

# Образование метастабильной фазы при кристаллизации легких аморфных сплавов системы Mg–Ni–Y

© Г.Е. Абросимова

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

E-mail: gabros@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 26 января 2001 г.  
В окончательной редакции 28 июня 2001 г.)

Исследован распад аморфной фазы при нагреве аморфных сплавов  $Mg_{87}Ni_{13}$  и  $Mg_{83}Ni_{13}Y_4$ , полученных быстрой закалкой расплава. На первой стадии кристаллизации образуется нанокристаллическая структура, состоящая из кристаллов Mg и метастабильной фазы. Определена структура метастабильной фазы: параметры решетки и пространственная группа. Рассмотрены возможные варианты химического состава метастабильной фазы. Различия в структуре метастабильной фазы в сплавах с иттрием и без иттрия не обнаружено. При нагреве метастабильная фаза распадается. После окончания превращений структура состоит из Mg и  $Mg_2Ni$ , что соответствует равновесной диаграмме состояния.

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (проект № 99-02-17477).

Металлические стекла на основе Mg относятся к группе легких сплавов и характеризуются довольно высокой склонностью к стеклованию. Такие стекла имеют высокие прочностные характеристики для легких материалов. Например, прочность при растяжении сплава  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  составляет 800 МПа, что практически вдвое больше, чем у кристаллического сплава того же состава [1]. Свойства материала, естественно, зависят от его структуры. Известно, что прочность легких сплавов на основе алюминия заметно возрастает на начальных стадиях расстекловывания. В работе [2] было показано, что микротвердость сплава  $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$  увеличивается от 1.6 ГПа в аморфном состоянии до 4.2 ГПа после отжига, приводящего к образованию нанокристаллической структуры. Естественно ожидать изменения свойств и на разных стадиях кристаллизации металлических стекол на основе магния. Действительно, при изучении аморфного сплава  $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$  было обнаружено заметное изменение его упруго-диссипативных свойств [3]. Поэтому исследования физических свойств должны сопровождаться изучением структуры сплава и термической стабильности структуры на разных этапах ее изменения. Кристаллизация аморфных сплавов системы Mg–Ni–Y происходит в несколько стадий. На начальной стадии распада аморфной фазы образуется метастабильная фаза, обладающая большим модулем Юнга [3]. Настоящая работа посвящена изучению структуры этой метастабильной фазы.

## 1. Методика эксперимента

Аморфные сплавы Mg–Ni–Y (содержащие 13 at% Ni и 0 или 4 at% Y), полученные методом скоростной закалки расплава в виде ленты толщиной 25  $\mu$ m, отжигались в откачанных и запаянных ампулах при различных темпе-

ратурах. Исследования структуры проводились методом рентгенографии на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием  $Cu K_{\alpha}$ -излучения. Дифрактометрические съемки проводились в геометрии "отражение", образцы крепились на пластинки, вырезанные из монокристаллов кремния, сориентированных таким образом, чтобы они не давали собственных отражений. При проведении фазового анализа использовался комплекс программ, позволяющих проводить автоматическую коррекцию фона, определять положения и интенсивности дифракционных максимумов, проводить разделение перекрывающихся максимумов, а также качественный фазовый анализ многофазных систем в автоматическом режиме.

## 2. Результаты и обсуждение

После получения образцы были аморфными. Никаких признаков кристаллических фаз на рентгенограммах обнаружено не было. При нагреве происходит кристаллизация аморфной фазы.

Рентгенограмма образца сплава  $Mg_{87}Ni_{13}$  после начальной стадии кристаллизации (нагрева до 210°C и охлаждения до комнатной температуры) приведена на рис. 1, кривая I. На рентгенограмме присутствует серия достаточно широких дифракционных максимумов, свидетельствующих о мелкокристаллической структуре образца после этой стадии кристаллизации. Согласно диаграмме состояния Mg–Ni [4] закристаллизованный сплав должен содержать две фазы: Mg и  $Mg_2Ni$ . Часть рефлексов, присутствующих на рентгенограмме, действительно принадлежит решетке ГПУ-Mg (на дифрактограмме они обозначены I). Однако большая часть дифракционных максимумов (II на кривых) не может быть описана ни одной из кристаллических фаз, известных для исследуемой системы.

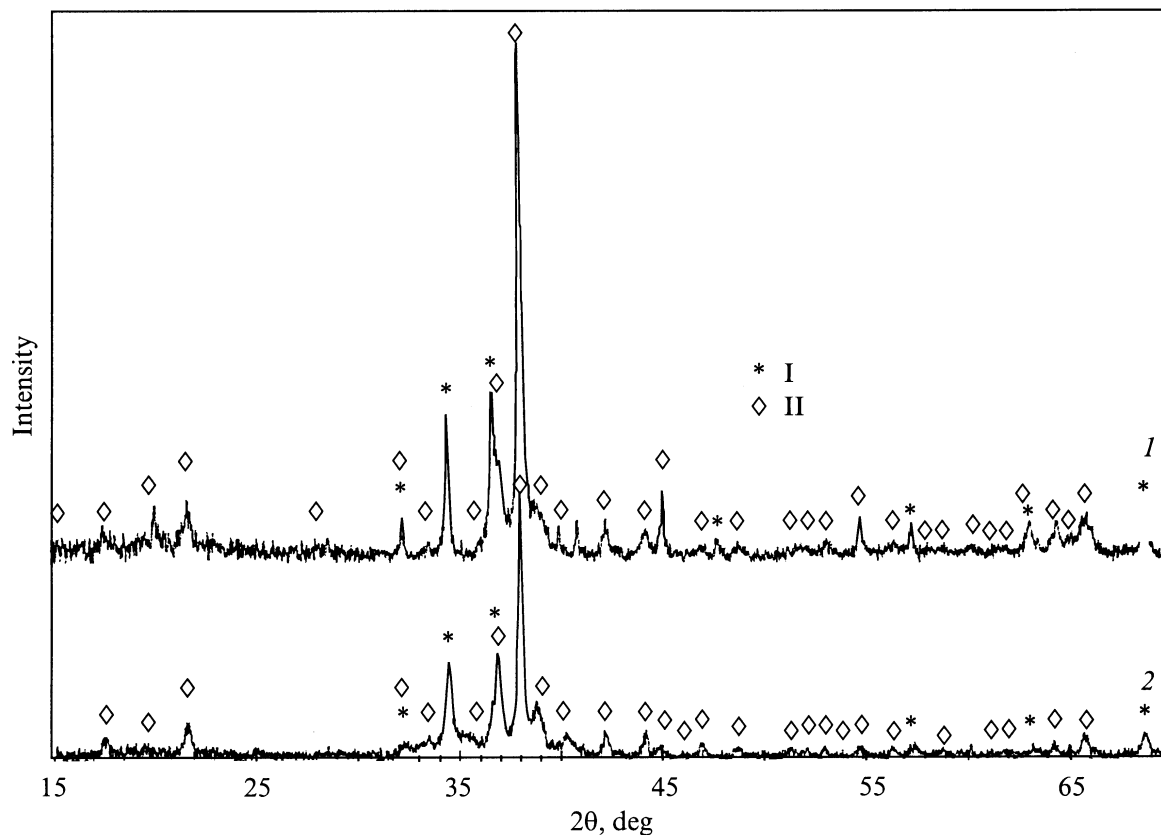


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов  $Mg_{87}Ni_{13}$  (1) и  $Mg_{83}Ni_{13}Y_4$  (2) после первой стадии кристаллизации.

Анализ положений наиболее сильных дифракционных максимумов позволяет предположить, что оставшиеся рефлексы принадлежат одной кристаллической фазе. Эта фаза имеет кубическую решетку с параметром  $a = 10.04 \text{ \AA}$ . В табл. 1 приведены положения всех отражений, наблюдаемых на дифрактограмме (кривая 1 на рис. 1).

Присутствие на рентгенограмме отражений  $hkl$  ( $h, k, l \neq 0$ ) с четными и нечетными значениями  $h, k, l$ , а также значениями  $h+k+l = 2n$  и  $h+k+l = 2n+1$  указывает, что наблюдаемая решетка является примитивной. Поскольку решетка данной фазы является кубической, она может принадлежать одному из двух классов Лауэ:  $m\bar{3}$  или  $m\bar{3}m$ . Из анализа групп отражений типа  $hk0$ ,  $hhl$ ,  $h00$  видно, что нет никаких ограничений на отражения типа  $hk0$  и  $hhl$ , в то время как отражения типа  $h00$  присутствуют только в том случае, если значение  $h = 2n$  (четное). Данный факт указывает на то, что эта ячейка может принадлежать к пространственным группам, либо  $P2_13$  (Лауэ-класс  $m\bar{3}$ ), либо  $P4_232$  (Лауэ-класс  $m\bar{3}m$ ).

Имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы сделать выбор между двумя пространственными группами. Поэтому в соответствии с общепринятым принципом отдавать предпочтение более симметричной структуре следует сделать выбор в пользу пространственной группы  $P4_232$ .

Другим важным вопросом является химический состав метастабильной фазы. Здесь следует рассмотреть два важных аспекта.

1) Выделения метастабильной фазы имеют очень маленький размер, о чем свидетельствуют широкие линии на дифрактограмме. По ширине линий на дифракционной картине можно оценить размеры нанокристаллов. Для определения размера зерна удобно использовать формулу Селякова–Шеррера [5], согласно которой размер зерна  $L$

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

где  $\lambda$  — длина волны используемого излучения,  $\theta$  — угол отражения,  $\Delta(2\theta)$  — полуширина соответствующей дифракционной линии. Поскольку полуширина дифракционных отражений велика, инструментальным уширением можно пренебречь. Определенный таким образом средний размер нанокристаллов не превышает 10 nm, а на начальных этапах кристаллизации он составляет 5 nm и меньше.

Известно, что при уменьшении размера выделения равновесная концентрация растворенного компонента увеличивается. Согласно уравнению Гиббса–Томпсона, концентрация  $C_\beta(r)$  элемента В, растворенного в маленьком кристалле компонента А, зависит от размера

**Таблица 1.** Экспериментальные ( $d_{\text{exp}}$ ) и расчетные ( $d_{\text{cal}}$ ) значения межплоскостных расстояний для рентгенограммы, приведенной на рис. 1, кривая 1

N	$d_{\text{exp}}, \text{Å}$	$d_{\text{cal}}, \text{Å}$	$hkl$ (Mg)	$hkl$ (new phase)
1	5.787	5.796		111
2	5.015	5.019		200
3	4.510	4.489		210
4	4.089	4.098		211
5	2.679	2.683		321
6	2.602	2.605	002	
7	2.432	2.435, 2.452	101	322, 410
8	2.366	2.366		330, 411
9	2.310	2.303		331
10	2.237	2.245		420
11	2.139	2.140		332
12	2.047	2.049		422
13	1.932	1.932		511, 333
14	1.867	1.864		432, 520
15	1.775	1.775		440
16	1.720	1.722		433, 530
17	1.673	1.673		442, 600
18	1.629	1.6285		532, 611
19	1.566	1.568		540, 621, 443
20	1.535	1.531		533
21	1.514	1.5134		622
22	1.470	1.473	103	
23	1.449	1.449		444
24	1.421	1.420		543, 550, 710
25	1.366	1.366, 1.366	112	522, 721, 633
26	1.331	1.330		722, 544
27	1.288	1.285		643, 650
28	1.235	1.2357		554, 811, 741
29	1.217	1.2174		820, 644
30	1.145	1.144		832, 654
31	1.0949	1.095		842

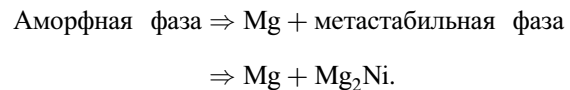
кристалла  $r$  следующим образом:

$$C_{\beta}(r) = C_{\beta}(\infty)(1 + 2\sigma V_m / RT r),$$

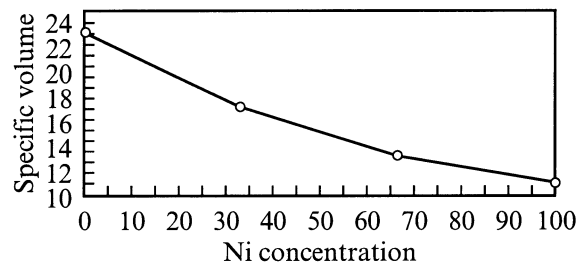
где  $C_{\beta}(\infty)$  — равновесная концентрация элемента В в решетке элемента А при данной температуре,  $\sigma$  — поверхностная энергия (считаемая изотропной),  $V_m$  — молярный объем,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура [6]. Удельная свободная энергия поверхности раздела металлических выделений и металлической матрицы обычно составляет  $0.02$ – $0.6 \text{ J/m}^2$ . Используя значение поверхностной энергии  $0.2 \text{ J/m}^2$ , для температуры  $500 \text{ K}$  получим увеличение концентрации растворенного компонента примерно на 25% для нанокристаллов размером  $5 \text{ nm}$  или примерно на 13% для нанокристаллов размером  $10 \text{ nm}$ . Это означает, что даже если бы на первой стадии кристаллизации аморфной фазы происходило образование равновесных кристаллических фаз (Mg и  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  согласно фазовой диаграмме), на ранних стадиях кристаллизации следовало бы ожидать заметного увеличения концентрации магния в интерметаллиде, поскольку образование и рост этой фазы происходит в богатой магнием матрице.

2) В рассматриваемом нами случае метастабильная фаза образуется при кристаллизации аморфной фазы, полученной скоростной закалкой расплава. Исходный аморфный сплав имеет относительно "однородный" химический состав, наследующий структуру расплава перед закалкой. В сплавах эвтектического и доэвтектического состава кристаллизация сопровождается химическим перераспределением компонентов. Как правило, на начальных стадиях кристаллизации перераспределение компонентов полностью пройти не успевает. Образующаяся при кристаллизации фаза содержит больше растворенных компонентов, чем это следует из диаграммы состояния. При последующем отжиге или нагреве концентрация растворенного компонента уменьшается и достигает равновесного значения. Одним из типичных примеров такого поведения является система Fe–В, в которой при кристаллизации образуется метастабильная тетрагональная фаза  $\text{Fe}_3\text{V}$  (или  $\text{Fe}_{3.5}\text{V}$ ), претерпевающая ряд фазовых переходов с постепенным уменьшением содержания железа до своего распада на Fe или  $\text{Fe}_2\text{V}$  [7]. Эта ситуация является довольно типичной и для систем металл–металлоид, и для систем металл–металл.

В нашем случае последовательность превращений при кристаллизации выглядит следующим образом.



Как и в случае, рассмотренном выше, можно ожидать, что концентрация магния в метастабильной фазе выше, чем в фазе  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . В проведенном нами исследовании образование кристаллов Mg и метастабильной фазы происходило одновременно. Анализ дифрактограмм, снятых после термообработок при различных температурах, показывает, что объемная доля этих фаз соизмерима и невозможно сказать, какая из них образуется первой. Попробуем оценить возможный химический состав образующейся фазы. В системе Mg–Ni известно несколько равновесных кристаллических фаз. При увеличении концентрации Ni "удельный объем" (объем ячейки, приходящийся на один атом независимо от его сорта) меняется от  $23.24 \text{ Å}^3/\text{атом}$  у чистого Mg до  $10.94 \text{ Å}^3/\text{атом}$  у чистого Ni (рис. 2). В фазах промежуточного состава он монотонно уменьшается с увеличением концентрации никеля



**Рис. 2.** Изменение объема ячейки, приходящегося на один атом, в кристаллических фазах системы Mg–Ni.

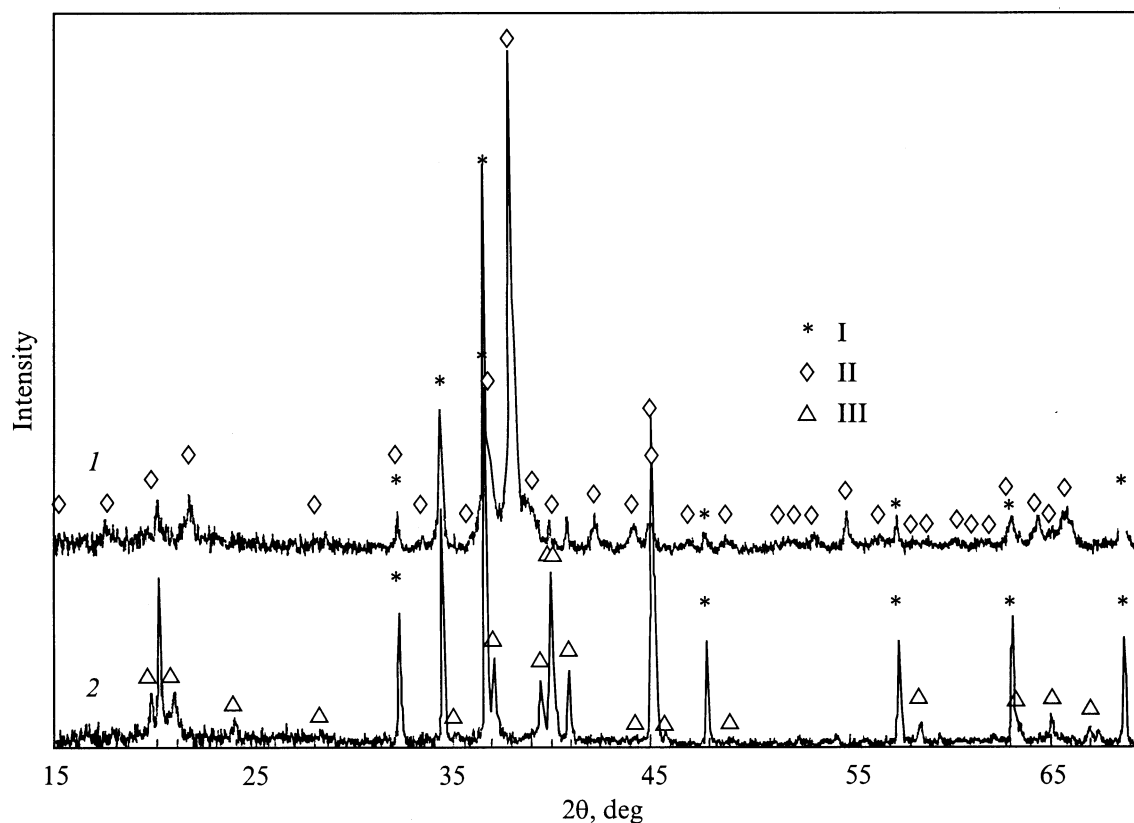


Рис. 3. Рентгенограмма сплава  $Mg_{87}Ni_{13}$  после нагрева до 210 (1) и 350°C (2).

и, например, в фазе  $Mg_2Ni$  составляет  $17.28 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ . Зная параметр решетки метастабильной фазы ( $10.04 \text{ \AA}$ ), легко определить объем ее элементарной ячейки. Он составляет  $\sim 1012 \text{ \AA}^3$ . Используя это значение и данные приведенные на рис. 2, можно оценить возможное количество атомов в элементарной ячейке.

В табл. 2 приведены удельные объемы и количества атомов в элементарной ячейке для разных вариантов состава фазы: от  $Mg_6Ni$  до  $Mg_5Ni_2$ . Поскольку сплав кристаллизуется с образованием метастабильной фазы и Mg, соотношение Mg:Ni в фазе не может быть больше, чем 6:1. В работе [8] при кристаллизации аморфного сплава  $Mg_{87}Ni_{12}Y_1$  наблюдалось выделение кристаллов

**Таблица 2.** Удельный объем, количество молекулярных единиц и атомов в элементарной ячейке для разного химического состава фазы

Состав фазы	"Удельный объем", $\text{\AA}^3/\text{атом}$	Количество молекулярных единиц в ячейке	Количество атомов в ячейке
$Mg_6Ni$	20.4	7	42 Mg + 7 Ni
$Mg_5Ni$	20	8.4	42.5 Mg + 8.5 Ni
$Mg_4Ni$	19.4	10.4	42 Mg + 10.5 Ni
$Mg_7Ni_2$	18.9	6	42 Mg + 12 Ni
$Mg_3Ni$	18.2	14	42 Mg + 14 Ni
$Mg_5Ni_2$	17.8	16.25	40.6 Mg + 16.25 Ni

Mg на первой стадии кристаллизации и образование кубической метастабильной фазы  $Mg_6Ni$  при последующем распаде оставшейся аморфной матрицы. Приведенная в [8] фаза имеет ГЦК решетку и изоморфна фазе  $Mg_6Pd$  ( $F-43m$ ,  $a_0 = 20.09 \text{ \AA}$ ). Период решетки этой фазы примерно вдвое больше периода решетки наблюдаемой нами кристаллической фазы, однако не наблюдалось ряда отражений, которые позволили бы судить о наличии в структуре указанной фазы. Так, например, на наших рентгенограммах отсутствуют относительно интенсивное для решетки типа  $Mg_6Pd$  отражение с межплоскостным расстоянием  $3.18 \text{ \AA}$  (620) или менее интенсивное отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию  $4.61 \text{ \AA}$  (331), наблюдаются различия и в области отражений с более высокими индексами. Из анализа табл. 2 следует, что наблюдаемая фаза имеет либо химический состав  $Mg_6Ni$ , но другую кристаллическую решетку (кубическую примитивную с периодом  $10.04 \text{ \AA}$ ), либо химический состав, отвечающий формулам  $Mg_7Ni_2$  или  $Mg_3Ni$ , т.е. с соотношением Mg:Ni, равным 3.5:1 или 3:1. В этом случае в такой ячейке должно находиться 12 или 14 формульных единиц соответственно. Если проанализировать возможные положения атомов в элементарных ячейках пространственных групп  $P2_13$  и  $P4_232$  [9], легко видеть, что в обеих ячейках имеются реальные позиции для 42 атомов Mg и 14 (или 12) атомов Ni.

Метастабильная фаза, описанная выше, наблюдается как в образцах без иттрия (кривая 1 на рис. 1), так и в образцах, содержащих иттрий (кривая 2 на рис. 1). Явных различий в параметре решетки для сплавов разного состава не было замечено. В случае сплава, содержащего иттрий, возникает вопрос о том, где находятся атомы иттрия — в решетке магния или метастабильной фазы. Растворимость Y в чистом Mg при температуре 230°C составляет около 2 at%. Присутствие никеля несомненно влияет на растворимость иттрия в магнии, однако точные значения растворимости в тройной системе неизвестны. Учитывая размер выделяющихся кристаллов и увеличение равновесной растворимости в кристаллах малого размера, можно предположить, что иттрий может быть растворен как в кристаллах магния, так и в кристаллах метастабильной фазы. На данном этапе исследований этот вопрос остается открытым.

При увеличении температуры термообработки характер дифракционной картины меняется. После нагрева до 210°C образцы содержат Mg и метастабильную фазу. На рис. 3, кривая 1, их отражения обозначены I и II соответственно. После нагрева до 330°C (рис. 3, кривая 2) метастабильная кубическая фаза, образовавшаяся на первом этапе кристаллизации аморфного сплава, распадается. Наблюдаемые отражения соответствуют двум равновесным фазам: Mg (отражение I, как и на кривой 1) и Mg<sub>2</sub>Ni (отражение III).

Таким образом, на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов Mg<sub>87</sub>Ni<sub>13</sub> и Mg<sub>83</sub>Ni<sub>13</sub>Y<sub>4</sub> образуются кристаллы Mg и кубической метастабильной фазы пространственной группы P4<sub>2</sub>32 с периодом решетки 10.04 Å. Химический состав фазы может быть оценен как Mg<sub>6</sub>Ni или как один из двух близких составов: Mg<sub>7</sub>Ni<sub>2</sub> или Mg<sub>3</sub>Ni.

Автор выражает благодарность Я.М. Соиферу и Н.П. Кобелеву за предоставление образцов.

## Список литературы

- [1] R. Busch, W. Liu, W.L. Johnson. *J. Appl. Phys.* **83**, 4134 (1998).
- [2] G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, Yu.V. Kir'janov, T.F. Gloriant, A.L. Greer. *NanoStruct. Mater.* **12**, 617 (1999).
- [3] Н.П. Кобелев, Я.М. Соифер, И.Г. Бродова, А.Н. Манухин. *ФТТ* **41**, 561 (1999).
- [4] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов*. ГНТИЛ ЧЦМ, М. (1962). Т. 2. С. 965.
- [5] А.А. Русаков. *Рентгенография металлов*. Атомиздат, М. (1977). 480 с.
- [6] Дж. Мартин, Р. Доэрти. *Стабильность микроструктуры металлических систем*. Атомиздат, М. (1978). 280 с.
- [7] Г. Абросимова, А. Серебряков. В сб.: *Физика аморфных сплавов*. УдГУ, Ижевск (1984). С. 116.
- [8] T. Spassov, U. Koster. *J. Alloys and Compounds* **287**, 243 (1999).
- [9] *International Tables for crystallography*. Ed. by T. Hahn. Kluwer, Dordrecht. (1989). Vol. A. 3rd ed.