

На правах рукописи

ИГНАТЬЕВА Елена Юрьевна

***ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ  
СПЛАВОВ  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  И  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  ПРИ НАГРЕВЕ НИЖЕ И ВЫШЕ  
ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ***

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Черноголовка 2007

Работа выполнена в Институте физики твердого тела РАН

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук Александр Семенович Аронин

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Александр Маркович Глезер

доктор физико-математических наук Владимир Евгеньевич Антонов

Ведущая организация:

Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)

Защита состоится “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2007 года в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 002.100.01 в ИФТТ РАН по адресу: 142432, Черноголовка, Московская область, ИФТТ РАН, Институтская ул., 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН

Автореферат разослан “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2007 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор физико-математических наук

В.Н.Зверев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Исследованию фазовых превращений при нагреве аморфных сплавов посвящено достаточно большое количество экспериментальных и теоретических работ, и в настоящее время накоплен большой экспериментальный материал. Например, известно, что кристаллизация аморфных сплавов в ряде случаев проходит иначе, чем кристаллизация расплава того же состава. Было показано, что в зависимости от конкретных условий, таких как скорость нагрева и температура выдержки, в одном и том же сплаве может наблюдаться образование разных кристаллических фаз. Однако вопрос, с чем в каждом конкретном случае связано такое различие, до сих пор остается открытым.

К настоящему времени в аморфном состоянии получена (относительно) большая группа сплавов, для которых температура стеклования ниже температуры кристаллизации. Принято считать, что при температуре выше температуры стеклования сплав находится в состоянии переохлажденной жидкости, а при температуре ниже температуры стеклования – аморфном состоянии. Известно также, что свойства сплавов резко меняются при переходе температуры, через температуру стеклования.

Поэтому представляется целесообразным изучить и проанализировать фазовые превращения, их кинетические параметры и образующиеся при кристаллизации структуры с точки зрения положения температуры превращения в одном из двух принципиально разных температурных интервалах: выше и ниже температуры стеклования ( $T_g$ ). Этот подход открывает возможности управления образующейся структурой путем воздействия на исходный аморфный сплав.

В последние годы большой интерес вызывают массивные металлические стекла, которые обычно являются многокомпонентными системами. В этих стеклах температура стеклования обычно ниже температуры кристаллизации, что дает возможность исследовать процессы кристаллизации и из аморфного состояния, и из состояния переохлажденной жидкости. Исследование процессов

кристаллизации в многокомпонентных системах очень сложно и не всегда однозначно. Поэтому в качестве объектов исследования выбраны сплавы  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ , состоящие всего из трех компонентов. Для этих сплавов температуры стеклования ниже температур кристаллизации, что позволяет проводить изучение фазовых и структурных превращений как выше, так и ниже температуры стеклования.

Цель работы: исследовать фазовые превращения и структуру возникающих фаз при отжиге аморфных сплавов  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  и проанализировать сходства и различия процессов, происходящих выше и ниже температуры стеклования.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Установлены температуры стеклования и кристаллизации исследуемых сплавов, определены параметры нагревов образцов для формирования различных структур, проведены нагревы образцов в различных температурных интервалах.
2. Исследованы структуры, морфологии и элементный состав фаз, образующихся при кристаллизации образцов в различных температурных интервалах
3. Построены модельные рентгеновские спектры, образующихся при фазовых превращениях структур
4. Проведены расчеты диффузионной подвижности атомов металлоидов для оценки применимости метода нагрева in-situ (нагрев непосредственно в колонне электронного микроскопа в условиях высокого вакуума) при исследовании процессов кристаллизации в изучаемых сплавах.

Научная новизна:

1. Установлено, что при изотермической выдержке сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  как ниже, так и выше температуры стеклования происходит расслоение исходной аморфной фазы на области с разным химическим составом и/или ближним порядком (аморфные фазы), в то время как в сплаве  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  расслоение наблюдается только выше температуры стеклования.

2. Обнаружено, что при кристаллизации аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  образуется неизвестная ранее метастабильная фаза, названная нами МФ-1.

Определены пространственная группа и параметры решетки этой фазы, установлено, что фаза является фосфидом состава, близкого к  $(Ni(Mo))_3P$ .

3. Обнаружены различия в фазовых составах образцов аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , закристаллизовавшихся в результате отжигов при температурах ниже и выше температуры стеклования. Отжиг ниже температуры стеклования приводит к одновременному образованию двух кристаллических фаз: метастабильной фазы МФ-1 и стабильной фазы  $Ni_3P$ . Отжиг выше температуры стеклования сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  приводит к образованию метастабильной фазы МФ-1 и нанокристаллов никеля.

4. Обнаружены различия в фазовых составах образцов аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}V_{20}$  закристаллизовавшихся в результате отжигов ниже и выше температуры стеклования. При отжиге ниже температуры стеклования кристаллизация сплава идет по эвтектическому механизму с образованием фазы  $Ni_3V$  и ГЦК твердого раствора молибдена в  $Ni$ . При отжиге выше температуры стеклования сплава  $Ni_{70}Mo_{10}V_{20}$  происходит смена механизма кристаллизации, что приводит к образованию ГЦК кристаллов твердого раствора  $Mo$  в  $Ni$ , борида и фазы, близкой к чистому никелю.

5. Установлено, что различия в фазовых составах и механизмах кристаллизации аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}V_{20}$  при температурах выше и ниже температуры стеклования обусловлены расслоением аморфной фазы на области, обогащенные и обедненные молибденом и/или бором. При кристаллизации областей, обогащенных  $Mo$ , образуются ГЦК кристаллы твердого раствора  $Mo$  в  $Ni$ , содержащие около 15 ат.%  $Mo$ , в областях, обогащенных бором, кристаллизуется борид, а в областях, обедненных молибденом и бором – ГЦК фаза, близкая к чистому никелю.

6. Установлено, что образование нанокристаллической структуры в имеющих заэвтектический состав сплавах  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}V_{20}$  наблюдается только при условии предварительного расслоения исходной аморфной фазы на

области с разным химическим составом и/или ближним порядком (аморфные фазы) и проходит по первичному механизму.

На защиту выносятся:

1. Результаты экспериментальных исследований процессов расслоения в аморфных сплавах  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  при нагреве в различных температурных интервалах.

2. Данные о фазовых превращениях при нагреве в аморфных сплавах  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ . в различных температурных интервалах, структуре и составе образующихся фаз.

3. Установленные структурные характеристики и состав не известной ранее метастабильной фазы, образующейся при кристаллизации аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ .

4. Экспериментальные данные о влиянии положения температуры превращения в одном из двух температурных интервалов (выше и ниже температуры стеклования) на процессы фазовых превращений, их кинетические параметры и образующиеся при кристаллизации структуры в аморфных сплавах  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ .

Практическая значимость работы:

1. Получены надежные данные о фазовых превращениях, структуре и составе образующихся фаз при нагреве аморфных сплавов  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  в различных температурных интервалах. Показано, что фазовый состав и морфология структуры зависят от условий нагрева, поэтому методика контролируемой кристаллизации металлических стекол может быть использована для получения полностью или частично закристаллизованных материалов, в том числе с наноразмерными кристаллами, запакованными в оставшуюся аморфную матрицу. Кроме того, посредством контролируемой кристаллизации возможно получение образцов трех состояний (нанокристаллического, аморфного и поликристаллического) одинакового химического состава, что важно для сравнения свойств различных состояний твердого тела.

2. Установлены структурные характеристики и состав не известной ранее метастабильной фазы, образующейся при кристаллизации аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , которые могут быть использованы как справочные данные.
3. Показано, что различия в механизмах кристаллизации, структуре и составе образующихся фаз обусловлены расслоением исходной аморфной фазы до начала кристаллизации. Этот эффект делает возможным управление образующейся структурой путем воздействия на исходный аморфный сплав.

### Апробация работы

Результаты, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на международных и национальных конференциях: «Новые материалы и технологии. Инновации XXI века», Черноголовка, 1-4 октября 2001г; VII Всероссийской конференции «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий», Обнинск, 16-19 июня 2003 г; IV Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов, Москва, 17-22 ноября 2003 г; XX Российской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка, 1-4 июня 2004 г.; The 12<sup>th</sup> International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Jeju, Korea, 21-26 august, 2005; XXI Российской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка, 5-10 июня 2006 г..

### Публикации.

Основные результаты диссертации отражены в 6 статьях и материалах ведущих российских и международных научных конференций.

### Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, изложена на 127 страницах, иллюстрируется 54 рисунками. Список литературы включает 96 наименований.

### Краткое содержание работы

**Во введении** обсуждаются актуальность темы диссертации, цели и задачи, новизна и научная значимость работы. Кратко рассмотрен круг явлений, являющихся предметом исследований, обоснован выбор объектов и методов исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы по теме диссертации, который завершается постановкой задачи исследования.

**Во второй главе** описаны объекты и методы их исследования.

Исходные аморфные образцы систем Ni-Mo-B и Ni-Mo-P получены методом скоростной закалки расплава (спиннингование). На выходе получают аморфные ленты толщиной около 30 мкм.

Исследование кинетики кристаллизации аморфных сплавов проводилась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при помощи установки термического анализа DSC-7 PERKIN-ELMER.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) и  $\text{FeK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.93597 \text{ \AA}$ ). Для увеличения точности в ряде экспериментов использовались съемки с эталонами.

Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе JEM-100CX II и высокоразрешающем электронном микроскопе JEOL-2010FX. Изучение элементного состава отдельных нанокристаллов производилось в колонне микроскопа JEOL-2010FX в геометрии на просвет с помощью локального рентгеноспектрального анализа.

Исследования *in-situ* проводились с использованием нагревательной установки типа GATAN. Установка позволяет исследовать фазовые превращения в тонких сечениях непосредственно в колонне электронного микроскопа.

**В третьей главе** приведены результаты исследования фазовых превращений при нагреве аморфного сплава  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$  ниже и выше температуры стеклования.

Проведенное исследование показало, что отжиг до начала кристаллизации образцов аморфного сплава  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$  при температуре как ниже, так и выше



температуры стеклования, приводит к расслоению исходной аморфной фазы на области с разным химическим составом и/или ближним порядком (аморфные фазы). На рентгенограммах наблюдается увеличение полуширин диффузных максимумов. Анализ формы основных пиков отоженных образцов показал, что пики можно описать суммой двух гауссианов, что свидетельствует о появлении областей с разным химическим составом и/или ближним порядком (рис. 1).

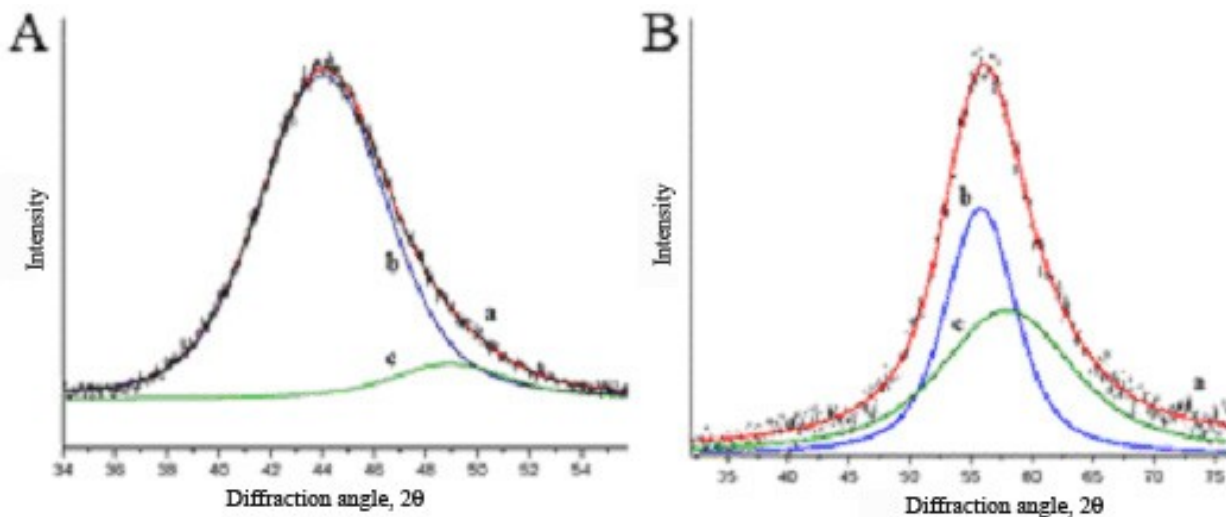
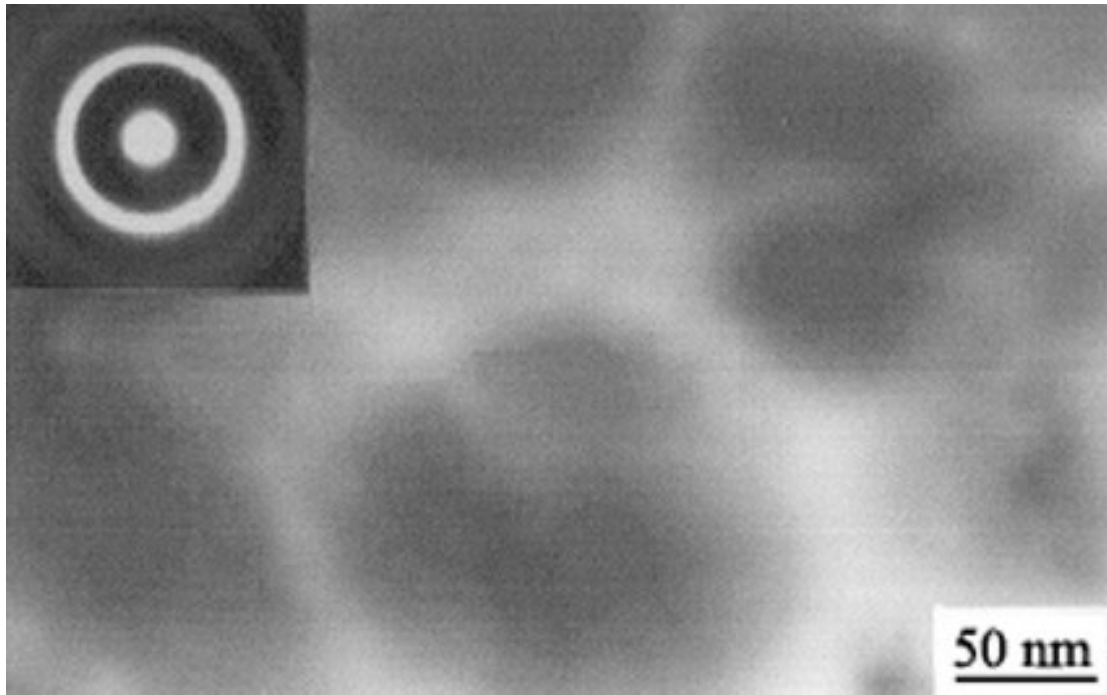


Рис.1. А.- Дифрактограмма образца аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  отожденного при  $T=670K$  в течение 100 часов; а – экспериментальный спектр, b – суммарная кривая, c, d – диффузные гало, от первой и второй аморфной фазы, соответственно; В - Дифрактограмма образца аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , отоженного при  $T=728 K$  в течение 30 сек.; а – экспериментальный спектр, b – суммарная кривая, c, d – диффузные гало, от первой и второй аморфной фазы, соответственно.

Однако, отличие векторов рассеяния, соответствующих различным областям, в образцах отоженных ниже температуры стеклования составляет  $dS = 0,17 \text{ nm}^{-1}$ , при этом доли аморфных фаз примерно одинаковы. Для образцов, отоженных выше температуры стеклования, отличие векторов рассеяния составляет  $dS = 0,53 \text{ nm}^{-1}$ . Доля аморфной фазы с меньшим вектором рассеяния (фаза 1) примерно в восемь раз больше доли фазы, с большим вектором рассеяния (фаза 2), причем с увеличением времени отжига доля аморфной фазы 2 растет.

Обнаружено, что характерной чертой электронно-микроскопических изображений структуры образцов  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , отоженных до начала кристаллизации является так называемый пятнистый контраст (рис.2.).

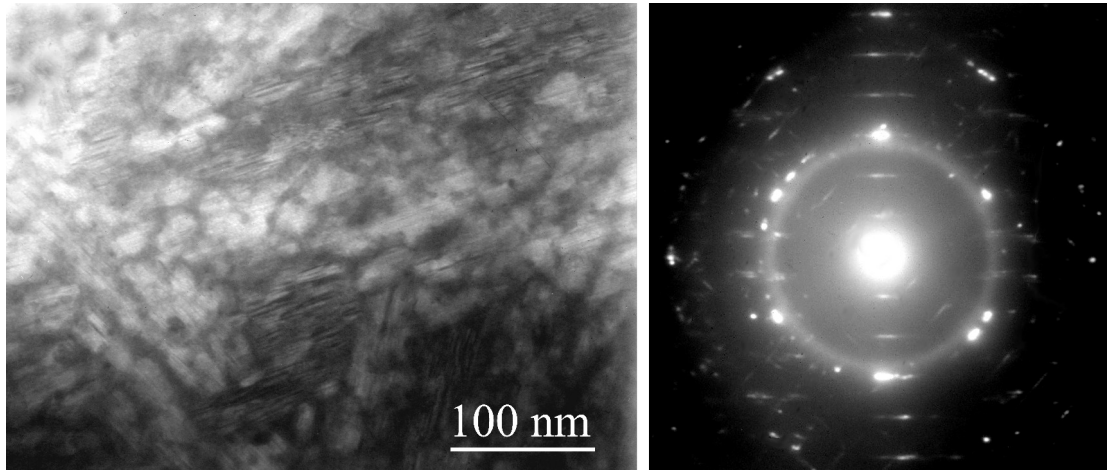
Для изучения структуры образцов с пятнистым контрастом были получены микродифракционные картины от различных областей. Было установлено, что вектор рассеяния, соответствующий максимуму интенсивности диффузного гало от аморфной фазы меняется в образце от места к месту. Изменение вектора рассеяния  $S$  ( $S = 2\sin\theta/\lambda$ , где  $\theta$  – угол рассеяния и  $\lambda$  – длина волны) составляет  $0,1 \text{ нм}^{-1}$ .



*Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение и дифракционная картина образца отожженного при температуре 708 K в течение 20 мин. до начала кристаллизации.*

В результате увеличения длительности отжига как ниже, так и выше температуры стеклования образец кристаллизуется. По результатам рентгеноструктурного и электронномикроскопического анализов установлено, что отжиг ниже температуры стеклования приводит к одновременному образованию двух кристаллических фаз: метастабильной фазы (МФ-1) и стабильной фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Кристаллические выделения имеют форму дендритов (рис.3), между ветвями дендрита сохраняется аморфная прослойка. Внутри дендритов хорошо видны пластинчатые выделения. Проведенный фазовый анализ показал, что эти выделения соответствуют равновесной фазе  $\text{Ni}_3\text{P}$ .

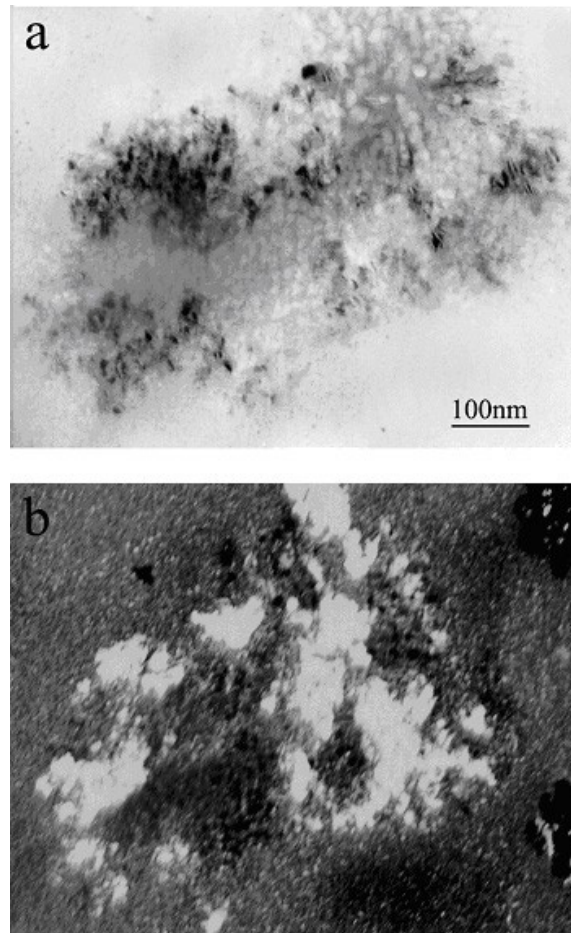
Кристаллизация сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  выше температуры стеклования приводит к образованию в аморфной матрице кристаллов фазы МФ-1 и небольшого количества нанокристаллов никеля. Образующиеся кристаллические выделения фазы МФ-1 имеют дендритную форму, размер кристаллов этой фазы



*Рис.3. Электронно-микроскопическое изображение и дифракционная картина образца аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  после пятисотчасового отжига при температуре 670 К.*

составляет 300 – 600 nm. Между ветвями дендрита сохраняется аморфная фаза, поперечный размер ветвей дендрита равен 10 – 20 nm (рис.4.). Было проведено исследование структуры фазы МФ-1. Сложность этого процесса заключалась в многофазности исследуемого образца. Присутствие в образце большого количества аморфной фазы (на рентгенограммах от нее возникают диффузные пики, вызванные рассеянием рентгеновских лучей), дифракционных пиков от кристаллов неизвестной фазы (размер структурных составляющих которой в некоторых направлениях составляет величины порядка 10 nm и приводит при этом к уширению соответствующих дифракционных пиков) и нанокристаллов никеля делает невозможным выделение на рентгенограммах отражений только от искомой фазы. Поэтому в данной работе проведено определение структуры фазы комбинированным методом (рентгенографическим и электронномикроскопическим), в котором решающая роль принадлежала методу электронной дифракции. Благодаря высокой локальности данного метода можно анализировать дифракционные картины только от исследуемой фазы. Недостатком данного метода является, естественно, невозможность получения количественной информации об интенсивности наблюдаемых рефлексов,

поскольку они регистрируются на фотопленку, и их интенсивность зависит среди прочего от длительности обработки экспонированных фотопленок. Однако данный метод позволяет качественно сравнивать относительную интенсивность различных рефлексов.



*Рис.4. Микроструктура сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , отожженного при  $T = 723\text{ K}$  в течение  $60\text{ s}$ .  
(a) – светлопольное изображение, (b) – темнопольное изображение.*

При исследовании структуры образовавшихся дендритов была получена серия микродифракционных картин, соответствующих различным сечениям обратной решетки (рис.5).

Анализ данных электронной и рентгеновской дифракций показал, что исследуемая фаза, обозначенная нами как МФ-1, имеет ГЦК решетку с параметром  $a = 1.629\text{ nm}$ . В системе Ni-Mo-P не существует равновесных соединений с такой решеткой и при кристаллизации образуется метастабильная фаза. Были получены микродифракционные картины, соответствующие четырем различным осям зон: [110], [100], [211] и [111].

Для определения состава фазы МФ-1 был изучен ее распад при повышении температуры или увеличении продолжительности отжига, в том числе и при нагреве непосредственно в колонне электронного микроскопа. При отжиге «*in-situ*» наблюдался переход метастабильной фазы МФ-1 непосредственно в

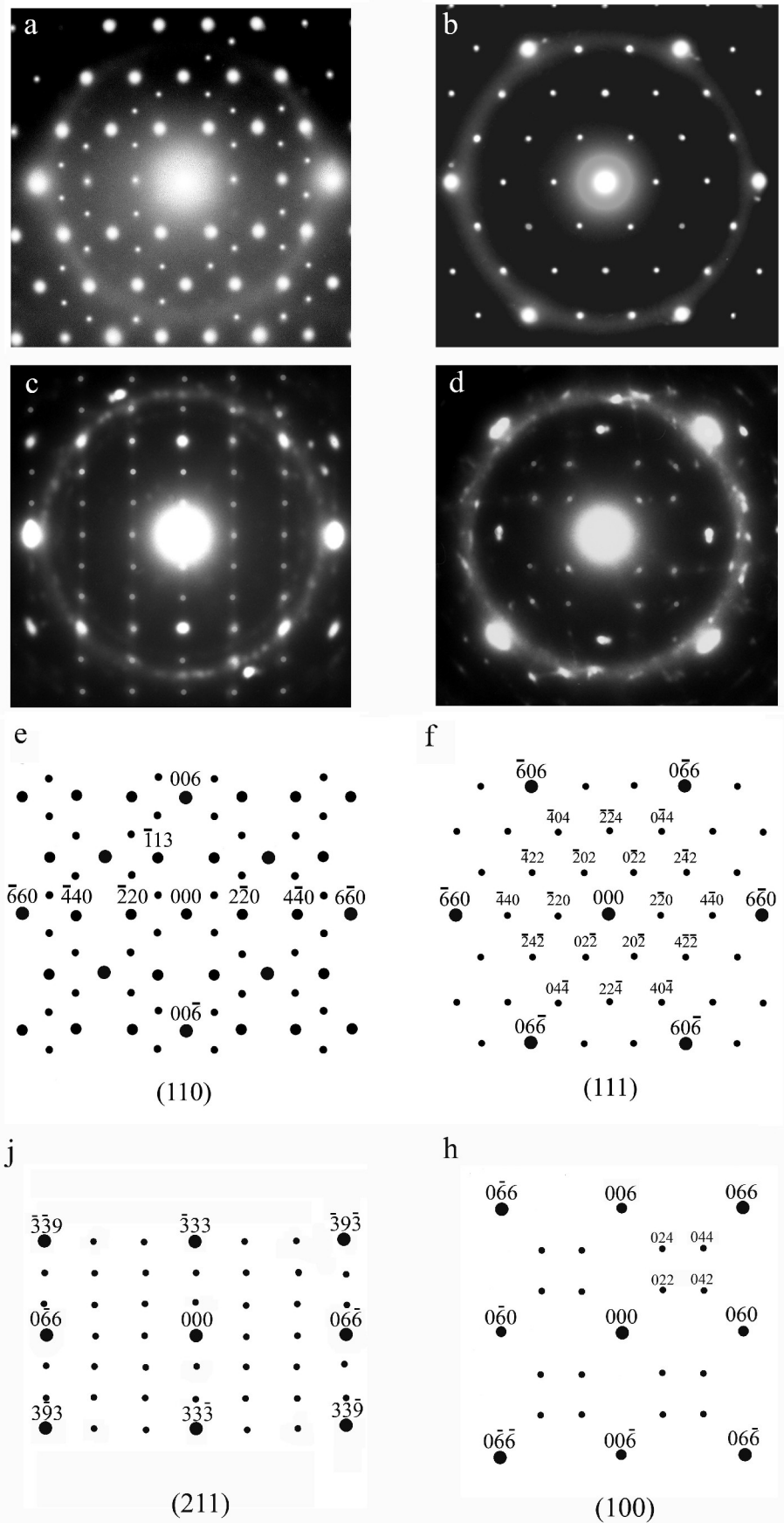


Рис. 5. Электронограммы от метастабильной ГЦК фазы (a), (b), (c) и (d) и их схемы (e), (f), (j) и (h), соответствующие осям зон  $[110]$ ,  $[111]$ ,  $[211]$  и  $[100]$ .

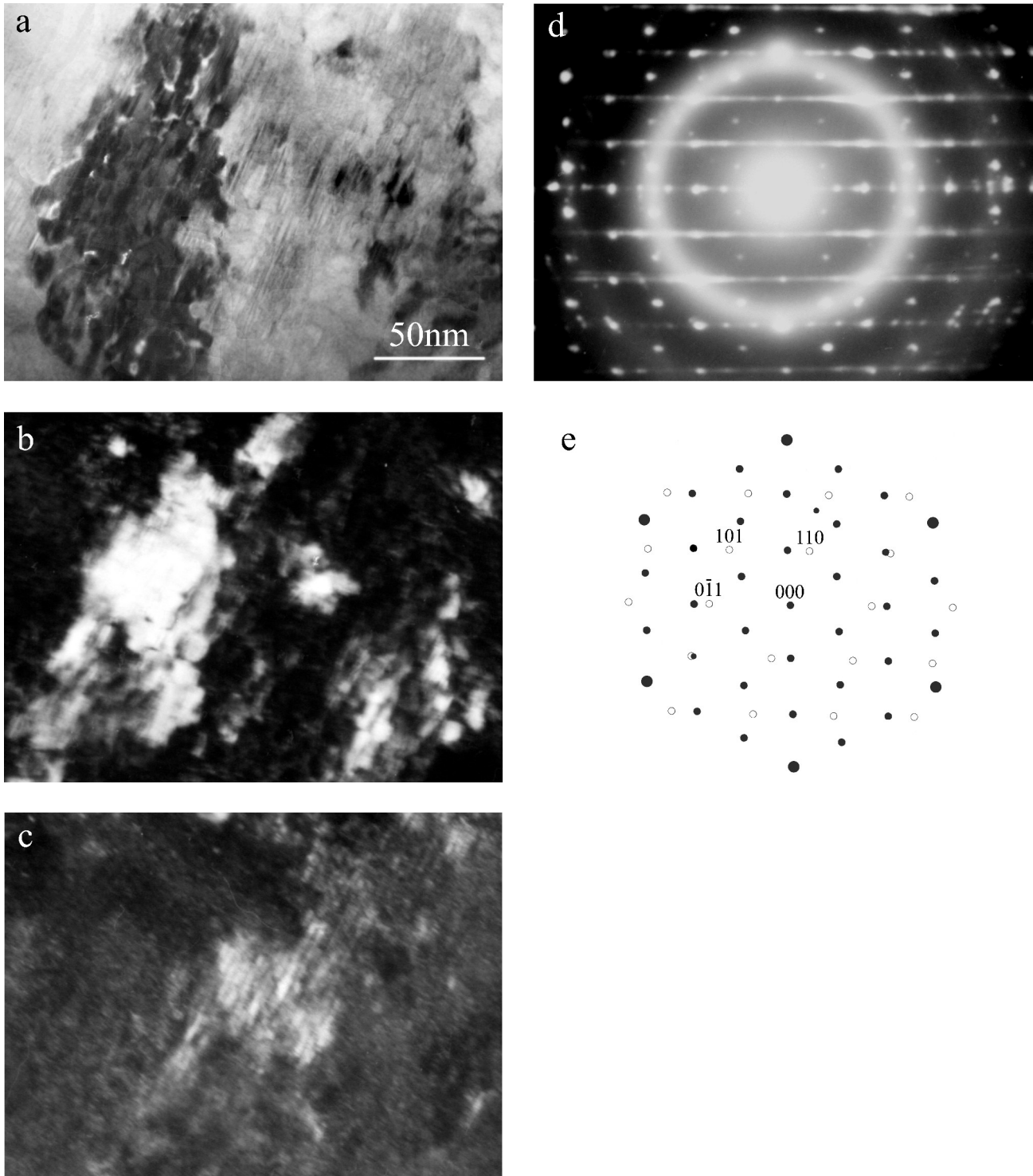


Рис.6. Участок ГЦК фазы, в которой при отжиге образовалась фаза  $Ni_3P$ . (a) – светлопольное изображение структуры, (b) – темнопольное изображение структуры в рефлексах, соответствующих ГЦК фазе, (c) – темнопольное изображение структуры в рефлексах, соответствующих фазе  $Ni_3P$ , (d) – картина дифракции от ГЦК фазы, в которой при отжиге образовались пластины фазы  $Ni_3P$ , (e) – схема электронограммы (d): светлые кружки – рефлексы фазы  $Ni_3P$  (ось зоны  $[111]$ ), темные кружки – рефлексы ГЦК фазы (ось зоны  $[111]$ ).

равновесную фазу  $Ni_3P$  (рис.6).

Между метастабильной и равновесной фазами наблюдались следующие ориентационные соотношения:



- а)  $(111)_{\text{ГЦК фаза}}$   $\Pi$   $(111)_{\text{Ni}_3\text{P}}$   
 $[\bar{1} 2 \bar{1}]_{\text{ГЦК фаза}}$   $\Pi$   $[0 \bar{1} 1]_{\text{Ni}_3\text{P}}$
- б)  $(110)_{\text{ГЦК фаза}}$   $\Pi$   $(031)_{\text{Ni}_3\text{P}}$   
 $[100]_{\text{ГЦК фаза}}$   $\Pi$   $[101]_{\text{Ni}_3\text{P}}$

В результате проведенного анализа было установлено, что плотность метастабильной фазы МФ-1 близка к плотности  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Данные о плотности фазы МФ-1 и особенности дифракционных картин (большая по сравнению с остальными интенсивность рефлексов типа  $(3h3k3l)$ ) и отсутствие рефлексов  $(200)$ ,  $(400)$  и  $(331)$ ) позволили нам смоделировать элементарную ячейку этой фазы (рис.7) и установить, что фаза имеет пространственную группу  $Fm\bar{3}m$  с параметром  $a = 1.629 \text{ nm}$  и элементарная ячейка содержит 360 атомов.

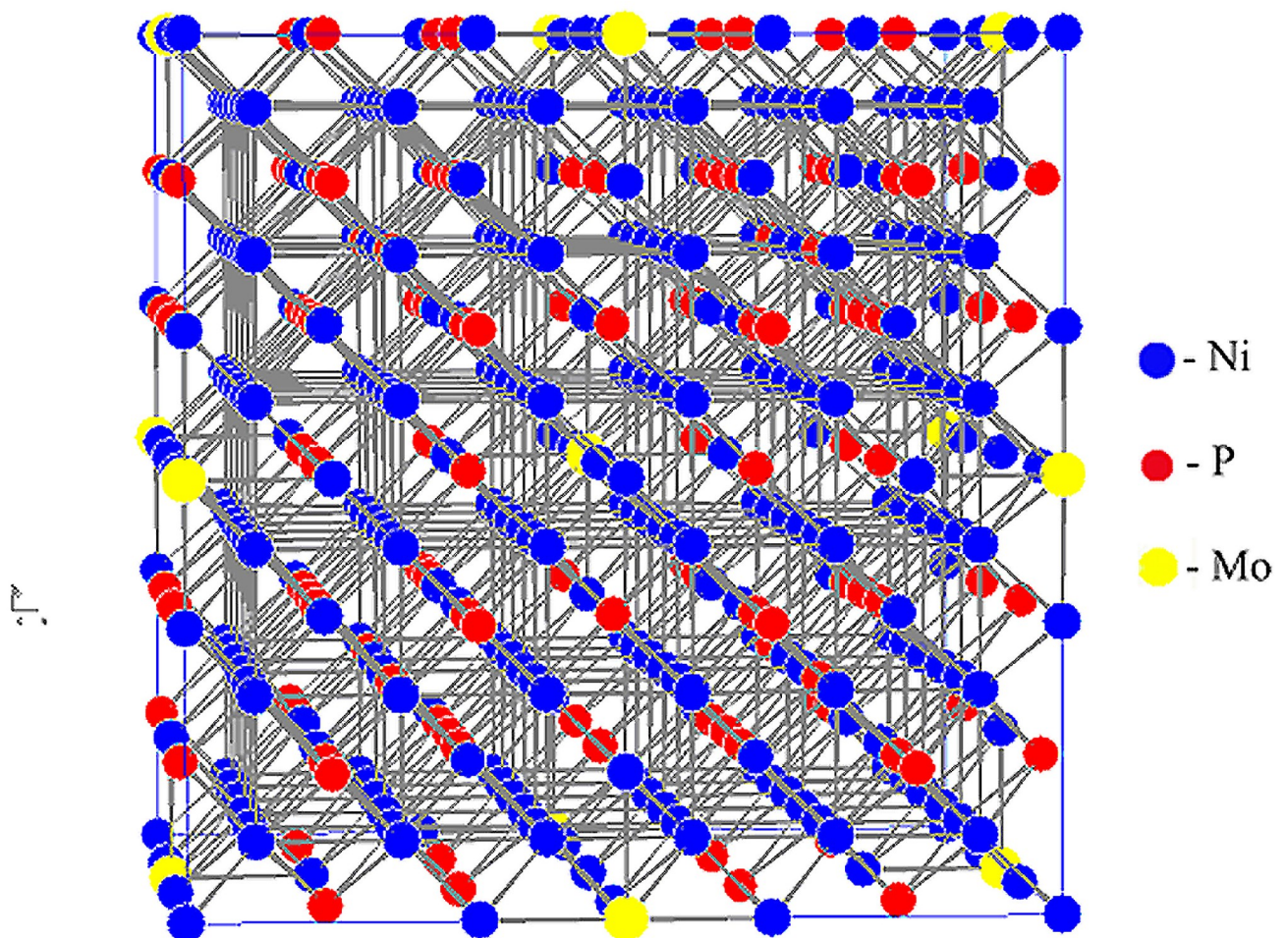


Рис.7. Модель элементарной ячейки фазы МФ-1.

В четвертой главе представлены и проанализированы результаты исследований фазовых превращений при нагреве аморфного сплава  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{B}_{20}$ .



Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что отжиг ниже температуры стеклования до начала кристаллизации не приводит к изменениям исходной аморфной структуры.

Компьютерное разложение экспериментального спектра образца (рис.8), в котором после двухчасового отжига произошла кристаллизация значительной доли аморфной фазы, показало, что закристаллизовавшийся сплав состоит из фазы ГЦК Ni(Mo) и фазы Ni<sub>3</sub>B. Фаза ГЦК Ni(Mo) составляет 19,4%, а фаза Ni<sub>3</sub>B – 80,6% от общего количества кристаллической части, и такое соотношение образующихся фаз соответствует кристаллизации по эвтектическому механизму.

Преобразования при температуре выше температуры стеклования, можно условно подразделить на превращения в аморфной фазе, происходящие до начала кристаллизации и собственно процессы кристаллизации.

Нами установлено, что при нагреве аморфного сплава Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>B<sub>20</sub> выше температуры стеклования на дифрактограммах наблюдается увеличение полуширины диффузного максимума. Анализ дифрактограмм аморфных сплавов системы Ni-Mo-B с разным содержанием компонентов показал, что при увеличении концентрации молибдена, радиус атома которого ( $R = 0.1362$  нм) больше радиуса атома Ni ( $R = 0.1246$  нм), положение максимума смещается в область меньших углов. При изменении содержания бора положение максимума практически не меняется. Так как, при нагреве аморфного сплава Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>B<sub>20</sub> наблюдается увеличение полуширины диффузного максимума, был сделан вывод о появлении областей, обогащенных и обедненных молибденом, а значит, перед началом кристаллизации аморфная фаза является неоднородной.

Дальнейшее увеличение температуры или времени отжига приводит к кристаллизации сплава. Анализ рентгенограмм (рис.9) показал, что закристаллизованные образцы содержат три кристаллические фазы. Фаза 1 близка к чистому никелю, кристаллы фазы 2 представляют собой твердый раствор молибдена в никеле с содержанием Mo около 15 ат.%, а третья – фаза типа Ni<sub>3</sub>B с орторомбической решеткой. Методом высокоразрешающей электронной микроскопии было установлено, что нанокристаллы фазы 1 имеют

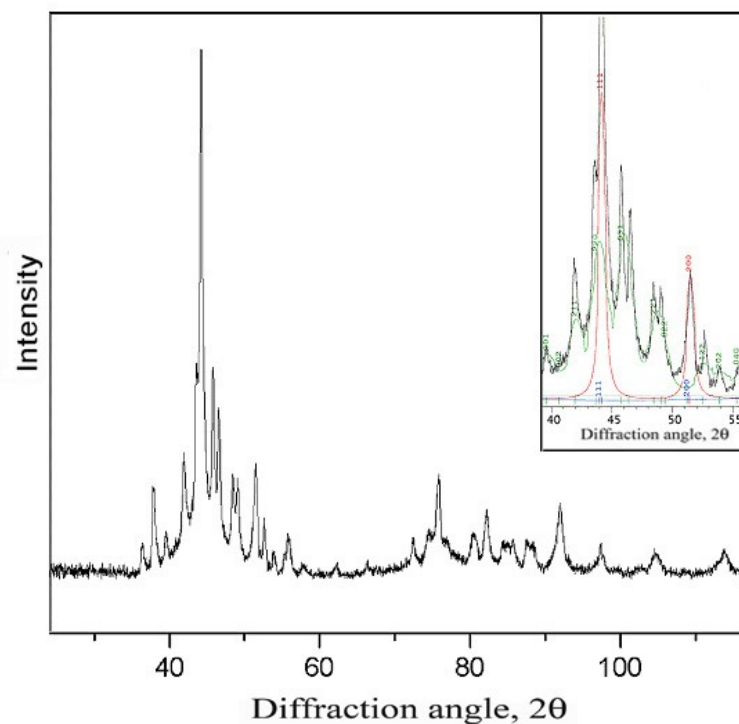


Рис.8. Дифрактограмма образца, отожженного при 733 К в течение 45 минут.  
 (Вставка: разложение экспериментального спектра на составляющие: красная кривая - ГЦК Ni, зеленая - Ni<sub>3</sub>B, черная - суммарная кривая).

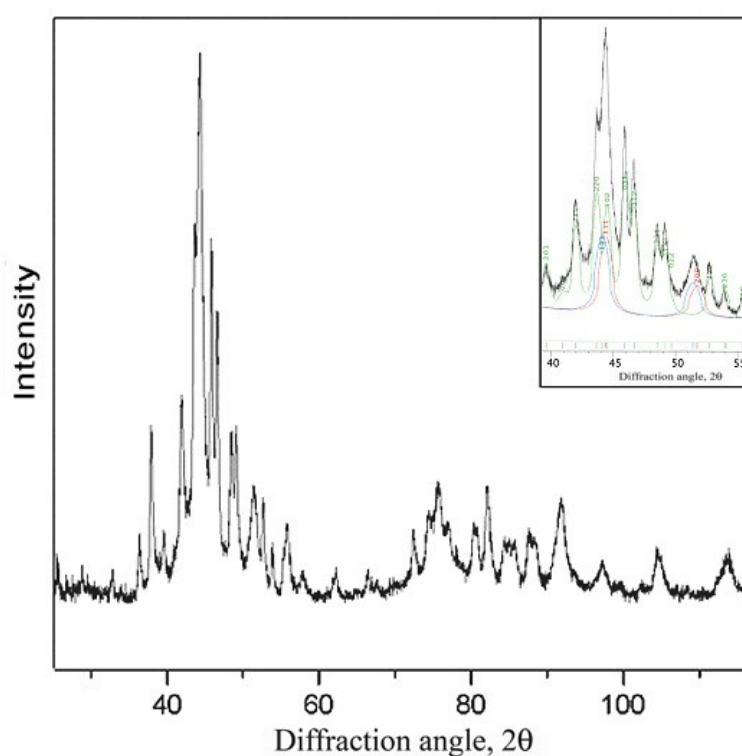
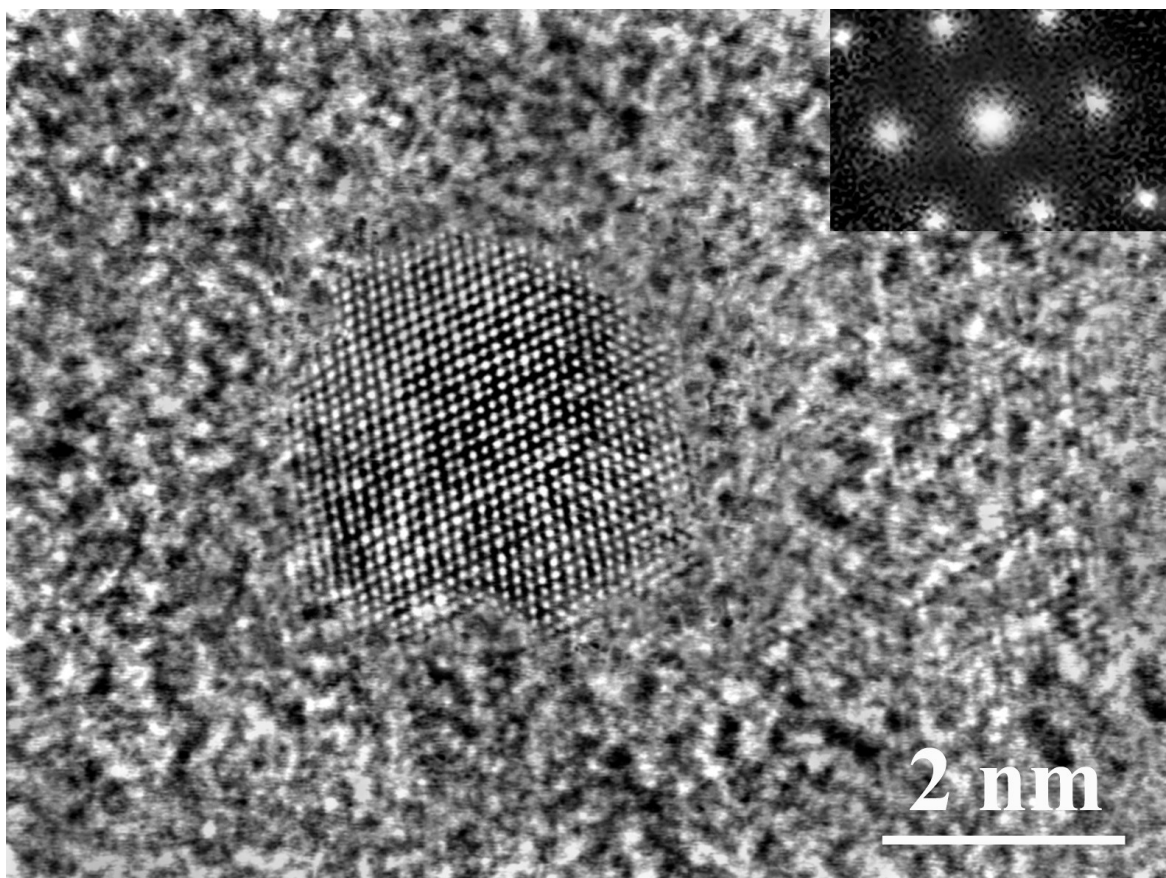


Рис.9. Дифрактограмма образца, отожженного при 773 К в течение 30 сек.  
 (Вставка: разложение экспериментального спектра на составляющие: красная кривая – фаза 1 с ГЦК решеткой, синяя - фаза 2 с ГЦК решеткой, зеленая - Ni<sub>3</sub>B, черная - суммарная кривая).

размер 2-5 nm и являются бездефектными (рис.10). Нанокристаллы фазы 2 (рис.11) имеют заметно большие размеры (20-50 nm) и содержат значительное количество дефектов. Элементный состав нанокристаллов фазы 2 был определен методом локального энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа непосредственно в колонне электронного микроскопа (рис.12). Кристаллизация каждого типа областей происходит по первичной реакции, никаких ориентационных соотношений между решетками образующихся фаз обнаружено не было.



*Рис. 10. Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла Ni и результат Фурье - преобразования этого изображения (врезка).*

В полностью закристаллизованном сплаве соотношение фаз (фаза 1 + фаза 2)/Ni<sub>3</sub>B составляет примерно 1:2.9, что соответствует диаграмме фазового равновесия системы.

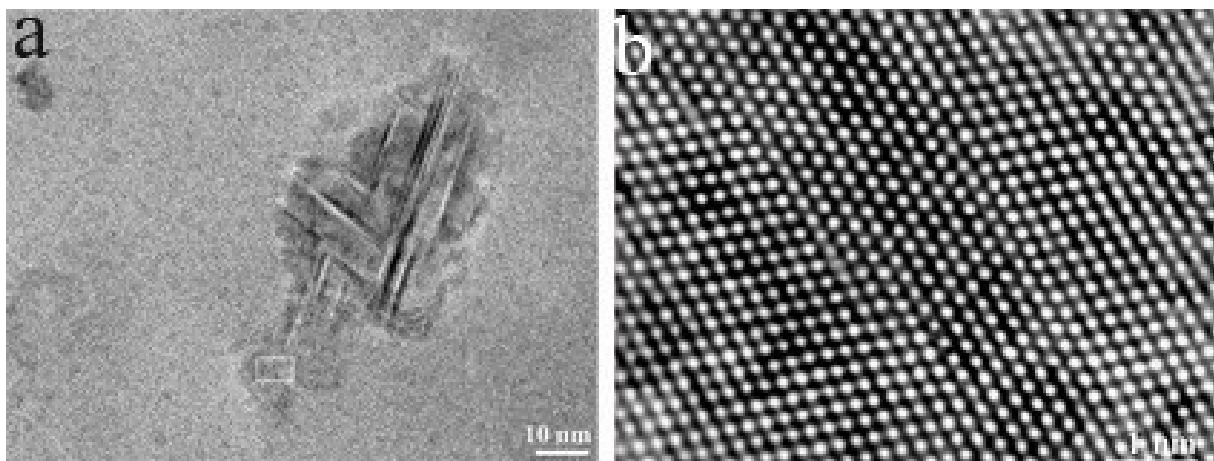


Рис. 11. Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла твердого раствора Mo в Ni (a), увеличенное изображение (b) участка, обведенного в рамку на рис. (a).

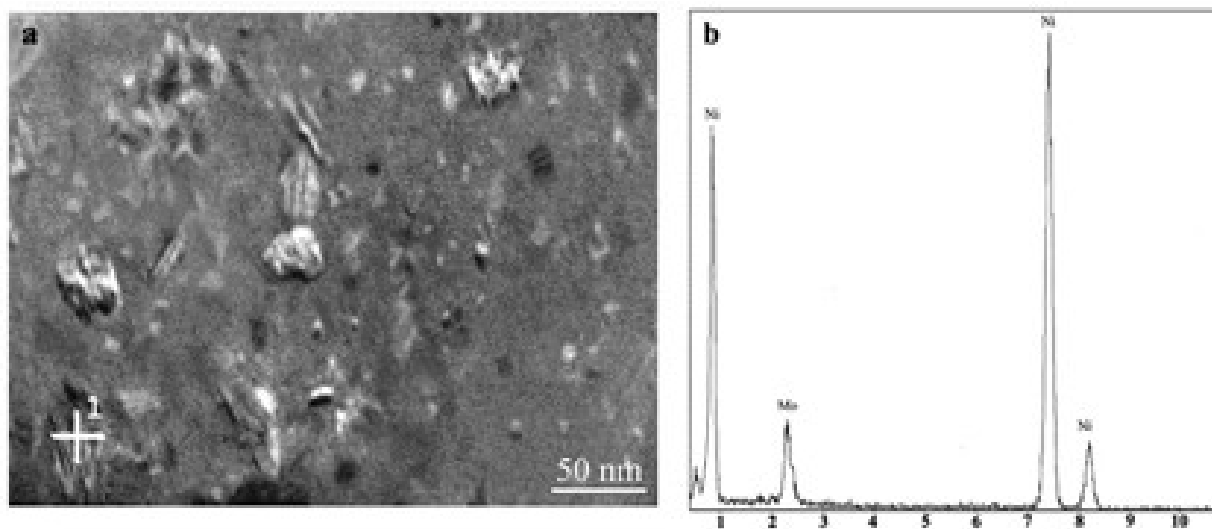


Рис. 12. Микроструктура (a) сплава  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  после начальной стадии кристаллизации и анализ химического состава (b) области, помеченной крестиком на рис. (a).

**Пятая глава.** Проведено исследование особенностей фазовых превращений и структуры возникающих фаз в тонких сечениях образцов аморфных сплавах  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  при температурах выше и ниже температуры стеклования. Исследования проводились при нагреве in-situ непосредственно в колонне электронного микроскопа в условиях высокого вакуума.

Проведенные исследования показали, что при нагреве in-situ ниже  $T_g$  сплав  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  кристаллизуется по первичному механизму с образованием химического соединения (фосфида) (рис.13.а). Этот факт является необычным,

так как известно, что сплавы систем металл-металлоид с содержанием металлоида от 17 до 24 % кристаллизуются по эвтектическому механизму.

Установлено, что тонкие образцы сплава  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  при нагреве *in-situ* во всем интервале температур кристаллизуются по первичному механизму (рис.13.b), в то время как образцы исходной толщины при нагреве DSC кристаллизуются по эвтектическому механизму как ниже, так и выше температуры стеклования.

Было предположено, что изменение механизма кристаллизации сплава  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  при нагреве *in-situ* является следствием изменения состава сплава в результате диффузии металлоида к поверхности с последующим его испарением, а наблюдаемые различия в кинетике кристаллизации аморфных сплавов  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  связаны с разной диффузионной подвижностью бора и фосфора.

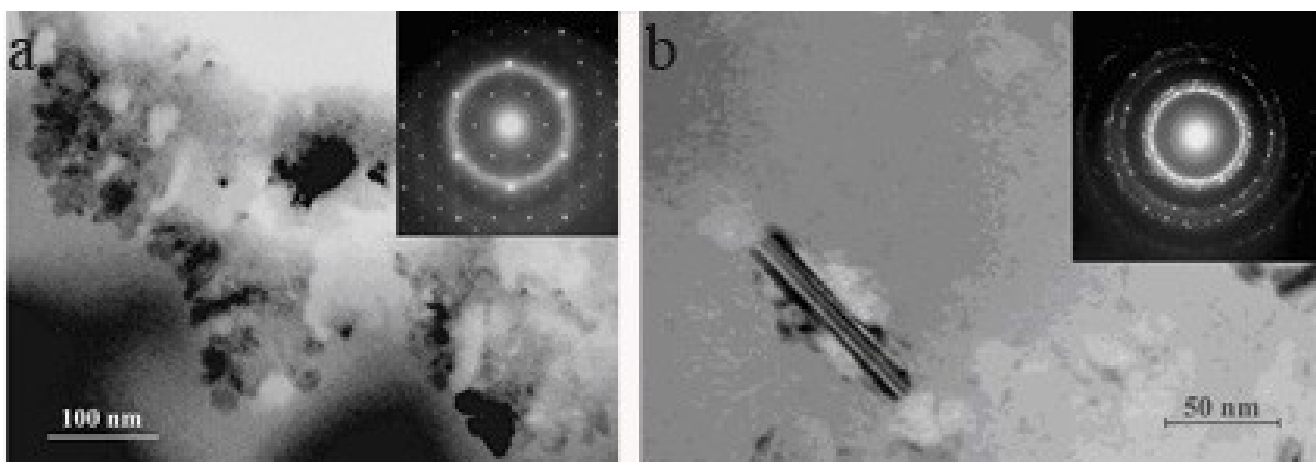


Рис.13. а - структура образца сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , отожженного *in-situ* при температуре 668 К, б - структура образца сплава  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ , отожженного *in-situ* при температуре 718 К

Для оценки реальности этого предположения были рассчитаны концентрационные профили распределения металлоида по глубине образца.

Такие концентрационные профили были получены, с использованием формулы:

$$c(x, t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}\right] \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l}, \quad (1)$$

в предположении, что вещество (бор или фосфор) уходит из образца, имеющего постоянную начальную концентрацию, через границы ( $x=0$ ,  $x=1$ ), на которых поддерживается нулевая концентрация. Здесь  $c_0$  – исходная концентрация диффундирующего компонента,  $l$  – толщина образца,  $D$  – коэффициент диффузии металлоида.

Результаты подобного расчета показывают, что при отжиге *in-situ* содержание металлоида в тонком образце сплава  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  уменьшается уже при температуре ниже  $T_g$ , что приводит к наблюдаемой в эксперименте смене механизма кристаллизации. Диффузионная подвижность фосфора меньше, и концентрационное перераспределение фосфора оказывается недостаточным для того, чтобы произошла смена механизма кристаллизации, и фазовый состав образцов, закристаллизовавшихся *in-situ* такой же, как и у объемных образцов, отжигавшихся при тех же температурах.

Следует отметить, что кристаллизация тонких сечений начинается при более низких температурах. Это объясняется тем, что в случае очень тонкого образца компенсация объемного эффекта облегчена, так как диффузионные пути элементарных носителей свободного объема сравнимы с толщиной образца, и процесс кристаллизации утоненного образца облегчен по сравнению с кристаллизацией образцов исходной толщины.

Также наблюдалось ускорение процесса кристаллизации в областях, облучавшихся пучком электронов во время нагревов *in-situ*, по сравнению с не облучавшимися участками.

В заключении представлены основные полученные результаты и выводы.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучена эволюция структуры аморфных сплавов  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  до начала кристаллизации. Установлено, что при изотермической выдержке сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  как ниже, так и выше температуры стеклования происходит расслоение исходной аморфной фазы на области с разным химическим составом и/или ближним порядком (аморфные фазы), в то время как

в сплаве  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{V}_{20}$  расслоение наблюдается только при отжиге выше температуры стеклования.

2. Исследованы фазы, образующиеся при кристаллизации аморфного сплава  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$ . Обнаружена неизвестная ранее метастабильная фаза, названная нами МФ-1. Определены пространственная группа и параметры решетки этой фазы, установлено, что она является фосфидом состава близкого к  $(\text{Ni}(\text{Mo}))_3\text{P}$ .

3. Проанализированы различия в фазовых составах образцов аморфного сплава  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$ , закристаллизовавшихся в результате отжигов при температурах ниже и выше температуры стеклования. Обнаружено, что отжиг ниже температуры стеклования приводит к одновременному образованию двух кристаллических фаз: метастабильной фазы МФ-1 и стабильной фазы  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Отжиг выше температуры стеклования сплава  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$  приводит к образованию метастабильной фазы МФ-1 и нанокристаллов никеля.

4. Изучены фазовые составы образцов аморфного сплава  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{V}_{20}$  закристаллизовавшихся в результате отжигов ниже и выше температуры стеклования. Обнаружено, что при отжиге ниже температуры стеклования происходит кристаллизация сплава по эвтектическому механизму с образованием фазы  $\text{Ni}_3\text{V}$  и ГЦК твердого раствора молибдена в  $\text{Ni}$ . Отжиг выше температуры стеклования сплава  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{V}_{20}$  приводит к образованию ГЦК кристаллов твердого раствора  $\text{Mo}$  в  $\text{Ni}$ , борида и фазы, близкой к чистому никелю.

5. Проанализированы различия в фазовых составах и механизмах кристаллизации аморфного сплава  $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{V}_{20}$  при температурах выше и ниже температуры стеклования. Показано, что наблюдаемые различия обусловлены расслоением аморфной фазы на области, обогащенные и обедненные молибденом и/или бором. При кристаллизации областей, обогащенных  $\text{Mo}$ , образуются ГЦК кристаллы твердого раствора  $\text{Mo}$  в  $\text{Ni}$ , содержащие около 15 ат.%  $\text{Mo}$ , в областях, обогащенных бором, кристаллизуется борид, а в областях, обедненных молибденом и бором – ГЦК фаза, близкая к чистому никелю.

6. Исследованы условия образования нанокристаллической структуры. Установлено, что образование нанокристаллической структуры в имеющих заэвтектический состав сплавах  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  и  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  наблюдается только при условии предварительного расслоения исходной аморфной фазы на области с разным химическим составом и/или ближним порядком (аморфные фазы) и проходит по первичному механизму.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Гуров А.Ф., Зверькова И.И., Игнатьева Е.Ю. Фазовое расслоение и кристаллизация в аморфном сплаве  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ .// Физика твердого тела.- 1998. вып..40(9).С.1577.

2. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Ignat'eva E.Yu., and Molokanov V.V. Phase decomposition and nanocrystallization in amorphous  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  alloy.// JMMM, 1999.V.203.P.169-171.

3. Игнатьева Е.Ю., Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Фазовые превращения в аморфном сплаве  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$  при нагреве.// Физика металлов и металловедение, 2003.Т. 95, № 6. - С. 65-70.

4. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Игнатьева Е.Ю. Метастабильная фаза, образующаяся при кристаллизации аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ . // Физика твердого тела.-2006, том 48, вып. 1.

5. Абросимова Г. Е., Аронин А. С., Игнатьева Е. Ю..Механизм кристаллизации сплава  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  выше температуры стеклования.// Физика твердого тела.- 2006, том 48, вып. 3.

6. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Ignat'eva E.Yu. Decomposition of amorfous phase in  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  . Mat.Sci.Eng., A 449-451. 2007, p.485-488.