

Образование и структура нанокристаллов в массивном металлическом стекле $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Д.В. Матвеев, В.В. Молоканов*

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

* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
117911 Москва, Россия

E-mail: matveev@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2004 г.)

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции исследована возможность образования нанокристаллической структуры при контролируемой кристаллизации массивного аморфного сплава $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$. Установлено, что кристаллизация сплава при температуре выше температуры стеклования проходит в две стадии и приводит к образованию нанокристаллической структуры, состоящей из трех фаз. Методом локального рентгеноспектрального анализа установлены состав и структура образующихся фаз.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 03-02-17227), программе Президиума РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов“ и программе ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ за финансовую поддержку работы.

Аморфные сплавы в настоящее время известны для многих металлических систем [1]. Нанокристаллические сплавы с различными свойствами были синтезированы путем частичной кристаллизации аморфной фазы в ряде быстрозакаленных сплавов, таких как Fe–Nb–B [2–4], Fe–Si–B–Nb–Cu [5], Fe–(Zr,Nb)–B [6], A–Ln–TM (Ln — лантаноид, TM — переходный металл) [7] и др. Полученные нанокристаллические сплавы обладали высокими механическими и магнитными характеристиками, однако имели форму ленты толщиной 30–50 мкм, что ограничивало их применение. Сравнительно недавно появились массивные металлические стекла [8–12]. Они образуются при существенно меньшей скорости охлаждения (~ 100 K/s), имеют, как правило, сложный химический состав и состоят (по правилу Инoue [11]) не менее чем из четырех компонентов. Расплавы таких составов имеют высокую вязкость и низкую температуру затвердевания. Температура стеклования для этих сплавов обычно ниже температуры кристаллизации, поэтому они имеют широкую область переохлажденной жидкости до начала кристаллизации. Среди этих металлических стекол особенно интересны сплавы на основе Zr, так как они имеют очень широкую область переохлажденной жидкости, которая для ряда сплавов превышает 100 K [13]. Эти сплавы обладают уникальными механическими свойствами. Например, некоторые сплавы на основе циркония имеют большой предел текучести, равный 840–2100 МПа, величину упругой деформации $\sim 4\%$, большую пластичность и хорошую коррозионную стойкость [14]. Также эти сплавы интересны в связи с возможностью получения в них при термической обработке нанокристаллической структуры. Ранее проведенные исследования показали, что в ряде случаев кристаллизация сплавов на основе Zr приводит к образованию не только различных кристаллических

фаз, но и квазикристаллов [15], однако в абсолютном большинстве случаев химический состав выделившихся кристаллических фаз, их взаимное расположение и степень их совершенства не были подробно исследованы. В то же время эта информация необходима для понимания процессов, происходящих при кристаллизации аморфных сплавов. В нашей предыдущей работе [16] исследовались механические свойства образцов массивного аморфного сплава $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ при комнатной и повышенных температурах, а также корреляция этих свойств со структурой образцов. При этом был определен структурный тип образующихся фаз, однако их химический состав оставался неизвестным. Целью данной работы являются установление условий формирования нанокристаллической структуры, определение состава фаз, выделившихся при кристаллизации массивного аморфного сплава $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$, их взаимного расположения и степени совершенства.

1. Методика эксперимента

Массивные образцы аморфного сплава $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ были приготовлены методом закалки расплава в кварцевом капилляре и имели форму стержней диаметром ~ 4 мм. Чистота исходных материалов составляла более 99,8%. Состав был определен по шихте. Для электронно-микроскопических и рентгеновских исследований были изготовлены образцы в виде ленты сечением $\sim 0.3 \times 3$ мм. Температуры стеклования T_g , начала кристаллизации T_x и энтальпия кристаллизации ΔH сплава определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре SETARAM DSK-7 при скорости нагрева 10 K/min.

Анализ фазовых превращений проводился на образцах, отожженных в вакууме 10^{-3} Па в интервале температур от 293 до 823 К в течение 10–90 min. Образцы отжигались в печи сопротивления.

Структура и фазовый состав исходных и отожженных образцов исследовались методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронных микроскопах JEOL-100 CX и JEOL-2010FX с применением устройства для локального рентгеноспектрального анализа. С помощью последнего метода непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа изучался химический состав отдельных кристаллов.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследуемые образцы после получения были аморфными. На соответствующей дифрактограмме исходного сплава присутствуют только широкие диффузные максимумы, характерные для аморфной структуры. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были установлены температура стеклования T_g и температура начала кристаллизации сплава T_x . Термограмма имеет два широких максимума (рис. 1). Они частично перекрываются, что свидетельствует о наличии температурной области, в которой происходит одновременное образование нескольких фаз. Было определено, что $T_g \sim 590$ К, $T_{x1} \sim 630$ К и $T_{x2} \sim 725$ К. Максимумы пиков наблюдаются при ~ 655 и ~ 740 К, энтальпии кристаллизации ΔH составляют ~ 8 и ~ 20.5 Дж/г для первого и второго пиков соответственно. Такой характер кривой ДСК позволяет считать, что на первой стадии кристаллизация идет по первичному механизму (этому превращению отвечает первый экзотермический пик), а затем из оставшейся аморфной матрицы состава, изменившегося во время первичной кристаллизации, выделяются кристаллы других фаз.

Длительные отжиги образцов при температуре 575 К (ниже температуры стеклования) не привели к кристаллизации аморфной фазы.

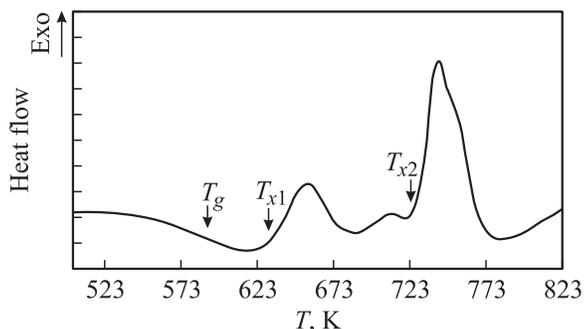


Рис. 1. Термограмма массивного аморфного сплава $\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{16}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{19}$.

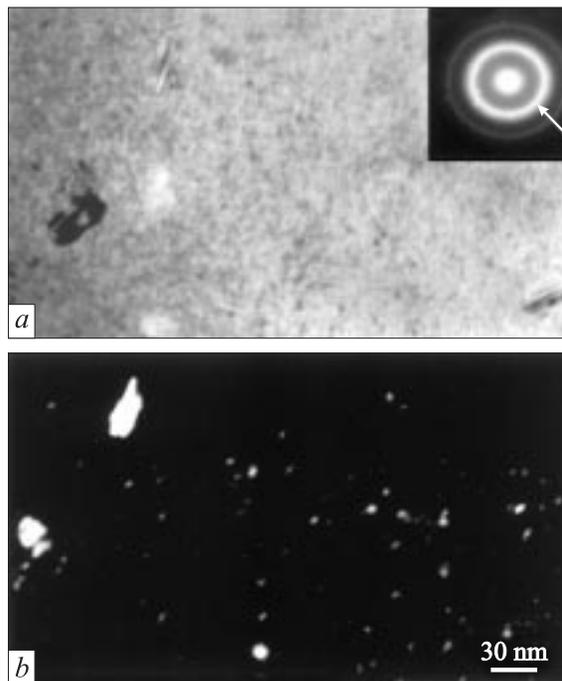


Рис. 2. Микроструктура сплава $\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{16}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{19}$ после термической обработки при 685 К. *a* — светопольное изображение, *b* — темнопольное изображение.

Для выяснения последовательности фазовых превращений и изучения структуры образующихся фаз была проведена термообработка при температурах, соответствующих первому и второму максимумам на кривой ДСК.

На рис. 2 показаны микроструктура и электронограмма образца (см. вставку) после термической обработки при температуре 685 К (область первого пика). На электронограмме присутствуют диффузное гало и небольшое количество рефлексов от кристаллических фаз. На темнопольном изображении, снятом в одном из рефлексов, который обозначен стрелкой на электронограмме, видны кристаллические выделения размером до 10 нм.

С помощью анализа высокоразрешающих изображений таких кристаллов и соответствующих Фурье-преобразований полученных прямых изображений решеток было установлено, что на первой стадии, когда происходит первичная кристаллизация, выделяется фаза с решеткой типа Zr_6CoAl_2 , имеющая гексагональную решетку (пространственная группа $P62m$). Высокорастворяющее изображение одного из нанокристаллов фазы с решеткой типа Zr_6CoAl_2 , окруженного аморфной матрицей, представлено на рис. 3. На вставке к рисунку приведено изображение сечения обратной решетки этого кристалла, полученное методом Фурье-преобразования. Следует отметить, что подобные нанокристаллы являются бездефектными.

Таким образом, после термической обработки образец состоит в основном из аморфной фазы с небольшим

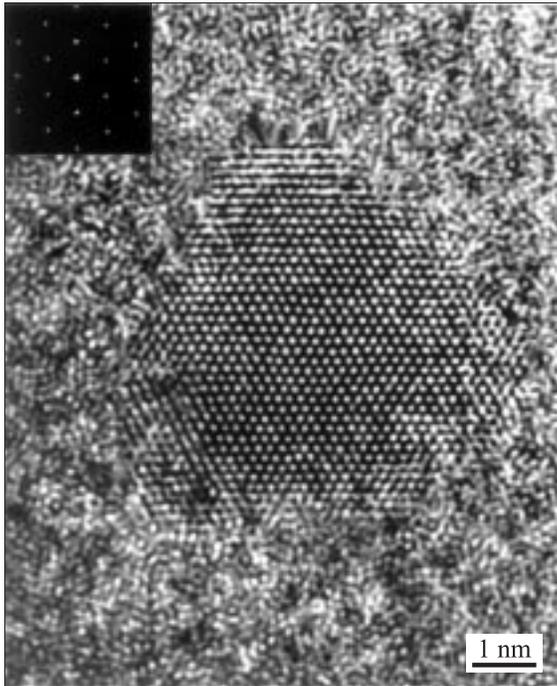


Рис. 3. Прямое разрешение нанокристалла фазы с решеткой типа Zr_6CoAl_2 , окруженного аморфной матрицей.

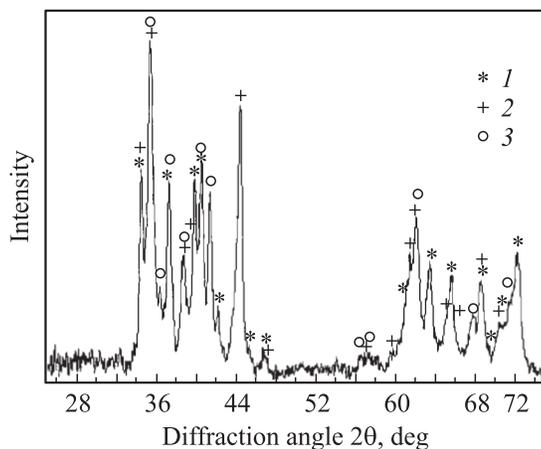


Рис. 4. Дифрактограмма образца сплава $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ после термической обработки при 773 К. 1 — фаза с решеткой типа $MgZn_2$, 2 — фаза с решеткой типа Zr_6CoAl_2 , 3 — квазикристаллическая фаза.

количеством нанокристаллических выделений фазы с решеткой типа Zr_6CoAl_2 .

На рис. 4 показана дифрактограмма образца после термической обработки при 773 К (завершение процесса кристаллизации). Наблюдаемые дифракционные отражения могут быть описаны тремя фазами: уже упомянутой выше фазой типа Zr_6CoAl_2 с параметрами решетки $a = 0.793$ нм и $c = 0.331$ нм (гексагональная решетка, пространственная группа $P62m$), гексагональной фазой со структурой типа $MgZn_2$ (простран-

ственная группа $P6_3/mmc$) с параметрами решетки $a = 0.524$ нм, $c = 0.854$ нм и квазикристаллической фазой с $a_0 = 0.254$ нм. Для идентификации квазикристаллической фазы использовалась индексная схема Кана [17].

Фазу с решеткой типа Zr_6CoAl_2 наблюдали ранее после кристаллизации аморфной фазы [18], а также после механоактивации [19]. Гексагональную фазу со структурой типа $MgZn_2$ в литературе обычно представляют как $ZrTi(Ni,Cu)$, она наблюдалась при кристаллизации массивных аморфных сплавов на основе Zr в работе [20]. Параметры ее решетки немного различаются, что может быть обусловлено разным химическим составом, однако химический состав фазы в литературе не обсуждался. Образование квазикристаллических фаз при кристаллизации аморфных сплавов на основе циркония также наблюдалось ранее. Так, например, квазикристаллическая фаза с $a_0 = 0.253$ нм была обнаружена в сплаве $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$ [21].

На рис. 5 представлено изображение микроструктуры образца после термической обработки при 773 К. Как видно, нанокристаллы, образующиеся после отжига при данной температуре, имеют размер 25–35 нм. При этом некоторые из них содержат двойники и дефекты упаковки. На рис. 6 с большим увеличением показан участок, отмеченный на рис. 5. Изображение получено методом высокоразрешающей электронной микроскопии. На нем видны два кристалла фаз с решетками типа Zr_6CoAl_2 и $MgZn_2$, имеющие различную ориентацию, с границей между ними. На вставках показаны сечения обратной решетки этих фаз, полученные методом Фурье-преобразований прямого разрешения решетки.

Следует отметить, что образование нанокристаллической структуры наблюдалось только при термообработке выше температуры стеклования, т. е. из состояния переохлажденной жидкости. Этот факт находится в полном соответствии с имеющимися данными о том, что образование нанокристаллической структуры преимущественно происходит при температурах выше температуры стеклования. Как было обнаружено ранее для сплавов Cu–Ti, при переходе температуры превращения через

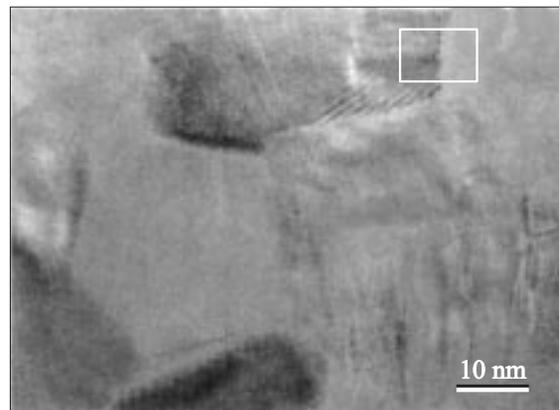


Рис. 5. Микроструктура образца сплава $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ после термической обработки при $T = 773$ К.



Рис. 6. Высокоразрешающее изображение сплава $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ после термической обработки при $T = 773$ К.

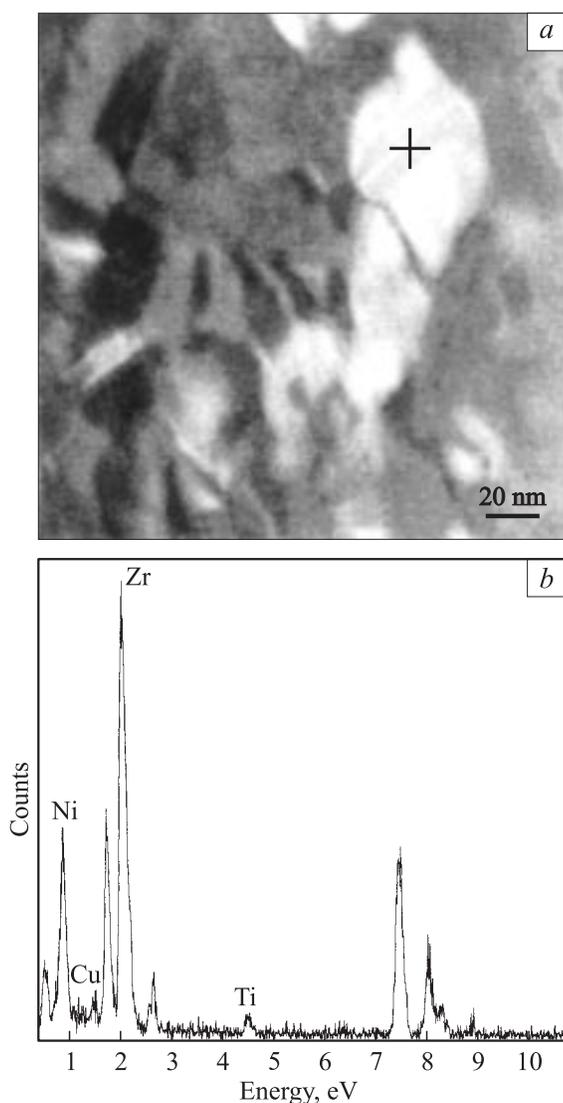


Рис. 7. Микрофотография образца сплава $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ после изотермической выдержки при 773 К (а) и соответствующий спектр элементного состава (б).

температуру стеклования резко меняются кинетические характеристики превращения: скорость зарождения кристаллов начинает увеличиваться быстрее, чем скорость роста [22], и на графике температурной зависимости скорости зарождения имеется излом. Резкое повышение температуры превращения (выше T_g) в сплавах Fe–В также приводило к образованию нанокристаллической структуры [23]. В то же время кристаллизация этих сплавов при температурах ниже температуры стеклования не приводит к образованию нанокристаллической структуры.

Для определения химического состава фаз был применен метод локального рентгеновского анализа непосредственно в колонне электронного микроскопа. На рис. 7 приведена микрофотография образца после изотермической выдержки при 773 К, полученная методом просвечивающей сканирующей электронной микроскопии (крестиком обозначено место, с которого проводился анализ), а также соответствующий спектр. Химический состав трех разных фаз, усредненный по нескольким измерениям, может быть описан следующими формулами: $Zr_{49}Ti_7Cu_{12}Ni_{32}$ (1), $Zr_{47}Ti_{18}Cu_{16}Ni_{19}$ (2) и $Zr_{65}Ti_4Cu_{12}Ni_{21}$ (3). Для того чтобы определить, какой из этих составов отвечает каждой из образующихся при кристаллизации фаз, были проведены компьютерное моделирование и расчет интенсивностей рассеяния для кристаллических фаз с последующим сопоставлением рассчитанных дифрактограмм с экспериментальными. При выборе атомных позиций учитывались атомные радиусы компонентов.

Проведенный расчет показал, что наилучшее согласие экспериментальной и расчетной дифрактограмм достигается при условии, что фаза с решеткой типа Zr_6CoAl_2 имеет состав $Zr_{47}Ti_{18}Cu_{16}Ni_{19}$. В этом случае позиции Zr заняты атомами Zr ($R = 0.16$ nm) и наиболее близкими по размерам атомами Ti ($R = 0.145$ nm), атомы меди ($R = 0.1278$ nm) и никеля ($R = 0.1245$ nm) занимают позиции атомов Al ($R = 0.1431$ nm) и Co ($R = 0.1253$ nm) в структурном типе Zr_6CoAl_2 . Фаза с решеткой типа $MgZn_2$ имеет химический состав $Zr_{49}Ti_7Cu_{12}Ni_{32}$.

В работе [24] было показано, что кристаллизация аморфного сплава $Zr_{66.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_8Ti_{6.4}$ приводит к образованию квазикристаллической фазы, причем в закристаллизованном образце эта фаза является единственной, т. е. химический состав соответствует составу сплава. Этот состав близок к наблюдаемому нами составу 3 ($Zr_{65}Cu_{12}Ni_{21}Ti_4$), поэтому можно предположить, что именно этот состав отвечает квазикристаллической фазе.

Таким образом, в данной работе показано, что кристаллизация массивного аморфного сплава $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ проходит в две стадии: сначала образуется гексагональная фаза с решеткой типа Zr_6CoAl_2 , затем идет параллельное образование гексагональной фазы с решеткой типа $MgZn_2$ и квазикристаллической фазы. Фаза с решеткой типа Zr_6CoAl_2 имеет состав $Zr_{47}Ti_{18}Cu_{16}Ni_{19}$, ее количество в

сплаве максимально; фаза с решеткой типа $MgZn_2$ имеет состав $Zr_{49}Ti_7Cu_{12}Ni_{32}$, а квазикристаллическая фаза — $Zr_{65}Ti_4Cu_{12}Ni_{21}$. Формирование нанокристаллической структуры происходит при температуре выше температуры стеклования, сначала образуются нанокристаллы фазы $Zr_{47}Ti_{18}Cu_{16}Ni_{19}$ размером до 10 nm, а при повышении температуры формируется нанокристаллическая структура, состоящая из трех фаз с размером зерен 25–35 nm.

Список литературы

- [1] Ф.Е. Люборский. Аморфные металлические сплавы. Металлургия, М. (1987). С. 584.
- [2] J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton. *J. Appl. Phys.* **55**, 2078 (1984).
- [3] R. Coehoorn, D.B. De Moouj, C.De. Waard. *J. Magn. Magn. Mater.* **80**, 101 (1989).
- [4] A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino, T. Masumoti. *Mater. Trans. JIM* **36**, 676 (1995).
- [5] Y. Yoshizawa, S. Ogume, K. Yamaguchi. *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
- [6] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, T. Masumoti. *Mater. Trans. JIM* **31**, 743 (1990).
- [7] Y.H. Kim, A. Inoue, T. Masumoti. *Mater. Trans. JIM* **31**, 747 (1990).
- [8] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoti. *Mater. Trans. JIM* **33**, 177 (1990).
- [9] A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba, T. Masumoti. *Mater. Trans. JIM* **34**, 1234 (1993).
- [10] A. Peker, W.L. Johnson. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2342 (1993).
- [11] A. Inoue. *Mater. Trans. JIM* **36**, 866 (1995).
- [12] A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi. *Mater. Trans. JIM* **38**, 359 (1997).
- [13] T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM* **32**, 1005 (1991).
- [14] L.Q. Xing, D.M. Herlach, M. Cornet, C. Bertrand, J.-P. Dallas, M.-H. Trichet, J.-P. Chevalier. *Mater. Sci. Eng. A* **226–228**, 874 (1997).
- [15] A. Inoue, T. Zhang, M.W. Chen, T. Sakurai, J. Saida, M. Matsushita. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 8, 967 (2000).
- [16] G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, I. Zverkova, V. Molokanov, S. Pan, A. Slipenyuk. *J. Mater. Sci.* **36**, 16, 3933 (2001).
- [17] J.W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias. *J. Mater. Res.* **1**, 13 (1986).
- [18] J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch, M. Seidel. *Mater. Trans. JIM* **39**, 623 (1998).
- [19] J. Saida, M.S.El-Eskandarany, A. Inoue. *Scripta Mater.* **48**, 1397 (2003).
- [20] S. Spiriano, C. Antonione, R. Doglione, L. Battezzati, S. Cardoso, J.C. Soares, M.F. Da Silva. *Phil. Mag. B* **76**, 4, 529 (1997).
- [21] U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos, H. Liebertz. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2, 179 (1996).
- [22] U. Köster, J. Meinhardt, A. Aronin, Y. Birol. *Z. Metallkd.* **86**, 171 (1986).
- [23] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.А. Стельмух. *ФГТ* **33**, 12, 3570 (1991).
- [24] G. He, W. Löser, J. Eckert. *Sripta Mater.* **48**, 1531 (2003).