

PACS: 61.43.Dq, 61.46.+w, 61.46.-w

Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Д.П. Ширнина

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ДЕФОРМАЦИИ

Институт физики твердого тела РАН
ул. Академика Осипьяна, 2, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Статья поступила в редакцию 17 января 2013 года

Методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии исследована эволюция структуры металлического стекла $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ при деформации и изотермическом отжиге. Показано, что процесс кристаллизации сопровождается изменениями в структуре аморфной фазы: фазовым расслоением и образованием аморфных областей разного состава с разным ближним порядком. Установлено, что при пластической деформации образование нанокристаллов наблюдается уже при комнатной температуре. Доля нанокристаллической фазы увеличивается при последующей термообработке. Сформированная наноструктура является достаточно стабильной и сохраняется при температуре 150 °С в течение 500 ч.

Ключевые слова: аморфный сплав, кристаллизация, нанокристаллы, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенография

Методами рентгенографії та просвічувальної електронної мікроскопії досліджено еволюцію структури металічного скла $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ при деформації та ізотермічному відпалі. Показано, що процес кристалізації супроводжується змінами в структурі аморфної фази: фазовим розширенням й утворенням аморфних областей різного складу з різним ближнім порядком. Встановлено, що при пластичній деформації утворення нанокристалів спостерігається вже при кімнатній температурі. Доля нанокристалічної фази збільшується при наступній термообробці. Сформована наноструктура є достатньо стабільною і зберігається при температурі 150 °С протягом 500 ч.

Ключові слова: аморфний сплав, кристалізація, нанокристали, просвічувальна електронна мікроскопія, рентгенографія

Введение

Металлические стекла и частично-закристаллизованные аморфные сплавы на основе алюминия в последние годы широко исследуются [1–11]. Интерес к этим материалам обусловлен как их некристаллической структурой, так и хорошими прочностными характеристиками при малом удельном весе. Наиболее широко исследуемой группой таких стекол являются сплавы систем алюминий–переходный металл–редкоземельный металл.

Металлические стекла обычно получают скоростной закалкой расплава на быстро вращающееся колесо, а частично-кристаллические – последующей термообработкой металлических стекол. Структура последних представляет собой аморфную матрицу, в которой распределены нанокристаллы с размером, обычно не превышающим 25 нм. Высокие прочностные характеристики (предел текучести до 1.6 GPa) делают этот материал весьма привлекательным для практического использования. Формирование наноструктуры зависит от ряда параметров и, несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию этих материалов, много вопросов остаются до настоящего времени открытыми. К ним относятся особенности формирования нанокристаллов при термообработке и деформации, однородность распределения нанокристаллов при разных типах обработки, стабильность формирующейся структуры, ее изменение при разного рода воздействиях. Поэтому несомненный интерес вызывает выяснение условий формирования наноструктуры в материалах указанной группы. Целью настоящей работы являлось исследование эволюции структуры металлических стекол $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ при нагреве и деформации.

Методика эксперимента

Металлическое стекло $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ было получено в виде ленты методом скоростной закалки расплава по одновалковой схеме. Скорость охлаждения расплава была 10^6 deg/s, ширина полученных лент составляла 5 мм, а толщина – около 40 мкм.

Образцы подвергали нагревам с постоянной скоростью и изотермическим отжигам, а также пластической деформации. Нагрев с постоянной скоростью 20 K/min проводили в дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC-7. Деформацию осуществляли методом многократной прокатки на четырехвалковом лабораторном стане VEB Schwermaschinenbau. Величина деформации (обжатие) изменялась от 10 до 30%.

Рентгеноструктурные исследования исходных и деформированных образцов выполняли на рентгеновском дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием Cu и Co K_α -излучения. При обработке полученных спектров использовали специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и др.

Изучение микроструктуры осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100CX при ускоряющем напряжении 100 kV. Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили ионным утонением.

Результаты эксперимента и обсуждение

После закалки образцы имели аморфную структуру. Калориметрические и рентгеноструктурные исследования показали, что фазовые превращения от исходного аморфного состояния до образования равновесных кристаллических

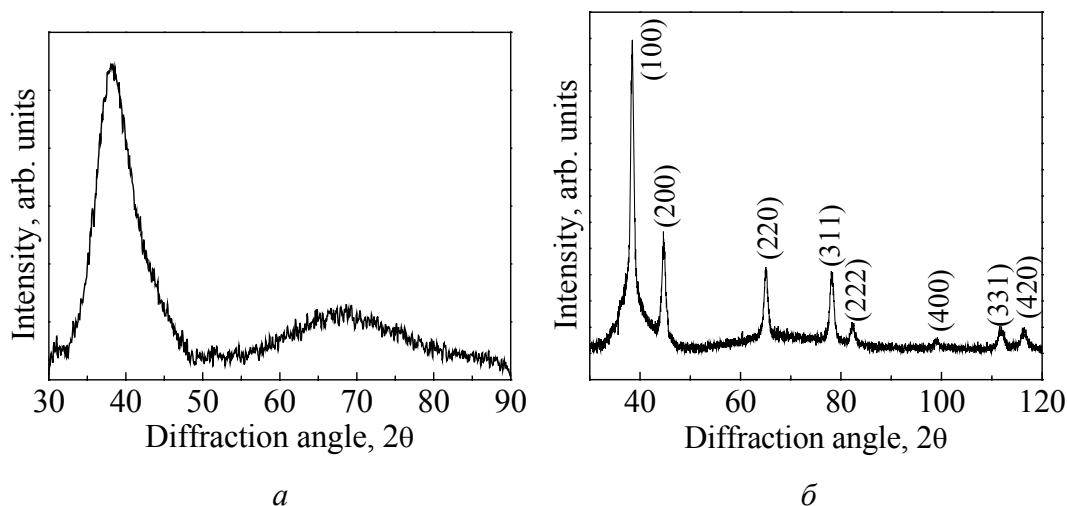


Рис. 1. Рентгенограмма исходного аморфного сплава (*a*) и сплава после окончания первой стадии кристаллизации (*б*)

фаз проходят в 4 стадии, основное внимание при исследовании было уделено начальной стадии кристаллизации, при которой образуется нанокристаллическая структура. Кристаллизация сплава при нагреве со скоростью 20 K/min начиналась при температуре 182°C с выделения кристаллов алюминия, завершение первой стадии кристаллизации наступало при температуре около 250°C. На рис. 1,*a,б* показаны рентгенограммы соответственно исходного образца (снята с использованием медного излучения) и образца после окончания первой стадии кристаллизации. На рис. 1,*б* присутствуют дифракционные отражения, соответствующие нанокристаллам алюминия, и диффузная часть, обусловленная оставшейся аморфной фазой.

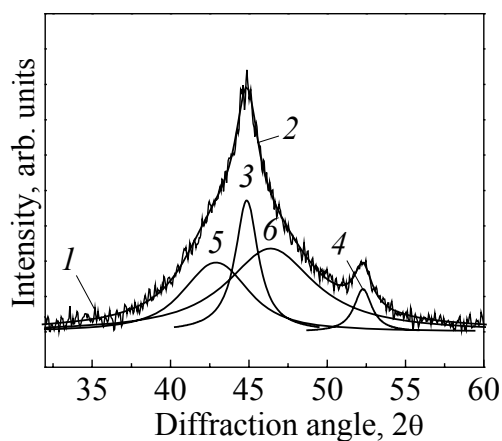


Рис. 2. Участок рентгенограммы, соответствующий области первого диффузного гало: 1 – экспериментальная кривая; 2 – суммарная огибающая; 3, 4 – отражения от нанокристаллов алюминия; 5, 6 – отражения от аморфной фазы

Для более подробного анализа изменений структуры исследования проводили также с использованием более мягкого, кобальтового, излучения. Начальная часть спектра показана на рис. 2, из которого видно, что аморфная часть образца претерпела значительные изменения. Диффузная часть спектра после термообработки представляет собой суперпозицию, как минимум, двух гало (кривые 5 и 6) с разным угловым положением, что свидетельствует о присутствии в структуре двух аморфных фаз. Эти фазы характеризуются разным радиусом первой координационной сферы (разным расстоянием между ближайшими соседями в

структуре), что фактически свидетельствует об их разном химическом составе [8,12,13]. Очевидно, что аморфная фаза с большим радиусом координационной сферы (кривая 5) должна быть обогащена иттрием (наиболее крупный атом из присутствующих в сплаве).

Таким образом, при термообработке аморфного сплава $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ его структура изменяется: на рентгенограммах появляется дополнительный диффузный максимум со стороны меньших углов, что свидетельствует о появлении аморфных областей с большим по сравнению с исходной аморфной фазой радиусом первой координационной сферы. При этом основной максимум немного смещается в область больших углов. Это означает, что в процессе выделения нанокристаллов алюминия аморфная фаза не просто меняет свой состав (как и должно быть при первичной кристаллизации), но в ней происходят более сложные процессы, приводящие к образованию нескольких (как минимум, двух) новых аморфных фаз. При увеличении температуры или длительности термообработки доля нанокристаллической фазы растет. Подобные изменения формы диффузного гало наблюдались и ранее на сплавах этой же системы, но другого состава, что связывалось с изменением стабильности аморфной фазы при изменении ее состава (за счет выделения нанокристаллов алюминия и, следовательно, уменьшения его концентрации) [15–17].

В случае пластической деформации нанокристаллы образуются уже при комнатной температуре. На рис. 3 показана рентгенограмма образца после деформации на 10%. Видно, что помимо диффузных максимумов на рентгенограмме присутствуют слабые отражения, соответствующие выделениям кристаллов Al. При увеличении степени деформации до 30% доля нанокристаллической фазы немного возрастает.

Более значительные изменения структуры наблюдаются после изотермического отжига деформированных образцов. На рис. 4 представлены рентгенограммы образца после изотермического отжига при $150^{\circ}C$ в течение 1, 4, 16, 330 и 500 h. Видно, что при такой термообработке структура образцов принципиально не меняется, а доля нанокристаллической фазы растет. Наиболее заметные изменения структуры происходят на начальных стадиях отжига – при длительности отжига от 1 до 60 h, затем с увеличением времени структура практически не меняется.

Сформированная структура оказывается стабильной и не претерпевает заметных изменений в достаточно широком температурном интервале. На рис. 5 показаны рентгенограммы образца после отжигов при температурах 150 , 200 и $280^{\circ}C$ в течение 1 h. После отжига при $285^{\circ}C$ помимо кристаллических пиков, отвечающих алюминию (помечены стрелками), на дифрактограмме появляются отражения, соответствующие кристаллам ранее не известной метастабильной кристаллической фазы (помечены звездочками на рис. 6). При дальнейшем повышении температуры до $310^{\circ}C$ доля этой фазы увеличивается, однако на следующих стадиях кристаллизации эта фаза распадается,

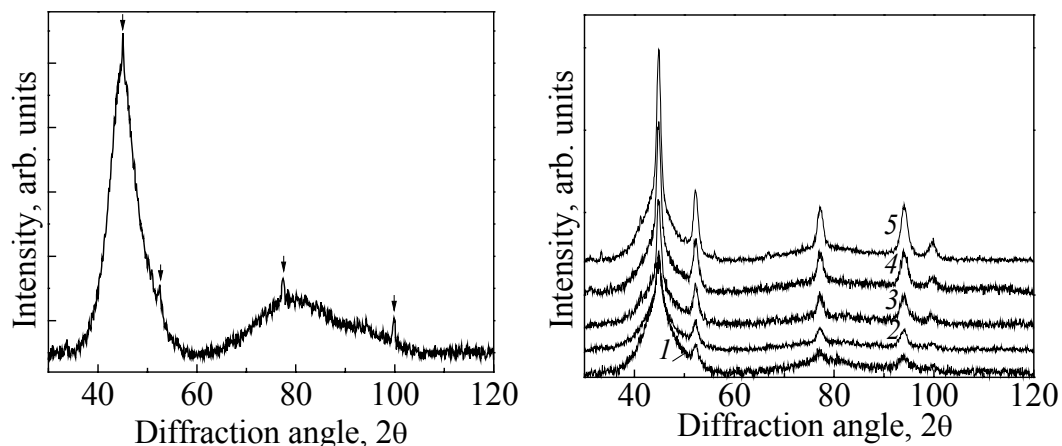


Рис. 3. Рентгенограмма образца после деформации на 10%

Рис. 4. Рентгенограммы образца после отжига при 150°C в течение 1 (1), 4 (2), 16 (3), 330 (4) и 500 (5) h

и после окончания последней стадии кристаллизации образцы являются трехфазными и содержат кристаллы Al, Al₃Ni, Al₃Y. Размер выделений равновесных фаз заметно больше (50 nm и более), и он растет при увеличении продолжительности отжига. Анализ имеющихся на рентгенограмме отражений (рис. 6) показал, что структура метастабильной фазы может быть описана орторомбической решеткой с параметрами $a = 4.88 \text{ \AA}$, $b = 5.52 \text{ \AA}$, $c = 10.25 \text{ \AA}$. Следует отметить, что наиболее интенсивная линия метастабильной фазы располагается слева от линии (111), практически на месте второго диффузного гало (см. рис. 3, кривая 5). Это указывает на близость состава метастабильной фазы составу аморфной фазы, отвечающей этому гало, однако в рамках данной работы химический состав метастабильной фазы не определяли.

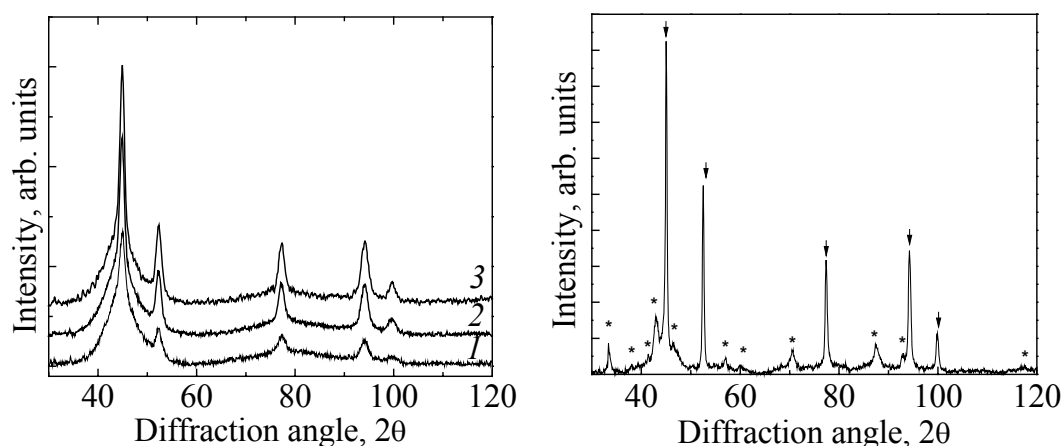


Рис. 5. Рентгенограммы образца после часового отжига при 150 (1), 200 (2) и 280°C (3)

Рис. 6. Рентгенограммы образца после отжига при 285°C в течение 1 h

По данным просвечивающей электронной микроскопии были построены распределения по размерам нанокристаллов алюминия для разной продолжительности отжига (рис. 7). Ввиду сложностей, связанных с наблюдением самых мелких кристаллов, их доля может быть занижена. Из рисунка видно, что с увеличением времени отжига средний размер кристаллов растет, количество маленьких кристаллов уменьшается, распределения сдвигаются в область больших размеров. Распределения при больших временах выдержки

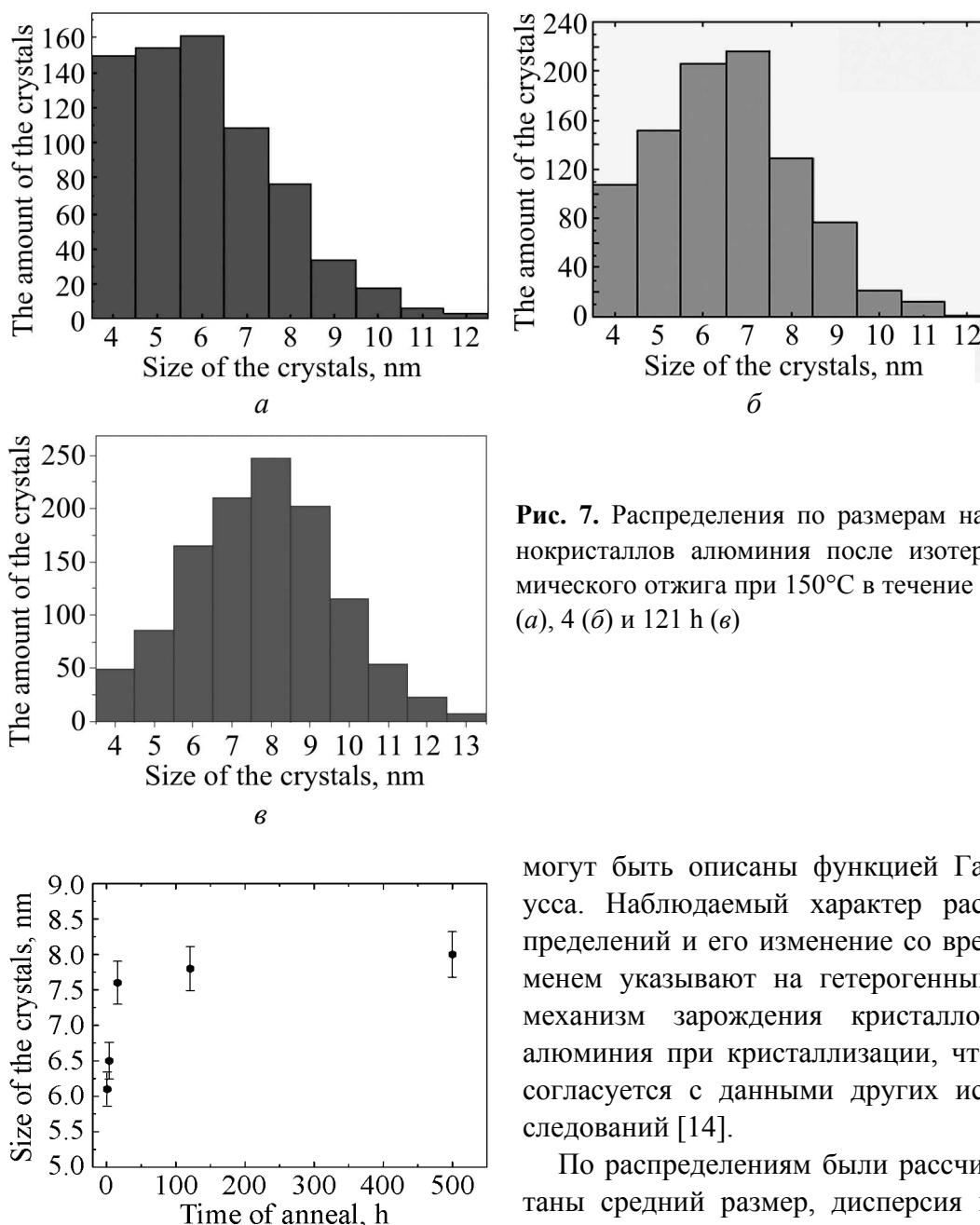


Рис. 7. Распределения по размерам нанокристаллов алюминия после изотермического отжига при 150°C в течение 1 (а), 4 (б) и 121 h (в)

могут быть описаны функцией Гаусса. Наблюдаемый характер распределений и его изменение со временем указывают на гетерогенный механизм зарождения кристаллов алюминия при кристаллизации, что согласуется с данными других исследований [14].

По распределениям были рассчитаны средний размер, дисперсия и среднеквадратичное отклонение для каждого времени отжига. Полученные данные представлены в табли-

Рис. 8. Зависимость среднего размера кристаллов алюминия от времени изотермического отжига при 150°C

це. Зависимость размера кристаллов от времени отжига приведена также на рис. 8. Как увеличение доли кристаллической фазы, так и рост размеров нанокристаллов наиболее быстро происходят на начальных стадиях превращения, т.е. структура изменяется при отжиге длительностью до ~ 30 h, после чего она практически не меняется.

Таблица

Изменение средних размеров кристаллов и ширины распределения по размерам при изотермическом отжиге при 150°C

Время отжига, h	Количество кристаллов	Средний размер, nm	Дисперсия, nm ²	Среднеквадратичное отклонение, nm
1	713	6.1	0.129	0.360
4	926	6.5	0.132	0.364
16	1291	7.6	0.050	0.218
121	1160	7.8	0.075	0.275
500	1167	8.0	0.073	0.269

Выводы

Таким образом, в работе было установлено, что при термообработке металлического стекла $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ формирование нанокристаллов алюминия сопровождается фазовым расслоением аморфной матрицы – образованием аморфных областей разного состава с разным ближним порядком. В случае пластической деформации нанокристаллы образуются уже при комнатной температуре, в то время как расслоение аморфной фазы выражено существенно слабее, что, очевидно, связано с меньшей скоростью диффузионного массопереноса при комнатной температуре. Что касается последующей эволюции нанокристаллической структуры необходимо отметить следующее:

- образование нанокристаллов при нагреве происходит только при достижении температуры ~ 180°C, последующий отжиг приводит к увеличению доли нанокристаллической фазы до ~ 25%;
- при пластической деформации нанокристаллы образуются уже при комнатной температуре, и в этом отношении деформация представляет собой другой (по сравнению с нагревом) способ введения энергии в систему;
- доля нанокристаллов, формирующихся в процессе пластической деформации, заметно меньше, их образование происходит преимущественно в области полос сдвига (полос локализации пластической деформации);
- дополнительный отжиг деформированных образцов приводит к увеличению доли нанокристаллической фазы, и после отжига при 150°C в течение ~ 30 h количество нанокристаллической фазы в деформированных и недеформированных образцах становится практически одинаковым.

Полученные результаты показывают, что деформация металлических стекол, как и термообработка, может приводить к формированию нанокристаллической структуры. Этот результат важен для сплавов, например, на основе

железа (Fe–B, Fe–Si–B), в которых при обычной термообработке наноструктура не образуется, а введение дополнительных элементов, таких как Nb и Cu, способствующих формированию нанокристаллической структуры (сплавы типа Finemet), приводит к катастрофическому ухудшению магнитных свойств (в частности, к уменьшению намагниченности насыщения).

На основании анализа распределений нанокристаллов по размерам и их изменений со временем отжига сделан вывод, что зарождение нанокристаллов происходит по гетерогенному механизму. Установлено, что сформированная наноструктура сохраняется без изменения при температуре 150°C в течение 500 h. При повышении температуры и распаде нанокристаллической структуры обнаружено образование ранее не известной метастабильной кристаллической фазы и определена ее структура.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00537 и 13-02-00232).

1. *D.V. Louzguine, A. Inoue*, J. Non-Cryst. Solids **311**, 281 (2002).
2. *Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин*, ФТТ **44**, 961 (2002).
3. *K. Saksl, P. Jovári, H. Franz, J.Z. Jiang*, J. Appl. Phys. **97**, 113507 (2005).
4. *D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue*, J. Nanoscience and Nanotechnology **5**, 999 (2005).
5. *K. Saksl, P. Jovari, H. Franz, Q.S. Zeng, J.F. Liu, and J.Z. Jiang*, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7579 (2006).
6. *R. Vacewicz, J. Antonowicz*, Scripta Mater. **54**, 1187 (2006).
7. *W. Zalewski, J. Antonowicz, R. Vacewicz*, J. Alloys Comp. **468**, 40 (2009).
8. *Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин*, ФТТ **50**, 154 (2008).
9. *V.V. Popov, V.I. Tkach, S.G. Rassolov, A.S. Aronin*, J. Non-Cryst. Solids **356**, 1344 (2010).
10. *Г. Абросимова, А. Аронин, О. Баркалов, Д. Матвеев, О. Рыбченко, В. Маслов, В. Ткач*, ФТТ **53**, 215 (2011).
11. *V.I. Tkach, S.G. Rassolov, V.V. Popov, V.V. Maksimov, V.V. Maslov, V.K. Nosenko, A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, O.G. Rybchenko*, J. Non-Cryst. Solids **357**, 1628 (2011).
12. *Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Е.Ю. Игнатьева*, ФТТ **48**, 523 (2006).
13. *А.Ф. Скрышевский*, Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, Высшая школа, Москва (1980).
14. *J.C. Foley, D.R. Allen, and J.H. Perepechko*, Scripta Mater. **35**, 655 (1996).
15. *Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин*, ФТТ **51**, 1665 (2009).
16. *U. Köster, U. Herold*, in: Glassy Metals I: Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization, H.-J. Güntherodt, H. Beck (eds.), Springer-Verlag, NY (1982).
17. *J.C. Oh, T. Ohkubo, Y.C. Kim, E. Fleury, K. Hono*, Scripta Mater. **23**, 165 (2005).

G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, D.P. Shirnina

STRUCTURE CHANGE IN THE $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ METAL GLASS AT THERMAL TREATMENT AND DEFORMATION

Structure change of the $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ metal glass at heating and plastic deformation by rolling was studied. It was found that the first stage of crystallization occurring by the primary reaction is followed by the changes in amorphous phase that result in formation of amorphous regions with different types of short range order and the composition that is characterized by different radius of the first coordination spheres. When the first stage of crystallization has been finished, the structure consists of aluminium nanocrystals and inhomogeneous amorphous phase.

In the case of plastic deformation, formation of nanocrystals occurs even at room temperature. The increase in the part of nanocrystal phase in the course of deformation is insignificant; at isothermal annealing at 150°C , the part of nanocrystal phase increases significantly when the anneal lasts ~ 100 h, after that, this parameter is changed slightly. The formed nanostructure is quite stable and retains for 500 hours at the temperature of 150°C .

Size distributions of aluminium nanocrystals have been drawn for varied duration of the isothermal anneal. It was demonstrated that size distribution became narrower when anneal duration increased, whereas the average size of nanocrystals increased insignificantly (from 6 to 8 nm). Basing on the analysis of size distributions of nanocrystals, and their changes related to the anneal duration, we concluded that nucleation of nanocrystals obeys heterogeneous mechanism.

When the anneal temperature increases, formation of previously unknown metastable crystal phase occurs. The structure of the new phase can be described by the orthorhombic lattice with the parameters $a = 4.88 \text{ \AA}$, $b = 5.52 \text{ \AA}$, $c = 10.25 \text{ \AA}$.

Keywords: amorphous alloys, crystallization, nanocrystals, transmitting electron microscopy, roentgenography

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the initial amorphous alloy (a) and that of the alloy after the end of the first crystallization stage (b)

Fig. 2. The region of the X-ray diffraction pattern corresponding to the area of the first diffusion halo: 1 – experimental curve; 2 – total envelope curve; 3, 4 – reflections from aluminum nanocrystals; 5, 6 – reflections from the amorphous phase

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the sample after deformation by 10%

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the sample after anneal at 150°C for 1 (1), 4 (2), 16 (3), 330 (4) and 500 (5) h

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the sample after the anneal for 1 h at 150°C (1), 200°C (2) and 280°C (3)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the sample after the anneal at 285°C for 1 h

Fig. 7. Size distributions of aluminum nanocrystals after isothermal anneal at 150°C for 1 (a), 4 (b) and 121 h (c)

Fig. 8. The average size of aluminum crystals vs the duration of isothermal anneal at 150°C