Образование, структура и микротвердость нанокристаллических сплавов Ni–Mo–B

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, И.И. Зверькова, А.Ф. Гуров, Ю.В. Кирьянов

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

(Поступила в Редакцию 11 марта 1997 г. В окончательной редакции 17 июня 1997 г.)

> Методами ренттенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии исследованы образование, строение, стабильность и микротвердость нанокристаллической структуры в сплавах системы Ni–Mo–B, содержащих от 27 до 31.5 at.% Мо и 5 и 10 at.% В. Во всех исследованных сплавах отжиг при 600°С приводит к образованию нанокристаллической ГЦК фазы со средним размером зерна 15–25 nm в зависимости от химического состава сплава. Размер нанокристаллов незначительно увеличивается при изотермической выдержке образцов при 600°С. Нанокристаллическая структура представляет собой зерна ГЦК-твердого раствора Мо и В в Ni, распределенные в аморфной матрице, изолирующей их друг от друга. Параметры решетки ГЦК нанокристаллов зависят от состава сплава и длительности изотермической выдержки. Во время изотермической выдержки происходит диффузия атомов молибдена и бора из решетки ГЦК-твердого раствора в окружающую аморфную матрицы, температура кристаллической структуры определяется термической стабильностью аморфной матрицы, температура кристаллизации которой повышается во время термообработки вследствие обогащения бором и молибденом. При образовании нанокристаллической структуры происходит упрочнение сплавов, которое увеличивается одновременно с ростом зерна нанокристаллов. Эта зависимость обратна закону Петча–Холла и объясняется упрочнением аморфной матрицы вследствие изменения ее химического состава.

Создание новых материалов обычно определяется необходимостью улучшения свойств известных материалов или формированием новых комплексов свойств. Недавнее появление нового класса материалов — нанокристаллических сплавов в полной мере отвечает этому принципу. Нанокристаллические материалы (размер зерна не превышает 50 nm) представляют собой также чрезвычайно интересный объект исследования, поскольку в нем значительная доля атомов находится на поверхностях раздела или в непосредственной близости от них. Такая ультрамелкодисперсная зеренная структура и большая доля поверхностей раздела являются причинами уникальных свойств этих материалов. Нанокристаллические материалы могут быть получены различными способами: распылением, электролитическим осаждением, лазерным оплавлением, механическим легированием, а также кристаллизацией металлических стекол [1,2] (нанокристаллическая структура наблюдалась, например, при высокотемпературной кристаллизации аморфного сплава Fe–В [3]). Развитие последнего метода получило большое распространение, когда оказалось, что нанокристаллические сплавы на основе Fe имеют хорошие магнитно-мягкие свойства [4], а нанокристаллические легкие сплавы на основе Al и Mg являются высокопрочными [5].

Широко известно, что многие механические свойства сплавов зависят от размера зерна *d*. В поликристаллических материалах, в частности, предел текучести, как и микротвердость, подчиняются закону Петча–Холла

$$\sigma_{\tau} = \sigma_0 + K_y / \sqrt{d},$$

где σ_{τ} — предел текучести, σ_0 — напряжение трения, не зависящее от размера зерна, К_v — постоянная. Поэтому нанокристаллические материалы, имеющие экстремально малый размер зерна, являются чрезвычайно интересными с точки зрения реализации высоких прочностных свойств. Однако в нанокристаллических материалах, полученных контролируемой кристаллизацией аморфных сплавов, наблюдается отклонение от уравнения Петча-Холла [5,6], что, видимо, связано с другим (по сравнению с обычными поликристаллическими сплавами) деформационным механизмом. Нанокристаллические сплавы на основе Ni, содержащие большое количество Мо, которым посвящена данная работа, перспективны с точки зрения достижения высоких коррозионных и электрокаталитических свойств [7]. Важным свойством таких материалов является высокая термическая стабильность нанокристаллической структуры. Ранее нами показано [8], что в нанокристаллическом сплаве (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀, полученном контролируемой кристаллизацией металлического стекла, она определяется стабильностью аморфной матрицы, расположенной между зернами. Целью данной работы было исследовать образование, строение, термическую стабильность и микротвердость нанокристаллической структуры в доэвтектических сплавах системы Ni-Mo-B, их зависимость от концентрации металлоида (В) и тугоплавкого компонента (Мо) и установить корреляцию между структурой и механическими свойствами. Для исследования образцов использовались методы электронной микроскопии, рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии, измерения микротвердости по Виккерсу.

1. Методика эксперимента

В работе исследовались сплавы $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$, $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$ и $(Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5$ (по шихте). Для приготовления сплавов были использованы металлы высокой (> 99%) чистоты. Исходные аморфные образцы получены методом скоростной закалки расплава. Закалка проводилась на вращающийся медный диск (скорость ≈ 20 m/s). Толщина полученных аморфных лент составляла около 30 μ m.

Аморфные сплавы подвергались изотермическим выдержкам в печи сопротивления. Образцы помещались в ампулы, которые откачивались до вакуума $1 \cdot 10^{-5}$ Ра и герметично запаивались. Ампулы с образцами помещались в печь. Времена изотермических выдержек варьировались от 1 до 600 h.

Кристаллизация аморфных сплавов исследовалась методом дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи установки термического анализа DSC-7 PERKIN-ELMER. Нагрев проводился в атмосфере аргона, скорость нагрева — 20 K/min.

Измерения микротвердости проводились на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0.5 N в течение 20 s. Каждое экспериментальное значение определялось по 40 измерениям, ошибка составляла около 3%.

Структура образцов изучалась методами рентгенографии, просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии. Съемки дифрактограмм на дифрактометре SIEMENS D-500 проводились Си*К*_{*α*}-излучения. с использованием Электронноисследования микроскопические проводились электронном микроскопе JEM-100CX при ускоряющем напряжении 100 kV и высокоразрешающем электронном микроскопе JEOL-4000EX (константа сферической аберрации $C_s = 1.0 \,\mathrm{mm}, \ U = 400 \,\mathrm{kV}$). Образцы для электронной микроскопии готовили методом ионной полировки на установке GATAN600.

Средний размер зерен определялся по уширению пиков на рентгенограммах с использованием формулы Селякова–Шеррера [9] и по темнопольным электронномикроскопическим изображениям. Для определения размера зерна по уширению пика использовались специальные компьютерные программы. В случае, когда исследуемые дифракционные линии частично перекрывались, их разложение осуществлялось с помощью набора программ обработки дифракционных спектров. Для измерения параметра решетки использовали съемку с эталоном. При этом каждый образец снимался дополнительно с нанесенным эталоном (порошком Al). При нанесении эталона образец из дифрактометра не вынимался.

2. Экспериментальные результаты

Исследования проводились на трех сплавах следующих составов: $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$ (1), $(Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5$ (2), $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$ (3). После получения сплавы были

Физика твердого тела, 1998, том 40, № 1

аморфными: при дифракционных исследованиях никаких признаков кристаллических фаз не обнаружено 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, рис. 1), состав которых отличается от состава исходного сплава. Состав матрицы при выделении первичных кристаллов изменяется.

Параметры решетки зерен наноразмера твердого раствора с ГЦК-структурой для исследуемых сплавов менялись в зависимости от длительности изотермической выдержки при 600°С. В сплаве $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$ параметр решетки ГЦК-твердого раствора увеличивался от 0.3592 nm при длительности выдержки 1 час до 0.3602 nm при длительности отжига 360 h; в сплаве $(Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5$ он практически не изменялся (0.3600 nm при 5 h выдержки и 0.3602 nm после выдержки в течение 360 h); в сплаве $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$ незначительно уменьшался (от 0.3600 nm после выдержки в течение 5 h до 0.3597 nm при выдержке длительностью 144 h).

Процесс кристаллизации этих сплавов проиллюстрирован на рис. 2, *a*, *b*. Температуры кристаллизации (T_x), определенные по данным DSC, при скорости нагрева 20 K/min составляют 829, 802 и 847 К для сплавов (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀, (Ni₇₀Mo₃₀)₉₅B₅, (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀ соответственно. Таким образом, температура кристаллизации этих сплавов повышается с увеличением концентрации металлоида (B) и тугоплавкого компонента (Mo). Во время первичной кристаллизации образуются зерна твердого раствора бора и молибдена в никеле.

Процессы кристаллизации в этих сплавах были исследованы в условиях изотермической выдержки при температуре 600°С. Эволюция структуры и ее изменения при выдержке показаны на рис. 1. Доля кристаллической фазы постепенно увеличивается при увеличении длительности выдержки. Максимумы на дифрактограммах (рис. 1) кроме, возможно, соответствующих длительности 600 часов, обусловлены наличием в отожженных сплавах нанокристаллов с ГЦК-решеткой и остаточной аморфной фазы.

Как уже отмечалось, кристаллизация этих аморфных сплавов начинается с выделения из аморфной матрицы кристаллов твердого раствора бора и молибдена в никеле. Размер зерен составляет несколько нанометров. По мере увеличения длительности изотермической выдержки при 600°С размер зерна незначительно увеличивается, а начиная с длительности выдержки в 144 h, почти не меняется. Зависимость среднего размера зерна от длительности выдержки для всех исследуемых сплавов показана на рис. 3. Средний размер определен по данным электронной микроскопии. Во всех исследуемых сплавах образуется нанокристаллическая структура: средний размер зерна не превышает 28 nm. Пример такой структуры показан на рис. 4. На этом



Рис. 1. Дифрактограммы сплавов, отожженных при 600°С в течение 1–600 h. $a - (Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5, b - (Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$. Стрелками указаны положения линий ГЦК-фазы. Числа у кривых — длительность выдержки (в часах).

рисунке представлены светопольное (a) — и темнопольное (b) изображения структуры образца сплава $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$ после изотермической выдержки в течение 144 h при 600°С.

Наиболее мелкозернистая нанокристаллическая структура образуется в сплаве $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$, наиболее крупнозернистая — в сплаве $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$. Нанокристаллическая структура является двухфазной: аморфная



Рис. 2. DSC-кривые нагрева аморфных сплавов Ni–Mo–B со скоростью 20 K/min. *a* — (Ni₇₀Mo₃₀)₉₅B₅, *b* — (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀.



Рис. 3. Зависимость среднего размера зерна от длительности изотермической выдержки при 600°С. $1 - (Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5$, $2 - (Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$, $3 - (Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$.

матрица и равномерно распределенные в ней зерна твердого раствора с ГЦК-решеткой, не имеющие непосредственного контакта друг с другом. Высокоразрешающее изображение такой структуры представлено на рис. 5. На этом изображении видны зерна, разделенные областями аморфной фазы. Величина дефокусировки составляла -49 nm и соответствовала дефокусировке по Шерцеру.

Кривые изменения микротвердости сплавов в зависимости от длительности термообработки показаны на рис. 6 (кривые 1-3). В исходном состоянии наибольшая микротвердость наблюдается у сплава (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀, минимальная — у (Ni₇₀Mo₃₀)₉₅B₅. Микротвердость сплава (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀ в аморфном состоянии практически соответствует микротвердости сплава (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀, т. е. с повышением концентрации металлоида микротвердость увеличивается. На рис. 6 видно также, что микротвердость всех сплавов увеличивается в зависимости от длительности выдержки. Микротвердость всех сплавов на стадии существования стабильной нанокристаллической микроструктуры (длительность изотермической выдержки 72–240 h при 600°С) практически совпадает. Наблюдаемая зависимость (рис. 6) коррелирует с зависимостью размера зерна от длительности выдержки (рис. 3). Следует отметить, что микротвердость всех сплавов резко падает при распаде нанокристаллической структуры.

3. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, исходные сплавы были аморфными. При нагреве они кристаллизуются по механизму первичной кристаллизации, что обусловлено составом исследуемых сплавов. При первичной кристаллизации из аморфной матрицы выделяются кристаллы ГЦК-твердого раствора на основе никеля. Поскольку при первичной кристаллизации состав образующихся кристаллов отличается от состава матрицы, то состав остающейся аморфной фазы изменяется по мере протекания кристаллизации. В случае исследуемых сплавов аморфная фаза обогащается по мере увеличения доли кристаллической фазы бором и молибденом. С другой стороны, состав выделившихся кристаллов во время выдержки тоже претерпевает изменения. Изменения состава нанокристаллов вызывают изменения в параметрах решетки. Как отмечалось раньше, при выдержке параметр решетки в сплаве (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀ увеличивался, в сплаве (Ni₇₀Mo₃₀)₉₅B₅ не менялся, в сплаве (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀ незначительно уменьшался. Наблюдаемые изменения параметров решетки подтверждают изменения состава нанокристаллов при изотермической выдержке. Поскольку растворение Мо в Ni приводит к увеличению параметра решетки твердого раствора на основе Ni, а растворение В — к уменьшению, подобные изменения постоянной решетки можно объяснить следующим образом. Как известно [10], равновесная концентрация при 600°С Мо в Ni составляет 13.6 at.%, а В — менее чем 1 at.%. В момент образования нанокристаллы представляют собой пересыщенный твердый раствор Мо и В в Ni. При изотермической выдержке происходит совместная диффузия Мо и В из нанокристаллов. Вполне вероятно, что вследствие разного химического состава исходных сплавов в первоначальный момент состав нанокристаллов в сплавах тоже был разный. Различное пересыщение нанокристаллов твердого раствора молибденом и бором приводит к разным значениям параметра решетки. Максимальное значение параметра решетки наблюдается в случае наибольшего содержания молибдена (сплав (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀) и минимального содержания бора (сплав (Ni₇₀Mo₃₀)₉₅B₅). При увеличении концентрации бора (сплав (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀ по сравнению со сплавом (Ni₇₀Mo₃₀)₉₅B₅) или уменьшении концентрации молибдена (сплав (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀ по сравнению со сплавом $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10})$ происходит образование нанокристаллов с пониженным значением параметра решетки.



Рис. 4. Микроструктура сплава $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$ после отжига при 600°C в течение 144 h. a — светлопольное изображение, b — темнопольное изображение.

При изотермической выдержке происходит совместная диффузия молибдена и бора в окружающую матрицу. Уход наибольшего количества молибдена (совместно с бором) из нанокристаллов в сплаве ($Ni_{65}Mo_{35}$)₉₀B₁₀ (по сравнению с другими сплавами) приводит к незначительному уменьшению параметра решетки. Поскольку из нанокристаллов в сплаве ($Ni_{70}Mo_{30}$)₉₀B₁₀ уходит меньшее количество молибдена, из-за проходящей одновременно диффузии бора в аморфную матрицу можно ожидать увеличения параметра решетки, что и наблюдается. В нанокристаллах сплава ($Ni_{70}Mo_{30}$)₉₅B₅ первоначально содержалось меньше бора, чем в других сплавах, и большее количество молибдена, чем в случае сплава ($Ni_{70}Mo_{30}$)₉₀B₁₀. Поэтому в данном сплаве совместная

диффузия из нанокристаллов молибдена и бора не приводила к заметному изменению параметра решетки. Следует отметить, что все полученные экспериментально параметры решетки ГЦК-твердого раствора на основе никеля больше параметра решетки чистого никеля (0.353 nm). Понятно поэтому, что на всех стадиях существования нанокристаллической структуры нанокристаллы содержат большое количество молибдена. Оценки концентрации молибдена в нанокристаллах по параметру решетки на основе закона Вегарда дают величины около 20 аt.%. При этих оценках наличие атомов бора в решетке нанокристаллов не учитывалось.

Нанокристаллическая структура в исследуемых сплавах имеет высокую термическую стабильность. Средний



Рис. 5. Высокоразрешающее изображение структуры нанокристаллического сплава (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀ после изотермической выдержки при 600°C в течение 72 h.

размер зерна составляет в зависимости от обработки 15–25 nm. Температура изотермической выдержки составляет примерно 0.6 от температуры плавления и вполне достаточна для протекания рекристаллизации в обыкновенных мелкокристаллических сплавах [11]. Но в исследуемых сплавах существенного увеличения размера зерна долго не происходит. Рассмотрим, чем это может объясняться.

При изотермической выдержке происходит увеличение среднего размера нанокристаллов во всех сплавах (рис. 3). Изменение существенно в начальный период времени выдержки, а затем размер зерна почти не изменяется. При изотермической выдержке происходит обогащение аморфной матрицы молибденом и бором. Аморфная матрица расположена так, что изолирует нанокристаллы один от другого и препятствует их росту за счет друг друга. Она определяет таким образом термическую стабильность нанокристаллической структуры. Как следует из результатов DSC (рис. 2), повышение в аморфной матрице концентрации бора и тугоплавкого компонента — Мо приводит к повышению температуры кристаллизации аморфных сплавов. Таким образом, при изотермической выдержке происходит изменение химического состава аморфной матрицы, приводящее к повышению ее температуры кристаллизации, т.е. термической стабильности.

Изменение микротвердости сплавов H_V в зависимости от длительности отжига показано на рис. 6. У всех трех сплавов с увеличением длительности изотермической выдержки (и одновременно с увеличением размера зерна) растет микротвердость. Это означает, что наблюдается зависимость предела текучести от размера зерна (σ_{τ} примерно равен $H_V/3$), обратная уравнению Петча-Холла ($\sigma_{\tau} = \sigma_0 + K_V/\sqrt{d}$, где σ_{τ} — предел текучести, σ_0 — напряжение трения, значение которого не зависит от размера зерна и представляет собой напряжение, необходимое для перемещения неблокированных дислокаций в неблокированных плоскостях скольжения монокристалла, K_y — постоянная (положительная), связанная с распространением деформации через границы зерен) [12]. Полученную экспериментальную зависимость (рис. 6) нельзя объяснить на основе дислокационных взаимодействий (закон Петча–Холла). Подобный вид зависимости предела текучести от размера нанокристаллов наблюдался также в работе [6] в нанокристаллических сплавах, полученных кристаллизацией металлических стекол на основе Zr.



Рис. 6. Зависимость микротвердости (нагрузка 0.5 N) сплавов системы Ni-Mo-B в зависимости от длительности изотермической выдержки при 600°С. $1 - (Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5, 2 - (Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}, 3 - (Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}.$

Вероятно, микротвердость исследуемых сплавов определяется в значительной степени аморфной матрицей, а увеличение микротвердости при образовании и росте нанокристаллов обусловлено упрочнением аморфной матрицы. Упрочнение аморфной матрицы возникает вследствие перераспределения химических компонентов при образовании и росте кристаллов. Наибольшие изменения микротвердости соответствуют наибольшим изменениям среднего размера зерна. В то же время изменение состава зерен и диффузия из них молибдена и бора происходит в течение всего времени выдержки. Следовательно, изменение состава аморфной матрицы, определяющей микротвердость, наиболее существенно при образовании и росте зерен при первичной кристаллизации, а не вследствие диффузии компонентов из нанокристаллов при выдержке. Во время изотермической выдержки происходит обогащение матрицы бором и молибденом, которое приводит к упрочнению аморфной матрицы (H_V аморфного сплава с повышенной концентрацией бора и молибдена больше *H_V* сплава с пониженной (см. начальные точки для кривых на рис. 6)). Очевидно, что объемная доля остающейся аморфной матрицы зависит от концентрации Мо и В в исходном сплаве и увеличивается с ее ростом. Поэтому сплавы с большим содержанием Мо и В должны быть более твердыми. С другой стороны, эти сплавы содержат более крупные зерна кристаллической фазы, поэтому в них можно было бы ожидать наименьшую твердость. В то же время на стадии стабильного существования нанокристаллической структуры значения микротвердости с учетом погрешности измерений во всех исследуемых сплавах практически одинаковы и не зависят от размера зерна. Поэтому наблюдаемые одинаковые значения микротвердости скорее всего обусловлены влиянием обоих указанных выше эффектов.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты № 96-02-19582, 95-02-03759а) за финансовую поддержку работы, а также Н. Alves (Университет, г. Дортмунд, ФРГ) и В.В. Молоканову (ИМЕТ РАН, Москва, Россия) за предоставление образцов аморфных сплавов.

Список литературы

- [1] G. Herzer. IEEE Trans. Magn. 25, 3327 (1989).
- [2] U. Köster, U. Schuheman, M. Blank-Bewersdorf, S. Brauer, M. Sutton, G.P. Stephenson. Mater. Sci. Eng. A133, 611 (1991).
- [3] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.А. Стельмух. ФТТ 33, 12, 3570 (1991).
- [4] P. Allia, F. Vinai, M. Knobel, T.R. Sato. Appl. Phys. Lett. 59, 2454 (1991).
- [5] Z.C. Zhong, X.Y. Jiang, A.L. Greer. Rapidly Quenched and Metastable Materials (RG9). Book of Abstracts. Bratislava (August 25–30, 1996). P. 244.
- [6] H. Alves, M. Ferreira, U. Köster, B. Müller. Mat. Sci. Forum. 225–227, 769 (1996).

- [7] H. Alves, M. Ferreira, U. Köster. Mat. Sci. Forum. 179–181, 449 (1995).
- [8] A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, I.I. Zver'kova, Yu.V. Kir'janov, V.V. Molokanov, M.I. Petrzhik. Rapidly Quenched and Metastable Materials. Book of Abstracts. Bratislava (August 25–30, 1996). P. 247.
- [9] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 632 с.
- [10] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Металлургиздат, М. (1962). 1488 с.
- [11] С.С. Горелик. Рекристаллизация металлов и сплавов. Металлургия, М. (1978). 568 с.
- [12] Дж. Хирт, И. Лоте. Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1972). 599 с.