

Тонкая структура ГЦК-нанокристаллов в сплавах 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: gabros@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2001 г.)

Совершенство структуры нанокристаллов в сплавах разного химического состава исследовано методами рентгенографии и высокоразрешающей электронной микроскопии. Во всех изученных сплавах при кристаллизации аморфной фазы была сформирована нанокристаллическая структура. Размер нанокристаллов зависит от химического состава сплава и в сплавах на основе алюминия меняется от 5 nm в $Al_{89}Ni_5Y_6$ до 12 nm в $Al_{82}Ni_{11}Ce_3Si_4$. Размер нанокристаллов в сплавах на основе никеля составляет 15–25 nm. Нанокристаллы Al являются преимущественно бездефектными, лишь в отдельных нанокристаллах встречаются микродвойники. Зависимость полуширины дифракционных линий пропорциональна $\sec\theta$, что свидетельствует о преимущественном вкладе дисперсности в уширение. Нанокристаллы в сплавах никеля содержат многочисленные двойники, дефекты упаковки, дислокации.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 99-02-17459 и 99-02-17477).

Нанокристаллическая структура, образующаяся при кристаллизации аморфной фазы, вызывает большой интерес с точки зрения возможности создания новых материалов с перспективными физико-химическими свойствами, а также как необычный материал, в котором размер структурных составляющих не превышает нескольких десятков нанометров [1,2]. В большинстве случаев нанокристаллическая структура является двухфазной и состоит из наночастиц одной кристаллической фазы и аморфной матрицы, отделяющей нанокристаллы друг от друга [3]. Однако в некоторых случаях нанокристаллическая структура может состоять и из наночастиц разных кристаллических фаз [4]. Одним из важных аспектов структуры нанокристаллических материалов является совершенство нанокристаллов. Известно, например, что легкие нанокристаллические сплавы являются высокопрочными [5,6]. 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 [7] при достаточно хорошей пластичности. Для понимания процессов пластической деформации в таких материалах необходимы данные как о структуре материала (доле нанокристаллов, их взаимном расположении), так и о возможности деформирования, т.е. степени совершенства нанокристаллов. При этом важно сравнить эту степень в сплавах с различными прочностными характеристиками и установить взаимосвязь между структурой и механическими свойствами материала. Настоящая работа посвящена исследованию совершенства нанокристаллов в сплавах на основе алюминия и никеля.

1. Методика эксперимента

Аморфные сплавы Al–Ni–Re (Re = Y, Ce, Yb), Ni–Mo–B были получены в виде лент закалкой расплава на быстродвижущуюся подложку. 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 дифрактометре Siemens D-500 с использованием CuK_{α} -излучения. Изучение микроструктуры осуществлялось с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа JEM-4000EX при ускоряющем напряжении 400 kV. Прямое изображение решетки нанокристаллов создавалось с помощью метода получения серий изображений с разной величиной дефокусировки и их компьютерной регистрацией. В работе приводятся микрофотографии, полученные при оптимальной дефокусировке $\delta = -46$ nm, соответствующей шерцеровской ($\delta \cong -1.2C_s^{1/2}\lambda^{1/2}$, где C_s — константа сферической аберрации, равная 1 mm, λ — длина волны электронов). Фольги для электронно-микроскопических исследований готовились ионным утонением. Состав сплавов определялся с помощью рентгеноспектрального анализа.

2. Результаты и обсуждение

Все образцы после получения были аморфными. На соответствующих рентгенограммах и электронограммах присутствуют только широкие максимумы, никаких пиков от кристаллических фаз не обнаружено. На высокоразрешающих изображениях структуры исходного сплава наблюдается только „лабиринтный“ контраст, типичный для аморфной структуры. После проведения контролируемой кристаллизации во всех сплавах была сформирована нанокристаллическая структура.

При нагреве все исследованные образцы кристаллизуются по первичному механизму кристаллизации. В сплавах на основе алюминия выделяются ГЦК-кристаллы Al. После окончания первой стадии кристаллизации структура сплавов системы Al–Ni–Re состоит из нанокристаллов ГЦК-Al, хаотически распределенных в аморфной матрице, размер которых зависит от химического

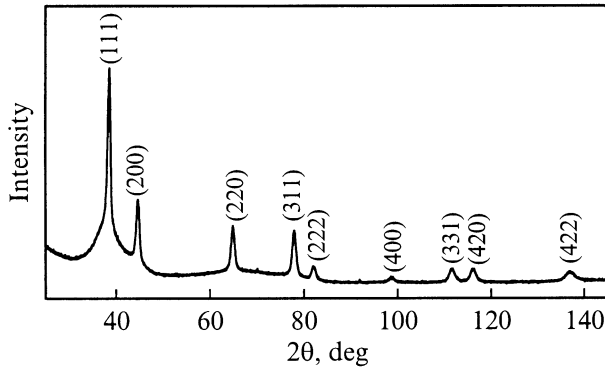


Рис. 1. Дифрактограмма нанокристаллического сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$.

состава сплава и меняется от 5 nm в $\text{Al}_{89}\text{Ni}_5\text{Y}_6$ до 12 nm в $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{11}\text{Ce}_3\text{Si}_4$.

На рис. 1 приведена типичная рентгенограмма нанокристаллического сплава на основе алюминия. Видно, что на дифрактограмме присутствуют как широкие линии от нанокристаллов ГЦК-Al, так и диффузное гало от аморфной фазы.

Ширина дифракционной линии может зависеть от ряда причин. К ним относятся малые размеры кристаллов, наличие разного рода дефектов, а также неоднородность образов по химическому составу.

Уширение, обусловленное малым размером зерна, описывается формулой Селякова–Шеррера [8]

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

где L — размер зерна, λ — длина волны используемого излучения, θ — угол отражения, $\Delta(2\theta)$ — полуширина соответствующего отражения. Полуширину дифракционных линий часто обозначают буквой B ; это обозначение будет использоваться на графиках. В случае нанокристаллических материалов полуширина дифракционных отражений велика, поэтому инструментальным уширением можно пренебречь.

Уширение, пропорциональное $1/\cos\theta$ (или $\sec\theta$), может быть также вызвано наличием в материале дефектов упаковки. Так, например, при образовании дефекта упаковки в ГЦК-структуре вместо последовательности $\dots ABCABC\dots$ плоскостей $\{111\}$ возникает нарушение $\dots ABCACABC\dots$. Уширение, обусловленное дефектами упаковки, аналогично уширению вследствие малости частиц, но величина его зависит от концентрации дефектов и от индексов интерференции, т.е. наличие дефектов упаковки может приводить к кристаллографической анизотропии в рассчитанном размере зерна, даже если истинный размер частиц не зависит от кристаллографических направлений.

Если в кристаллах присутствуют хаотически распределенные дислокации, смещение атомов из узлов кристаллической решетки определяется суперпозицией смещений от каждой дислокации, поэтому феноменологически результат действия дислокационных полей принято рассматривать как локальное изменение меж-

плоскостного расстояния [9]. Уширение дифракционной линии $2\Delta(2\theta)$ (или B) в этом случае описывается формулой

$$2\Delta(2\theta) = 4(\Delta d_m/d_0) \operatorname{tg}\theta,$$

где Δd_m — среднее максимальное изменение расстояния между плоскостями hkl ; d_0 — межплоскостные расстояния в идеальном кристалле. Таким образом, уширение, обусловленное хаотическим распределением дислокаций, пропорционально $\operatorname{tg}\theta$.

Анализируя угловую зависимость уширения, можно определить, что именно вносит в него основной вклад: если уширение пропорционально $\sec\theta$, оно вызвано дисперсностью кристаллитов; если же уширение пропорционально $\operatorname{tg}\theta$, то причиной уширения являются дислокации и их скопления, характеризующиеся дальнедействующими полями искажений.

Часть наблюдаемых отражений, приведенных на рис. 1, представляет собой суперпозицию отражений от нанокристаллической фазы и от нанокристаллов, поэтому вначале необходимо провести их разделение. Для этого использовались специальные компьютерные программы, позволяющие проводить коррекцию фона, сглаживание, разделение перекрывающихся максимумов, а также определять полуширины максимумов. Форму диффузного максимума описывали с помощью гауссиана $h \exp(-ax^2)$, причем подгонка экспериментальной и расчетной кривых проводилась по обоим параметрам: h и a .

На рис. 2 представлена зависимость полуширины B дифракционных отражений от $\sec\theta$ для образца сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$ (кривая 1), дифрактограмма которого приведена на рис. 1. Аналогичные кривые для других сплавов на основе алюминия показаны также на рис. 2.

С хорошей точностью все три приведенные зависимости являются линейными, причем величина дисперсии $\Sigma(y - y_i)^2$ (y_i — экспериментальные значения, y — расчет) не превышает 0.005 и составляет

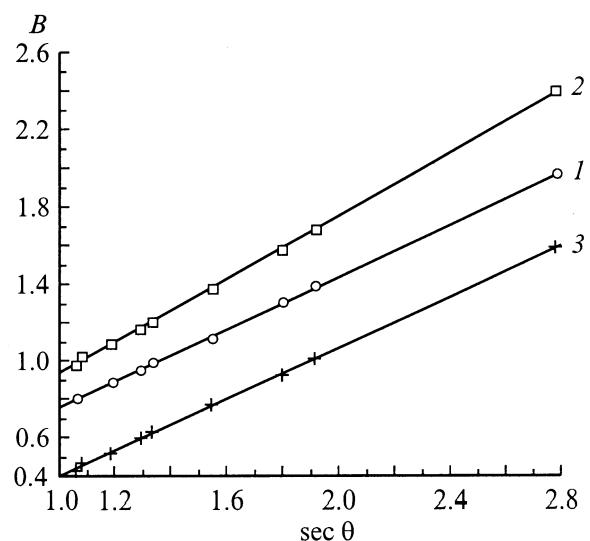


Рис. 2. Зависимость полуширины отражений нанокристаллических сплавов $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$ (1), $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ (2) и $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{11}\text{Ce}_3\text{Si}_4$ (3) от $\sec\theta$

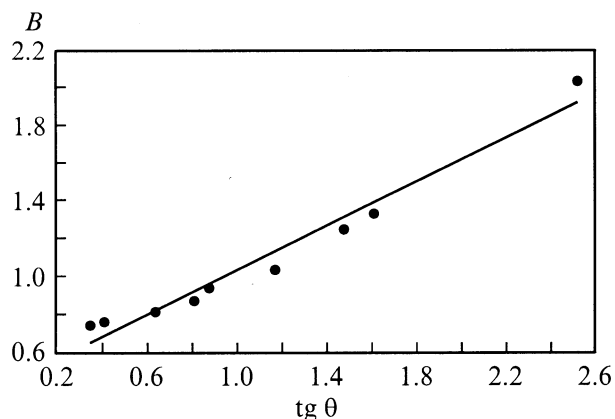


Рис. 3. Зависимость полуширины отражений нанокристаллического сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ от $\text{tg } \theta$.

0.0008 для $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$, 0.0035 для $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ и 0.001 для $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{11}\text{Ce}_3\text{Si}_4$. В то же время аналогичная зависимость полуширины дифракционных пиков от $\text{tg } \theta$ не является линейной, что видно из рис. 3. Попытка описать ее линейной функцией дает значительно большую дисперсию (0.045).

Таким образом, на основании анализа угловых зависимостей дифракционных отражений можно сделать вывод, что уширение дифракционных линий для нанокристаллических сплавов на основе алюминия определяется преимущественно дисперсностью системы, т.е. малым размером зерна. Такой вывод согласуется и с данными высокоразрешающей электронной микроскопии. Согласно проведенным исследованиям, нанокристаллы в сплавах на основе алюминия являются преимущественно бездефектными. Только в отдельных нанокристаллах встречаются микродвойники. Типичное изображение нанокристаллов в такой структуре показано на рис. 4.

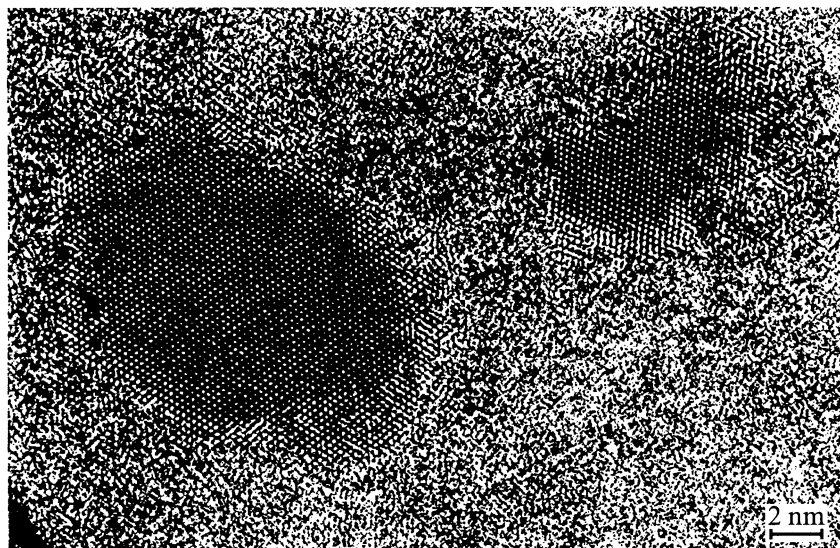


Рис. 4. Микроструктура сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$.

Нанокристаллическая структура изучалась также в группе сплавов на основе никеля. Исследования проводились на трех сплавах следующих составов: $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$, $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$. После получения сплавы были аморфными: при дифракционных исследованиях никаких признаков кристаллических фаз обнаружено не было и наблюдались только диффузные максимумы, типичные для аморфной структуры. При нагреве аморфных сплавов происходит их кристаллизация. Кристаллизация идет по первичному механизму. В соответствии с этим механизмом из аморфной матрицы выделяются кристаллы (в нашем случае твердого раствора на основе никеля), состав которых отличается от состава исходного сплава. Состав матрицы при выделении первичных кристаллов изменяется. Параметры решетки зерен твердого раствора с ГЦК-структурой для исследуемых сплавов менялись в зависимости от длительности изотермической выдержки при 600°C . Средний размер нанокристаллов после отжига в течение 6 h при 600°C составляет 13 nm в $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ и $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ и 17 nm в $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$. Типичная рентгенограмма нанокристаллического сплава на основе никеля показана на рис. 5. Дифракционная картина на рис. 5 очень похожа на дифракционную картину на рис. 1, и можно предположить, что угловые зависимости полуширины дифракционных пиков будут такими же. На рис. 6 показана зависимость полуширины дифракционных максимумов для сплава $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ от $\text{sec } \theta$ для двух времен отжига: 5 и 144 h. Средний размер нанокристаллов после отжига в течение 144 h составляет 17 nm в $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, 19 nm в $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ и 27 nm в $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$. Высокорастворимое изображение такой микроструктуры показано на рис. 7. На частице, расположенной на этом рисунке справа, видны многочисленные дефекты упаковки.

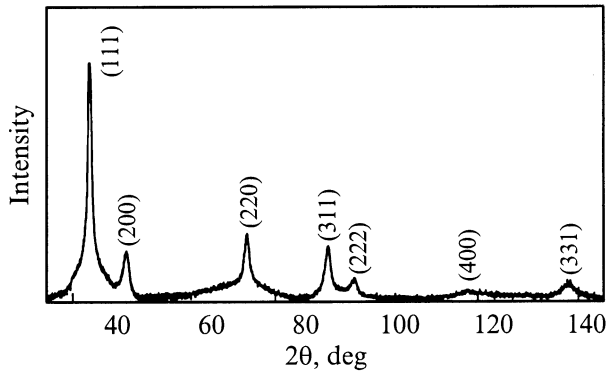


Рис. 5. Дифрактограмма сплава $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{V}_{10}$ после отжига при 600°C в течение 5 h.

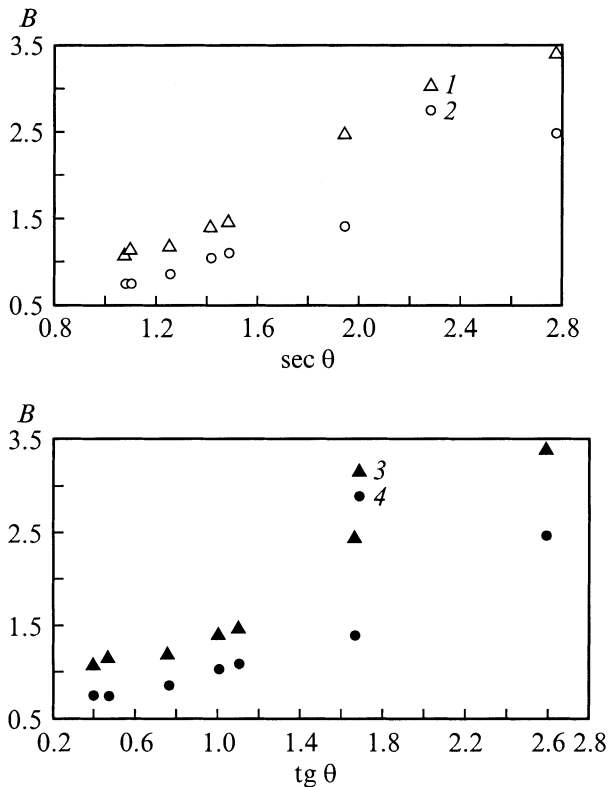


Рис. 6. Угловые зависимости полуширины дифракционных максимумов сплава $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{V}_{10}$, отожженного при 600°C в течение 5 (1, 3) и 144 h (2, 4).

Естественно, что при увеличении продолжительности термообработки размер нанокристаллов немного возрастает, а полуширина дифракционных отражений уменьшается. Однако видно, что ни одна из приведенных зависимостей не является линейной, т.е. в уширение линий вносят вклад как дисперсность системы, так и дислокации. На высокоразрешающем электронно-микроскопическом изображении также видны многочисленные дефекты. Следовательно, и рентгенографические, и электронно-микроскопические исследования

свидетельствуют о том, что нанокристаллы в сплавах системы Ni–Mo–V содержат многочисленные двойники, дефекты упаковки, дислокации.

Возникает вопрос, с чем связаны такие различия в структуре нанокристаллов. Рассмотрим два основных фактора, которые могут определять эти различия.

1) Размерный фактор. Как уже отмечалось выше, размер нанокристаллов алюминия в среднем не превышает 10 nm, в то время как размер частиц Ni(Mo) составляет около 20 nm. При зарождении дислокаций (по механизму Франка–Рида или другому механизму) размер дислокационной петли равен в среднем 10^2b (b — вектор Бюргерса) [10]. Величина вектора Бюргерса составляет $b = a/2[110] = 0.349$ nm для Al и 0.2501 nm для Ni. Видно, что если в нанокристаллах Ni(Mo) петля еще может существовать (поскольку размер нанокристаллов составляет 70–110b), то существование петли размером $\approx 30b$ в нанокристаллах алюминия маловероятно.

2) Образование дефектов упаковки зависит от их энергии. Величина энергии дефекта упаковки для алюминия составляет 135 erg·cm $^{-2}$, для никеля — 240 erg·cm $^{-2}$ [11]. Однако необходимо учитывать, что если нанокристаллы в сплавах Al–Ni–Re представляют собой выделения Al [12], то нанокристаллы в сплавах Ni–Mo–V содержат около 17 at.% Mo [3]. Из [13] следует, что при легировании сплавов с ГЦК-решеткой энергия дефектов упаковки уменьшается при увеличении электронной концентрации. Так, например, в сплавах меди и серебра энергия дефектов упаковки уменьшается примерно в 10 раз при увеличении электронной концентрации на 20% [13,14]. В сплавах никеля легирование 17 at.% Mo приводит к увеличению электронной концентрации также примерно на 20%. Поэтому, если считать зависимость энергии дефектов упаковки для сплавов никеля от электронной концентрации аналогичной такой зависимости в других ГЦК-сплавах, можно ожидать в данных сплавах существенного понижения



Рис. 7. Высокорастворяющее изображение микроструктуры сплава $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{V}_{10}$.

(в несколько раз) этой энергии. Тогда энергия дефектов упаковки Ni(Mo) будет меньше таковой для Al и, следовательно, вероятность образования в них дефектов упаковки окажется большей.

Оба рассмотренных фактора позволяют объяснить экспериментально наблюдаемые в данной работе различия в структуре нанокристаллов: совершенную структуру нанокристаллов Al и дефектную структуру нанокристаллов Ni(Mo).

Таким образом, проведенное исследование показывает, что нанокристаллы в сплавах систем Al–Ni–Re (Re = Y, Ce, Yb) действительно являются достаточно совершенными в отличие от нанокристаллов в сплаве на основе никеля.

Список литературы

- [1] A. Inoue. *Mater. Sci. Eng.* **A179/180**, 57 (1994).
- [2] K. Nakazato, Y. Kawamura, A.P. Tsai, A. Inoue. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2644 (1993).
- [3] G. Abrosimova, A. Aronin, Yu.V. Kir'janov, I.I. Zver'kova, V.V. Molokanov, H. Alves, U. Köster. *J. Mater. Sci.* **34**, 7, 1611 (1999).
- [4] V. Cremaschi, B. Arcondo, H. Sirkin, M. Vazquez, A. Asenjo, J.M. Garcia, G. Abrosimova, A. Aronin. *J. Mater. Res.* **15**, 9, 1936 (2000).
- [5] Y. He, J.F. Poon, G.Y. Shiflet. *Science* **241**, 1640 (1988).
- [6] A. Inoue, T. Ochiai, Y. Horio, T. Masumoto. *Mater. Sci. Eng.* **A179/180**, 649 (1994).
- [7] Y.H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM* **32**, 331 (1991).
- [8] А.А. Русаков. Рентгенография металлов. Атомиздат, М. (1977). 480 с.
- [9] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 632 с.
- [10] Дж. Хирт, И. Лотге. Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1972). 599 с.
- [11] P.S. Dabson, L.M. Clarebrough. *Phil. Mag.* **9**, 865 (1964).
- [12] G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, Yu.V. Kir'janov, T.F. Gloriant, A.L. Greer. *Nanostruct. Mater.* **12**, 617 (1999).
- [13] P.C.J. Gallagher. *Trans. AIME* **1**, 2429 (1970).
- [14] A. Howie, P.R. Swann. *Phil. Mag.* **6**, 1215 (1961).