

Высокомодульная метастабильная фаза в сплавах системы Mg–Ni–Y

© Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, Г.Е. Абросимова, И.Г. Бродова*, А.Н. Манухин*

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

* Институт физики металлов Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: kobelev@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 7 марта 2001 г.)

Исследованы эволюция упругих свойств и характер изменения структуры в процессе кристаллизации аморфных сплавов системы Mg–Ni–Y. Показано, что процесс кристаллизации имеет двухстадийный характер с возникновением на первом этапе промежуточной метастабильной фазы, обладающей более высокими упругими характеристиками, чем стабильные кристаллические фазы данной системы.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (проект № 99-02-17477).

В последнее время большой интерес вызывают исследования материалов, новые физические свойства которых обусловлены образованием неравновесных фаз: аморфных, квазикристаллических и нанокристаллических. В первую очередь это относится к легким сплавам на магниевой и алюминиевой основах. В наших предыдущих работах [1,2] было показано, что эволюция аморфно-нанокристаллической структуры сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ в процессе термической обработки существенно сказывается на формировании его упруго-диссипативных характеристик. Установлено, что кристаллизация этого сплава из аморфного состояния оказывается многостадийной (процесс проходит через образование метастабильной фазы, мы ее назвали $Mg_xNi_yY_z$ фазой). Появление метастабильной фазы сопровождалось аномальным повышением модуля Юнга сплава, предполагалось, что эта фаза обладает более высокими упругими характеристиками, чем стабильные фазы данной системы. Был проведен анализ полученных дифрактограмм метастабильной фазы и сравнение их с дифрактограммами известных структур Mg, Ni, Y и их соединений. Однако идентифицировать ее не удалось из-за отсутствия данных о фазах с соответствующими ей характеристиками. Появление метастабильных фаз при кристаллизации магний-никелевых сплавов, близких по химическому составу, было чуть позже обнаружено и в работах [3,4], в которых исследовалось влияние структуры на эффективность наводороживания этих сплавов. В настоящей работе предпринята попытка выяснить, является ли обнаруженная аномалия в поведении упругих характеристик характерной лишь для тройных сплавов системы Mg–Ni–Y или же она носит более общий характер, т.е. может проявиться и в двойных сплавах системы Mg–Ni.

1. Методика проведения эксперимента

В качестве основного объекта исследования выбран сплав эвтектического состава $Mg_{87}Ni_{13}$. Для сравнения использовались также сплавы, содержащие до 4% Y.

Сплавы получены в виде ленты толщиной около 0.03 и шириной 1–3 mm быстрой закалкой (со скоростью охлаждения 5×10^6 K/s) с температуры 510°C на медное колесо в вакууме. Измерения модуля Юнга образцов производились методом изгибных колебаний ("язычка") на частотах порядка 250 Hz в температурном интервале 20–330°C в вакууме 10^{-3} Торр. Эта методика подробно описана в [5]. Скорость изменения температуры в циклах нагрев–охлаждение составляла ≈ 1.5 K/min.

Образцы для структурных исследований готовились путем отжига в вакуумированных ампулах при постоянной скорости нагрева (1.5 K/min) до заданной температуры с последующей закалкой в воду. Исследования структуры [6] проводились при комнатной температуре методом рентгенографии на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием CuK_α излучения. Дифрактометрические съемки проводились в геометрии "отражение", образцы крепились на монокристаллические пластинки кремния, сориентированные таким образом, чтобы не давать собственных отражений.

2. Результаты и обсуждение

После получения образцы были аморфными. Никаких признаков кристаллических фаз на рентгенограммах обнаружено не было.

Поведение модуля Юнга образцов в процессе термической обработки для составов с различным содержанием Y было качественно одинаковым, аналогичным поведению для ранее исследованного сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ [1,2]. На рис. 1 приведена температурная зависимость относительного изменения модуля Юнга для сплава $Mg_{87}Ni_{13}$ в процессе двух циклов нагрева–охлаждения образца. До примерно 140°C модуль Юнга E линейно уменьшается с температурой. Это изменение практически полностью обратимо и обусловлено температурной зависимостью E . Выше 140°C начинается резкое увеличение модуля Юнга (примерно на 50% по сравнению с аморфным состоянием), которое является

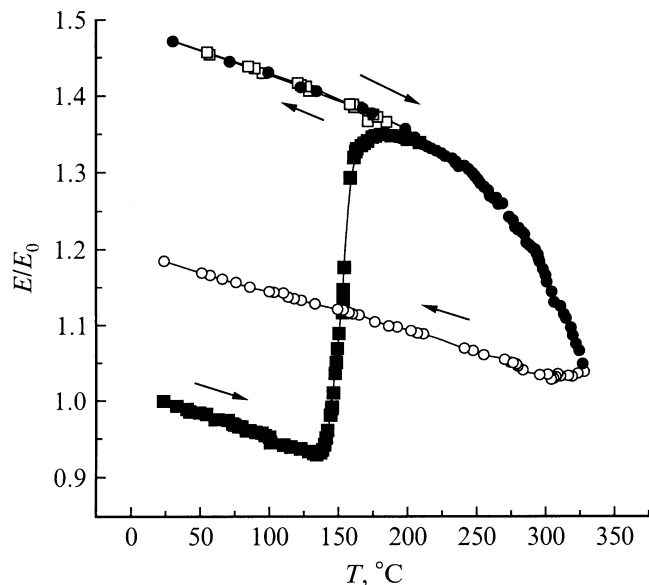


Рис. 1. Относительное изменение модуля Юнга E в сплаве $Mg_{87}Ni_{13}$ в процессе двух циклов нагрева–охлаждения образца. Первый цикл — нагрев до $200^\circ C$ (темные квадраты) и охлаждение до комнатной температуры (светлые квадраты). Второй цикл — нагрев до $330^\circ C$ (темные кружки) и охлаждение (светлые кружки) до комнатной температуры. Скорость изменения температуры $1.5 K/min$.

необратимым, о чем свидетельствует ход температурной зависимости E в цикле охлаждения от температуры $200^\circ C$ (рис. 1). При дальнейшем нагреве образца (или в ходе повторного цикла нагрева, как на рис. 1) до температуры около $230^\circ C$ происходит небольшое линейное уменьшение E с температурой, примерно соответствующее его температурной зависимости. При дальнейшем повышении температуры модуль Юнга начинает необратимо уменьшаться, так что при охлаждении образца от температуры $330^\circ C$ его величина при комнатной температуре оказывается лишь на 20% выше, чем в аморфном состоянии (и соответственно примерно на 30% ниже максимальной величины, наблюдаемой после отжига при температурах 200 – $230^\circ C$). Такое же изменение модуля Юнга с температурой (с небольшими отличиями в величинах характерных температур) наблюдается и для сплавов, содержащих Y (рис. 2). Подобное поведение, обнаруженное нами ранее для сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ [1,2], объяснялось в рамках представлений о двухстадийном процессе кристаллизации из аморфного состояния возникновения метастабильной кристаллической фазы с высоким модулем Юнга.

Это подтверждают и данные структурных исследований, проведенных в данной работе. На рис. 3 показаны дифрактограммы образца $Mg_{87}Ni_{13}$ после отжига при различных температурах. После нагрева выше $140^\circ C$ (кривая a) на дифрактограмме появляются максимумы, соответствующие отражениям Mg и неизвестной фазы. При нагреве до 200 – $230^\circ C$ (кривая b) интенсивности этих линий существенно увеличиваются и в ряде случаев

появляются небольшие следы линий Mg_2Ni . При это не наблюдается отражений, связанных с какими-либо другими известными фазами системы $Mg-Ni$. При дальнейшем повышении температуры отжига (кривая c) интенсивности линий, соответствующих неизвестной фазе, уменьшаются, зато хорошо проявляются отражения, связанные с фазой Mg_2Ni (максимумы помечены треугольниками). Нагрев до $360^\circ C$ (кривая d) приводит к тому, что на дифрактограмме остаются лишь линии, отвечающие двум кристаллическим фазам, — Mg и Mg_2Ni — причем наблюдаемая дифракционная картина соответствует равновесным фазам данной системы. Таким образом, эти данные подтверждают двухстадийный характер кристаллизации сплава из аморфного состояния и появление на первом этапе промежуточной метастабильной фазы.

Такая же метастабильная фаза наблюдалась и в сплавах, содержащих Y . На рис. 4 приведены сравнительные дифрактограммы для сплавов без иттрия и с иттрием после их отжига при близких температурах, соответствующих максимумам на температурных зависимостях модуля Юнга (рис. 1, 2). Кривая a на рис. 4 соответствует сплаву $Mg_{87}Ni_{13}$ после отжига при $200^\circ C$, кривая b — сплаву, содержащему 4 ат.% $Y(Mg_{83}Ni_{13}Y_4)$ и отожженному при $230^\circ C$. Видно, что оба спектра имеют один и тот же набор линий, что свидетельствует о том, что в обоих сплавах возникает одна и та же метастабильная фаза. Наблюдающиеся различия в полуширинах дифракционных линий связаны с разницей в размере зерна формирующейся в сплавах нанокристаллической структуры, а небольшие отличия в относительных интенсивностях — с неодинаковой долей Mg и метастабильной

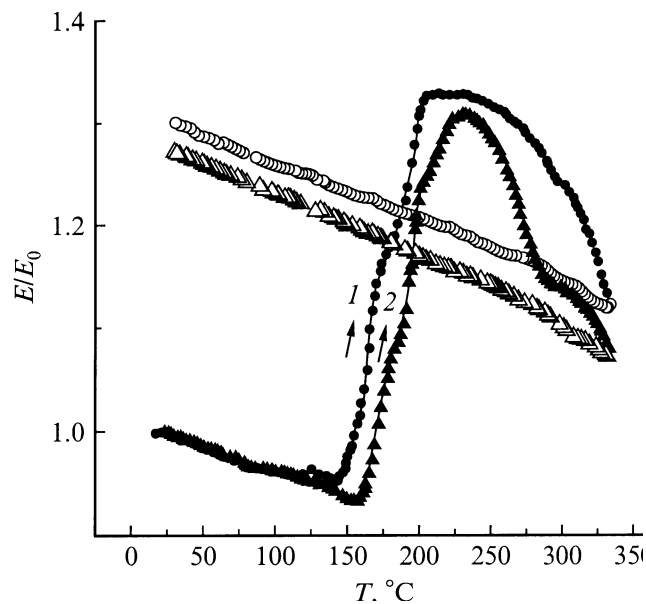


Рис. 2. Относительное изменение модуля Юнга в сплавах $Mg_{85}Ni_{13}Y_2$ (1) и $Mg_{81}Ni_{13}Y_4$ (2) в ходе циклов нагрева (темные значки) до $330^\circ C$ и охлаждения (светлые значки) до комнатной температуры. Скорость изменения температуры $1.5 K/min$.

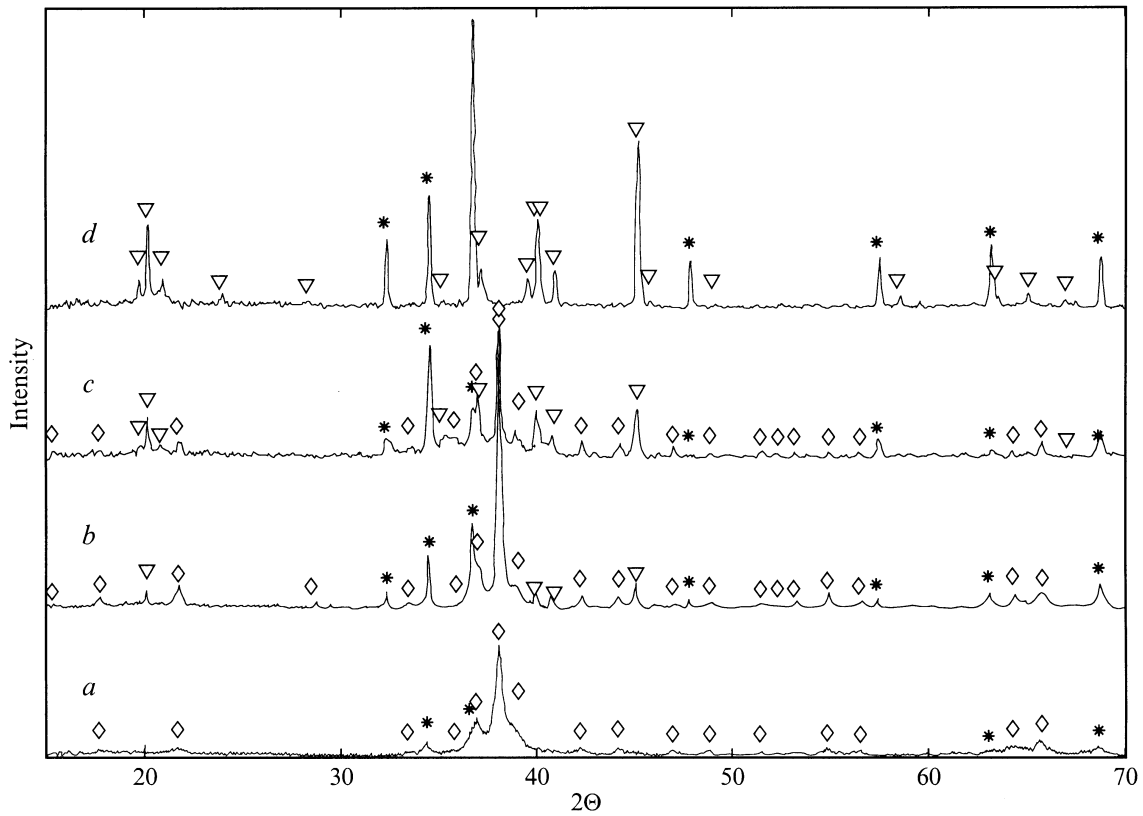


Рис. 3. Дифрактограммы образцов сплава Mg₈₇Ni₁₃ после отжига при температурах: 180 (a), 210 (b), 290 (c) и 360°C (d). Звездочками отмечены линии Mg, треугольниками — линии Mg₂Ni, ромбами — линии метастабильной фазы.

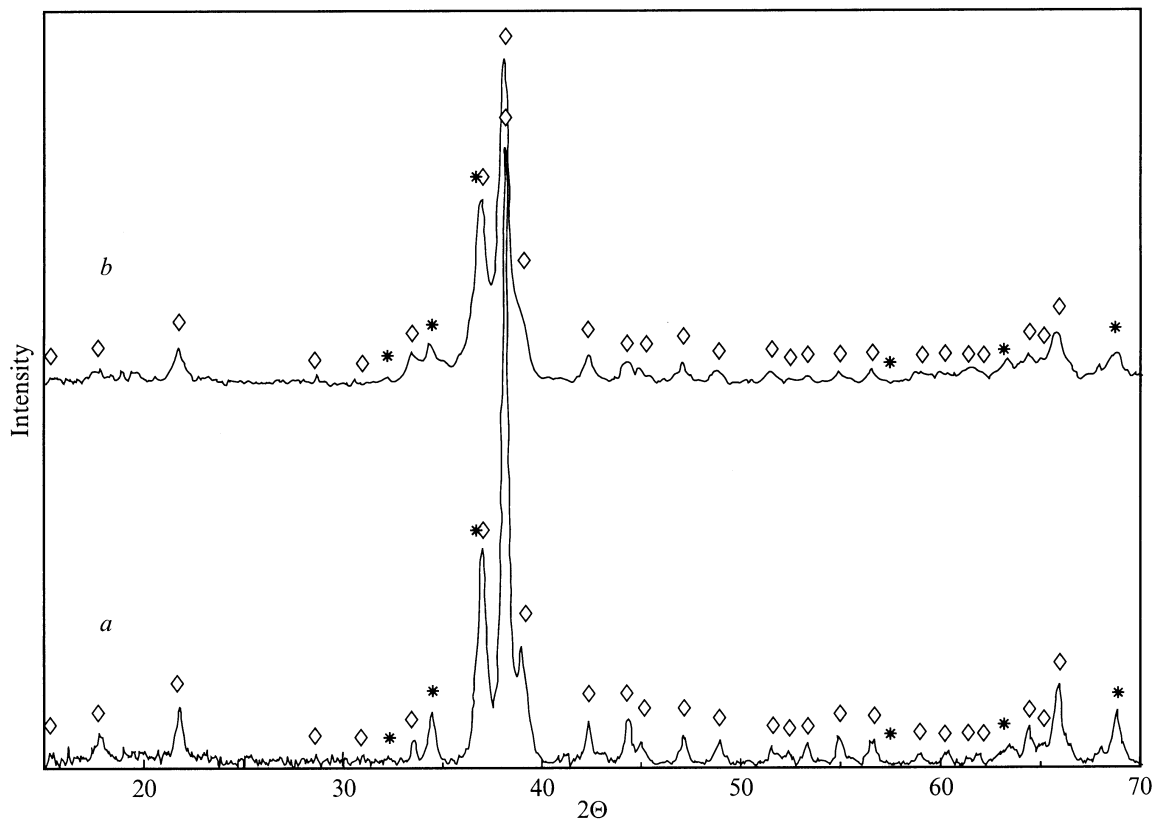


Рис. 4. Дифрактограммы образцов сплавов Mg₈₇Ni₁₃ (отжиг при 200°C) (a) и Mg₈₃Ni₁₃Y₄ (отжиг при 230°C) (b). Звездочки — линии Mg, ромбы — линии метастабильной фазы.

фазы из-за зависимости температуры кристаллизации от химического состава сплава. Можно отметить также, что для составов, содержащих Y, наблюдается небольшое смещение линий Mg в сторону меньших углов дифракции, что указывает на по крайней мере частичное растворение Y в решетке Mg.

Подобного рода фаза с тем же набором характерных линий была обнаружена и в сплаве $Mg_{87}Ni_{12}Y_1$ [3]. В работе предполагалось, что наблюдающаяся метастабильная фаза имеет состав Mg_6Ni_i и гранецентрированную кубическую решетку с параметром $a \approx 2.01$ nm. В то же время в [6] утверждается, что та же самая система линий метастабильной фазы лучше описывается на базе примитивной кубической решетки с $a \approx 1.004$ nm, поскольку в экспериментальном спектре отсутствуют некоторые сильные линии, характерные для предложенной в [3] ГЦК структуры. В качестве возможного химического состава фазы в [6] предложен также вариант Mg_3Ni . В настоящее время на основе рентгенофракционных измерений не представляется возможным однозначно интерпретировать химический состав промежуточной фазы. Однако уже сейчас можно констатировать возникновение при определенных условиях в магний-никелевых сплавах интерметаллидов с повышенной упругостью. Простой расчет подтверждает этот вывод. Исходя из предложенных в [3,6] вариантов химического состава, а также анализа дифрактограмм, снятых после отжига сплавов при различных температурах, можно заключить, что доля метастабильной фазы при максимальных величинах модуля Юнга не превышает 70%, а ее модуль в таком случае по крайней мере на 40% выше модуля композиции стабильных фаз (Mg и Mg_2Ni).

Список литературы

- [1] Н.П. Кобелев, Я.М. Соифер, И.Г. Бродова, А.Н. Манухин. ФТТ **41**, 4, 561 (1999).
- [2] Y.M. Soifer, N.P. Kobelev, I.G. Brodova, A.N. Manukhin, E. Korin, L. Soifer. MRS Symposium Proceeding **554**, 293 (1999).
- [3] T. Spassov, U. Köster. J. Alloys Comp., **287**, 243(1999).
- [4] G. Fridlmeier, M. Arakawa, T. Hirai, E. Akiba. J. Alloys. Comp. **292**, 107 (1999).
- [5] N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, V.G. Shteinberg, Yu.B. Levin. Phys. Stat. Sol. (a) **102**, 2, 773 (1987).
- [6] Г.Е. Абросимова. ФТТ **43**, (2001).