интенсивность

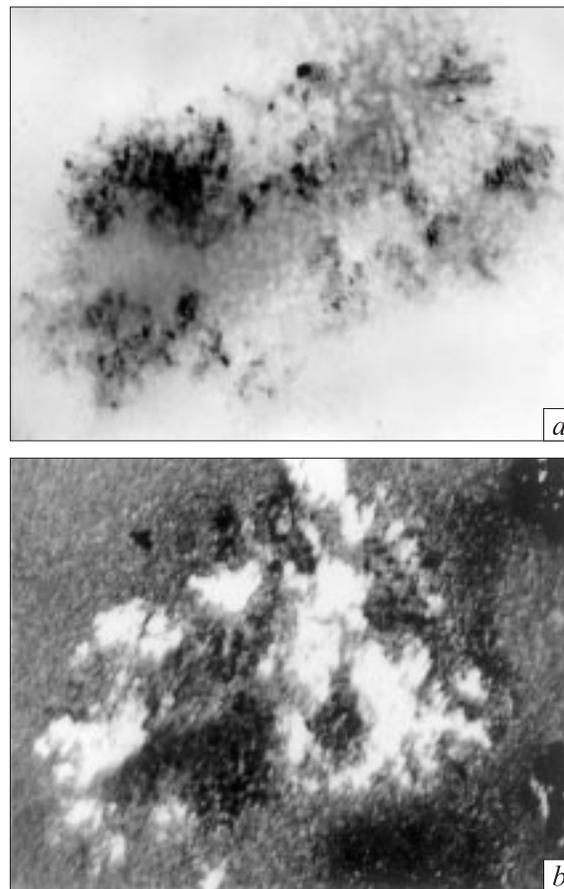


Рис. 1. Микроструктура сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , отожженного при  $T = 723$  К в течение 60 с. a — светлопольное изображение, b — темнопольное изображение.

этих рефлексов на электронограммах значительно выше, чем остальных. В системе Ni–Mo–P не существует равновесных соединений с такой решеткой. Следовательно, при кристаллизации образуется метастабильная ГЦК-фаза с параметром  $a = 1.629$  нм.

Для определения состава этой метастабильной фазы был изучен ее распад при повышении температуры или увеличении продолжительности отжига. Оказалось, что увеличение температуры или времени отжига приводит к появлению на рентгенограмме линий, соответствующих равновесной фазе  $Ni_3P$  (кривая c на рис. 3), причем с ростом интенсивности линий фазы  $Ni_3P$  интенсивность линий метастабильной фазы уменьшается. Таким образом, при распаде метастабильной фазы с ГЦК-решеткой образуется равновесная фаза  $Ni_3P$ .

Процесс распада метастабильной фазы был исследован также при нагреве непосредственно в колонне электронного микроскопа. Для этого образец, содержащий метастабильную фазу (предварительно отожженный при 723 К в течение 60 с), повторно отжигался в колонне электронного микроскопа. При отжиге *in situ* происходил переход метастабильной ГЦК-фазы непосредственно в равновесную фазу  $Ni_3P$ , причем образования других фаз не наблюдалось. Этот процесс проиллю-

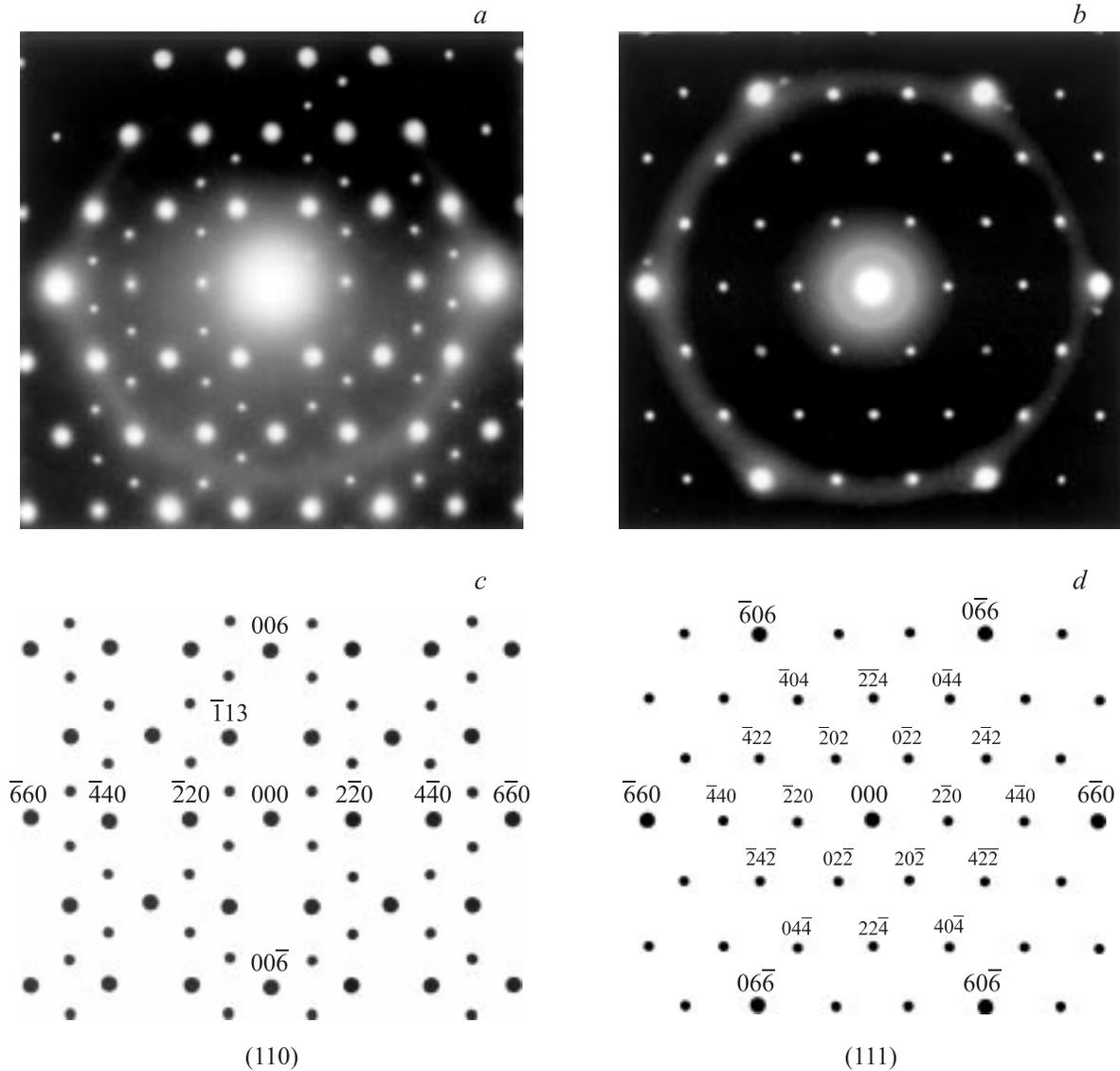


Рис. 2. Электрограммы от метастабильной ГЦК-фазы (*a, b*) и их схемы (*c, d*), соответствующие осям зон  $[110]$  и  $[111]$ .

стрирован на рис. 4, где показаны микроструктура (*a*) и электрограмма (*d*) от участка метастабильной фазы, в которой при отжиге образовалась фаза  $\text{Ni}_3\text{P}$ . На электрограмме (рис. 4, *d*) присутствуют две системы рефлексов, одна из которых соответствует ГЦК-фазе (ось зоны  $[111]$ , на схеме *e* эта фаза обозначена темными кружками), а другая (с тяжами) —  $\text{Ni}_3\text{P}$  (ось зоны  $[111]$ , данная фаза на схеме *e* обозначена светлыми кружками). Направление  $[\bar{2}\bar{4}\bar{2}]$  ГЦК-фазы совпадает с направлением  $[0\bar{1}1]$  фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$ .

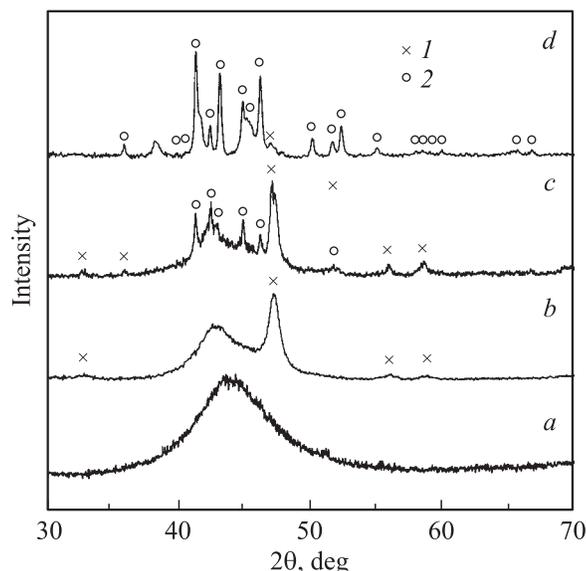
Для того чтобы идентифицировать наблюдаемые структурные составляющие, для каждой из систем рефлексов было получено темнопольное изображение структуры. На рис. 4, *b* показано темнопольное изображение в рефлексах, соответствующих ГЦК-фазе. Хорошо видно, что кристаллические выделения имеют ту же морфологию, что и на рис. 1. Рефлексы, отвечающие фазе  $\text{Ni}_3\text{P}$ , имеют тяжи. Подобная форма рефлексов

должна соответствовать пластинам в прямом пространстве, на темнопольном изображении в таком рефлексе наблюдается пластинчатая структура (рис. 4, *c*). Электрограммы от равновесной фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$  показаны на рис. 5.

Таким образом, было установлено, что между метастабильной и равновесной фазами наблюдаются следующие ориентационные соотношения:  $(111)_{\text{fcc}} \parallel (111)_{\text{Ni}_3\text{P}}$ ,  $[\bar{2}\bar{4}\bar{2}]_{\text{fcc}} \parallel [0\bar{1}1]_{\text{Ni}_3\text{P}}$ ,  $(110)_{\text{fcc}} \parallel (031)_{\text{Ni}_3\text{P}}$ ,  $[100]_{\text{fcc}} \parallel [101]_{\text{Ni}_3\text{P}}$ .

### 3. Обсуждение результатов

Как показано выше, методом электронной микроскопии *in situ* мы непосредственно наблюдали превращение метастабильной фазы в равновесную  $\text{Ni}_3\text{P}$ , при этом не было отмечено образования никаких других фаз. Это означает, что превращение происходит без существен-



**Рис. 3.** Дифрактограмма сплава Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>P<sub>20</sub>. *a* — исходный аморфный сплав, *b* — после отжига при *T* = 723 К в течение 60 с, *c* — после отжига при *T* = 853 К в течение 60 с, *d* — после отжига при *T* = 873 К в течение 60 с. 1 — метастабильная фаза, 2 — фаза Ni<sub>3</sub>P.

ного изменения состава. Эволюция рентгенограмм с увеличением температуры и времени термообработки образцов (ослабление интенсивности рефлексов метастабильной фазы и усиление рефлексов фазы Ni<sub>3</sub>P) также согласуется с предположением о переходе метастабильной фазы в равновесную фазу Ni<sub>3</sub>P.

Следует отметить, что определение структуры метастабильной фазы по рентгенограммам затруднено по следующим причинам. На начальном этапе выделения метастабильной фазы имеют малые размеры и в образце также присутствует значительное количество аморфной фазы (рис. 3, *b*). По мере роста кристаллов метастабильной фазы и увеличения ее доли в образце в отдельных его частях начинает происходить распад этой фазы с образованием стабильной фазы Ni<sub>3</sub>P (рис. 3, *c*) и образец становится многофазным. Методы же электронной микроскопии позволяют анализировать фазовые превращения в локальных областях. Результаты, полученные из анализа электронограмм, полностью согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

Исходя из приведенных выше результатов ясно, что наблюдаемая нами ГЦК-фаза — метастабильный фосфид никеля, состав которого близок к составу равновесной фазы Ni<sub>3</sub>P. Плотность метастабильной фазы, видимо, тоже близка к плотности Ni<sub>3</sub>P, поскольку на изображении области образца, где показаны одновременно метастабильная фаза и фаза Ni<sub>3</sub>P (рис. 4), не наблюдаются поры или следы пластической деформации, которые должны присутствовать при значительном объемном эффекте превращения.

Используя представленные выше экспериментальные результаты, можно получить дополнительные сведения о строении метастабильной фазы.

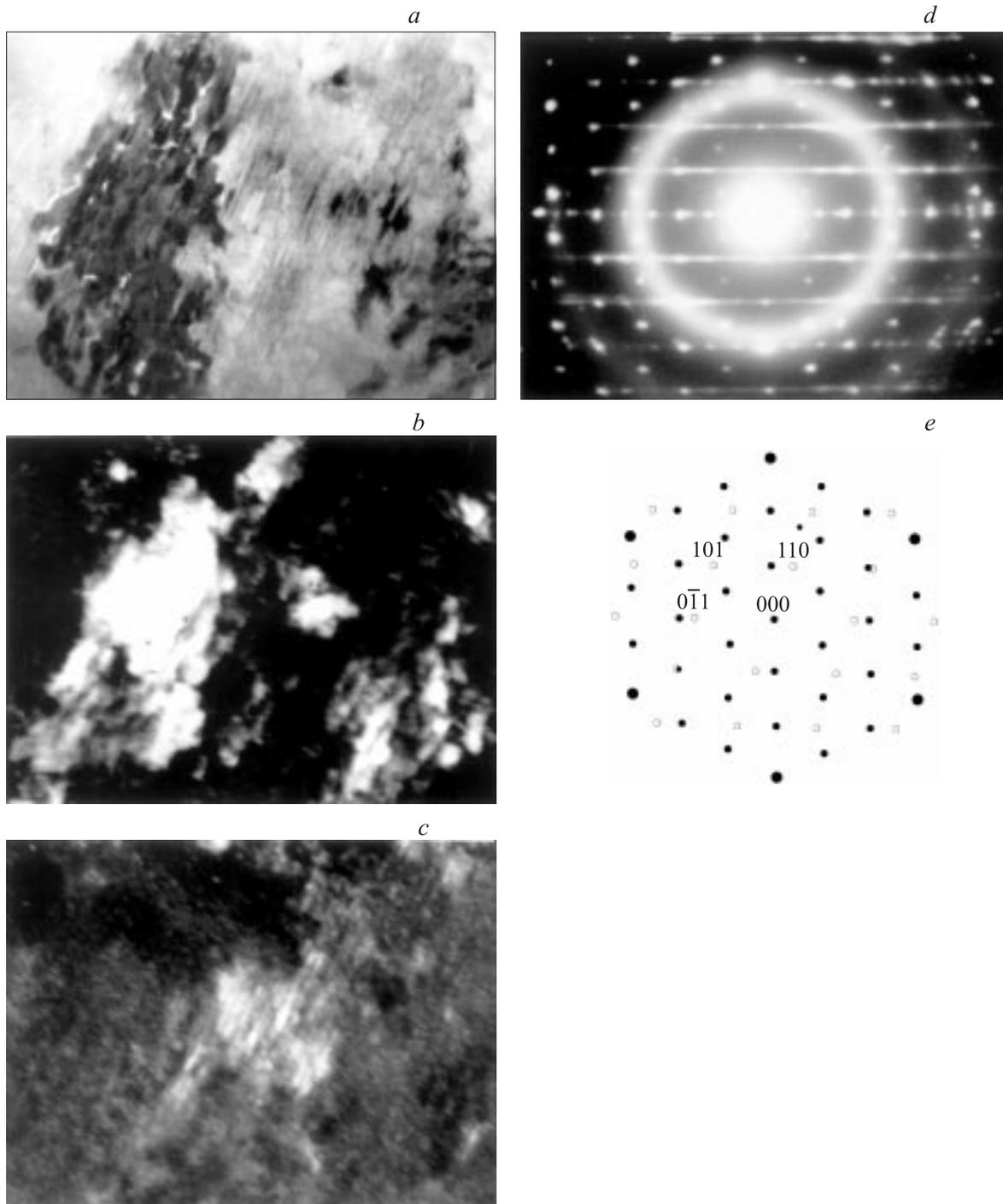
В табл. 2 приведены удельные объемы, рассчитанные для известных в системах Ni–P и Ni–Mo–P соединений. Типичный удельный объем в соединениях Ni–Mo–P находится в пределах 0.0105–0.0125 nm<sup>3</sup>/at. Как указывалось, плотность обсуждаемой новой метастабильной фазы близка к плотности равновесной фазы Ni<sub>3</sub>P. В кубической ячейке с параметром

**Таблица 1.** Экспериментально наблюдаемые *d* и рассчитанные *D*<sub>calc</sub> межплоскостные расстояния и соответствующие им индексы *hkl*

<i>D</i> <sub>calc</sub> , nm	<i>hkl</i>	<i>d</i> , nm (X-ray)	ТЕМ	
			<i>d</i> , nm	Интенсивность
0.9405	111	—	0.938	Слабая
0.8145	200	—	—	Рефлекс отсутствует
0.5759	220	—	0.576	Средняя
0.4912	311	—	0.500	» »
0.4702	222	—	0.469	Слабая
0.4072	400	—	—	Рефлекс отсутствует
0.3737	331	—	—	То же
0.3643	420	—	0.365	Слабая
0.3325	422	—	0.333	» »
0.3135	333	0.3124	0.313	Сильная
0.2880	440	—	0.288	Средняя
0.2753	531	—	0.275	Слабая
0.2715	600	0.2706	0.271	Сильная
0.2456	622	—	0.246	Слабая
0.2351	444	—	—	» »
0.2281	711	—	0.228	» »
	551	—	—	» »
0.2121	731	—	0.212	» »
	553	—	—	» »
0.2036	800	—	—	Рефлекс отсутствует
0.1975	644	—	0.198	Слабая
	820	—	—	» »
0.1920	660	0.1918	0.192	Сильная
0.1881	751	—	0.187	Слабая
	555	—	—	» »
0.1821	840	—	—	» »
0.1788	911	—	0.179	» »
	753	—	—	» »
0.1777	842	—	0.178	» »
0.1663	844	—	0.166	» »
0.1637	933	0.1636	0.164	Сильная

**Таблица 2.** Удельные объемы известных соединений в системах Ni–P и Ni–Mo–P

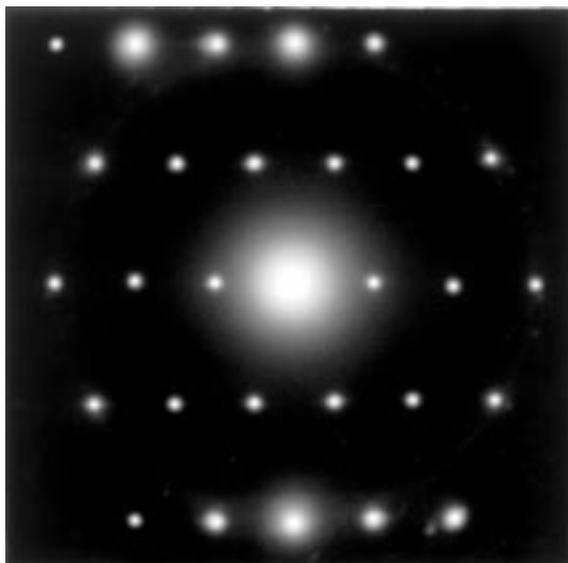
Соединение	Удельные объем, nm <sup>3</sup> /at
Ni	0.011
Ni <sub>3</sub> P	0.01114
MoNi <sub>4</sub>	0.01173
MoNi <sub>3</sub>	0.01189
MoNi	0.0118
Mo <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> P <sub>3</sub>	0.0124
MoNiP	0.0125



**Рис. 4.** Участок ГЦК-фазы, в которой при отжиге образовалась фаза  $\text{Ni}_3\text{P}$ . *a* — светлопольное изображение структуры, *b* — темнопольное изображение структуры в рефлексах, соответствующих ГЦК-фазе, *c* — темнопольное изображение структуры в рефлексах, соответствующих фазе  $\text{Ni}_3\text{P}$ , *d* — картина дифракции от ГЦК-фазы, в которой при отжиге образовались пластины фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$ , *e* — схема электронограммы *d*: светлые кружки — рефлексы фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$  (ось зоны  $[111]$ ), темные кружки — рефлексы ГЦК-фазы (ось зоны  $[111]$ ).

$a = 1.629 \text{ nm}$  при такой плотности можно разместить 356–360 атомов. Гранецентрированной ячейке, как известно, соответствует одиннадцать пространственных групп:  $F23$ ,  $Fm\bar{3}$ ,  $F432$ ,  $F\bar{4}3m$ ,  $Fm3m$ ,  $F4\bar{1}32$ ,  $F\bar{4}3c$ ,  $Fm\bar{3}c$ ,  $Fd\bar{3}$ ,  $F1\bar{3}m$ ,  $Fd\bar{3}c$  [8]. Как уже отмечалось, ни-

каких специальных погасаний не наблюдается; следовательно, в ячейке необходимо разместить 356–360 атомов так, чтобы выполнялись только общие законы погасания. Этому условию отвечают решетки пяти пространственных групп:  $F23$ ,  $Fm\bar{3}$ ,  $F432$ ,  $F\bar{4}3m$ ,  $Fm3m$ .



**Рис. 5.** Электронограмма от равновесной фазы  $Ni_3P$ , ось зоны [111].

Для того чтобы сделать выбор в пользу одной из них, в рамках указанных пространственных групп были смоделированы различные элементарные ячейки (задавались различные положения атомов Ni, Mo, P) и с использованием специальной компьютерной программы получены соответствующие дифракционные спектры. Модельное распределение интенсивностей сравнивалось с экспериментальными дифракционными картинками. Как уже указывалось, картины дифракции электронов имеют некоторые характерные черты. К ним относятся усиление рефлексов типа  $(3h3k3l)$  и отсутствие рефлексов  $(200)$ ,  $(400)$  и  $(331)$ . С учетом этих особенностей наилучшее согласие теоретически рассчитанных и экспериментальных дифракционных картин наблюдалось для решетки пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ , в которой атомы расположены в позициях, приведенных в табл. 3.

**Таблица 3.** Предлагаемое положение атомов в метастабильной ГЦК-фазе

Атом	Тип позиции	$x$	$y$	$z$
Ni(Mo)	96k	0.0833	0.0833	0.25
Ni(Mo)	48g	0.0833	0.25	0.25
Ni(Mo)	32f	0.0833	0.0833	0.0833
Ni(Mo)	32f	0.4166	0.4166	0.4166
Ni(Mo)	32f	0.3333	0.3333	0.3333
Ni(Mo)	24e	0.3333	0	0
Ni(Mo)	4a	0	0	0
Mo	4b	0.5	0.5	0.5
P	48h	0	0.3333	0.3333
P	32f	0.1666	0.1666	0.1666
P	8c	0.25	0.25	0.25

Обсудим данные табл. 3 более подробно. Для того чтобы моделируемая дифракционная картина имела те же характерные черты, что и экспериментально наблюдаемые, необходимо, чтобы в позициях  $8c$ ,  $32f$  ( $x = 0.1666$ ) и  $48h$  размещались атомы с меньшей (P), а в позиции  $4b$  с большей (Mo) рассеивающей способностью, чем в среднем по элементарной ячейке. Частичное замещение никеля молибденом в позициях  $4a$ ,  $24e$ ,  $32f$  ( $x = 0.3333$ ),  $32f$  ( $x = 0.4166$ ),  $32f$  ( $x = 0.0833$ ),  $48g$  и  $96k$  не вносит качественных изменений в моделируемую дифракционную картину. Таким образом, только 1.11 at.% Mo должно располагаться в строго определенной позиции  $4b$ . Однако содержание Mo в исходном аморфном сплаве значительно выше (10%), поэтому остальные атомы Mo могут замещать Ni в его позициях, а также переходить в оставшуюся аморфную фазу, которая сохраняется на этой стадии.

Таким образом, при кристаллизации аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  образуется неизвестная ранее метастабильная фаза. Эта фаза имеет ГЦК-решетку пространственной группы  $Fm\bar{3}m$  с параметром  $a = 1.629$  nm и является фосфидом с составом, близким к  $(Ni(Mo))_3P$ .

Авторы выражают благодарность В.В. Молоканову за предоставление образцов аморфных сплавов.

### Список литературы

- [1] G.E. Abrosimova, A.S. Aronin. J. Rap. Sol. **6**, 29 (1991).
- [2] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.А. Стельмух. ФТТ **33**, 3570 (1991).
- [3] Ф.Е. Люборский. Аморфные металлические сплавы. Металлургия, М. (1987). С. 584.
- [4] A. Inoue, M. Yamamoto, H.M. Kimura, T. Masumoto. J. Mater. Sci. Lett. **6**, 194 (1987).
- [5] A.R. Yavari. Acta Met. **36**, 1863 (1988).
- [6] A. Garcia Escorial, A. Greer. J. Mater. Sci. **22**, 4388 (1987).
- [7] G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, E. Ignat'eva, V. Molokanov. J. Magn. Magn. Mater. **203**, 169 (1991).
- [8] Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases / Eds P. Villars, L.D. Calvert. American Society for Metals. Metals Park (1986). Vol. 3. 3528 p.