

# Фазовое расслоение и кристаллизация в аморфном сплаве $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, А.Ф. Гуров, И.И. Зверькова, Е.Ю. Игнатьева

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

(Поступила в Редакцию 2 февраля 1998 г.)

Методами рентгенографии, просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии исследована эволюция структуры в аморфном сплаве  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  при отжиге выше и ниже температуры стеклования. Обнаружено, что при отжиге выше температуры стеклования в аморфной фазе происходит фазовое расслоение на области размером около 100 нм с разным химическим составом. Микродифракция от таких образцов представляет собой диффузные кольца, вектор рассеяния, соответствующий максимуму интенсивности, меняется от места к месту в интервале от 4.88 до 4.78  $nm^{-1}$ . Кристаллизация в температурном интервале между температурами стеклования и кристаллизации приводит к образованию групп нанокристаллов размеров 20–30 нм, которые граничат непосредственно друг с другом и образуются по полиморфному механизму. При понижении температуры отжига ниже температуры стеклования происходит изменение механизма кристаллизации. При этих температурах аморфная матрица кристаллизуется по эвтектическому механизму с образованием эвтектических колоний.

В настоящее время много внимания уделяется новому классу материалов — массивным аморфным сплавам [1,2]. Эти сплавы (как правило, на основе Zr) имеют сложный химический состав и обладают рядом выдающихся свойств, из которых следует отметить большую энергию упругой деформации, большой модуль Юнга и др. Повышенное внимание к этим материалам связано и с тем фактом, что они могут быть получены в массивном состоянии, вследствие чего появляется возможность реализации таких замечательных свойств в большом объеме материала. Температура стеклования  $T_g$  и температура кристаллизации  $T_x$  этих сплавов заметно отличаются. Таким образом, существует сравнительно широкий температурный интервал, в котором сплавы находятся в состоянии переохлажденной жидкости, и при этом резко меняются их свойства. Понять, что происходит с массивным аморфным сплавом в температурном интервале  $T_g < T < T_x$  довольно сложно, поскольку эти сплавы являются многокомпонентными. В то же время существуют другие сплавы с  $\Delta T = T_x - T_g > 0$  более простого химического состава, которые пока не получены в массивном состоянии. К таким сплавам относится сплав  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , имеющий высокую термическую стабильность при  $T_g < T < T_x$ , а также хорошие коррозионные свойства [3].

В данной работе на примере сплава Ni–Mo–P принята попытка проследить за эволюцией аморфного состояния при нагреве, причем особое внимание уделено его изменениям в температурном интервале  $T_x - T_g$ . Исследования превращений при  $T_g < T < T_x$  не только будут полезны для понимания превращений в массивных аморфных сплавах, но имеют и самостоятельное значение, поскольку дают новую информацию о процессах, происходящих в структуре аморфного сплава в температурном интервале между температурами стеклования и кристаллизации. Кроме того, с их помощью можно определять механизм кристаллизации, а также структуру и морфологию образующихся кристаллических фаз.

## 1. Методика эксперимента

Аморфный сплав  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  был получен в виде ленты закалкой расплава на быстровращающийся диск. Ширина ленты составляла 1 мм, толщина — 40  $\mu m$ . Исследования структуры проводили дифракционными методами, используя дифрактометр Siemens D-500 (с  $Cu K_{\alpha}$ -излучением) и электронные микроскопы JEM-100 CX и JEOL-4000 EX. Образцы для электронно-микроскопических исследований готовились ионным утонением. Для изучения термических свойств применялся также дифференциальный сканирующий калориметр системы Perkin–Elmer. Термообработка образцов осуществлялась в печи сопротивления и в калориметре, что позволяло фиксировать долю превращения при нагреве или отжиге. Съемка микродифракционных картин в микроскопе JEOL-4000 EX проводилась в условиях, когда размер области, с которой получали электронограмму, не превышал 15 нм. Подробности проведения эксперимента будут также даны в соответствующих разделах.

## 2. Экспериментальные результаты

Температура стеклования  $T_g$  исследуемого сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  ниже температуры кристаллизации  $T_x$ , что следует из термограммы, представленной на рис. 1. Измерения проводились при скорости нагрева образца 20 К/мин. Величина  $T_g$  составляет 430 °С,  $T_x$  равна 457 °С. Разница между температурами стеклования и кристаллизации небольшая, но этого достаточно для проведения термообработок с целью последующего изучения структуры образцов, отожженных в этом температурном интервале.

Образцы отжигались в течение разного времени при температурах ниже и выше температуры стеклования. Структура образца после отжига при 400 °С в течение часа изображена на рис. 2. После такой термообработки

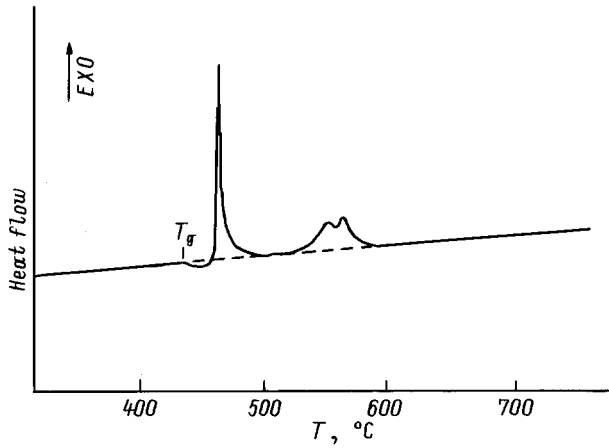


Рис. 1. Термограмма сплава  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$ .

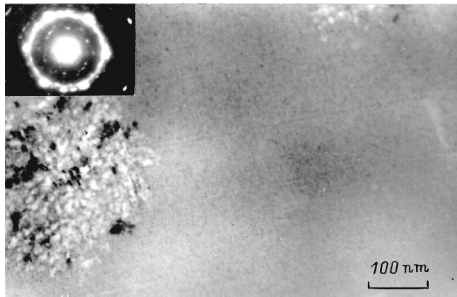


Рис. 2. Микрофотография образца, отожженного при  $440^\circ\text{C}$  в течение часа.

сплав является частично кристаллическим и содержит аморфную фазу и кристаллические эвтектические колонии, состоящие из двух фаз. Аморфная матрица на микрофотографии имеет равномерный контраст без каких-либо особенностей. Структура образца после отжига  $435^\circ\text{C}$  в течение 20 min показана на рис. 3. Видно, что в отличие от предыдущего случая структура имеет ярко выраженный пятнистый контраст. Не исключено, конечно, что основная доля контраста обусловлена толщиной образца, и тонкие места выглядят более светлыми. Однако возникает вопрос, почему при приготовлении электронно-микроскопических образцов после отжига в этом температурном интервале (при использовании абсолютно таких же режимов приготовления) возникает их неравномерное утонение. Возможно, это связано с разным химическим составом травимых областей.

Кристаллизация сплава начинается в местах, которые выглядят на микрофотографиях более светлыми. В этих местах образуются кристаллы ГЦК-твердого раствора Mo в Ni размером 20–30 nm. Характерной особенностью такой структуры является то, что эти нанокристаллы непосредственно граничат друг с другом, и между ними нет никакой зоны аморфной фазы. На рис. 4 представлено изображение таких мест: на рис. 4, *a* — с меньшим увеличением, на рис. 4, *b* — высококонтрастное изображение. Следует отметить, что кри-

сталлизация происходила до утонения образцов, поэтому неравномерное распределение кристаллов на начальных стадиях кристаллизации — их появление в светлых местах — с толщиной объекта не связано.

Были предприняты специальные попытки исследовать структуру образца с пятнистым контрастом. Следует отметить, что такой контраст возникал всегда на образцах,

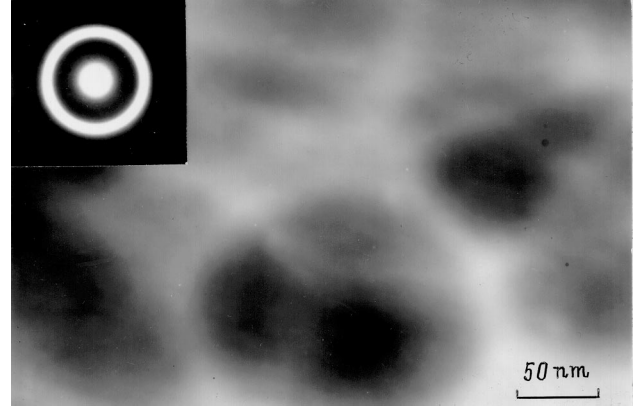


Рис. 3. Микрофотография образца, отожженного при  $435^\circ\text{C}$  в течение 20 min.

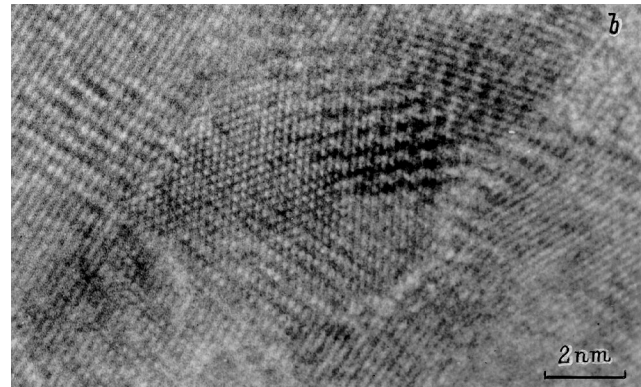
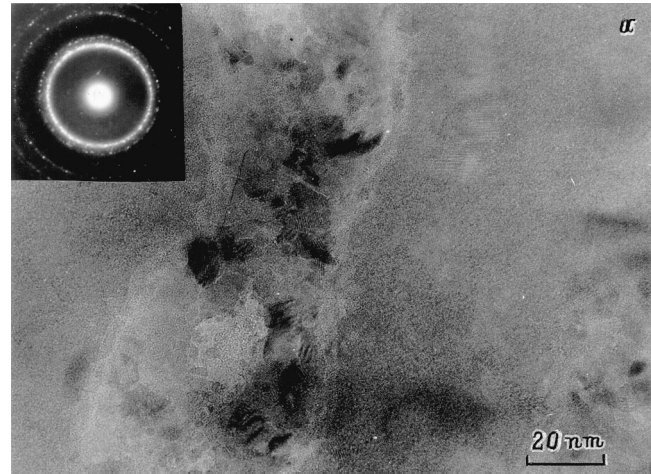


Рис. 4. Микроструктура образца на начальных стадиях кристаллизации. *a* — светлопольное изображение, *b* — высококонтрастное изображение.

отожженных в температурном интервале между  $T_g$  и  $T_x$ . Для изучения структуры были использованы картины микродифракции, полученные с участков образца с пятнистым контрастом. Размер участка образца, формирующего картину, составлял 15 nm. Серия дифракционных картин была получена в идентичных дифракционных условиях, за чем осуществлялся специальный контроль. Затем полученные картины были оцифрованы. Вектор рассеяния (дифракции), соответствующий максимуму интенсивности основного диффузного кольца, измерялся с использованием специальных компьютерных программ обработки изображений.

Было обнаружено, что вектор рассеяния, соответствующий максимуму интенсивности диффузного гало от аморфной фазы, менялся от одной области образца к другой. Максимальное изменение вектора рассеяния  $S$  ( $S = 2 \sin \theta / \lambda$ , где  $\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda$  — длина волны) составляло  $0.1 \text{ nm}^{-1}$ . К сожалению, мы не можем поставить в соответствие определенным значениям вектора рассеяния участок образца в тем или иным типом контраста; в ряде случаев области перекрывались, а величины векторов рассеяния имели непрерывное распределение. Однако не вызывает сомнений, что величины векторов рассеяния, соответствующих максимумам интенсивности диффузных колец, изменяются при переходе от одной области аморфного образца к другой.

При исследовании структуры образцов методом рентгенографии наблюдались аналогичные изменения дифракционной картины. На рис. 5 показаны первые диффузные максимумы для исходного (кривая 1) и отожженного (кривая 2) образцов. Положение диффузного максимума исходного аморфного образца соответствует  $d = 0.205 \text{ nm}$  ( $S = 4.88 \text{ nm}^{-1}$ ). После отжига форма диффузного максимума искажается. Если проанализировать форму максимума отожженного образца, то оказывается, что он может быть описан двумя гауссианами, хотя при этом видно, что наблюдаемая дифракционная картина лучше описывается большим количеством гауссианов, т.е. структура образца может быть охарактеризована

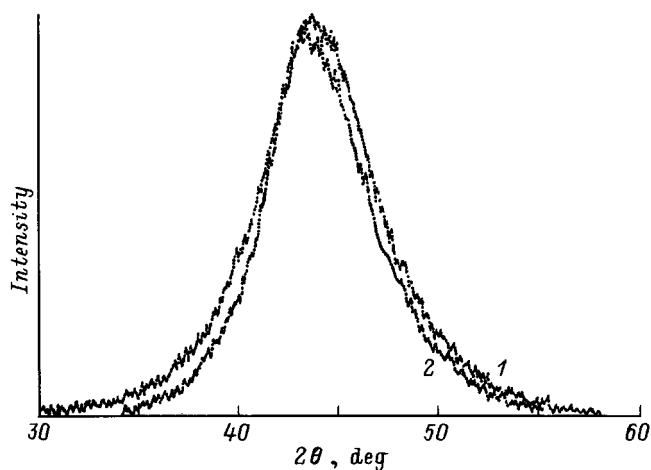


Рис. 5. Рентгенограммы исходного (1) и отожженного при  $435^\circ\text{C}$  (2) образцов.

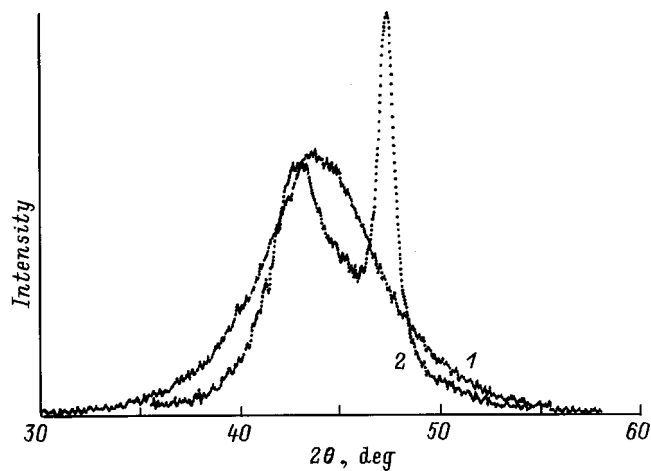


Рис. 6. Рентгенограммы исходного (1) и отожженного при  $435^\circ\text{C}$  в течение 55 min (2) образцов.

целым набором координационных сфер с непрерывно меняющимся радиусом. Еще в большей степени это изменение видно на начальных стадиях кристаллизации (рис. 6). Кривая 1 на рис. 6 — та же, что и на рис. 5. Кривая 2 на рис. 6 соответствует образцу, отожженному при  $435^\circ\text{C}$  в течение 55 min. По мере увеличения длительности термообработки точность описания максимума только двумя гауссианами возрастает, причем эти максимумы смещаются в противоположных направлениях.

Кристаллизация начинается с выделения кристаллов ГЦК-твердого раствора Mo в Ni. По мере увеличения доли кристаллической фазы при отжиге смещение левого диффузного максимума возрастает (до значения  $S = 4.78 \text{ nm}^{-1}$ ). Параметр решетки твердого раствора на основе Ni составляет  $0.358 \text{ nm}$ .

### 3. Обсуждение результатов

Природа процессов, происходящих в аморфных сплавах в температурном интервале  $T_x - T_g$ , достаточно сложна. Известно, что в температурном интервале между температурами стеклования и кристаллизации резко меняются физические свойства: падает вязкость, ускоряются диффузионные процессы. В [4] было показано, что сплав Ni–Mo–P имеет большую стабильность в данном температурном интервале. Величина энергии активации кристаллизации составляет около  $1000 \text{ kJ/mol}$  [4], что больше соответствующих значений для большинства аморфных сплавов ( $145 - 250 \text{ kJ/mol}$ ) [5]. Следовательно, в пределах этого температурного интервала в сплаве протекают процессы, приводящие к понижению его свободной энергии. Одним из таких процессов может быть расслоение в пределах аморфного состояния на области с разным химическим составом и/или ближним порядком. В пользу этого предположения могут свидетельствовать следующие экспериментальные данные.

1) В указанном температурном интервале происходят процессы, приводящие к возникновению областей

размером около 100 nm, имеющих разный контраст на электронно-микроскопических изображениях (рис. 2). Вектор рассеяния при переходе от одного места образца к другому меняется от 4.88 до 4.78 nm<sup>-1</sup>.

2) В отдельных областях при отжиге при температурах выше температуры стеклования происходит кристаллизация (образуются нанокристаллы Ni). Эти области на электронно-микроскопических изображениях выглядят более светлыми. Переходных областей аморфной фазы между нанокристаллами нет (рис. 4, b). Обычно при нанокристаллизации зерна нанофазы равномерно распределены в аморфной матрице, и между нанокристаллами существуют области с аморфной структурой [6]. Существование этих аморфных областей обычно связывают [7] с изменением в процессе кристаллизации их химического состава и повышением таким образом их термической стабильности. Концентрационное перераспределение может происходить до начала кристаллизации в пределах аморфного состояния, а также в результате первичной кристаллизации, когда состав образующихся кристаллов отличается от состава матрицы. В результате кристаллизации по первичному механизму остающаяся аморфная матрица меняет свой состав. Можно ожидать, что состав "светлых" областей соответствует твердому раствору Mo в Ni, так как, хотя здесь образуется несколько кристаллов, межзеренных областей аморфной матрицы нет и нанокристаллы граничат непосредственно друг с другом. Очевидно, эти области кристаллизуются по полиморфному механизму, т.е. без изменения химического состава. Согласно [8], фосфор практически не растворяется в никеле, поэтому можно ожидать, что при кристаллизации ГЦК-твердого раствора на основе Ni почти весь фосфор будет сосредотачиваться в аморфной матрице (за пределами "светлых" областей). Оценка состава твердого раствора по величине параметра решетки ГЦК-фазы в рамках закона Вегарда дает значение ~ 12 at.% Mo в Ni. Это значение соответствует равновесной растворимости Mo в Ni при температуре отжига. Избыточное же количество фосфора, скорее всего, перераспределяется в области "темного" контраста до начала кристаллизации.

3) При кристаллизации ниже температуры стеклования механизм кристаллизации иной: происходит эвтектическая кристаллизация с образованием колоний. В этом случае перераспределение компонентов перед началом кристаллизации происходит незначительно или вообще не происходит.

4) Искажение максимума на рентгенограммах до и на начальных стадиях кристаллизации при  $T_g < T < T_x$  может быть также связано с перераспределением компонентов во время термообработки. При этом следует ожидать, что концентрация фосфора в аморфной матрице будет расти, поскольку он практически нерастворим в ГЦК-Ni.

Следует отметить, что фазовое расслоение в пределах аморфного состояния в сплавах с фосфором наблюдалось и ранее [9]. В [10] наблюдалось повышение термической стабильности областей, обогащенных фосфором, поэтому аморфные области с повышенным содержанием фосфора благодаря более высокой термической стабильности будут кристаллизоваться позже. Фазовый состав этих областей после кристаллизации пока не ясен и для его определения необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, после термообработки аморфного сплава Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>P<sub>20</sub> в температурном интервале между температурами стеклования и кристаллизации в аморфной фазе происходит расслоение на области размером около 100 nm с разным химическим составом. Кристаллизация в температурном интервале  $T_x - T_g$  начинается с образования групп нанокристаллов твердого раствора на основе Ni. Эти группы появляются в тех местах, которые после утонения образцов выглядят на микрофотографиях более светлыми. Нанокристаллы не имеют прослоек аморфной фазы между собой и граничат непосредственно друг с другом. Кристаллизация этих областей идет по полиморфному механизму. Понижение температуры отжига ниже температуры стеклования приводит к изменению механизма кристаллизации, при этих температурах она идет по эвтектическому механизму.

Авторы выражают благодарность В.В. Молоканову за получение лент аморфного сплава, а также Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты № 96-02-19582 и 97-02-17753) за финансовую поддержку работы.

## Список литературы

- [1] L.Q. Xing, P. Ochina. Mater. Lett. **30**, 283 (1997).
- [2] W.H. Wang, Q. Wei, H.Y. Bai. Appl. Phys. Lett. **74**, 58 (1997).
- [3] V.V. Molokanov, A.I. Shcherbakov, M.I. Petrzhik, T.N. Mikhailova, A.S. Aronin, T.E. Andreeva. Protect. Met. **33**, 127 (1997).
- [4] V.V. Molokanov, T.N. Mikhailova, I.A. Kliger, M.I. Petrzhik. Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 474 (1997).
- [5] К. Судзуки, Х. Фудзимори, Л. Хасимото. Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [6] A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, I.I. Zver'kova, Yu.V. Kir'janov, V.V. Molokanov, M.I. Petrzhik. Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 536 (1997).
- [7] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, И.И. Зверькова, А.Ф. Гуров, Ю.В. Кирьянов. ФТТ **40**, 1, 10 (1998).
- [8] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Металлургиздат, М. (1962). 1488 с.
- [9] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Л.В. Воропаева. Металлофизика **11**, 102 (1989).
- [10] А.С. Аронин, С.А. Иванов, А.Е. Якшин. ФТТ **33**, 9, 2527 (1991).