

Начальные стадии распада аморфной фазы в массивном металлическом стекле Zr–Cu–Ti

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, А.Ф. Гуров, Ю.В. Кирьянов, В.В. Молоканов*

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

*Институт металлургии Российской академии наук,
117911 Москва, Россия

E-mail: gabros@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 20 октября 1998 г.)

Методами рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии, дилатометрии и просвечивающей электронной микроскопии исследованы начальные стадии распада аморфной фазы в массивном металлическом стекле на основе циркония. Обнаружено, что кристаллизация массивного металлического стекла происходит в несколько стадий, причем на первой стадии объемный эффект превращения равен более 1.6%, что составляет около 80% полного объемного эффекта кристаллизации. Показано, что первая стадия распада аморфной фазы в массивном металлическом стекле $Zr_{29}Ti_{11}Cu_{60}$ приводит к образованию нанокристаллической структуры с размером зерна 1–5 нм. Проанализировано изменение формы дифракционных максимумов при образовании очень мелкой нанокристаллической структуры.

Новый всплеск интереса к аморфным материалам связан с созданием новых массивных аморфных сплавов или массивных металлических стекол. Возможность получения массивных металлических стекол закалкой расплава обусловлена тем, что удалось найти новые композиции, которые имеют высокую вязкость в жидком состоянии и могут быть получены в аморфном состоянии при сравнительно небольшой скорости охлаждения расплава. Температура стеклования этих материалов обычно ниже температуры кристаллизации, вследствие чего существует заметный температурный интервал, когда сплав находится в состоянии переохлажденной жидкости [1–3]. Как правило, эти материалы на основе циркония имеют сложный химический состав и в очень редком случае содержат менее трех компонентов. Массивные металлические стекла имеют хорошие механические свойства, они характеризуются очень большой запасенной энергией упругой деформации, причем величина упругой деформации может превышать 3% [4]. В температурном интервале выше температуры стеклования некоторые массивные стекла, например $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$, являются сверхпластичными [5], в частично закристаллизованном состоянии массивное стекло $Zr_{57}Ti_{15}Al_{10}Cu_{20}Ni_8$ обладает высокими пределами текучести и прочности (1800 и 1950 МПа соответственно) [6], его твердость возрастает на начальных стадиях кристаллизации [7,8].

Массивные металлические стекла были разработаны и получены независимо тремя исследовательскими группами в Японии [1], США [3] и России [9]. Настоящая работа посвящена исследованию термической стабильности и начальных стадий распада аморфной фазы в массивном металлическом стекле $Zr_{29}Ti_{11}Cu_{60}$, содержащем только три компонента.

1. Методика эксперимента

Для получения сплавов использовались чистые металлы (> 99.8% чистоты). Слитки весом в 25 г переплавлялись четыре раза в дуговой печи в атмосфере аргона. Металлическое стекло $Zr_{29}Ti_{11}Cu_{60}$ было получено в виде стержней диаметром 3 мм литьем в медный тигель в атмосфере гелия.

Структура и термическая стабильность металлического стекла исследовалась методами дифференциальной сканирующей калориметрии, дилатометрии, рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Калориметрические исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC-7 при скорости нагрева 20 K/min. Для дилатометрических измерений использовался дилатометр Perkin-Elmer TMA-7; скорость нагрева при дилатометрических измерениях составляла 10 K/min. Дилатометрические и калориметрические измерения проводились в атмосфере аргона.

Структуры исходных и отожженных образцов изучались методами рентгенографии, просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии на одних и тех же образцах. Рентгеновские исследования были выполнены на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием $Cu K_{\alpha}$ -излучения. Для электронномикроскопических исследований использовались электронные микроскопы JEOL-100 CX и JEOL 4000 EX ($U = 400 kV$), фольги для электронной микроскопии готовились ионным утонением.

Размер зерна в закристаллизованных образцах определялся по данным электронной микроскопии. При анализе дифракционных картин использовались специальные программы разложения перекрывающихся дифракционных максимумов и определения полуширины дифракционных пиков.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

После получения образцы были аморфными. На рентгенограммах и электронограммах присутствовали только диффузные отражения, характерные для аморфной фазы. Никаких признаков кристаллических фаз не было обнаружено и на электронномикроскопических изображениях.

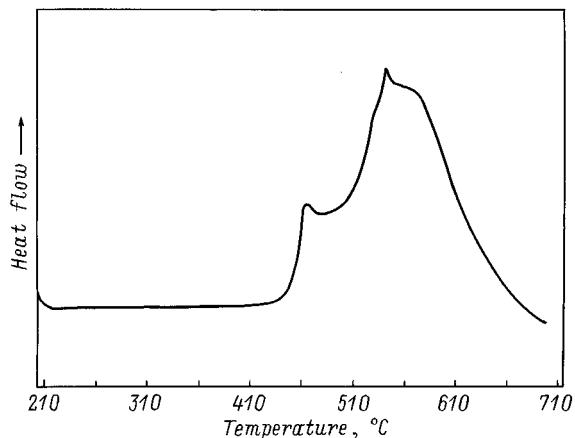


Рис. 1. Термограмма массивного металлического стекла $Zr_{29}Ti_{11}Cu_{60}$.

На рис. 1 представлена калориметрическая кривая образца, снятая при скорости нагрева 20 K/min . На термограмме присутствует широкий экзотермический максимум, простирающийся в температурном интервале $400\text{--}700^\circ\text{C}$. Этот широкий пик состоит, как минимум, из трех перекрывающихся максимумов. Температуры максимумов первых двух субпиков составляют 491 и

545°C соответственно. После нагрева в калориметре образцы были покрыты слоем окисла. На рис. 2 приведена рентгенограмма образца, нагретого в калориметре до 508°C (окончание первого субпика DSC) и быстро охлажденного до комнатной температуры. На рентгенограмме присутствуют преимущественно отражения, соответствующие оксиду ZrO_2 . Помимо отражений от оксидов наблюдаются слабые отражения от кристаллов меди. После механического снятия поверхностных слоев на рентгенограммах остаются только диффузные отражения (рис. 2, *b*) и на первый взгляд дифракционные картины свидетельствуют об аморфной структуре.

После нагрева до 530°C (середина левой ветви второго субпика DSC) образцы содержат ряд кристаллических фаз. Полировка поверхности образца не приводит к существенному изменению дифракционной картины: отражения от слоя оксида исчезают, а отражения, отвечающие остальным кристаллическим фазам, сохраняются. Таким образом, создается впечатление, что первый субпик на калориметрической кривой обусловлен окислением поверхности образца при сохраняющейся в объеме аморфной фазе, а кристаллизация соответствует более высокотемпературным субпикам на кривой DSC.

Чтобы проверить это предположение, были проведены дополнительные эксперименты.

1) Вес образца калориметрических исследований был существенно увеличен. В первой серии экспериментов исследовались образцы толщиной 0.2 mm (диаметр образцов составлял 3 mm). В серии дополнительных экспериментов толщина образца составляла 1.5 mm . Таким образом, площадь поверхности была увеличена практически вдвое, в то время как вес образца увеличился в 7.5 раз. В этом случае вклад процесса окисления в суммарный тепловой эффект превращения должен был заметно уменьшиться, так как он связан с окислением

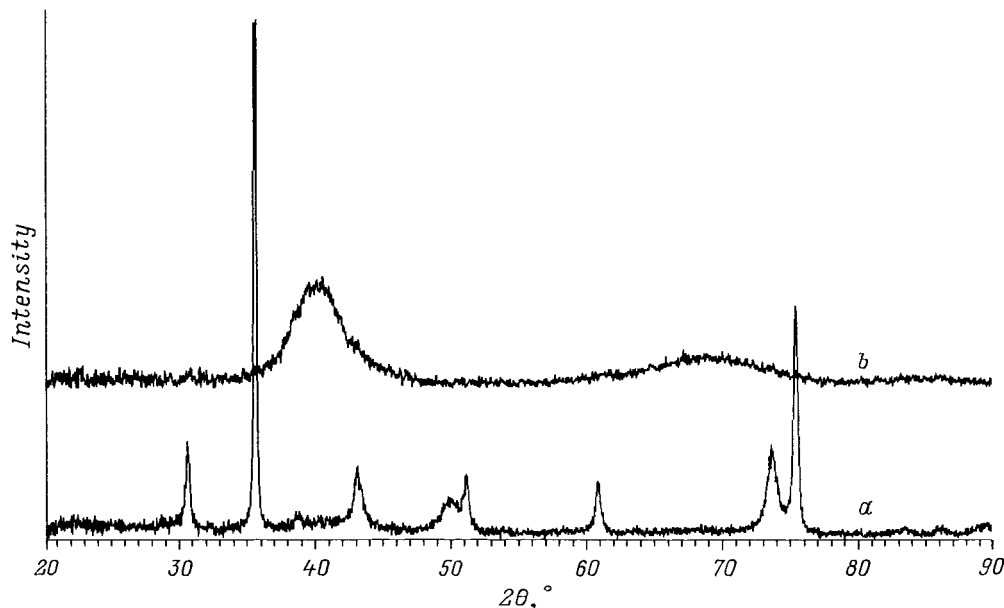


Рис. 2. Рентгенограмма образца, нагретого в калориметре до 508°C до (а) и после (b) полировки поверхности.

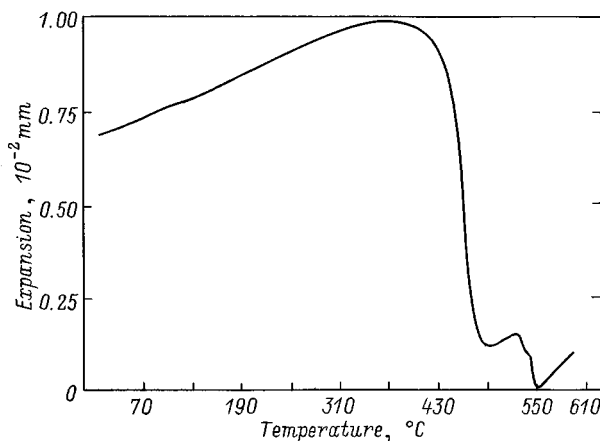


Рис. 3. Дилатометрическая кривая при скорости нагрева 10 K/min.

поверхности. Однако существенного изменения площади первого субпика кривой DSC не произошло. Следовательно, можно считать, что первый субпик связан не только с процессом окисления поверхности.

2) В том же температурном интервале были проведены дилатометрические измерения. Дилатометрическая кривая, снятая при скорости нагрева 10 K/min, приведена на рис. 3. Как видно из рисунка, кристаллизация аморфного образца происходит в две стадии. Объемный эффект, соответствующий первой стадии превращения, значительно больше объемного эффекта на второй стадии. Более того, вторая стадия, очевидно, включает в себя не один процесс, что следует из сложной формы второго максимума. Следует отметить, что первая стадия превращения на дилатометрической кривой соответствует первой стадии превращения на калориметрической кривой, а наблюдаемая разница в температурах обусловлена разной скоростью нагрева, связанной с конструктивными особенностями дилатометра. Полный объемный эффект кристаллизации составляет около 2%, что является довольно типичной величиной для кристаллизации металлических стекол [10]. Объемный эффект превращения на первой стадии составляет около 80% всего объемного эффекта кристаллизации. Такая большая величина объемного эффекта на первой стадии не согласуется со сделанным ранее заключением о том, что после первой стадии превращения структура остается аморфной. Величина объемного эффекта на этой стадии (более 1.6%) слишком велика для процессов структурной релаксации аморфной фазы, которые идут при нагреве. Поэтому естественно заключить, что во время стадии превращения, соответствующей первому субпику DSC, происходит кристаллизация сплава. Процесс окисления идет параллельно и не оказывает существенного влияния на форму кривых DSC.

Для исследования изменений структуры, соответствующих первой стадии превращения, рентгенограммы снимали после полировки образцов, т.е. удаления поверх-

ностного слоя окисла. На рис. 4 представлены рентгенограммы исходного образца (а) и образца, нагретого в калориметре до температуры 508°C (b) (т.е. до температуры выше температуры конца первого субпика DSC). Обе рентгенограммы содержат только диффузные максимумы, однако дифракционные картины заметно различаются. Анализ полученных дифрактограмм велся с помощью специальных компьютерных программ, позволяющих проводить коррекцию фона, сглаживание, разделение перекрывающихся максимумов, а также определять полуширины максимумов. Форму диффузного максимума описывали с помощью гауссиана

$$h \exp(-bx^2),$$

причем подгонка экспериментальной и расчетной кривой проводилась по обоим параметрам: h и b . Следует отметить, что первый максимум кривой (а), отвечающей исходной аморфной фазе, описывается одним гауссианом с высокой степенью точности, полуширина максимума составляет 4.3 в единицах 2θ ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение), что является достаточно типичной величиной для металлических стекол (рис. 5, а).

Дифрактограмма образца (b), нагретого до температуры окончания первого субпика DSC, отличается от кривых, характерных для металлических стекол. Типичная дифракционная картина от металлической аморфной фазы представляет собой набор диффузных максимумов, первый из которых является наиболее интенсивным и резко отличается по интенсивности от всех последующих; для второго максимума характерно наличие ярко выраженного плеча со стороны больших углов дифракции; а последующие максимумы имеют резко уменьшающуюся интенсивность. При структурной релаксации, предшествующей кристаллизации металлических стекол, высота пиков интерференционной функции увеличивается на 2–3% [11]. T. Egami, исследовавший структурную релаксацию в металлических стеклах, отмечал, что структурная релаксация не является начальной стадией кристаллизации, она ведет к увеличению стабильности

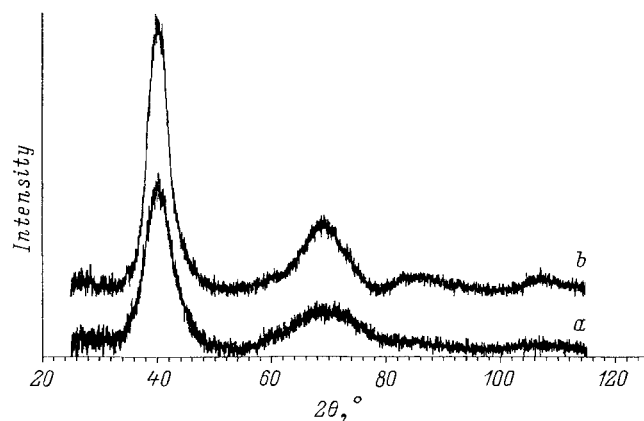


Рис. 4. Дифрактограммы исходного образца (а) и после нагрева до 508°C и последующей полировки поверхности (b).

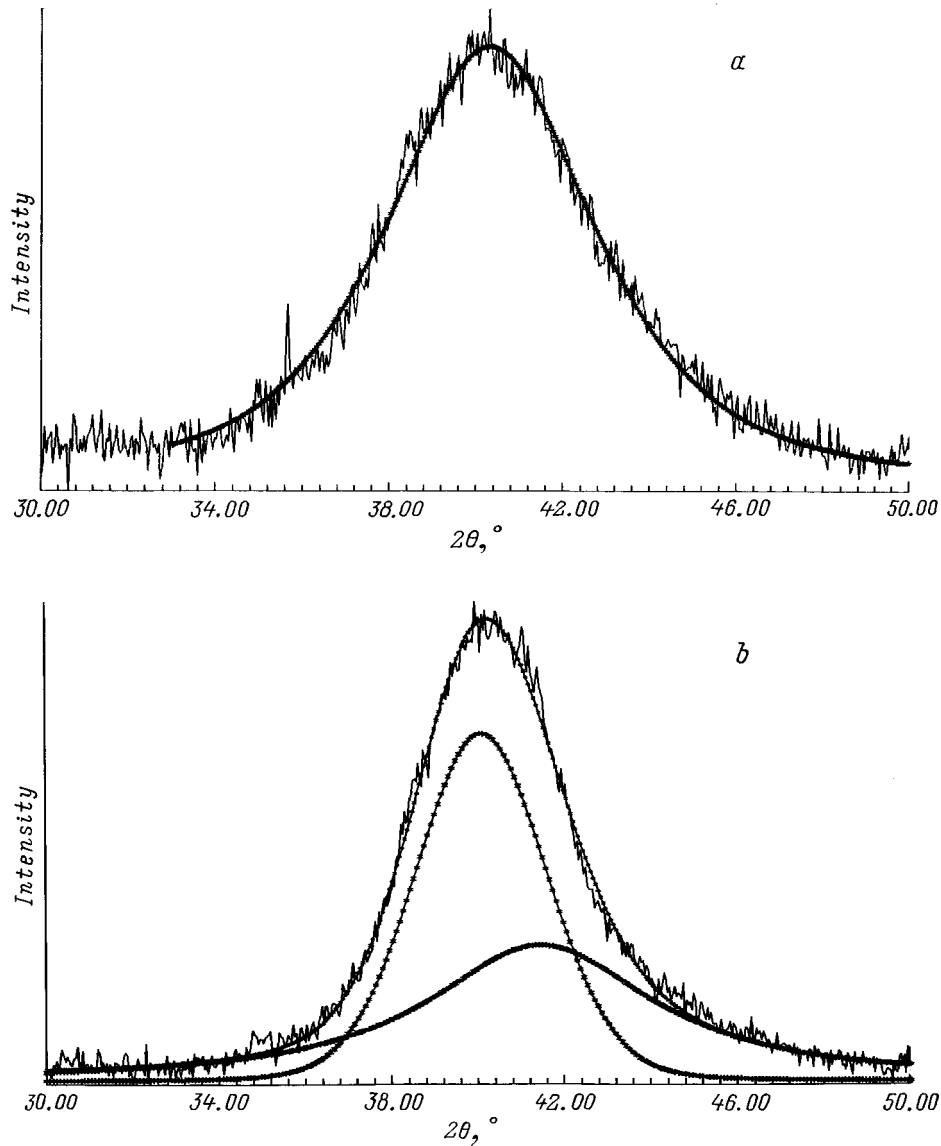


Рис. 5. Аппроксимация первого диффузного максимума исходного образца (*a*) и после нагрева до 508°C (*b*) (наряду с двумя гауссианами приведена суммарная кривая).

аморфного состояния. Подтверждением этому может служить хотя бы тот факт, что изменения второго пика интерференционной функции при структурной релаксации и кристаллизации противоположны [12]. Наблюдаемая нами после нагрева образца дифракционная картина, очевидно, не соответствует случаю структурной релаксации аморфной фазы. Нормализованная интенсивность первого максимума на кривой (*b*) на 10% больше, чем на кривой (*a*), полуширина этого максимума составляет 3.6 (в единицах 2Θ) по сравнению с 4.3 в предыдущем случае, количество и величина осцилляций заметно больше. Существенно изменилась кривая и в области второго максимума: вместо широкого второго максимума с плечом со стороны больших углов дифракции появились два выраженных максимума, положения

которых не совпадают с положением плечей максимума исходной аморфной фазы. И наконец, есть еще одно важное различие: первый максимум на дифракционной картине от образца (*b*) не удастся описать только одним гауссианом, но он достаточно хорошо описывается суммой двух гауссианов (рис. 5, *b*), один из которых соответствует аморфной фазе. Можно предположить, что второй гауссиан с меньшей полушириной отвечает образующейся нанокристаллической структуре. Доля нанокристаллической составляющей структуры больше, чем аморфной фазы, что согласуется с результатами dilatометрических исследований. Следует отметить, что разница в площади диффузных максимумов не столь велика, как этого следовало бы ожидать из анализа dilatометрических данных. Однако необходимо учиты-

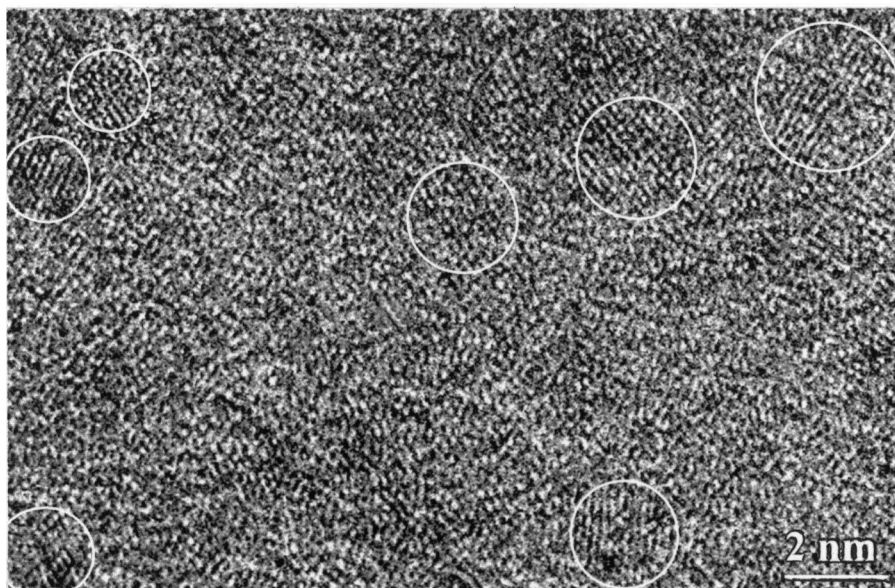


Рис. 6. Высокоразрешающее электронномикроскопическое изображение структуры образца после нагрева в калориметре до 508°C.

вать, что в нанокристаллических материалах с таким размером зерна доля границ зерен чрезвычайно велика и разупорядоченная структура границ несомненно вносит вклад в диффузное рассеяние. Полученные экспериментальные данные не позволяют сделать вывод ни о возможном изменении химического состава аморфной матрицы при образовании в ней нанокристаллов, ни о параметре решетки нанокристаллов (он может быть определен только с довольно большой погрешностью), ни о степени химической однородности и химическом составе нанокристаллов. В принципе, наблюдаемый на рис. 5, *b* диффузный максимум может быть разложен и на сумму других гауссианов. Приведенное нами разложение соответствует случаю, когда полуширина максимума, отвечающего аморфной фазе, остается неизменной после нагрева, что представляется довольно естественным.

Для проверки предположений, выдвинутых на основании рентгенографического анализа, структуру образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, в том числе и высококонтрастной. Согласно данным электронной микроскопии исходный образец является полностью аморфным и на электронномикроскопических высококонтрастных изображениях наблюдается только "лабиринтный" контраст (*mazy contrast*), типичный для аморфной фазы. Было обнаружено, что в отличие от него образец (*b*) после нагрева до 508°C, соответствующего окончанию первого субпика DSC и рентгенограмме (*b*) на рис. 4, содержащей только диффузные максимумы, имеет очень мелкую нанокристаллическую структуру. На рис. 6 приведено высококонтрастное изображение такой структуры, содержащей чрезвычайно мелкие зерна. На нем для наглядности отмечены изображения некоторых нанокристаллов. Размер нанокристаллов в этой структуре составляет 1–5 nm.

Таким образом, первая стадия превращения при нагреве образцов массивного металлического стекла $Zr_{29}Ti_{11}Cu_{60}$, сопровождающаяся объемным эффектом более 1.6%, приводит к образованию нанокристаллической структуры с размером зерна 1–5 nm.

Авторы выражают благодарность INTAS (проект N 96-2126) и РФФИ (проект № 97-02-17753) за финансовую поддержку работы.

Список литературы

- [1] A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM* **34**, 1234 (1993).
- [2] A. Inoue, T. Shibata, T. Zhang. *Mater. Trans. JIM* **36**, 1420 (1995).
- [3] A. Peker, W.L. Johnson. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2342 (1993).
- [4] L.Q. Xing, D.M. Herlach, M. Cornet, C. Bertrand, J.-P. Dallas, M.-H. Trichet, J.-P. Chevalier. *Mater. Sci. Eng. A226–228*, 874 (1997).
- [5] Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue, T. Masumoto. *Scripta Mater.* **37**, 431 (1997).
- [6] L.Q. Xing, C. Bertrand, J.-P. Dallas, M. Cornet. *Materials Letters* **34**, 90 (1998).
- [7] S. Spriano, C. Antonione, R. Doglione, L. Battezzati, S. Cardoso, J.C. Soares, M.F. da Silva. *Phil. Mag.* **76B**, 529 (1997).
- [8] P.S. Frankwicz, S. Ram, H.-J. Fecht. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2825 (1996).
- [9] V.V. Molokanov, M.I. Petrzhik, T.N. Mikhailova, Yu.K. Kovneristyi. *J. Non-Cryst. Solids* **205-207**, 508 (1996).
- [10] И.В. Золотухин. *Физические свойства аморфных металлических материалов*. Металлургия, М. (1986). 176 с.
- [11] X. Waseda, T. Masumoto. *Sci. Rep. RITU* **27A**, 21 (1978).
- [12] T. Egami. *J. Appl. Phys.* **50**, 1564 (1979).