

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Фирсова Анна Григорьевна

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ С
РАЗНОЙ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Специальность 2.6.1

Металловедение и термическая обработка металлов и
сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

к.т.н. Базлов Андрей Игоревич

Москва – 2022

Содержание

Введение	3
Актуальность темы	3
Цель и задачи работы	4
Научная новизна работы	4
Практическая значимость работы	5
Положения выносимые на защиту	5
Апробация работы	6
Публикации	6
Достоверность научных результатов	7
1. Обзор литературы	8
1.1. Способы получения аморфных сплавов	8
1.2. Структура аморфных сплавов	10
1.3. Особенности деформации аморфных сплавов	12
1.4. Кристаллизация аморфных сплавов	17
1.5. Термомеханическая обработка аморфных сплавов	20
1.6. Аморфные сплавы с низкой стеклообразующей способностью	20
1.7. Аморфные сплавы с высокой стеклообразующей способностью	24
Выводы из аналитического обзора литературы	27
2. Методика проведения экспериментов	28
2.1. Выбор составов сплавов и получение образцов	28
2.2. Прокатка исследуемых образцов	28
2.3. Структурные исследования	29
2.4. Дилатометрические исследования	29
2.5. Калориметрические исследования	29
2.6. Исследования механических свойств	30
3. Исследование влияния термической и термомеханической обработки на структуру и свойства сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$	31
Выводы по главе	45
4. Исследование влияния термической и термомеханической обработки на структуру и свойства сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$	46
Выводы по главе	70
5. Исследование возможности применения разработанной термомеханической обработки для группы сплавов систем $Zr-Cu-Al$ и $Zr-Cu-Al-Fe$	71
Выводы по главе	83
Выводы по работе	84
Список использованных источников	86

Введение

Актуальность темы

Аморфные сплавы являются особой и перспективной группой материалов, обладающей рядом преимуществ по сравнению с кристаллическими материалами. Благодаря однородной структуре и отсутствию дефектов кристаллического строения данные материалы имеют значительно более высокий уровень прочностных свойств [1]. Однако данная группа материалов обладает серьезным недостатком, а именно отсутствием пластичности при испытаниях на растяжение, что приводит к их хрупкому разрушению, с чем и связано их ограниченное распространение в промышленности в качестве конструкционных материалов [2, 3].

Локализация деформации в узкой области – полосе сдвига, является ключевым фактором, ограничивающим пластичность металлических стекол. Тем самым, увеличение числа полос сдвига в материале, затруднение их продвижения и увеличение мест для их зарождения являются основными способами, позволяющими увеличить пластичность данных материалов. Увеличение числа полос сдвига при деформации в материале достигалось за счет нескольких подходов: применением схем формоизменения; созданием путем отжига композиционной структуры, содержащей кристаллические фазы; увеличением пористости материалов; разработкой составов сплавов, имеющих в своей микроструктуре наноразмерные неоднородности химического состава. При этом термическая обработка считается малоприменимой операцией для металлических стекол с высокими прочностными свойствами, так как приводит к их сильному охрупчиванию за счет протекания процессов структурной релаксации.

В работе предложен уникальный подход к изменению структуры аморфных сплавов путем применения комплексной термомеханической обработки (ТМО). Предлагаемый метод включает в себя деформационную обработку с целью создания большого количества полос сдвига, приводящую к объемному омоложению аморфной структуры и ускоряющую диффузионные процессы. Применение ТМО к аморфным сплавам является новым способом обработки металлических стекол. При этом, образованные на этапе деформации полосы сдвига, являясь областями с сильно измененной структурой, могут выступать местами предпочтительного зарождения и выделения наноразмерных кристаллических фаз и областей химической неоднородности. Гомогенное распределение таких дефектов аморфной структуры может являться ключом к решению проблемы низкой пластичности

за счет перехода от сильно локализованной деформации к квазигомогенной благодаря размножению, и затруднению распространения полос сдвига.

Цель и задачи работы

Цель работы – установление влияния режимов термомеханической обработки на структуру и механические свойства аморфных сплавов, отличающихся стеклообразующей способностью.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать механизмы распространения и развития полос сдвига в металлических стеклах с различной стеклообразующей способностью и установить закономерности изменения аморфной структуры в процессе деформации.
2. Определить закономерности влияния режимов термической и термомеханической обработки на структуру и механические свойства металлических стекол с различной стеклообразующей способностью.
3. Установить оптимальные сочетания деформационной и термической обработки металлических стекол, обеспечивающие высокий уровень механических свойств.

Научная новизна работы

1. Показано, что прокатка при 200 °C приводит к снижению твердости сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ с 400 до 296 HV, что объяснено увеличением свободного объема и формированием нанокристаллов $\alpha\text{-Al}$ в полосах сдвига.
2. Для сплава $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ установлено, что плотность полос сдвига зависит не только от степени, но и от температуры деформации, причем наибольшая плотность полос сдвига наблюдается после деформации при температуре кипения жидкого азота. С увеличением плотности полос сдвига и степени деформации наблюдается сильное снижение микротвердости (до 20 %) по сравнению с литым состоянием, что объяснено омоложением структуры после деформации, связанным с увеличением свободного объема, как в полосе сдвига, так и вокруг нее.
3. Доказано, что с ростом степени деформации при термомеханической обработке происходит смена механизма распада аморфной матрицы со спинодального на механизм зарождения и роста аморфных частиц в сплаве $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$. При этом спинодальный распад приводит к снижению твердости и росту пластичности сплава, а распад по механизму зарождения и роста – к значительному росту твердости материала без потери технологической пластичности.

4. Выявлено, что термомеханическая обработка аморфных сплавов $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$, где $x = 22,5; 32,5; 42,5$, включающая холодную прокатку и отжиг ниже температуры расстеклования, приводит к образованию наноразмерных аморфных областей химической неоднородности. Холодная прокатка обеспечивает распад по механизму зарождения и роста при отжиге. Образовавшиеся неоднородности имеют сходство с зонами Гинье-Престона (ГП) в кристаллических сплавах и действуют как упрочняющие частицы в аморфной матрице.

5. Установлено, что термомеханическая обработка сплава $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$, включающая прокатку при комнатной температуре со степенью деформации 30 % и последующий отжиг при 300 °C в течение 60 минут, приводит к образованию в аморфной матрице нанокристаллов размером до 5 нм.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ прокатки аморфных лент, позволяющий деформировать тонкие аморфные ленты с обжатием до 30 % без разрушения (патент RU2743080 C1).

2. Разработан режим термомеханической обработки объемного металлического стекла сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$, обеспечивающий рост пластичности при растяжении до 1,5 %. Показано, что термомеханическая обработка лент сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ по режиму: прокатка при комнатной температуре со степенью деформации 30 % и последующим отжигом при 300 °C в течение 15 минут приводит к существенному росту микротвердости (до 20 %), что объясняется образованием гомогенно распределенных наноразмерных областей химической неоднородности.

3. Предложенные подходы к формированию структуры и свойств для сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ распространяются на сплавы $Zr_{52,5}Cu_{32,5}Al_{10}Fe_5$ и $Zr_{42,5}Cu_{42,5}$ – характерные сплавы, находящиеся по разные стороны от максимума купола расслоения.

Положения выносимые на защиту

1. Закономерности процесса деформации аморфных сплавов с различной стеклообразующей способностью.

2. Процессы формирования структуры при термомеханической обработке аморфных сплавов с различной стеклообразующей способностью.

3. Закономерности влияния различных видов термомеханической обработки на структуру и свойства аморфных сплавов с различной стеклообразующей способностью.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в разработке плана эксперимента, получении образцов для исследования, проведении экспериментов, обработке, интерпретации и оформлении результатов в виде научных статей, тезисов докладов и презентаций конференций, подготовке диссертационной работы.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены:

- На международной конференции 10th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research. A.G. Igrevskaya, V.S. Zolotarevsky, A.S. Aronin, G.E. Abrosimova and D.V. Louzguine-Luzgin «Significant mechanical softening of an Al-Y-Ni-Co metallic glass on cold and hot rolling», 25-26 апреля 2019 г., г. Москва.
- На международной конференции XX Уральская школа металловедов-молодых ученых. А.Г. Игревская «Влияние термомеханической обработки на структуру и механические свойства аморфных лент сплава на основе циркония», 03-07 февраля 2020 г., г. Екатеринбург.
- На международной научно-практической конференции «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2021» (ICMSSTE 2021). А.И. Базлов, А.Г. Фирсова, Д.В. Лузгин «Влияние термомеханической обработки на структуру и свойства аморфного сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ ». 17-20 мая 2021 г., г. Ялта.

Публикации

Результаты исследования изложены в 6-ти рецензируемых печатных изданиях, входящих в перечень ВАК:

1. Influence of Annealing at Various Temperatures on the Structure and Hardness of Amorphous Ribbons of the $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ Alloy / Igrevskaya, A.G., Bazlov, A.I., Tabachkova, N.Y., Louzguine, D.V., Zolotarevskiy, V.S. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals Volume 59, Issue 5, 1 September 2018, Pages 520-526, DOI: 10.3103/S1067821218050061
2. Significant Mechanical Softening of an Al-Y-Ni-Co Metallic Glass on Cold and Hot Rolling / V. S. Zolotarevsky, A. I. Bazlov, A. G. Igrevskaya, A. S. Aronin, G. E. Abrosimova, D. V. Louzguine-Luzgin // 2019, JOM Volume 71, Issue 11, 1 November 2019, Pages 4079-4085, DOI: 10.1007/s11837-019-03430-x
3. Эволюция полос сдвига в структуре аморфного сплава на основе циркония при прокатке при различных температурах / Игревская А.Г., Базлов А.И. // Физика металлов и материаловедение Том 122, №2, 2021 с. 131-137 DOI: 10.31857/S0015323021020054

4. Thermo-mechanical processing of a $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ glassy alloy as a way to obtain tensile ductility / A.I. Bazlov, A.G. Igrevsкая, N.Yu. Tabachkova, C. Chen, V.V. Cheverikin, A.V. Pozdniakov, J. Jiange, D.V. Louzguine-Luzgin // Journal of Alloys and Compounds Volume 853, 5 February 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157138>
5. Formation of a phase separated structure in the Zr–Cu–Fe–Al alloys by thermo-mechanical processing / A.I. Bazlov, M.S. Parkhomenko, N.Yu. Tabachkova, A.G. Igrevsкая, E.N. Zanaeva, O.I. Mamzurina, S.V. Medvedeva, T.A. Bazlova, D.V. Louzguine-Luzgin // Intermetallics, Volume 135, August 2021, 107224 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107224>
6. Влияние высокотемпературной прокатки и отжига на структуру и свойства аморфного сплава на основе циркония / А.Г. Фирсова, Н.Ю. Табачкова А.И. Базлов // Физика металлов и металловедение Том 122, №8, 2021 с. 845-850 DOI: 10.31857/S0015323021080064

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, 8 выводов, библиографического списка из 219 наименований. Работа изложена на 100 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 9 таблиц.

Достоверность научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается использованием современных исследовательских методик, а также использованием метода планирования эксперимента и статистической обработки экспериментальных данных. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

1. Обзор литературы

1.1. Способы получения аморфных сплавов

В 1959 году Мирошниченко И. С. и Салли И. В. в Днепропетровске впервые продемонстрировали возможность получения металлических сплавов в некристаллическом состоянии в журнале «Заводская лаборатория» [1]. Тем не менее, данная работа не привлекла к себе широкого внимания. Спустя год, профессор Дювез и группа исследователей опубликовали работу, которая считается первой работой, посвященной аморфным материалам [2]. Примерно в одно и тоже время одни из первых образцов аморфных (или стекловидных) металлических сплавов были получены быстрым охлаждением расплава, начиная с образца Au–Si эвтектического состава [3]. На ранних этапах аморфные металлические стекла являлись предметом научного интереса как новое и необычное состояния твердого тела [4]. Общие обзоры данной группы материалов описаны в различных литературных источниках [5-9].

На сегодняшний день используют три основных метода, которые позволяют получить аморфную структуру [10]:

- 1) осаждение металла из газовой фазы;
- 2) затвердевание жидкого металла;
- 3) введение дефектов в кристаллические материалы.

Металлические стекла изготавливаются различными методами в зависимости от стеклообразующей способности (СОС). Материалы, которые имеют очень низкую СОС, а также некоторые чистые металлы, получают в аморфном состоянии путем конденсации из газовой фазы на подложку при комнатной или криогенной температуре [4], что неэффективно при получении объемных образцов. Также сплавы в аморфном состоянии можно получать механическим истиранием, например размолотом в шаровой мельнице [11] или путем интенсивной пластической деформации (ИПД) [12]. Следует отметить, что при использовании данного метода возможно загрязнение сплава материалом сосуда, в котором проводилось истирание. Также одним из способов получения металлических стекол является электролитическое осаждение из растворов [13]. Этот метод требует больших энергетических затрат, и возможно загрязнение сплава примесями из раствора.

Способом с наиболее высоким уровнем производительности на сегодняшний день является литье расплава в медную изложницу, происходящее либо под действием гравитации при наклоне пода печи, либо путем впрыска под избыточным давлением в атмосфере инертного газа (при этом скорость охлаждения составляет около 10^2 — 10^3 К/с).

Сплавы с низкой стеклообразующей способностью изготавливаются в виде тонких лент охлаждением на быстро вращающийся медный диск или другими способами быстрого охлаждения со скоростью 10^5 — 10^6 К/с [14].

Необходимо уточнить, что переход металлических сплавов в аморфное состояние возможен только по достижению критической скорости охлаждения расплава, которая будет являться достаточной для того, чтобы подавить процессы зарождения и роста равновесных или метастабильных кристаллических фаз [15].

Был проведен статистический анализ имеющихся данных по объемным металлическим стеклам, который показал рост их СОС при переходе от двойных к тройным и четверным сплавам. Для базы данных, состоящей из 95 тройных сплавов, для которых СОС была известна в виде критического диаметра ОМС, была обнаружена статистическая закономерность в распределении составов объемных металлических стекол [16]. На рисунке 1 показано, что локальные минимумы критического диаметра располагались вблизи составов $A_{75}B_{20}C_5$, $A_{75}B_{15}C_{10}$, $A_{60}B_{35}C_5$, $A_{55}B_{30}C_{15}$, $A_{50}B_{25}C_{25}$, $A_{48}B_{32}C_{20}$ и $A_{47}B_{46}C_7$, а локальные максимумы вблизи составов $A_{70}B_{20}C_{10}$, $A_{65}B_{25}C_{10}$, $A_{65}B_{20}C_{15}$, $A_{56}B_{32}C_{12}$, $A_{55}B_{28}C_{17}$, $A_{44}B_{43}C_{13}$ и $A_{44}B_{38}C_{18}$.

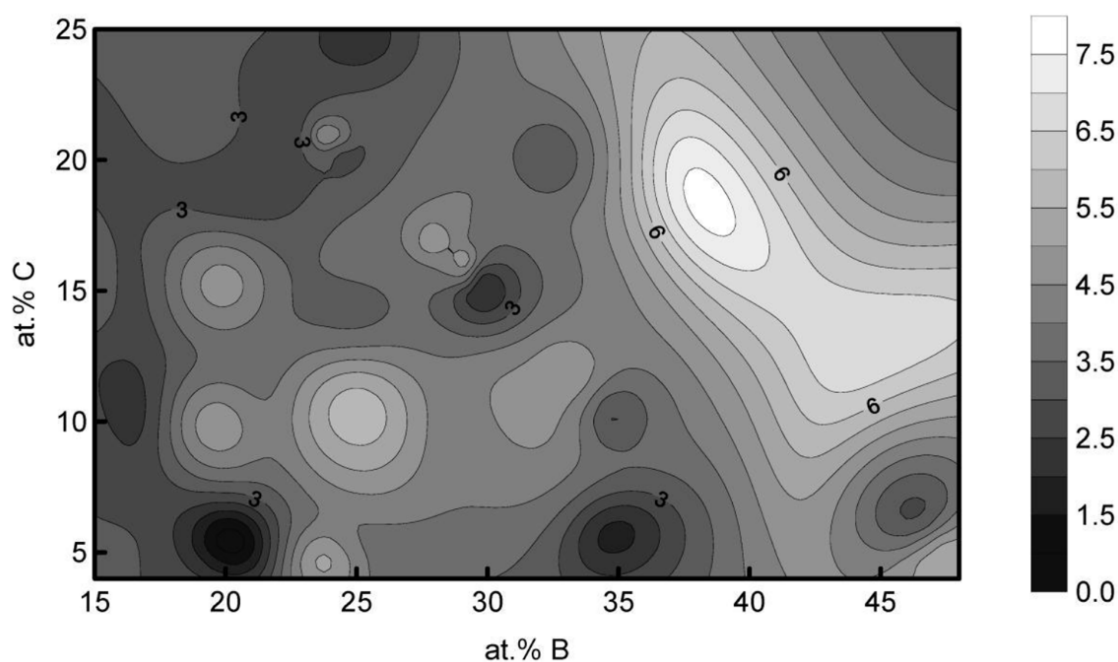


Рисунок 1 – Зависимость критического диаметра ОМС от состава тройных сплавов (95 точек из литературных источников) [16]

Не все сплавы возможно получить в аморфном состоянии: одним из важнейших факторов, определяющих склонность к образованию аморфного состояния и отражающих свойства атомов компонентов, является различие атомных радиусов (размерный фактор).

Для большинства легко аморфизирующихся сплавов отношение номинальных атомных радиусов компонентов r_a/r_b (здесь r_a - атомный радиус основного компонента) находится в интервале 1,15 - 1,25.

Также можно выделить следующие факторы (критерии), которые потенциально могут определять склонность сплава к аморфизации: энтальпия смешения компонентов должна быть большой по модулю отрицательной величиной, кристаллохимические факторы (определяют зависимость склонности сплавов к аморфизации от типа стабильных и метастабильных промежуточных фаз, характерных для тех или иных систем), а также концентрация валентных электронов на атом, соотношение между диаметром сферы Ферми и волновым числом, отвечающим положению первого максимума интерференционной функции, особенности зонной структуры [16].

1.2. Структура аморфных сплавов

Отличить металлическое стекло (МС) и металл с обычной кристаллической структурой по внешнему виду практически невозможно. В своем первоначальном смысле термин «стекло» означает некристаллическое твердое тело, в структуре которого отсутствует дальний порядок, то есть, оно аморфное. Получают его быстрым охлаждением соответствующей жидкости. Следует отметить, что в отличие от кристаллизации жидкости (превращения I рода) образование стекла из жидкости происходит гомогенно и в интервале температур. Общей структурной характеристикой металлических стекол является отсутствие дальнего порядка. Таким образом, атомы в металлических стеклах не формируют периодическую решетку. Однако это не означает, что структура металлических стекол на атомном уровне совершенно случайна и не имеет особенностей. В металлических стеклах наблюдается так называемый ближний и средний порядок атомов.

Некоторые физические свойства МС, такие как, теплоемкость и электропроводность, близки по своим численным значениям к свойствам жидких расплавов. Также следует отметить, что структура МС аналогична структуре жидких металлических расплавов. Отличие структур заключается в том, что в МС наблюдается средний порядок, который затрагивает расположение атомов во второй и нескольких последующих координационных сферах, а ближний порядок имеет большую упорядоченность, чем в жидкости. С одной стороны это обусловлено различием интенсивности тепловых колебаний атомов, а с другой - большей упорядоченностью в твердых аморфных сплавах по сравнению с жидкими [15].

При описании структуры металлических стекол предполагается, что она изотропна и однородна. Ниже приведена типичная рентгенограмма аморфного сплава.

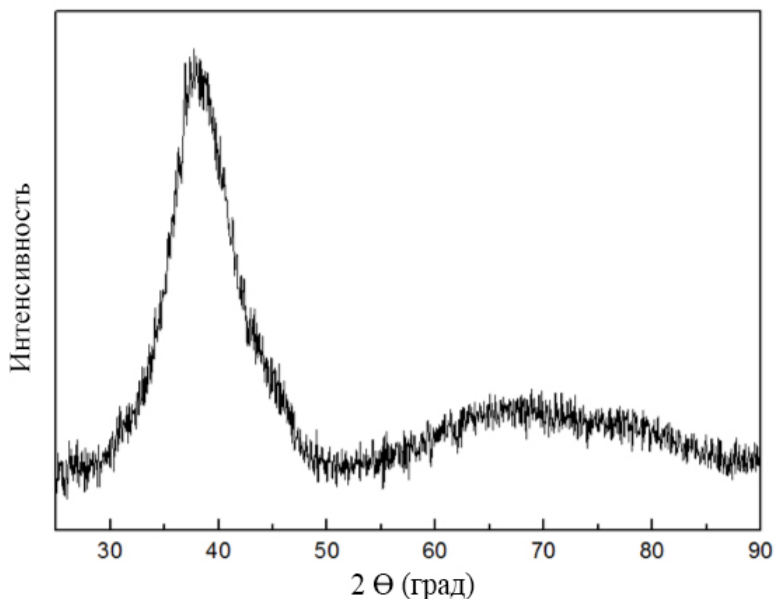


Рисунок 2 – Типичная рентгенограмма типичного аморфного сплава [17]

На рисунке 2 представлена типичная рентгенограмма аморфного сплава, на которой виден интенсивный первый диффузный пик, который определяет ближайшее расстояние между атомами, а также последующие слабые максимумы.

С целью описать структуру МС были предложены их различные модельные представления. Эти модели в аморфных твердых телах служат основой для понимания физических свойств МС и получения МС с определенными свойствами. По построенным моделям рассчитывают плотность, функцию радиального распределения и другие характеристики МС, а затем сравнивают с аналогичными значениями из эксперимента. Самые распространенные модели приведены ниже [18]:

- 1) модель случайной плотной упаковки жестких сфер (относится к непрерывным хаотичным моделям);
- 2) микрокристаллические модели;
- 3) случайная упаковка мягких сфер;
- 4) некристаллографические кластерные модели;
- 5) полимерная структурная модель МС.

Известно, что аморфные металлические сплавы получают быстрым охлаждением расплава. Скорость охлаждения расплава до комнатной температуры составляет более

миллиона градусов в секунду, при этом атомы не успевают перестроиться и при комнатной температуре фиксируется структура жидкости. Поскольку (в подавляющем большинстве случаев) плотность расплава ниже плотности соответствующего кристалла, то и плотность аморфной фазы оказывается ниже плотности кристалла. Величина свободного объема (здесь и далее под свободным объемом понимается область материала, которая не занята атомами) тем больше, чем выше скорость охлаждения при закалке.

Существует довольно много работ, в которых обсуждается вопрос о том, как распределен в аморфной фазе свободный объем [19, 20]. Важно, что доля свободного объема определяет любые структурные перестройки: чем больше его величина, тем легче происходят перестройки структуры [17].

Следует также отметить, что структура аморфной фазы в металлических сплавах далеко не всегда может быть однородной и изотропной. При исследовании закаленных лент сплавов $\text{Pd}_{73}\text{Au}_9\text{Si}_{18}$ [20], $\text{Pd}_{40,5}\text{Ni}_{40,5}\text{P}_{19}$, было обнаружено, что образцы неоднородны, что проявлялось в виде двойного гало на электронограмме [21]. Неоднородности в структуре аморфной фазы наблюдались не только в исходном состоянии, но и при разных внешних воздействиях, например нагреве. Недавно появились работы, которые подтверждают изменение структуры аморфной фазы при различных воздействиях, не приводящих к кристаллизации. Так, например, в аморфных сплавах, которые были обогащены редкоземельным компонентом, наблюдалось изменение структуры под действием гидростатического давления (металлическое стекло $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ [22]). Отличительной особенностью такого перехода было значительное увеличение плотности при сжатии и гистерезис при приложении - снятии давления.

Одним из широко изученных способов повышения пластичности металлических стекол через изменение их структуры - является внесение в нее неоднородностей, которые облегчают образование полос сдвига, тем самым препятствуя развитию одной главной полосы сдвига. Обычно такими неоднородностями являются нанокристаллические области или области образования аморфной фазы отличной по составу от исходной матрицы [23–30].

1.3. Особенности деформации аморфных сплавов

Металлические стекла имеют неупорядоченную структуру, как в традиционных стеклах, но их атомы плотно упакованы и имеют металлическую связь, как в традиционных металлах. Эта необычная комбинация приводит к уникальным механическим свойствам. Первая количественная оценка механических свойств закаленного в расплаве металлического стекла была проведена Ченом и Ваном [31]. Выполняя испытания на

растяжение на фольгах, они обнаружили небольшие постоянные удлинения. Они отметили, что предел прочности был очень высок, «приближаясь к теоретическому значению», и что модули Юнга были «значительно ниже, чем у кристаллических аналогов». Это также было отмечено для электроосажденных аморфных пленок Ni-P [32, 33]. Металлические стекла имеют более высокий предел текучести по сравнению с кристаллическими материалами в связи с отсутствием дислокаций. Кроме того, предел текучести металлических стекол при одноосном нагружении значительно больше, чем у типичных кристаллических сплавов. Модуль сдвига металлических стекол примерно на 30 % ниже, чем у их кристаллических аналогов.

Масумото и Маддин [34] завершили первое комплексное исследование механических свойств. Они провели испытания на растяжение в широком диапазоне температур и скоростей деформации. Они обнаружили, что, несмотря на высокое значение прочности и макроскопически хрупкое поведение, напряжение разрушения практически не зависит от объема образца. На поверхностях изогнутых образцов образовались «трещины или линии деформации», связанные с выходами полос сдвига на поверхность.

В отличие от кристаллических сплавов пластическая деформация металлических стекол сопровождается размягчением, и ее прохождение локализуется в полосах сдвига (тонкие полосы с увеличенным свободным объемом между атомами) [35].

Образование и развитие полос сдвига контролирует пластичность почти всех металлических стекол при комнатной температуре, и во многих случаях образование главной полосы сдвига приводит к быстрому разрушению образца. При рассмотрении механического поведения металлических стекол важным является понимание причин возникновения полос сдвига, контроля их распространения, и их эволюции. В работе [36] были выделены ключевые особенности полос сдвига:

- 1) полосы сдвига кажутся очень тонкими (20 нм), они формируются вдоль плоскостей, которые приближены к плоскостям максимального напряжения сдвига;

- 2) они не являются трещинами, однако показывают напряжение течения, намного меньшее, чем у основного материала, и могут развиваться в трещины; снижение напряжения течения в полосах сдвига объясняется локальным нагревом и разупорядочением, что немаловажно – напряжение течения остается низким в данных местах даже после снятия нагрузки, поэтому после того, как деформация закончилась, полосы сдвига остаются отличными от остального объема материала, являясь предпочтительными плоскостями для дальнейшей деформации;

- 3) на поверхностях разрушения часто наблюдается так называемый рисунок «вен»;

4) полосы сдвига имеют меньшую плотность в сравнении с остальным аморфным металлом, и, соответственно, имеют больший свободный объём, поэтому они могут быть отнесены к локальному разупорядочению (связанному с дилатацией, часто описываемой как генерация свободного объема) и могут быть убраны отжигом.

Свободный объем – это очень важная характеристика для понимания структуры и механических свойств аморфных материалов, именно она отличает металлическое стекло от кристаллического материала. Это области с более низкой плотностью, чем у всего остального материала, характеризующиеся определенным распределением по размерам, которое зависит от различных условий, таких как: скорость охлаждения при получении, состава, режима термической и деформационной обработки.

В литературе имеется большое количество работ, авторы которых пытались охарактеризовать размеры и энергии зон трансформации сдвига с помощью методов молекулярной динамики [37–41], экспериментов на металлических стеклах [42–46] и экспериментов на модельных системах [47, 48].

На рисунке 3 проиллюстрирована универсальная схема [49], которая отображает скорости течения (в частности, скорости сдвига $\dot{\gamma}$), как функции напряжения сдвига (τ) и температуры деформации. При температурах значительно выше температуры стеклования (T_g) релаксация проходит очень быстро, соответственно, структура жидкости остается в равновесии. Переохлажденная жидкость ведет себя как ньютоновская: при данной температуре вязкость постоянна (не зависит от $\dot{\gamma}$), и τ не зависит от деформации (рисунок 3 б). При охлаждении вязкость резко возрастает при приближении к температуре расстекловывания. Ниже T_g гомогенный поток при заданной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ уменьшает вязкость и снижает тем самым напряжение сдвига (рисунок 3 б). В неравновесном устойчивом состоянии вязкость зависит от $\dot{\gamma}$, поток является неньютоновским. При более высоких τ и $\dot{\gamma}$, вызванное потоком разупорядочение приводит к неустойчивости (рисунок 3 с), в которой поток уже не является гомогенным и концентрируется в одну или несколько полос сдвига. Наблюдается начало течения и вскоре происходит моментальное разрушение (рисунок 3 б). Природа такой неустойчивости такова, что полоса очень тонкая 10-20 нм [50], и τ почти не зависит от $\dot{\gamma}$ (рисунок 3 а).

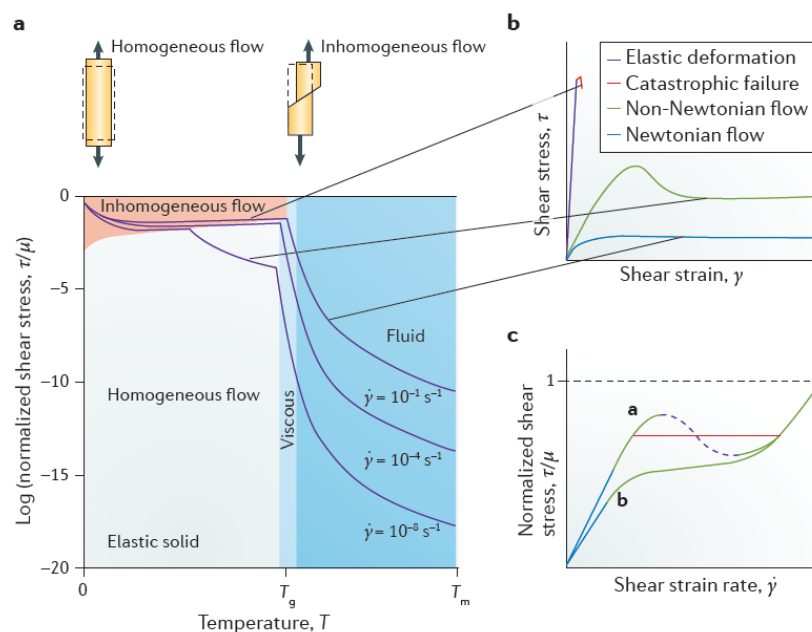


Рисунок 3 – Универсальная схема, отображающая скорости течения:

- а) схема механизма деформации металлического стекла и жидкости. Линии показывают скорость сдвига;
- б) схематичные кривые нагрузка-деформация для одноосного сжатия металлического стекла при постоянной температуре;
- в) схемы зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига [35]

Таким образом, для металлических стекол характерно два типа деформации [50]. При низких напряжениях наблюдается гомогенное вязкое течение, в котором каждый элемент объема стекла ведет себя одинаково. Ниже температуры расстеклования этот поток может быть описан как ползучесть. При высоких напряжениях, в широком диапазоне температур, включая комнатную, пластическая деформация металлических стекол негомогенна и локализуется в полосах сдвига. При таком режиме деформации напряжение сдвига при комнатной температуре сопоставимо с модулем сдвига. Такое поведение было проанализировано с точки зрения теории кооперативного сдвига, разработано для бездислокационных кристаллов [51]. Наличие большого количества полос сдвига может привести к высокому значению пластичности. Для описания течения аморфных сплавов исследовалось поведение зон сдвиговой трансформации путем сдвигового моделирования [52-55]. Эти зоны имеют распределение по размерам и энергиям активации, и их присутствие приводит к перераспределению локальных напряжений. Если приложенное напряжение достаточно велико, то поведение таких зон становится кооперативным и приводит к лавинообразному эффекту, выраженному в образовании полосы сдвига [56].

Металлические стекла обычно не проявляют общей пластичности при растяжении из-за полос сдвига, но остаточная деформация может быть достигнута путем механического сжатия. Одноосное сжатие, особенно образцов с низким отношением высоты к диаметру, может привести к значительному уменьшению размеров образцов без разрушения [57]. Большинство количественных исследований холодной деформации металлических стекол были основаны на многопроходной прокатке, при которой получается достичь значительных степеней обжатия [58]. Максимальное зарегистрированное уменьшение толщины составляет 92% [59]. При волочении проволоки было достигнуто уменьшение площади поперечного сечения проволоки на 93% [60]. Самые высокие значения пластической деформации были получены при кручении под высоким давлением; общая деформация составляла 925 % на окружности образца, подвергнутого 50 оборотам [61]. Поверхность металлических стекол также может быть обработана лазером и дробеструйной обработкой [62, 63], а частицы и фрагменты ленты могут быть подвергнуты фрезерной обработке для достижения уменьшения толщины до 97% [64].

В металлических стеклах, подвергнутых холодной обработке [65, 66] неизбежно создаются внутренние напряжения. Эти напряжения могут быть использованы для повышения пластичности образцов из металлического стекла [67, 68] и оказывают заметное влияние на такие свойства, как твердость [69].

Увеличение «беспорядка» или «омоложение» (здесь и далее под омоложением подразумевается процесс обратный структурной релаксации, т. е. восстановление «утраченного» в процессе нагрева металлического стекла свободного объема) в металлических стеклах после прокатки связано с уменьшением координационного числа атомов [49] и увеличением объема. Это увеличение объема часто описывается в терминах «свободного объема». Свободный объем часто является параметром порядка в моделях деформации [71]. Увеличение плотности в результате холодной обработки металлических стекол сравнимо с ее относительным уменьшением, полученным при отжиге [72]. Объемное металлическое стекло на основе циркония, подвергнутое холодной прокатке для уменьшения толщины на 63%, показало снижение плотности на 0,06% [73]. В другом случае сообщалось о более значительном уменьшении до 0,3% при уменьшении толщины всего на 3% [65]. При начальной деформации плотность может увеличиваться; это связано с закрытием пустот. Если деформация продолжается, плотность уменьшается, и скорость снижения может ускоряться, возможно, из-за образования нано- или микрополостей и трещин. Генерация таких дефектов подтверждается неполным восстановлением начальной плотности при отжиге [73].

Дифракционные методы потенциально привлекательны для оценки свободного объема, поскольку на измеренные плотности не влияют пустоты или растрескивание. Хотя прямая связь между данными, полученными данными методами, и изменениями плотности остается неясной [74], предварительные исследования дали интересные результаты; данные с сильно деформированной объемной металлической аморфной пластины на основе палладия показали снижение плотности на 0,16%, тогда как объемное металлическое стекло на основе циркония после аналогичной обработки показало снижение плотности на 0,9% [75]. Хотя плотность является фундаментальным свойством материалов, точность, с которой она может быть измерена, слишком низка, чтобы обеспечить количественную оценку воздействия холодной деформации.

Таким образом, увеличение числа полос сдвига способствует формированию большего свободного объема (области с пониженной плотностью и, соответственно, большим межатомным расстоянием, можно сравнить с шариками в банке, которые при перемешивании занимают различные положения то с большим, то с меньшим расстоянием между друг другом), как в полосе сдвига, так и вокруг нее. Для объяснения этого процесса можно предложить следующий механизм: атомы Механическая обработка является одним из эффективных способов омоложения и способна дать положительный эффект снижения хрупкости данных материалов. Повышение пластичности возможно за счет более однородного распределения полос сдвига по сечению материала, затруднению их продвижения, а также создания большого числа мест их предпочтительного зарождения.

1.4. Кристаллизация аморфных сплавов

Металлические стекла могут кристаллизоваться при различных внешних воздействиях, например, таких как механическая деформация и отжиг. Известно, что механическая деформация металлических стекол при комнатной температуре может вызвать кристаллизацию. Обнаруженная в середине 1980-х годов [76] кристаллизация, вызванная деформацией, была систематически изучена вначале при фрезеровании шариков из металлического стекла на основе Fe [77]. С тех пор она была найдена для широкого спектра составов аморфных сплавов [78-81]. Кристаллизация также была обнаружена для многих других типов деформации, например: изгибание лент [82-85], измерение нанотвердости [86, 87], одноосное сжатие [88-90], кручение под высоким давлением [91, 92] и холодная прокатка [93, 94].

Связь между кристаллизацией и полосами сдвига была впервые изучена Ченом и др. [82]. Они исследовали ленты металлического стекла на основе Al после испытаний на изгиб. Например, в $Al_{90}Fe_5Gd_5$ данные, полученные с помощью ПЭМ показали, что в

полосах сдвига в аморфной матрице были кристаллиты диаметром 7–10 нм твердого раствора на основе Al. Исследования других групп в целом подтвердили, что нанокристаллы находятся внутри, а не снаружи полос сдвига [95] (рисунок 4).

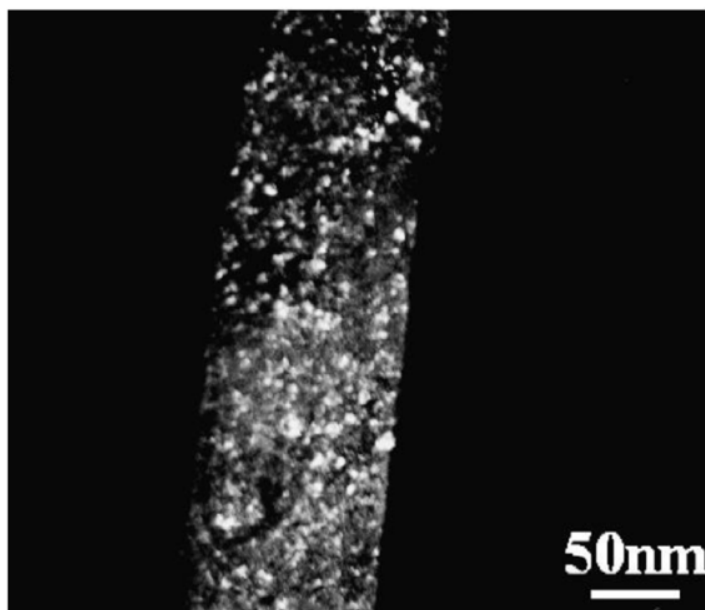


Рисунок 4 – Нанокристаллизация в полосе сдвига (толщиной примерно 100 нм) в ОМС $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{30}\text{P}_{20}$, которое было подвергнуто одноосному сжатию (темное поле) [95]

Металлические стекла кристаллизуются при нагреве, и поэтому представляется естественным связывать кристаллизацию в полосах сдвига с локальным нагревом. Однако повышенная подвижность атомов в полосах сдвига может быть результатом повышения температуры или структурных изменений, вызванных сдвигом (характеризующихся, например, структурным беспорядком и генерацией свободного объема). Во многих исследованиях кристаллизация, вызванная деформацией, сравнивается с термической кристаллизацией (вызванной простым отжигом) в попытке сделать вывод о том, происходит ли она от нагрева или от генерирования свободного объема. Например, в стеклах на основе Al обычно присутствуют очень похожие между собой нанокристаллы твердого раствора Al, независимо от того, вызвана ли эта кристаллизация деформацией или термической обработкой [82, 85]. Нанокристаллы в полосах сдвига могут даже иметь отчетливые диффузионные профили вещества вокруг них [96]. С другой стороны, нанокристаллы могут иметь удлиненную форму и содержать дислокации [97]. Другие типы металлического стекла, например на основе Fe [98], могут демонстрировать совершенно разные последовательности фаз при деформационной и термической кристаллизации. Из-за ограниченного времени для диффузии растворенного вещества во время возникновения

полос сдвига можно ожидать, что вызванная деформацией кристаллизация будет полиморфной (давать кристаллы с тем же составом, что и у стекла). Действительно, Чен и соавторы [93] обнаружили, что изгиб лент металлического стекла $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ вызывал образование метастабильной моноклинной фазы CuZr , а не фаз, обычно образующихся при отжиге (Cu_5Zr , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$), каждая из которых требует значительной диффузии растворенного вещества на большие расстояния. В связи с этим, модификации состава стекла могут оказывать совершенно различное влияние на деформацию и термическую кристаллизацию, как это обнаружено, например, в системах на основе железа [77].

Считается, что генерирование свободного объема является более важным, чем повышение температуры при деформационной кристаллизации [99, 99]. Действительно, ранние исследования показали, что диффузия атомов в аморфных и связанных с ними металлических системах значительно ускоряется с помощью сдвига [101]. Наблюдение кристаллизации в образцах, после измерения нанотвердости, где сдвиги по своей природе малы, а нагрев должен быть незначительным [86], подтверждает эту теорию.

Ранее уже было отмечено, что особенностью процесса кристаллизации аморфных сплавов, который стимулируется пластической деформацией, является его локализация в полосах сдвига. Их ориентация близка к ориентации максимальных касательных напряжений [102]. Считается, что этот процесс имеет чисто деформационную природу и обусловлен тем, что избыточный свободный объем, создающийся в процессе пластической деформации, повышает подвижность атомов в зонах сдвига до значений, при которых могут происходить процессы зарождения и роста кристаллов. Действительно, полосы сдвига, размеры которых составляют десятки нанометров, в снимках, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, выглядят более светлыми, что наиболее вероятно обусловлено более низкой плотностью и более разупорядоченной структурой. О том, что подвижность атомов в полосах сдвига повышена, свидетельствует также более активное протекание в них процесса формирования нанокристаллов Al по сравнению с нанокристаллизацией недеформированной матрицы.

Прямое доказательство важности генерации свободного объема, а не нагрева, обеспечивается строгим ограничением нанокристаллизации в пределах полосы сдвига. На рисунке 4 показана относительно толстая полоса (100 нм), но аналогичные наблюдения были сделаны в более тонких (10–20 нм) полосах, например, в стеклах на основе алюминия [100]. Ключевым моментом является то, что кристаллизация ограничена тонкой зоной быстрого сдвига. Известно, что температурные профили показывают, что горячая зона намного толще, чем сама полоса. Таким образом, кристаллизация должна была бы быть в

более толстой зоне вокруг полосы сдвига, если бы нагрев был основной причиной кристаллизации [40].

1.5. Термомеханическая обработка аморфных сплавов

Как уже было отмечено ранее, механические свойства аморфных металлов в значительной степени определяются их структурой, а именно отсутствием дефектов кристаллического строения, таких как дислокации и границы зерен. Известно из литературных данных, что для повышения пластичности металлического стекла необходимо добиться образования большого количества полос сдвига [102, 104], их равномерного распределения по поперечному сечению материала, а также предотвратить развитие главной полосы сдвига [105, 106]. При деформации также происходит увеличение «беспорядка» или «омоложение» в металлических стеклах, что связано с уменьшением координационного числа атомов и увеличением «свободного объема» [107].

Также ранее было отмечено, что отжиг металлического стекла ниже его температуры стеклования (T_g) приводит к структурной релаксации (уменьшению свободного объема) и охрупчиванию [108].

Образование большого числа дефектов [109, 110] на поверхности и неоднородностей внутри материала приводит к равномерному зарождению новых полос сдвига, а введение однородно распределенных механических [111], структурных [112, 113] или химических [114] неоднородностей является эффективным способом повышения пластичности металлических стекол [115, 116].

В настоящей работе было принято решение объединить два вида обработки: механическую деформацию и термическую обработку, потому что это может способствовать формированию в структуре материала наноструктурных неоднородностей. Образование мелкодисперсных аморфных выделений несколько иного химического состава в механически омоложенной стеклообразной матрице предположительно будет способствовать повышению уровня механических свойств исследуемых аморфных материалов.

1.6. Аморфные сплавы с низкой стеклообразующей способностью

Среди аморфных сплавов с низкой стеклообразующей способностью аморфные сплавы на основе алюминия являются достаточно перспективным семейством материалов, которое обладает низкой плотностью и высокой удельной прочностью [117]. Однако несмотря на то, что эти сплавы имеют хорошие прочностные свойства, они также обладают низкой

пластичностью, что практически полностью ограничивает их применение в качестве конструкционных материалов.

Множество работ посвящено кристаллизации во время прокатки металлических стекол на основе алюминия, например, работа [118] показывает, что прокатка образцов аморфного сплава $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{7.1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{10.9}$ приводит к заметным изменениям структуры (рисунок 5). Отчетливо видны более светлые области, имеющие вытянутую форму, которые ориентированы вдоль некоторого направления. Эти области имеют достаточно четкие границы с аморфной матрицей с размером до 100 нм в длину и 20-40 нм в ширину.

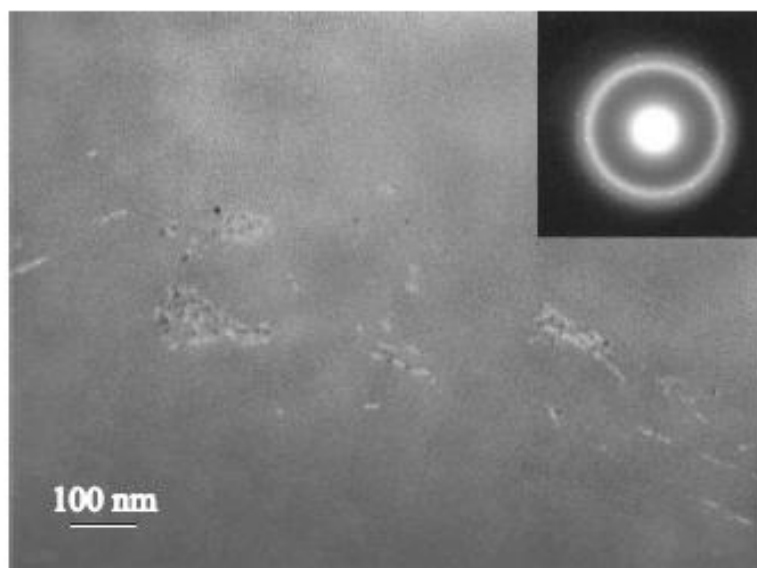


Рисунок 5 – Микроструктура образца сплава $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{7.1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{10.9}$ после прокатки [118]

В работе [119] исследовали кристаллизацию в процессе деформации ленточных образцов из стекол составов $\text{Al}_{85}\text{X}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ (Gd, Nd, PЗМ), подвергнутых холодной прокатке с уменьшением толщины на 33 %. Авторы установили, что после прокатки в стеклах, содержащих иттрий и неодим, выделились наночастицы $\alpha\text{-Al}$, в то время как структура образцов с гадолинием и PЗМ остается полностью неупорядоченной.

Наиболее важным фактором, ответственным за подавление выделения интерметаллических соединений, считается влияние давления при холодной прокатке, так как структура ГЦК $\alpha\text{-Al}$, как известно, имеет более высокую плотность упаковки атомов, чем у интерметаллидов ($\text{Al}_{16}\text{Y}_4\text{Ni}_4\text{Co}_3$ или $\text{Al}_{26}\text{Nd}_3\text{Ni}_3\text{Co}$), симметрия которых ниже, чем у ГЦК решетки. Приложенное давление способствует выделению фаз с плотноупакованной решеткой. Эффект повышения температуры в пределах полос сдвига также способствует кристаллизации. Высокие темпы роста $\alpha\text{-Al}$ частиц в холоднокатаном аморфном сплаве $\text{Al}_{85}\text{Nd}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ по сравнению со сплавом $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ могут указывать на более высокую скорость диффузии легирующих элементов при деформации в первом сплаве [120].

Практически неизученным остается влияние пластической деформации на кристаллизацию аморфной матрицы при последующем нагреве. В работе [121] показано, что увеличение степени деформации приводит к снижению температуры начала первичной кристаллизации (формирования нанокристаллов Al) в аморфном сплаве $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ и появлению дополнительных экзотермических максимумов на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а в аморфном сплаве $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ под воздействием пластической деформации наблюдается изменение механизма начальной стадии кристаллизации.

Другим способом кристаллизации металлических стекол является простой отжиг. Аморфный сплав $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ показал одну из самых широких областей переохлажденной жидкости при нагреве среди металлических стекол на основе алюминия [122, 123]. Обнаружено, что область переохлажденной жидкости в сплавах Al-Re-Ni-Co увеличивается почти линейно с увеличением электроотрицательности редкоземельного металла в составе [124, 125].

Термостойкость и стеклообразующая способность металлического стекла $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ была также повышена за счет небольшого количества добавки кальция, образующей сплавы $\text{Al}_{85-x}\text{Ca}_x\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ ($x = 0,5-5$) [126]. Кристаллизация металлического стекла $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ была исследована в нескольких работах, и на начальной стадии кристаллизации было обнаружено образование наноразмерных первичных частиц $\alpha\text{-Al}$ [127, 128]. Характер кристаллизации различных сплавов Al-Y-Ni и Al-Y-Ni-Co также интенсивно изучался, и при определенных составах образование $\alpha\text{-Al}$ наблюдалось на первичной стадии [129-135]. Кристаллизация других четверных и тройных сплавов также изучалась [136-138]. Сегрегация редкоземельного металла с низкой диффузией по Al на границе раздела $\alpha\text{-Al}$ / аморфная фаза в сплаве Al-Ni-Ce [139] считается одной из наиболее важных причин низкой скорости роста зерен $\alpha\text{-Al}$.

Также было обнаружено, что металлическое стекло $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_4\text{Nd}_4\text{Co}_2$ демонстрирует различное поведение при кристаллизации выше и ниже температуры стеклования [140]. Характеристики кристаллизации других металлических стекол на основе Al ниже и выше температуры стеклования также оказались различными [141]. Ниже T_g большинство стеклообразных сплавов показали одностадийную кристаллизацию, подчиняющееся экспоненциальному уравнению Колмогорова [142] - Джонсона-Мела [143] - Аврами [144] ($x(t) = 1 - \exp[-Kt^n]$), где $x(t)$ как функция времени (t) с показателем Аврами (n), близким к 4, в то время как среднее значение n первичной кристаллизации $\text{Al}_{85}\text{Dy}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, $\text{Al}_{85}\text{Y}_4\text{Nd}_4\text{Ni}_5\text{Co}_2$ и некоторых других металлических стекол выше T_g близко к 2,5 и меняется со временем. С общей точки зрения, низкотемпературное фазовое

превращение (металлическое стекло $\rightarrow$ многокомпонентная интерметаллическая фаза + Al) выглядит как эвтектическое. Наноразмерные α -Al и интерметаллическая фаза часто не имеют общей границы раздела и зародыши образуются в аморфной матрице, в то время как нанокристаллы Al образуются только при достаточно быстром нагреве или изотермическом отжиге выше T_g .

Существует два различных механизма нанокристаллизации α -Al, за счет зарождения и роста, и роста ранее существовавших зерен [145, 146]. Например, добавление Cu в сплавы Al-Y-Ni-Co вызывает образование наноразмерных частиц α -Al, а также наблюдается последующий рост этих наночастиц и, вероятно, существующих зародышей в сплавах Al-Y-Ni-Co-Cu при нагреве [147]. Также обнаружено, что добавление Pd к сплавам Al-Y-Ni-Co вызывает исчезновение переохлажденной жидкости, а также образование высокодисперсных первичных наночастиц α -Al размером около 3–7 нм. Деформация решетки наблюдалась в наночастицах Al [148]. Также было показано, что при низкой температуре образуется не наноразмерный первичный α -Al, а смесь интерметаллидного соединения и α -Al [149].

В работе [150] исследование процесса кристаллизации при нагреве проводили *in-situ* в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Нагрев до температуры кристаллизации (T_x) проводили при двух скоростях нагрева: низкой и высокой. В работе показано, что процесс кристаллизации очень сильно зависит от скорости нагрева. При низкой скорости нагрева процесс кристаллизации протекает через псевдоэвтектическую реакцию с интерметаллидной фазой Al_3Y , которая является «триггером» для роста псевдоэвтектических колоний. С увеличением скорости нагрева процесс кристаллизации переходит в первичную кристаллизацию твердого раствора α -Al (практически чистого α -Al) с последующим образованием интерметаллидных соединений Al_3Y и $Al_{19}(Ni, Co)_5Y_3$. Различие в процессах кристаллизации объясняется необычной кинетикой кристаллизации интерметаллических фаз Al_3Y и $Al_{19}(Ni, Co)_5Y_3$ на второй стадии кристаллизации, что, вероятно, связано с зависимостью диффузионного процесса от скорости нагрева.

Таким образом, в аморфных сплавах на основе алюминия с низкой стеклообразующей способностью, содержащих иттрий и неодим, при холодной деформации возможно выделение наночастиц α -Al. Возможность формирования негомогенной структуры – является причиной выбора сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ с низкой СОС в качестве объекта исследования.

1.7. Аморфные сплавы с высокой стеклообразующей способностью

Среди аморфных сплавов с высокой стеклообразующей способностью наиболее перспективной группой являются аморфные сплавы на основе Zr. Они имеют хорошую способность к стеклованию в объемной форме, высокий уровень прочности и хороший уровень пластичности, высокую коррозионную стойкость и низкий коэффициент теплового расширения [151]. Объемные металлические стекла на основе циркония привлекают к себе внимание исследователей, так как они имеют широкую область переохлажденной жидкости, которая для некоторых сплавов превышает 100 К. Благодаря чему их можно получать методом закалки расплава на охлаждающую поверхность со скоростями охлаждения ниже 100 К/с.

К сплавам на основе циркония уже была применена деформационная обработка. Так, например, авторам работы [152] удалось повысить пластичность данного аморфного сплава $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{9.8}Ni_{0.2}Be_{24}$ с 0,5 % до 15 % на сжатие, благодаря повышению количества полос сдвига и появлению структурных неоднородностей в аморфной фазе (рисунок 6).

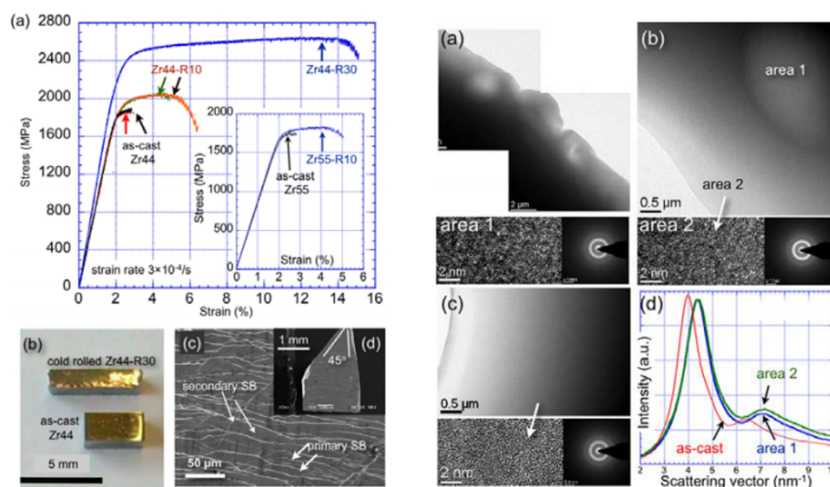


Рисунок 6 – Кривые деформации, внешний вид и микроструктура образцов ПЭМ [152]

Пластическая деформация путем прокатки при комнатной температуре применительно к аморфному сплаву состава $Zr_{55}Cu_{40}Al_5$ со степенью деформации 60 % позволила добиться высокой плотности полос сдвига (расстояние между ними составляло не более 100 нм), а также привела к формированию новой кристаллической фазы [153].

Исследование образцов сплава $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Al_{10}Ti_5$ после холодной прокатки со степенью деформации 80 % привело к появлению упорядоченных структур, отличных от аморфной матрицы сплава [154].

Авторами работы [155] было установлено, что аморфные сплавы системы Zr-Al-Cu не охрупчиваются при термообработке (рисунок 7), что представляет большой интерес для данной работы.

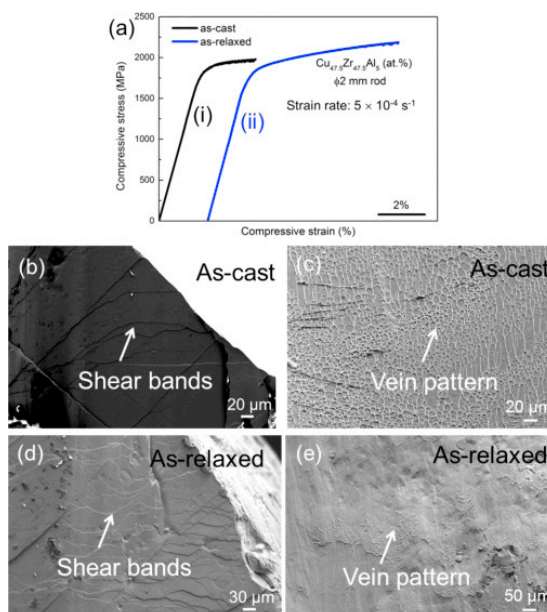


Рисунок 7 – Полосы сдвига и кривые растяжения аморфного сплава системы Zr-Cu-Al [155]

Немаловажно, что отжиг металлических стекол на основе системы Zr-Cu-Fe-Al приводит к фазовому расслоению в этих материалах [156, 157] благодаря положительной энтальпии смешения меди и железа. Такое разделение не влияет на предел текучести данных материалов, но значительно повышает их пластичность [158].

Так, например, установлено, что в сплаве $Zr_{63}Al_{22}Cu_5Fe_{10}$ присутствует наноразмерное фазовое расслоение в аморфной фазе, которое индуцируется термоциклической обработкой [159], благодаря которому можно затормозить скорость распространения сдвиговых полос, что способствует повышению пластичности сплава.

Сплав $Zr_{70}Cu_{17.5}Fe_5Al_{7.5}$ показал увеличение уровня пластичности на сжатие до 13 % даже после изотермического отжига в течение получаса при температуре ниже температуры релаксации. Авторы объясняют это появлением в аморфной фазе упорядоченных областей [160] (рисунок 8).

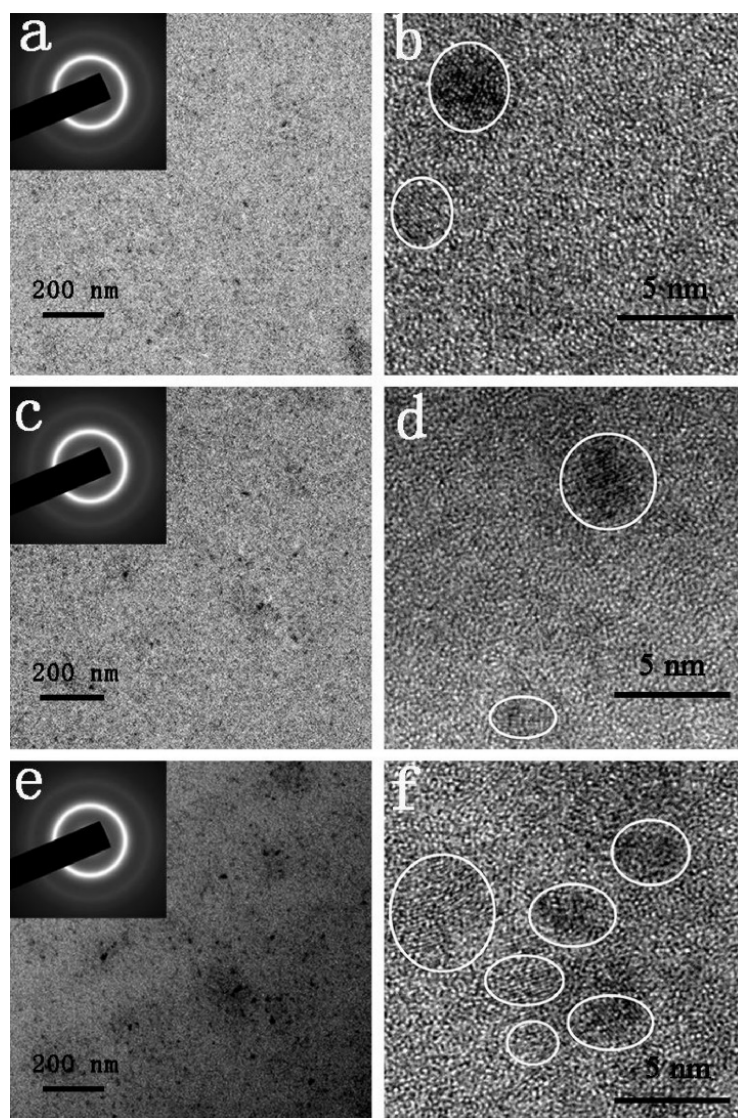


Рисунок 8 – Изображения микроструктуры сплава $Zr_{70}Cu_{17.5}Fe_5Al_{7.5}$ в ПЭМ до и после изотермического отжига при 573 К для различных периодов: (а, б) 30 минут, (с, д) 1 час и (е, ф) 2 часа [160]

Таким образом, сплавы системы Zr-Cu-Fe-Al имеют высокую СОС, благодаря чему в широком диапазоне составов из них возможно получение объемных металлических стекол, также они обладают хорошей пластичностью при сжатии (до 5-7 %). Кроме того, они демонстрируют фазовое расслоение при нагреве ниже температур расстеклования, что предотвращает их охрупчивание при структурной релаксации. Возможности формирования неомогенной аморфной структуры и получения объемных образцов являются причинами выбора сплавов данной системы в качестве объектов исследования.

Выводы из аналитического обзора литературы

1. Важнейшей характеристикой металлических стекол является их стеклообразующая способность (СОС) – способность формировать гомогенную аморфную структуру с наибольшим критическим диаметром. Все аморфные сплавы можно разделить на две группы: с низкой (рассмотрена на примере сплава системы Al-Co-Ni-Y) и высокой СОС (рассмотрена на примере сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe). Сплавы с различной СОС обладают разной стабильностью к кристаллизации при термическом и механическом воздействии.
2. Увеличение числа полос сдвига способствует повышению свободного объема (областей с пониженной плотностью и, соответственно, большим межатомным расстоянием), как в полосе сдвига, так и вокруг нее. Таким образом, механическая обработка является одним из эффективных способов омоложения (восстановление «утраченного» свободного объема) и способна дать положительный эффект снижения хрупкости металлических стёкол. Повышение пластичности возможно за счет более гомогенного распределения полос сдвига по сечению материала, затруднению их продвижения, а также созданию большого числа мест их предпочтительного зарождения.
3. В аморфных сплавах на основе алюминия с низкой стеклообразующей способностью, содержащих иттрий, при холодной деформации возможно выделение наночастиц α -Al. Возможность формирования негомогенной структуры является причиной выбора сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ с низкой СОС в качестве объекта исследования.
4. Сплавы системы Zr-Cu-Fe-Al, имеют высокую СОС, благодаря чему в широком диапазоне составов из них возможно получение объемных металлических стекол. Также они обладают хорошей пластичностью при сжатии (до 5-7 %). Кроме того, они демонстрируют фазовое расслоение при нагреве ниже температур расстеклования, что предотвращает их охрупчивание при структурной релаксации. Возможности формирования негомогенной аморфной структуры и получения объемных образцов являются причинами выбора сплавов данной системы в качестве объектов исследования.

2. Методика исследования

3.1. Выбор составов сплавов и получение образцов

На основании обзора литературы и поставленных задач были выбраны сплавы и методики исследования. Составы исследуемых сплавов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы исследуемых сплавов

Обозначение сплава	Атомная доля компонентов, %						
	Al	Y	Ni	Co	Zr	Cu	Fe
Al ₈₅ Y ₈ Ni ₅ Co ₂	85	8	5	2	—	—	—
Zr ₄₅ Cu ₄₅ Al ₁₀	10	—	—	—	45	45	—
Zr ₅₅ Cu ₃₅ Al ₁₀	10	—	—	—	55	35	—
Zr ₆₅ Cu ₂₅ Al ₁₀	10	—	—	—	65	25	—
Zr _{62,5} Cu _{22,5} Al ₁₀ Fe ₅	10	—	—	—	62,5	22,5	5
Zr _{52,5} Cu _{32,5} Al ₁₀ Fe ₅	10	—	—	—	52,5	32,5	5
Zr _{42,5} Cu _{42,5} Al ₁₀ Fe ₅	10	—	—	—	42,5	42,5	5

Сплавы получали путем сплавления чистых элементов (не менее 99,9%) в электродуговой вакуумной печи с неплавящимся электродом в атмосфере аргона марки 5.5 (ТУ 20.11.11.121-006-45905715-2017) (99,9995%), после вакуумирования камеры до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Сплав подвергали переплаву с переворотом 5 раз для гомогенизации состава слитка. Из полученного слитка была изготовлена лента методом быстрой закалки на вращающийся медный диск в печи «Vacuum Melt Spinner Model DX-II». Разливка проводилась с температуры примерно на 100 °С выше температуры ликвидуса для каждого сплава из кварцевой ампулы в атмосфере аргона, после вакуумирования камеры до давления $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Скорость вращения диска составила 30 м/с.

Таким образом, были получены тонкие ленты сплава Al₈₅Y₈Ni₅Co₂ толщиной 30 ± 1 мкм и ленты толщиной 40 ± 1 мкм аморфных сплавов на основе циркония (Zr₄₅Cu₄₅Al₁₀, Zr₅₅Cu₃₅Al₁₀, Zr₆₅Cu₂₅Al₁₀, Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al₁₀Fe₅, Zr_{52,5}Cu_{32,5}Al₁₀Fe₅ и Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al₁₀Fe₅).

Объемные прямоугольные образцы размером (2x8x50) мм получали для сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe методом литья путем впрыскивания в массивную медную изложницу.

3.2. Прокатка исследуемых образцов

Прокатку лент и объемных образцов проводили на прокатном стане по специально разработанной технологии. Образцы перед прокаткой зажимали между двумя половинами стального листа марки 12X18Н10Т (при прокатке лент) и прокатывали с тангенциальной скоростью 0,63 м/с до степеней деформации 30 ± 1 %. Образцы ОМС были прокатаны в

трубке из стали той же марки с тангенциальной скоростью 0,6 м/мин со степенью обжатия 10 ± 1 %. Мягкая матрица способствовала прокатке образцов до высоких степеней деформации без разрушения. Прокатка осуществлялась при комнатной температуре и при повышенных температурах ниже температуры T_g для данных сплавов. Термическую обработку образцов проводили в вакууме во избежание окисления образцов при температурах ниже температуры расстеклования (T_g) с временем выдержки 15, 30, 60, 120 минут.

3.3. Структурные исследования

Структура образцов исследовалась методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием монохроматического излучения Cu-K α . Подложкой для образцов служила кювета из монокристаллического кремния, не имеющего собственных отражений в интересующем интервале углов 2θ от 20 до 90 градусов, с шагом $0,02^\circ$ и выдержкой 5 с на точку.

Поверхность сплавов изучали на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA LMH с вольфрамовым катодом и системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) использовалась для изучения микроструктуры как ленточных, так и объемных образцов. Просвечивающая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия были проведены с использованием просвечивающего микроскопа JEOL JEM 2100 и JEM-ARM200FC, JEOL Co. Ltd, оснащенного корректором сферических аббераций (Cs) (CEOS, GmbH) и системой рентгеновского микроанализа NORAN System.

3.4. Дилатометрические исследования

Изменение длины образца при нагреве и охлаждении проводились с помощью дилатометра фирмы Linseis серии L75 с одинарным горизонтальным механическим толкателем со скоростью нагрева и охлаждения $0,083$ К/с. Начальная длина образца составляла около 10 мм.

3.5. Калориметрические исследования

Для определения температуры расстекловывания и кристаллизации проводился анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре «Setaram

Labsys» в атмосфере аргона. Для измерения температуры и теплового потока использовалась термопара S-типа (платина-платина-родий). Образец в виде мелконарезанной ленты нагревался со скоростью 20 °С/мин до температуры 800 °С. Сильный тепловой эффект релаксации затрудняет определение температуры расстеклования сплава. Для точного ее определения был проведен ДСК эксперимент с предварительным нагревом до температуры, на приблизительно 10 градусов ниже T_g , затем повторный нагрев от комнатной до 800 °С (постоянная скорость нагрева - 20 °С/мин). Энтальпия кристаллизации измерялась при помощи интегрирования кристаллизационного пика на ДСК кривой по времени.

3.6. Исследования механических свойств

Микротвердость измерялась на микротвердомере марки Wilson & Wolpert 402 MVD при нагрузке 245 мН для ленточных образцов и от 245 до 4900 мН для образцов объемных металлических стекол (ОМС). Испытания на растяжение проводились универсальной испытательной машиной Zwick Z250 с начальной скоростью деформации 10^{-4} с^{-1} .

3. Исследование влияния термической и термомеханической обработки на структуру и свойства сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$

Аморфные сплавы на основе алюминия являются достаточно перспективным семейством материалов, которое обладает низкой плотностью и высокой удельной прочностью. Наиболее интересными для изучения являются сплавы системы Al-Ni-Co-Y, так как эти сплавы имеют хорошие прочностные свойства. Однако, они также обладают низкой пластичностью, что практически полностью ограничивает их применение в качестве конструкционных материалов. В аморфных сплавах на основе алюминия с низкой стеклообразующей способностью, содержащих иттрий и неодим, при холодной деформации возможно выделение наночастиц $\alpha\text{-Al}$. Возможность формирования неомогенной структуры – является причиной выбора сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ с низкой СОС в качестве объекта исследования. В данной главе проведено сравнение процессов формирования структуры и свойств при термической кристаллизации и после термомеханической обработки.

Методом закалки расплава на вращающемся медном диске были получены тонкие ленты толщиной 30 ± 1 мкм сплава состава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$. Затем были проведены отжиг и прокатка по вышеописанной методике, а также проведены исследования структуры и свойств.

Образование неупорядоченной структуры в полученных ленточных образцах в исходном состоянии подтверждено методами рентгеновской дифракции (рисунок 9 а). ДСК анализ показал, что ленты имели следующие характеристические температуры: температура стеклования (T_g) 260°C и температура кристаллизации (T_x) 286°C (рисунок 9 б).

Кристаллизация сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ происходит в 3 стадии. На первой – кристаллизуется твердый раствор алюминия из аморфной матрицы, после чего в структуре сплава остается часть аморфной матрицы, с кристаллизацией которой, и связан второй экзотермический пик на кривой ДСК (Рисунок – 9). Рентгенофазовый анализ показал, что структура сплава не претерпевает серьезных изменений, лишь несколько укрупняются нанокристаллы твердого раствора алюминия. Третий этап кристаллизации связан с активным выделением и укрупнением частиц интерметаллидов Al_3Y и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$. При этом происходит постоянный рост нанокристаллов алюминия, что объясняется стремлением сплава к состоянию с меньшей свободной энергией за счет снижения удельной границы зерен.

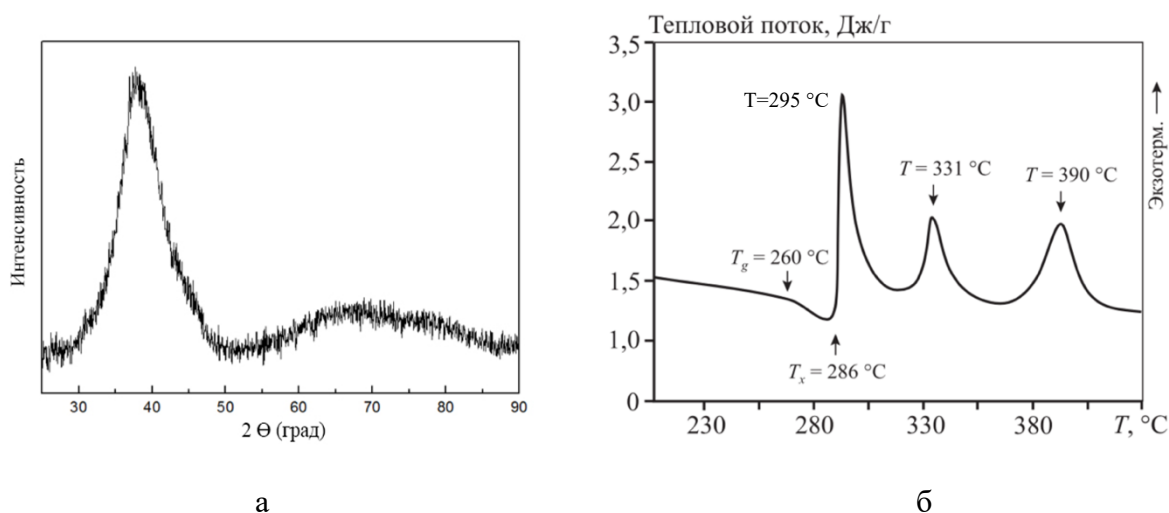


Рисунок 9 – Характеристики сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ в литом состоянии:

а - рентгенограмма образца в литом состоянии

б - кривая ДСК для сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, полученная при скорости нагрева $0,33\text{ }^{\circ}\text{C/s}$

Отжиг лент сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ был проведен с целью их кристаллизации. По результатам рентгеноструктурного анализа лент после отжига в течение 30 мин при различных температурах (рисунок 10) установлено следующее:

- 1) При температурах отжига вплоть до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ структура сплава остается полностью аморфной, а при 300 и $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ она представляет собой твердый раствор алюминия (Al) с небольшим количеством интерметаллидных фаз Al_3Y и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$.
- 2) Отжиг при $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению размеров кристаллов твердого раствора алюминия, а также выделению большого количества интерметаллидов Al_3Y и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$.

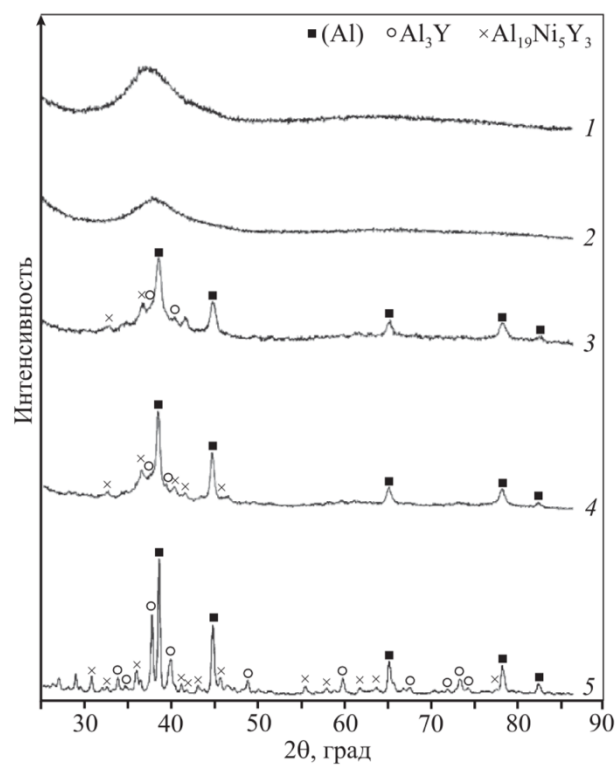


Рисунок 10 – Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ в исходном состоянии (1) и после отжига при температурах 250 °C (2), 300 °C (3), 350 °C (4) и 450 °C (5)

Микроструктура сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ после отжига при $T = 350$ °C представляет собой равноосные нанокристаллы алюминиевого твердого раствора, окруженные остаточной аморфной матрицей (рисунок 11). Было проанализировано распределение нанокристаллов по размерам и описано с помощью функции Гаусса (рисунок 11 а, вставка). Средний размер наночастиц алюминиевого твердого раствора определялся методом случайных секущих и составил $d_{\text{cp}} = 14 \pm 3$ нм.

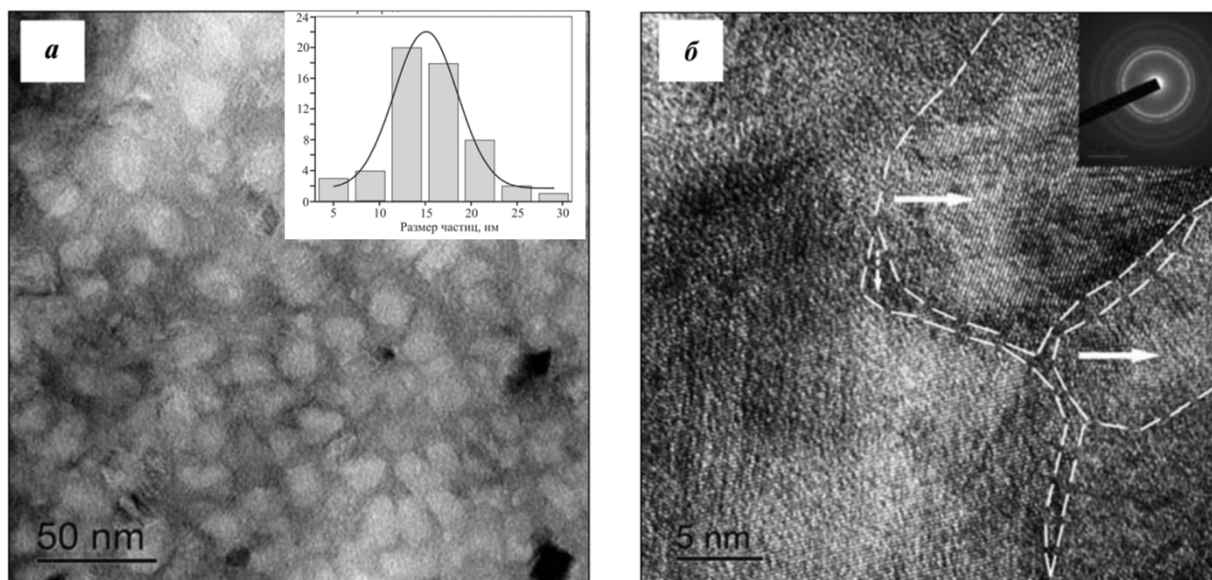


Рисунок 11 – Микроструктура образцов после отжига при 350 °С (ПЭМ):

а – масштаб 50 нм (вставка – распределение частиц α -Al по размерам);

б – масштаб 5 нм (аморфная матрица выделена штриховыми линиями, частицы α -Al – стрелками)

Ниже представлена структура сплава после отжига при $T = 450$ °С, которая представляет собой смесь кристаллов твердого раствора алюминия с иглообразными частицами интерметаллидов (рисунок 12). При этом остаточная аморфная матрица полностью отсутствует и наблюдается увеличение размеров нанокристаллов α -Al по сравнению с отжигом при $T = 350$ °С.

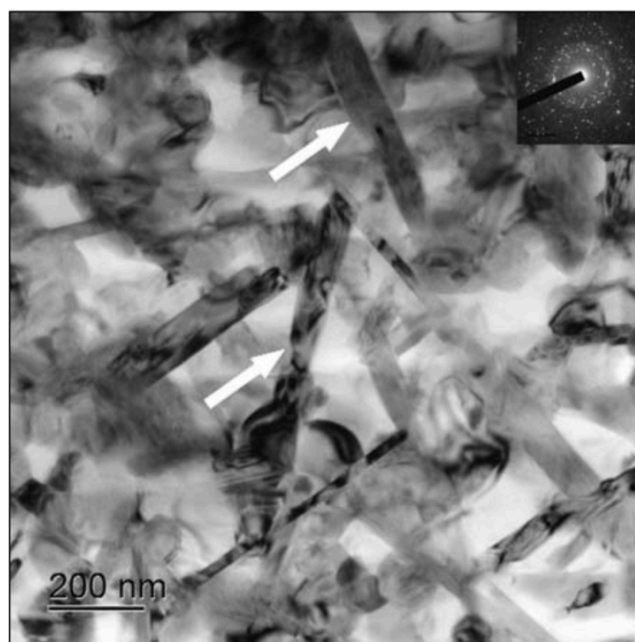


Рисунок 12 – Микроструктура образцов после отжига при 450 °С (ПЭМ):
Стрелками обозначены частицы интерметаллидов. Вставка – дифракционная картина
выбранной области

На рисунке 13 представлена зависимость микротвердости сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ от температуры отжига в течение 30 мин.

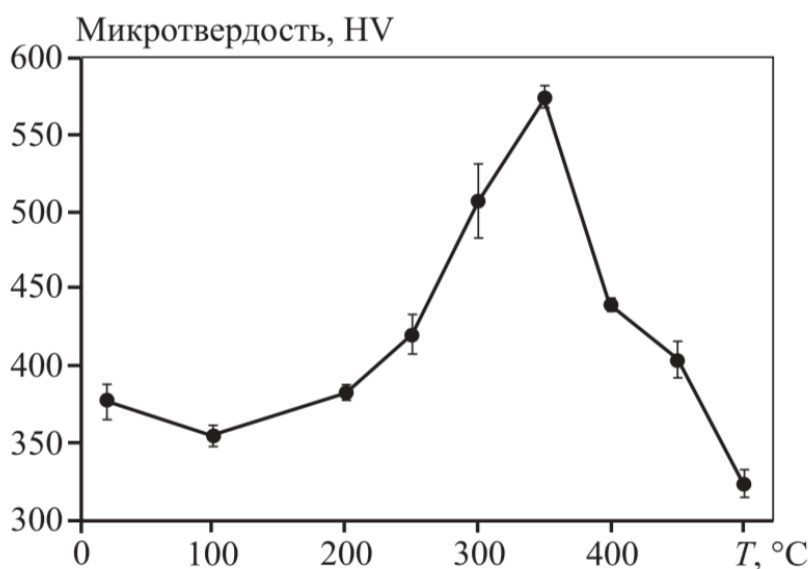


Рисунок 13 – Микротвердость образцов после отжига при различных температурах

Отжиг сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ при $T = 100$ °С приводит к незначительному снижению микротвердости, а при $T \sim 250$ °С она незначительно повышается, что показано на рисунке

13. Это может быть связано с прохождением структурной релаксации сплава [161]. Отжиг при температуре, близкой к температуре расстеклования (обычно на 20-50 °С ниже ее), инициирует уменьшение количества свободного объема в материале, тем самым затрудняя движение полос сдвига и, соответственно, деформацию сплава. Следует заметить, что ленты при этом остаются полностью аморфными. После отжига при температурах до 250 °С они не охрупчиваются и сгибаются под углом 180 ° без разрушения.

Выдержка в течение 30 мин при $T = 250$ °С приводит к увеличению микротвердости до 420 ± 13 HV. При повышении температуры отжига наблюдается значительный рост этого показателя, который достигает максимума (575 ± 7 HV) при 350 °С. При дальнейшем повышении величины T вплоть до 500 °С микротвердость снижается до значений ниже, чем в исходном состоянии.

Стабильность остаточной аморфной матрицы вплоть до температуры ~330 °С можно объяснить тем, что интерметаллиды образуются сложнее, чем твердый раствор, а также тем, что в процессе первичной кристаллизации твердого раствора аморфная матрица обедняется алюминием и представляет собой области, богатые такими стеклообразующими элементами, как Ni, Co и Y, что обуславливает изменение ее характеристических температур (T_g и T_x).

Появление нанокристаллов алюминия после отжига при $T = 300$ и 350 °С обуславливает дальнейший значительный рост твердости. Подобный эффект наблюдался в работе [161]. Выделяющийся наноразмерный твердый раствор алюминия несмотря на то, что α -Al мягче, чем исходная аморфная матрица, повышает твердость исходного сплава за счет своих размеров [150]. Наблюдается охрупчивание лент после отжига при температурах выше 350 °С, это связано с образованием в структуре наноразмерных кристаллов твердого раствора алюминия. Нанометровый размер затрудняет образование дислокаций внутри зерна, что, в свою очередь, препятствует появлению пластичности. К охрупчиванию также приводит формирование интерметаллидов по границам зерен алюминиевого твердого раствора [119].

Повышение температуры отжига негативно сказывается на микротвердости сплава: ее значения резко снижаются и при $T = 500$ °С они ниже, чем в исходном состоянии. Это можно объяснить ростом кристаллов алюминиевого твердого раствора, в данном случае – практически чистого алюминия (поскольку легирующие элементы в нем не растворимы), что значительно облегчает пластическую деформацию материала. Однако микротвердость сплава остается на довольно высоком уровне по сравнению с традиционными алюминиевыми материалами, что связано с увеличенной объемной долей интерметаллидов

в структуре после отжига при высоких температурах. Это обстоятельство также является одной из причин хрупкости сплава после отжига.

В ходе первичной кристаллизации твердого раствора алюминия формируется остаточная аморфная матрица, отличающаяся по составу от исходной, так как происходит ее обеднение алюминием. При этом выделяющийся твердый раствор алюминия представляет собой практически чистый Al, так как Ni, Co и Y в нем почти не растворимы. В связи с этим остаточная аморфная матрица сохраняется вплоть до очень высокой температуры (до 330 °C), а интенсивная кристаллизация и рост интерметаллидов начинаются при еще более высоких ее значениях.

Упрочнение аморфной матрицы наночастицами α -Al, выделившимися при термическом отжиге, наблюдалось давно [162]. Однако обсуждались два механизма упрочнения: наночастицами α -Al и упрочнением остаточной аморфной матрицы, которая обогащается редкоземельными и переходными металлами. Первая теория предполагает, что увеличение прочности путем выделения наночастиц α -Al в аморфной матрице является результатом сочетания следующих трех эффектов: бездефектной природы частиц Al, границы раздела аморфная матрица/Al и наноразмерного эффекта, когда частицы α -Al могут действовать как эффективные барьеры против сдвиговой деформации аморфной матрицы [163]. В другой теории упрочнение объясняется главным образом обогащением остаточной аморфной матрицы растворенными элементами за счет снижения содержания Al [164].

Прокатка образцов сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ проводилась по методике, описанной в главе 2, при комнатной температуре и температурах 100 и 200 °C со степенью деформации 35 ± 1 %. Температуры 100 и 200 °C для прокатки были выбраны с учетом того, что данные температуры значительно ниже температуры стеклования (T_g) 260 °C и температуры кристаллизации (T_x) 286 °C (рисунок 9, б), чтобы ленты при деформации не кристаллизовались термически и деформация происходила в аморфном состоянии путем появления и распространения полос сдвига. Отметим, что после всех видов обработки ленты оставались аморфными, что подтверждается РСА, представленным на рисунке 14.

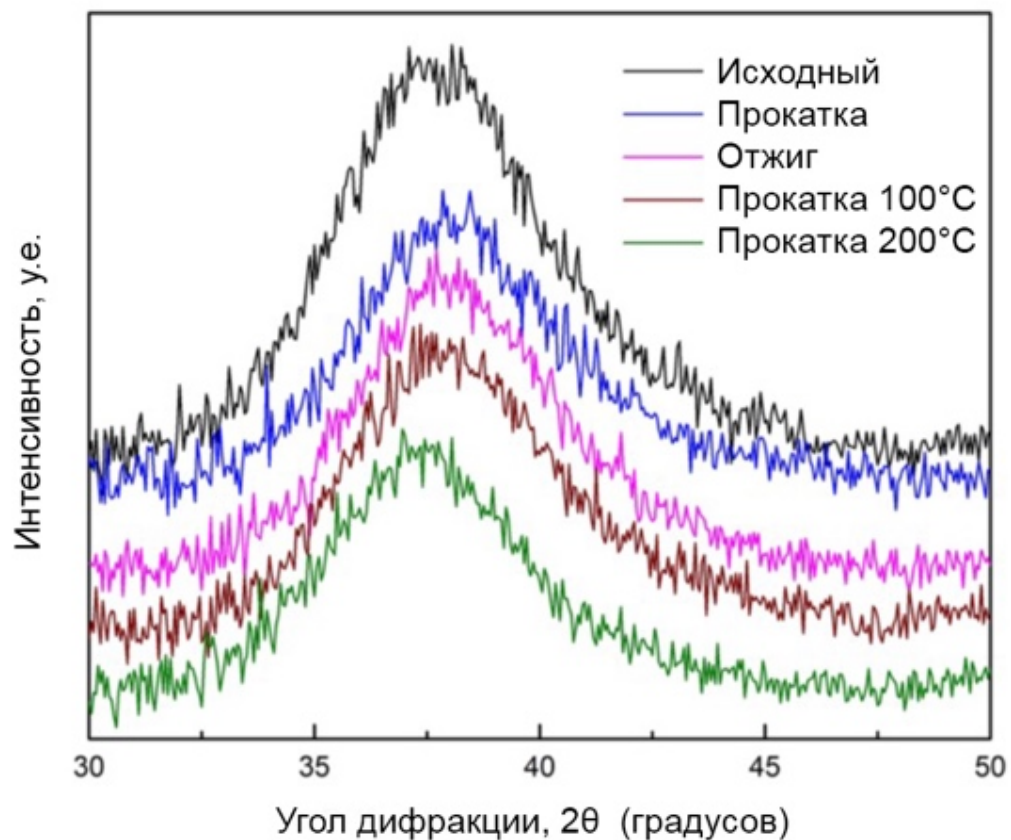


Рисунок 14 – Рентгенограммы образцов в различных состояниях

На рисунке 15 представлены фотографии поверхности лент сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ после прокатки при комнатной температуре со степенью деформации 30 %, которые были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа.

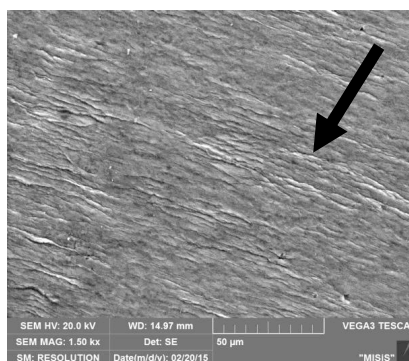


Рисунок 15 – Фотографии СЭМ поверхности аморфной ленты сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ после прокатки:

стрелкой показано направление прокатки

На поверхности аморфной ленты отчетливо видны следы выхода на поверхность образовавшихся полос сдвига (ступеньки), которые свидетельствуют о том, что в сплаве

прошла деформация. Следы выхода полос сдвига на поверхность расположены гомогенно, под углом 90° к направлению прокатки (на рисунке 15 направление прокатки показано стрелкой). Линейная плотность полос сдвига составляет $0,6 \text{ мкм}^{-1}$. На рисунке 16 представлена схема расположения полос сдвига в структуре ленты и на ее поверхности после прокатки.

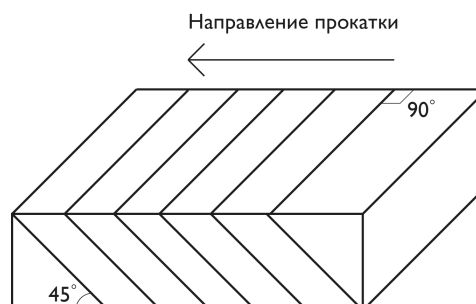


Рисунок 16 – Схема расположения полос сдвига в объеме ленты

После прокатки образцы остаются аморфными (рисунок 14), в результате холодной и теплой прокатки при 100°C основной дифракционный максимум сдвигается к более высоким значениям 2θ , что указывает на перераспределение расположения атомов. Противоположный эффект обнаружен для образца, прокатанного при 200°C , что обусловлено частичной нанокристаллизацией чистого $\alpha\text{-Al}$ и обогащением остаточной аморфной матрицы растворенными элементами. Основной дифракционный максимум описывается Гауссовой функцией, при этом, в образце, прокатанном при 200°C , наблюдается разделение дифракционных пиков на два пика (таблица 2).

Таблица 2 – Положение дифракционного пика (функция Гаусса)

Состояние	Положение пика, 2θ (град)	FWHM - full wight at half maximum), β (град)
Исходное	$37,69 \pm 0,03$	$5,48 \pm 0,06$
Прокатка 30 %	$38,03 \pm 0,04$	$5,24 \pm 0,08$
Отжиг	$38,05 \pm 0,03$	$5,27 \pm 0,06$
Прокатка при 100°C	$37,95 \pm 0,03$	$5,38 \pm 0,08$
Прокатка при 200°C	$37,40 \pm 0,03$	$5,10 \pm 0,07$

Спектр рентгеновской дифракции образца, прокатанного при 200°C представлен на рисунке 17 а. Пик при $38,45^\circ$ соответствует наноразмерному (Al) размером около 5 нм (в соответствии с его полушириной), в то время как пик аморфной фазы с центром в $37,40^\circ$

смещается в сторону более низких значений 2θ . На рисунке 17 проиллюстрированы данные из таблицы 1.

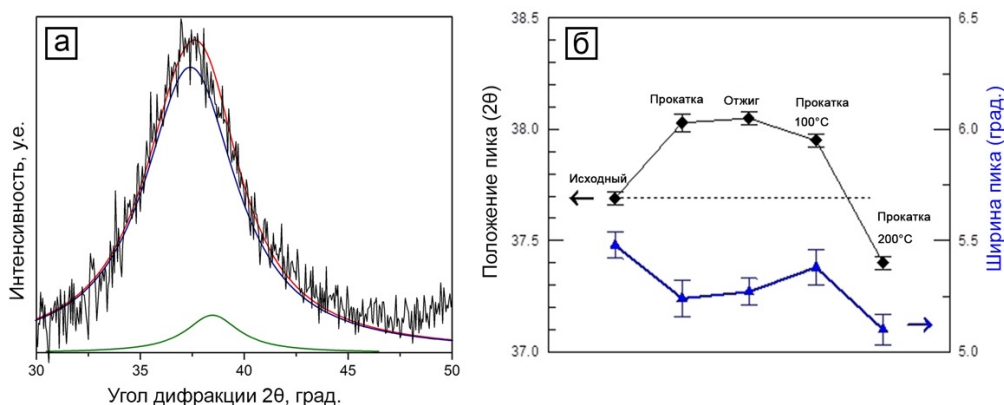


Рисунок 17 – Разделение дифракционных пиков в образце, прокатанном при 200 °С (а); изменение положения пика 2θ в различных состояниях (б)

Для исходного и холоднокатаного образцов сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ значения энтальпии кристаллизации для первых двух экзотермических пиков составляют 85 Дж/г и 74 Дж/г, соответственно, а для третьего пика эти значения составляют 34 Дж/г и 31 Дж/г соответственно, что показано на рисунке 18. Это также указывает на возможные структурные изменения в пределах деформированной области, способствующие кристаллизации.

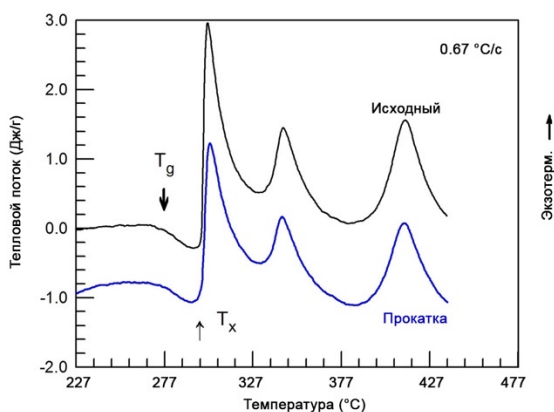


Рисунок 18 – ДСК кривые сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ до и после прокатки при комнатной температуре

Для подтверждения изменений во внутренней структуре и анализа частичной кристаллизации образцов после прокатки при 200 °С были проведены исследования микроструктуры в ПЭМ. Изображения в светлом и темном поле сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ в

исходном состоянии демонстрируют типичную структуру для аморфных сплавов – отсутствие фазового контраста, что также подтверждено вставкой микроэлектроннограммы на рисунке 19 б. После проведения холодной прокатки при комнатной температуре и теплой прокатки при 100 °С образцы все еще оставались аморфными, что показано на рисунке 19 в, г и рисунке 20 а, б, при этом образование полос сдвига наблюдалось. Однако после прокатки при 200 °С, четко наблюдается большое количество частиц α -Al (рисунок 20 в, г) несмотря на то, что эта температура ниже температуры стеклования (T_g) 260 °С и температуры кристаллизации (T_x) 286 °С для этого сплава. Большинство частиц имеют размер около 5 нм, а самые крупные из них достигают размера около 10 нм.

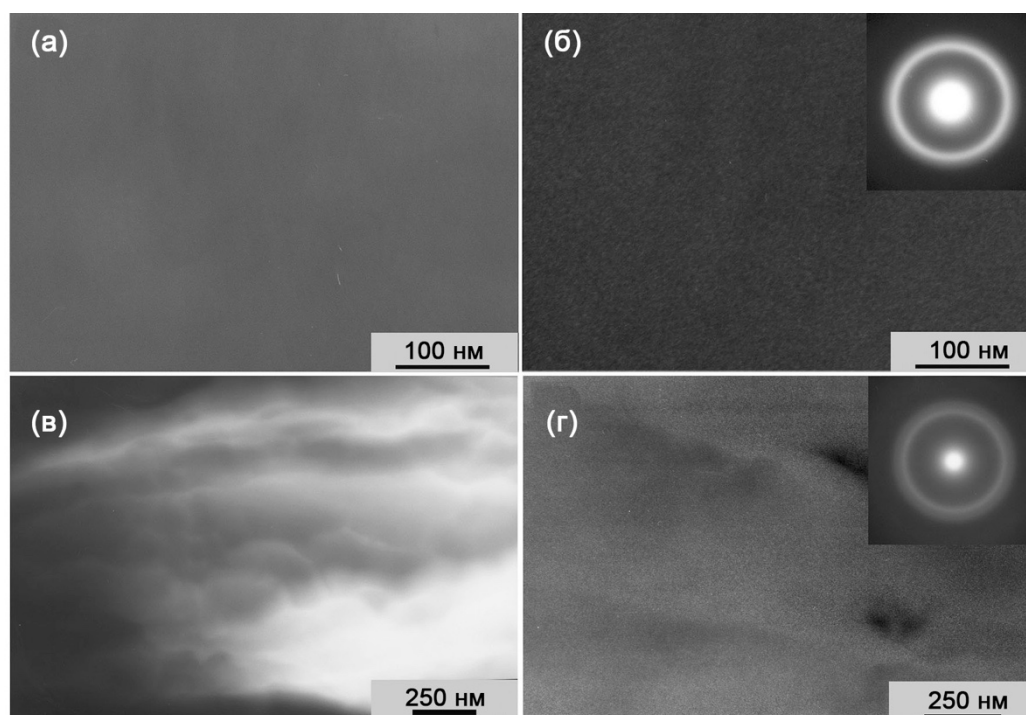


Рисунок 19 – Светлопольные (а, в) и темнопольные (б, г) изображения в ПЭМ микроструктуры исходных и прокатанных при комнатной температуре образцов, соответственно. Вставка на изображениях (б, г) - микроэлектроннограмма

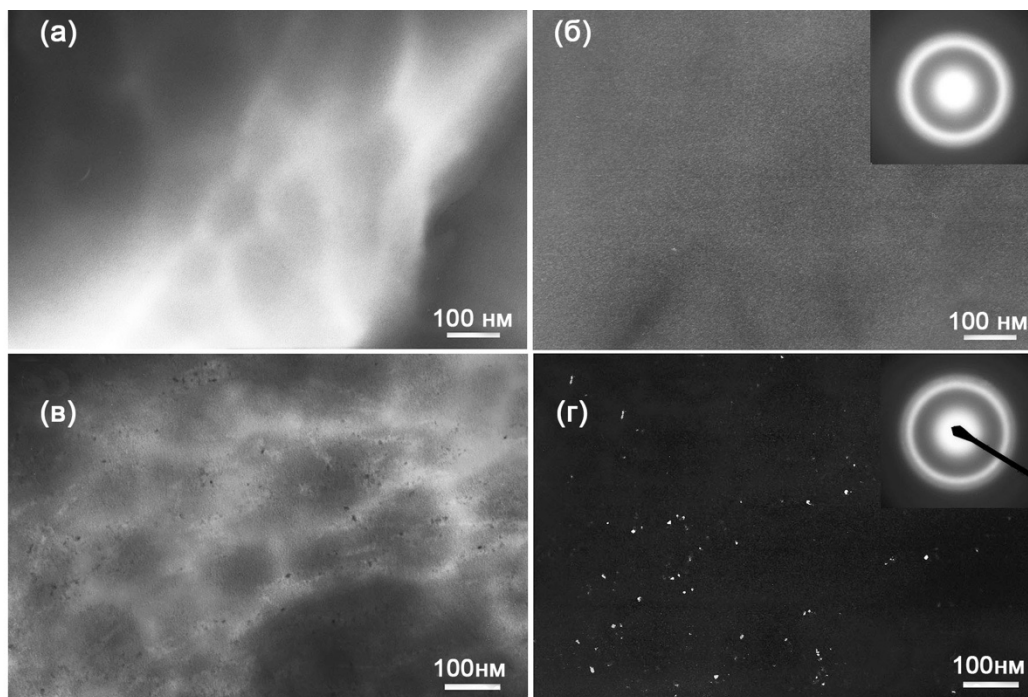


Рисунок 20 – Светлопольные (а, в) и темнопольные (г, д) изображения в ПЭМ микроструктуры образцов прокатанных при 100 °С и 200 °С, соответственно. Вставка на изображениях (б, г) – микроэлектроннограмма

Для того, чтобы определить влияние изменения структуры на механические свойства сплава измерили микротвердость лент во всех состояниях: исходном, после прокатки при комнатной температуре и после прокатки при температурах 100 °С и 200 °С. В исходном состоянии значение твердости максимально и равно 400 ± 8 HV, после прокатки при комнатной температуре это значение уменьшилось. Далее после прокатки при повышенных температурах значение микротвердости увеличилось при прокатке при температуре 100 °С и уменьшилось с повышением температуры деформации до 200 °С. Твердость лент после прокатки при комнатной температуре снижается, что связано с увеличением количества свободного объема, при прокатке при температуре 100 °С, остается неизменной по сравнению с исходным состоянием, дальнейшее снижение твердости при повышении температуры прокатки до 200 °С связано с нанокристаллизацией.

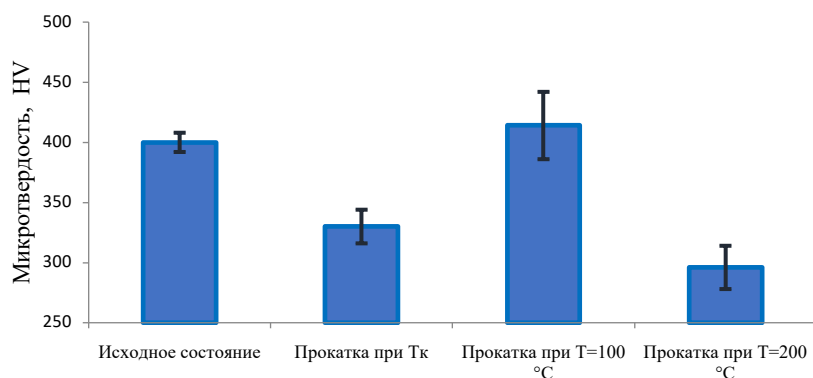


Рисунок 21 – Изменение твердости лент после деформации

Известно, что механическая деформация может приводить к образованию нанокристаллов α -Al в аморфных сплавах на основе Al [35, 165]. Выделение нанокристаллов α -Al было обнаружено в аморфных сплавах Al-RE-TM (где RE - редкоземельный металл, TM – переходный металл) в пределах полос сдвига при изгибе [166] или измерении нанотвердости [167] при комнатной температуре. При сжатии наночастицы образовывались в полосах сдвига, а при испытании на растяжение они наблюдались на поверхности разрушения [168], хотя локальное повышение температуры может играть определенную роль в кристаллизации, вызванной механическим воздействием [169]. Измерение нанотвердости металлических стекол при низкой скорости деформации также способствовало образованию наночастиц [170], аналогичные результаты были получены при изгибе при температуре сухого льда [171].

Нанокристаллизация после прокатки сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ наблюдается только при прокатке при температуре 200 °C (степень деформации 30 %), что свидетельствует о достаточно высокой термической стабильности аморфной фазы. Известны случаи, когда обработка кручением под высоким давлением способствовала нанокристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ уже при комнатной температуре, однако необходимо отметить, что в данном случае величина приложенной деформации была больше и соответствовала 5 оборотам [172]. Кроме того, некоторые металлические стекла на основе Al демонстрировали кристаллизацию нанокристаллических частиц α -Al даже ниже T_g . Однако в таких случаях образцы, вероятно, содержали уже существующие зародыши, образовавшиеся при более высокой температуре, и первичная кристаллизация нанокристаллического α -Al была результатом механизма роста зерен, а не зарождения и роста, наблюдаемых в работе [173] и других подобных работах.

Изучено влияние гидростатического сжатия на кристаллизацию сплавов на основе Al [174]. Было высказано предположение, что энергетический барьер для гомогенного

зарождения ΔG^* уменьшается с увеличением давления, способствуя тем самым кристаллизации α -Al. Теоретические расчеты [175] и экспериментальные результаты [176], полученные для аморфного сплава $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$, показали, что в случае первичной кристаллизации ΔG^* критический размер зародыша уменьшается с увеличением внешнего давления для аморфного сплава $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$. Таким образом, применение внешнего давления способствует предварительной кристаллизации α -Al, а температура его кристаллизации, как и предсказывалось, должна снижаться с ростом давления.

Размягчение металлического стекла после холодной прокатки (рисунок 21) можно объяснить тем, что полосы сдвига генерируют дополнительный избыточный объем [177], что делает материал мягче ($\text{HV} = 333$) и облегчает последующее скольжение полос сдвига. Аналогичное поведение размягчения наблюдалось при прокатке сплавов Zr-Cu-Ni-Al [178], в то время как дробеструйная обработка [179] вызывала как размягчение введением полос сдвига, так и упрочнение остаточным напряжением. Обработка кручением под высоким давлением также вызывала структурное омоложение и размягчение при комнатной температуре [180], в то время как кручение под высоким давлением при $50\text{ }^\circ\text{C}$ несколько увеличивало твердость [181] опять же, образец стекловидного сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, прокатанный при $200\text{ }^\circ\text{C}$, показал еще более низкое значение твердости, которое составляет всего 70% от его первоначальной твердости. Такое резкое снижение твердости после прокатки при $200\text{ }^\circ\text{C}$, в отличие от отжига при той же температуре или упрочнения при фазовом превращении при отжиге при $300\text{ }^\circ\text{C}$, можно объяснить свободным объемом, образующимся внутри полос сдвига.

В результате прокатки, выполняемой при $200\text{ }^\circ\text{C}$, ускоряется диффузионный процесс, приводящий к перераспределению избыточного объема, и больший объем в окрестности полос сдвига может быть размягчен. Хотя нанокристаллы α -Al (рисунок 20 в, г), образующиеся при прокатке при $200\text{ }^\circ\text{C}$, могут быть барьерами для полос сдвига. Можно предположить, что нанокристаллы препятствуют образованию новых полос сдвига, но не влияют на дальнейшее распространение уже существовавших полос. Это, вероятно, связано с тем, что модуль сдвига кристаллических частиц алюминия $25,5\text{ ГПа}$ отличается от модуля сдвига аморфной матрицы. Такое различие часто встречается в металлических стеклах [182].

В свою очередь, уменьшение объема при образовании нанокристаллов алюминия с плотно упакованной атомной структурой может еще больше увеличить избыточный (или свободный) объем внутри полос сдвига и тем самым облегчить их дальнейшее скольжение. С другой стороны, структурная релаксация, которая могла бы иметь место (при достаточно высокой температуре почти мгновенно [183] и могла бы привести к уплотнению и

упрочнению образца, не успевает протекать из-за довольно низкой температуры и быстрой прокатки.

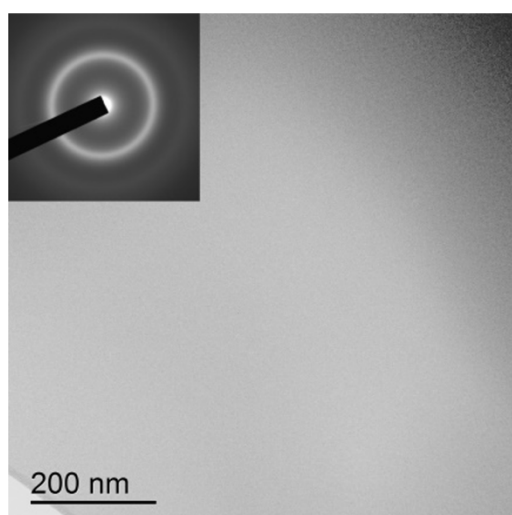
Выводы по главе

1. Проанализировано изменение структуры и свойств сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ в зависимости от температуры отжига. Кристаллизация сплава протекает в три этапа. Структура сплава после первой стадии идентична исходной, а на второй стадии появляются наноразмерные кристаллы твердого раствора алюминия, окруженные остаточной аморфной матрицей, отличающейся высокой термической стабильностью, а также небольшого количества интерметаллидов; третья стадия связана с появлением в структуре большого количества интерметаллидных соединений, которые растут за счет кристаллизации аморфной матрицы.
2. Установлено, что микротвердость лент сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ после отжига увеличивается при увеличении температуры отжига, достигая максимума при температуре $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за появления наноразмерных кристаллов твердого раствора алюминия, затем снижается, что связано с ростом кристаллов алюминия и образования и роста интерметаллидных фаз Al_3Y и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$.
3. Показано, что после прокатки при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается значительное размягчение сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$. В результате прокатки, выполняемой при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, ускоряется диффузионный процесс, приводящий к перераспределению избыточного объема, и больший объем в окрестности полос сдвига может быть размягчен. Хотя нанокристаллы $\alpha\text{-Al}$, образующиеся при прокатке при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, могут быть барьерами для полос сдвига, можно предположить, что нанокристаллы препятствуют образованию новых полос сдвига, но не влияют на дальнейшее распространение существующих полос. Снижение микротвердости сплава объясняется различием в модулях сдвига алюминиевого твердого раствора и остаточной аморфной матрицы.

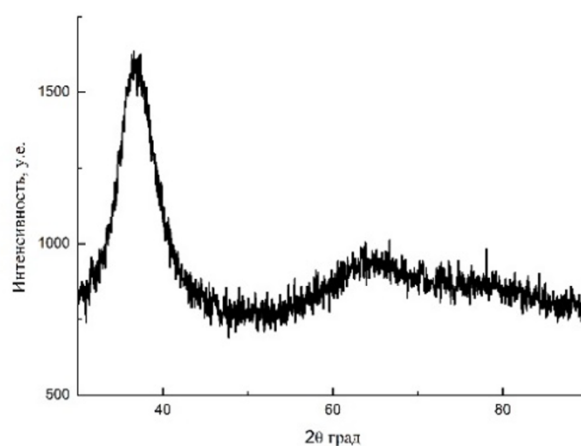
4. Исследование влияния термической и термомеханической обработки на структуру и свойства сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$

В качестве исследуемого сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ был выбран благодаря высокой СОС, высокому уровню прочности и большой пластичности при испытаниях на сжатие, а также наличию фазового расслоения [156, 157]. Методом закалки на вращающемся медном диске получены аморфные ленты сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ толщиной 40 ± 1 мкм, а также методом литья в массивную медную изложницу были изготовлены объемные прямоугольные образцы размером 2x8x50 мм. С помощью методов СЭМ, ПЭМ, РСА изучено влияние прокатки с разной степенью деформации и при разных температурах, влияние различных режимов термомеханической обработки на структуру данного сплава, а также получены зависимости влияния структуры на механические свойства.

В исходном состоянии сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ был аморфным, что подтверждено методом ПЭМ (рисунок 22 а), а также данными РСА (рисунок 22 б), на дифрактограмме можно увидеть широкий размытый диффузный пик, который подтверждает наличие аморфной структуры.



а



б

Рисунок 22 – Структура образцов сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в исходном состоянии

а – микроструктура в ПЭМ сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в исходном состоянии

б- дифрактограмма сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в исходном состоянии

Первым этапом исследования была прокатка по различным режимам. Ленты исследуемого сплава были прокатаны с разной степенью деформации: при комнатной температуре (5, 15, 30 %), при температуре 300 °С (5, 15, 30 % деформации) и при температуре кипения жидкого азота (5, 20 % деформации). Температура 300 °С была выбрана исходя из того, что она примерно на 80 °С ниже T_g (375 °С) этого сплава (рисунок 23).

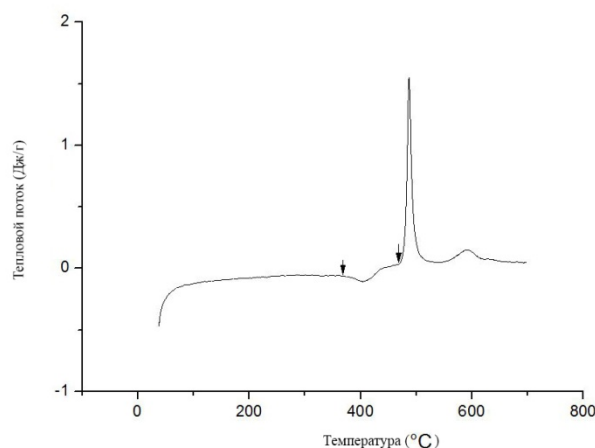


Рисунок 23 – Кривая ДСК сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$

На рисунке 24 представлена поверхность лент после прокатки, изученная методом сканирующей электронной микроскопии. На поверхности лент наблюдается большое число ступенек, образованных полосами сдвига при выходе на поверхность. Данные ступеньки расположены под углом около 45° относительно плоскости ленты и перпендикулярны направлению прокатки.

При малых деформациях при комнатной температуре (5%) наблюдается образование больших ступеней, образованных выходом полос сдвига с довольно низкой плотностью (число пересечений со ступенями сдвига на единицу длины) около 0,4 мкм⁻¹. При дальнейшем увеличении деформации локализация деформации наблюдается в областях между полосами сдвига, образующихся на начальной стадии деформации 5%. Линейная плотность полос сдвига достигает 0,8 мкм⁻¹ и 1,1 мкм⁻¹ при деформации 15% и 30%, соответственно.

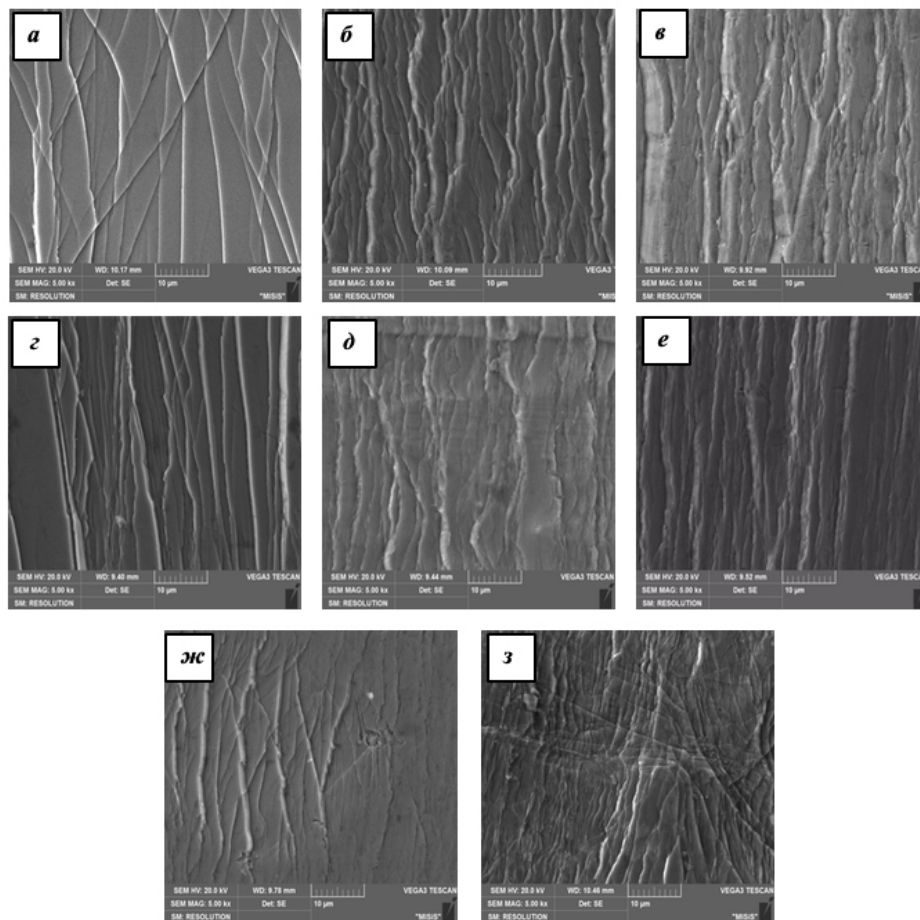


Рисунок 24 – Поверхность лент после прокатки с разной степенью деформации:

при комнатной температуре (а – 5 % деформации; б – 15 % деформации; в – 30 % деформации), при температуре 300 °С (г – 5 % деформации; д – 15 % деформации; е – 30 % деформации), при температуре кипения жидкого азота (ж – 5 % деформации; з – 20 % деформации)

Схема, иллюстрирующая распространение полос сдвига, приведена на рисунке 25.

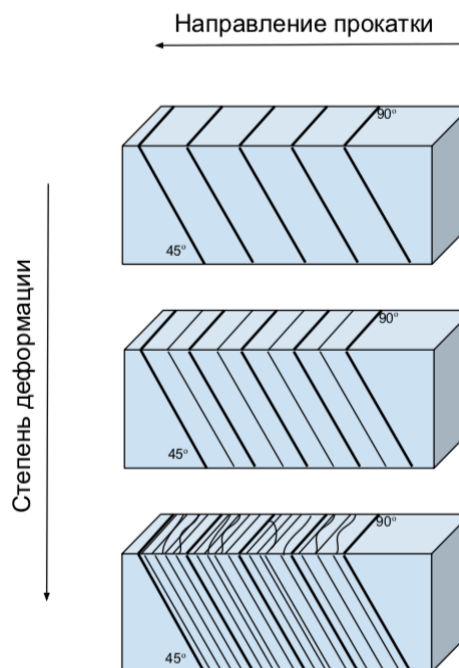


Рисунок 25 – Схема, иллюстрирующая распространение полос сдвига при прокатке с разной степенью деформации

При этом вне зависимости от температуры прокатки при увеличении относительной деформации наблюдается увеличение числа полос сдвига и изменение их морфологии с преимущественно линейной на искривленную, с большим количеством мелких ступенек. При малой относительной деформации выходы полос сдвига распределены гомогенно по длине ленты, однако расстояние между ними достаточно велико. С увеличением степени деформации наблюдается образование большого числа мелких выходов полос сдвига между ступеньками, образованными на начальных стадиях деформации.

Деформация при комнатной и повышенной температуре не приводит к изменению направления полос сдвига вне зависимости от степени деформации, в то время как при прокатке при температуре кипения жидкого азота с увеличением степени деформации наблюдаются не только локальные изгибы полос сдвига, но и изменение кардинального направления их распространения относительно направления прокатки. Формируются полосы сдвига под различным углом к направлению прокатки, наблюдается формирование «узлов» из ступенек на поверхности ленты.

Для оценки влияния деформации на количество полос сдвига, была измерена линейная плотность полос сдвига. На рисунке 26 представлены результаты измерения линейной плотности полос сдвига и микротвердости лент в зависимости от вида обработки.

Плотность полос сдвига в материале после прокатки при комнатной и повышенной температурах примерно равна. Наблюдается близкий к линейному рост плотности полос сдвига с увеличением величины деформации. В тоже время, после прокатки при криогенной температуре плотность полос сдвига уже после 5% деформации сопоставима с плотностью полос сдвига при деформации 15% при комнатной температуре. При дальнейшем увеличении величины деформации наблюдается сильный рост числа полос сдвига в материале.

Можно выделить критическую плотность полос сдвига, после достижения которой наблюдается искривление ступенек полос сдвига на поверхности. При всех вариантах обработки она составила около 1 мкм^{-1} .

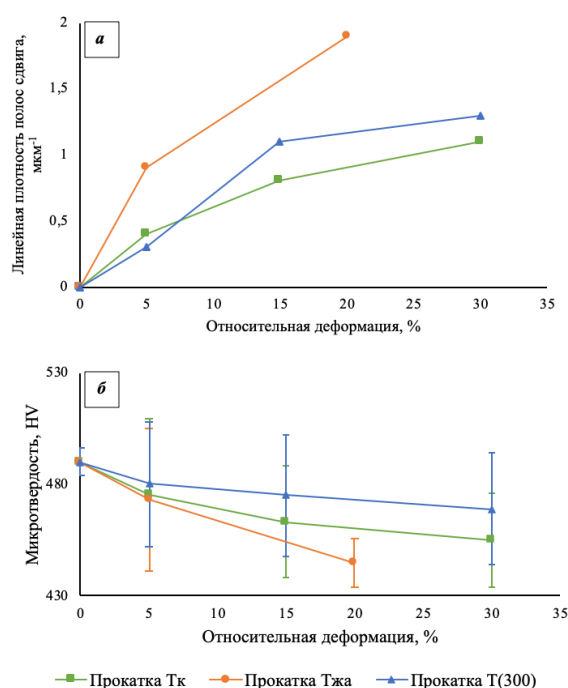


Рисунок 26 – Зависимость линейной плотности полос сдвига от величины относительной деформации (а), зависимость микротвердости лент от величины относительной деформации (б)

С увеличением относительной деформации при прокатке при криогенной температуре наблюдается не только увеличение числа параллельных полос сдвига и их локальное искривление, но и их разветвление и изменение направления движения. Это означает, что при достижении определенной плотности полос сдвига величина свободного объема увеличивается настолько, что становится возможным формирование полос сдвига не только в направлении максимальных касательных напряжений, но и в других направлениях. Такое возможно только при существенном облегчении зарождения и продвижения полос.

После деформации в материале наблюдается тенденция к снижению микротвердости сплава при всех исследованных режимах прокатки (рисунок 27).

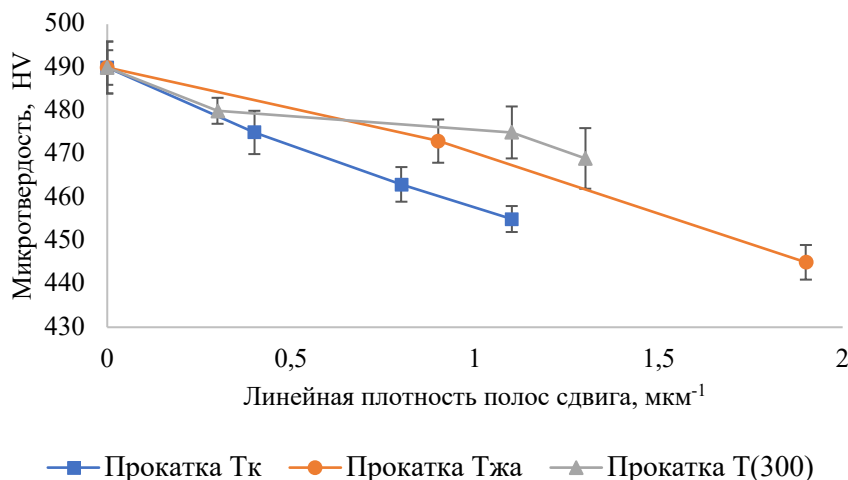


Рисунок 27 – Зависимость микротвердости от линейной плотности полос сдвига

Снижение микротвердости сплава в результате деформации, объясняется формированием в его структуре большого числа полос сдвига и сопутствующим повышением величины свободного объема [184]. Так как плотность полос сдвига достаточно большая, а свободный объем распространяется на расстояние вплоть до нескольких микрометров от полосы [185], то можно утверждать, что прокатка лент сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ приводит к его макроскопическому омоложению [186]. Под омоложением подразумевается процесс обратный структурной релаксации, то есть, восстановление «утраченного» свободного объема. Так как ленты прокатывались в литом состоянии при комнатной температуре, то можно утверждать, что деформированное состояние является более неравновесным, относительно величины свободного объема, по сравнению с исходным состоянием. Этот процесс в свою очередь облегчает зарождение и продвижение новых полос сдвига при измерении микротвердости материала. В металлических стеклах на основе циркония уровень свободного объема в литом состоянии уже достаточно высокий, поэтому деформацией он повышается незначительно, именно поэтому металлические стекла на основе циркония изначально более пластичные.

Наблюдаемые зависимости микротвердости от степени деформации при различных температурах позволяют предположить, что при деформации при повышенных температурах происходит не только процесс омоложения металлического стекла, посредством образования полос сдвига, но и параллельный процесс структурной

релаксации при термическом нагреве [187]. При этом данные процессы оказывают противоположное влияние на величину свободного объема. Однако, судя по снижению микротвердости при увеличении величины деформации, эффект, вносимый полосами сдвига, сильнее, чем от структурной релаксации. Вероятно, это объясняется сравнительно низкой температурой деформации (T_g-80) °С, в то время как активные процессы структурной релаксации наблюдаются при температурах примерно на 20 °С ниже температуры расстеклования (T_g) [188].

Наблюдаемое снижение микротвердости после прокатки при температуре жидкого азота, объясняется крайне высокой плотностью полос сдвига после деформации, и соответственно большим увеличением свободного объема. Такое снижение микротвердости сплава, и соответствующее ему облегчение зарождения и продвижения полос сдвига, объясняет формирование в структуре ленты полос сдвига не только в направлении максимальных касательных напряжений, что и приводит к их искривлению. И в свою очередь, большое число полос сдвига оказывает не только омолаживающий эффект на материал, но и является препятствием для развития одной доминантной полосы сдвига – способствующей разрушению материала [189].

После проведения прокатки было решено дополнить ее последующим отжигом, так как предположительно полосы сдвига могут служить предпочтительными местами для расслоения аморфной фазы после отжига, что может способствовать повышению твердости и пластичности материала [158].

Аморфные ленты сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ прокатывались при комнатной температуре со степенью деформации 30 % и в дальнейшем подвергались отжигу при 300 °С в течение различного времени выдержки: 15 минут, 1 час, 2 часа, а также отжигу при 350 °С в течение 15 минут. Структура всех образцов после прокатки оставалась полностью аморфной (рисунок 28).

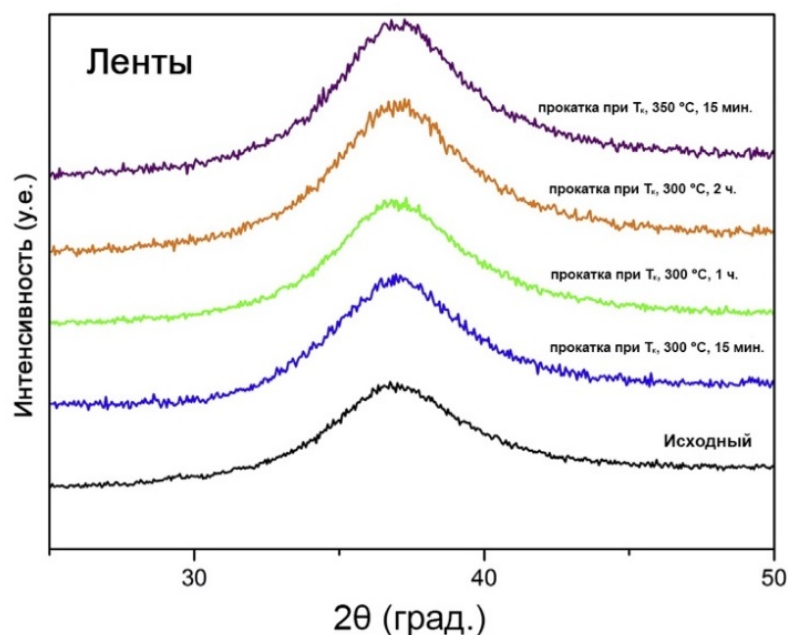


Рисунок 28 – Дифрактограммы образцов ленты сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ в различных состояниях

Также был проведен отжиг исходных образцов при температурах 100, 200 и 300 °С. Недеформированные аморфные ленты оказались хрупкими после отжига при 300 °С в результате процесса структурной релаксации. Однако ленточные образцы оставались аморфными и пластичными после отжига до 350 °С, которому предшествовала холодная прокатка.

На рисунке 29 наблюдается сильное влияние термомеханической обработки на микротвердость сплава по Виккерсу.

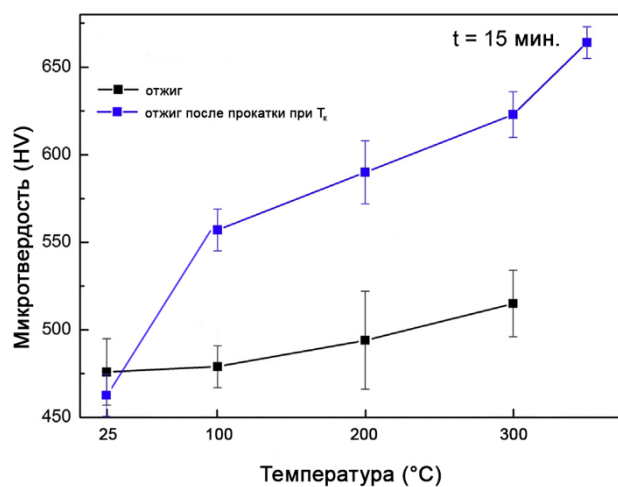


Рисунок 29 – Зависимость микротвердости исходных отожженных лент и лент после прокатки и последующего отжига от температуры отжига

Отжиг исходных образцов при 100, 200 и 300 °С не вызывает изменения твердости пределах доверительного интервала. Небольшие колебания, вероятно, связаны с высвобождением внутренних напряжений и последующим увеличением твердости при более высоких температурах (релаксацией закалочных напряжений). Микротвердость лент после прокатки и последующего отжига растет значительно. Максимальное увеличение твердости на 40 % (до 664 HV) наблюдается после холодной прокатки и последующего отжига при температуре 350 °С.

Рисунком 30 а проиллюстрировано сильное влияние степени деформации, создаваемой холодной прокаткой, на микротвердость после отжига. При небольших степенях деформации изменения твердости материала в зависимости от времени отжига находятся в пределах доверительного интервала. Это поведение аналогично тому, что наблюдается при чистом термическом отжиге (рисунок 29). В то же время увеличение степени деформации приводит к сильному увеличению твердости после отжига в течение 15 минут. Значения микротвердости увеличиваются и достигают плато с увеличением времени отжига после прокатки (рисунок 30 б).

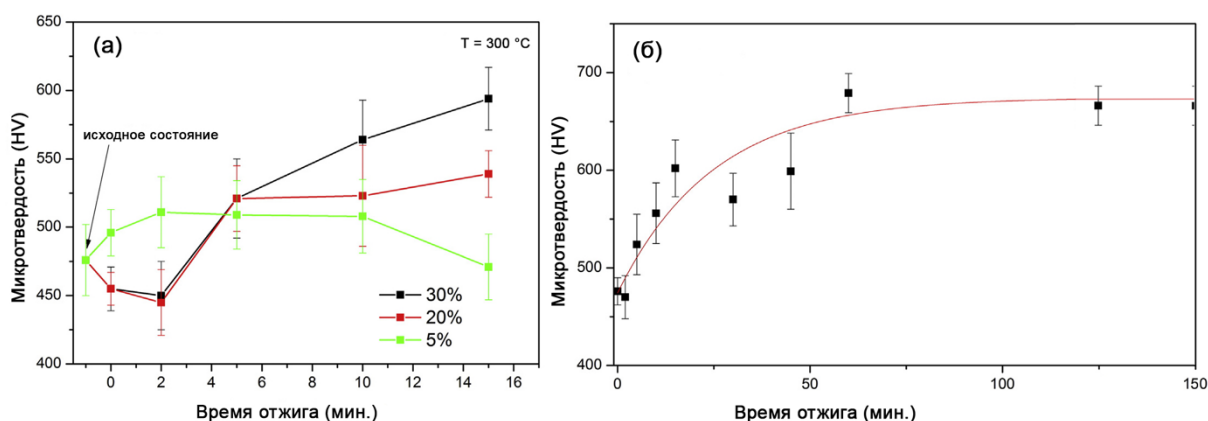


Рисунок 30 – Зависимости микротвердости по Виккерсу лент сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ от (а) времени отжига после деформации при различных деформациях и (б) времени отжига после холодной прокатки на 30% и последующего отжига при 300 °С

Такое поведение характерно для процессов, контролируемых диффузией, например зарождения и роста кристаллов (например, при старении).

Была измерена микротвердость лент с исходной толщиной 40 ± 1 мкм и 120 ± 1 мкм после прокатки (со степенью деформации 5, 20 и 30 %) при комнатной температуре и последующего отжига при 300 °С в течение 2, 5, 10 и 15 минут. На рисунке 31 проиллюстрирована зависимость микротвердости от времени отжига при различной толщине лент. Твердость в пределах доверительного интервала не зависит от исходной

толщины образца, а зависит от плотности полос сдвига, полученной после прокатки. Таким образом, исследования механических свойств на лентах и на объемных образцах можно считать качественно одинаковыми.

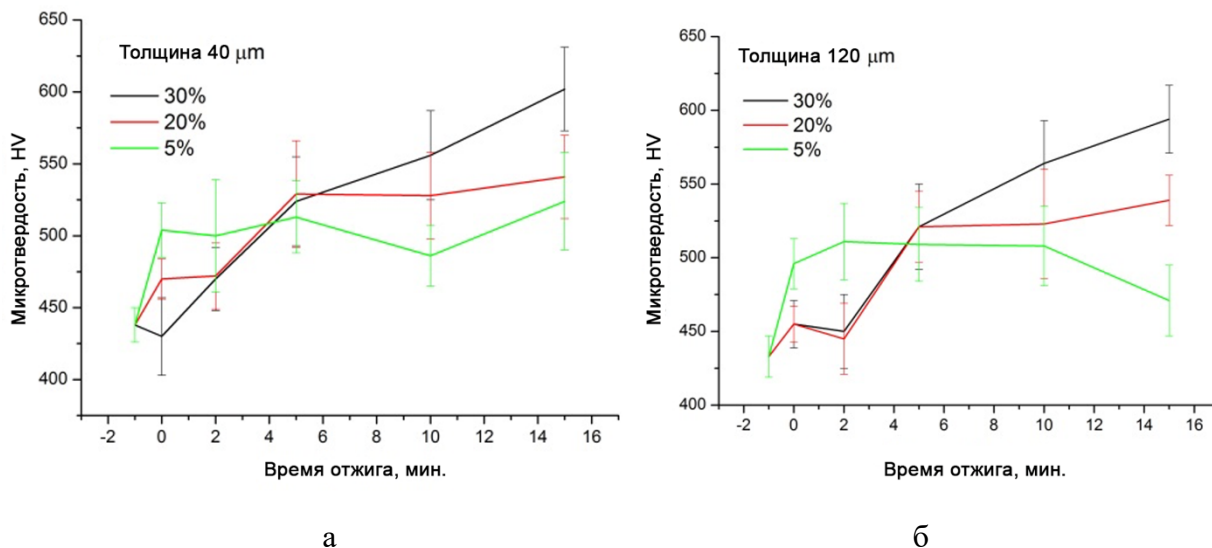


Рисунок 31 – Зависимость микротвердости лент после прокатки с разной степенью деформации и последующего отжига:

а – Микротвердость лент с исходной толщиной 40 мкм

б- Микротвердость лент с исходной толщиной 120 мкм

Была также исследована микротвердость объемных аморфных образцов сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ в различных состояниях.

Объемные образцы были склонны к практически мгновенному хрупкому разрушению во время прокатки при повышенных температурах. Это объясняется тем, что при прокатке отношение вносимого свободного объема к общему объему материала очень мало по сравнению с тем же отношением для лент, а также тем, что повышение температуры уменьшает количество свободного объема в исходном образце и он становится более хрупким.

Объемные образцы были также прокатаны на 6,8 % и 35% при комнатной температуре. Была исследована микротвердость объемных аморфных образцов сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ в различных состояниях. Микротвердость измерялась в литом состоянии, после прокатки, после прокатки и отжига при 300 °C со временем выдержки 2, 5, 10 и 15 минут. Полученные данные представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Микротвердость объемного образца после прокатки при T_k со степенью деформации 6,8 % и последующего отжига при 300 °С

Состояние/ Нагрузка(μН)	Исходное	Прокатка 6,8 %	П+О(2 мин)	П+О(5 мин)	П+О(10 мин)	П+О15 мин)
245 «25»	494±38	486±33	468±35	517±28	521±38	508±17

Таблица 4 – Микротвердость объемного образца после прокатки при T_k со степенью деформации 35 % и последующего отжига

Состояние/ Нагрузка(μН)	Исходное	Прокатка 45 %	П+О(300°С,15 мин)	П+О(300 °С,60 мин)	П+О(350°С,15 мин)
245 «25»	505±22	468±28	569±34	565±44	588±34

Из таблиц 3 и 4 также можно сделать вывод, что полученные данные хорошо коррелируют с данными, полученными на лентах, уровень микротвердости в пределах доверительного интервала одинаков, в зависимости от степени деформации. Этот факт еще раз подтверждает то, что уровень микротвердости после различной термообработки не зависит от исходной толщины образца.

Для того чтобы объяснить подобный рост твердости после прокатки при комнатной температуре и последующего отжига был проведен анализ микроструктуры с помощью ПЭМ, представленной на рисунке 32. Результаты ПЭМ подтверждают, что структура сплава в исходном и отожженном состоянии полностью аморфна и однородна (рисунок 32 а, б). Однако после прокатки и последующего отжига структура существенно меняется, и образуются наноразмерные, однородно распределенные темные области. Эти области также аморфны. Количество областей увеличивается с увеличением времени отжига (рисунок 32 в, д). Эти аморфные области выглядят аналогично тем, которые образуются по механизму зарождения и роста [190].

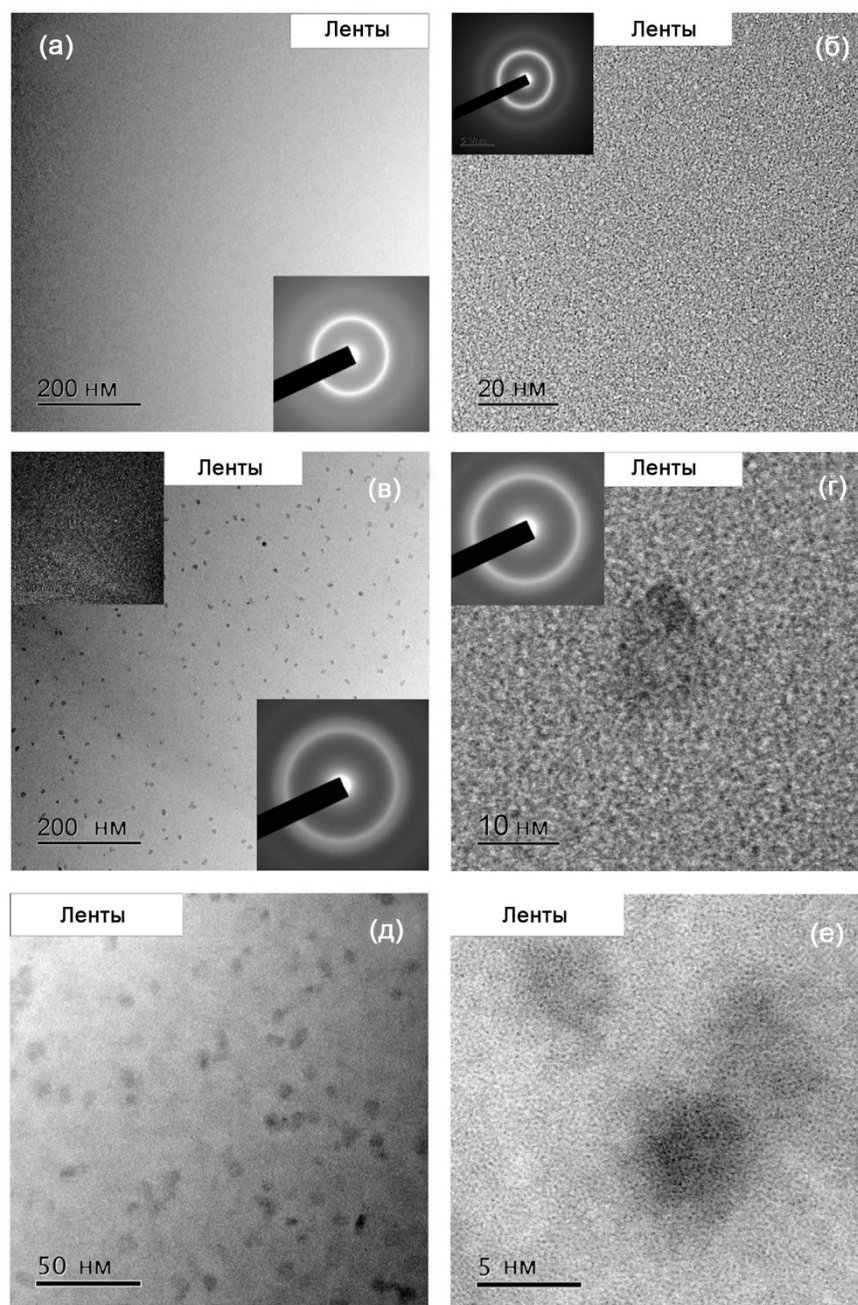


Рисунок 32 – Микроструктура лент сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в ПЭМ:

а – исходное состояние, б – отожженное состояние, в, г – прокатка со степенью деформации 30 % и последующий отжиг в течение 15 минут при 300 °С, д, е – прокатка со степенью деформации 30 % и последующий отжиг в течение 60 минут при 300 °С

Предлагается две теории для объяснения роста твердости лент после термомеханической обработки, приводящей к образованию зон химической неоднородности. Первая связана с образованием межфазной границы между аморфной матрицей и локальными зонами химической неоднородности. Вторая предполагает, что эффект наноразмерных зон химической неоднородности аналогичен действию зон Гинье-Престона (ГП), создающих упругие искажения решетки в кристаллических сплавах.

В первом случае зоны имеют границы раздела с аморфной матрицей, которые являются эффективными препятствиями для распространения полос сдвига. Увеличение объемной доли зон химической неоднородности увеличивает вероятность их пересечения полосой сдвига. Однако не совсем ясно, что именно можно считать межфазной границей, поскольку четко определенной пограничной области нет и говорить о наличии межфазной границы можно только по наличию контраста, который во многом является следствием неоднородности распределения легирующих элементов.

Это приводит ко второй теории, связанной с зонами ГП. Поскольку эти зоны не имеют четкой межфазной границы с аморфной матрицей, они влияют на механические свойства путем создания полей упругих напряжений в остаточной матрице. Рассматривая эти зоны химической неоднородности как зоны ГП в аморфном материале, можно предположить, что они взаимодействуют с полосами сдвига, создавая сильные поля упругих напряжений, противодействующие распространению полос. Эти поля заставляют полосы изменять направление распространения от направления максимального напряжения сдвига.

На сегодняшний день нет единого мнения о взаимодействии полос сдвига с наноразмерными частицами, хотя на эту тему были проведены некоторые исследования [191]. В этом отношении остается открытым вопрос о том, происходит ли замедление распространения полосы сдвига нанокристаллическими частицами. В свою очередь, торможение распространения одной полосы активирует генерацию и продвижение других полос сдвига, затрудняя локализацию деформации в доминирующей полосе сдвига, что и приводит к повышению пластичности металлических стекол.

На рисунке 33 а, б показано распределение частиц по размерам. Средний размер частиц после отжига в течение 15 и 60 мин почти одинаков (7 нм). Увеличивается только количество частиц.

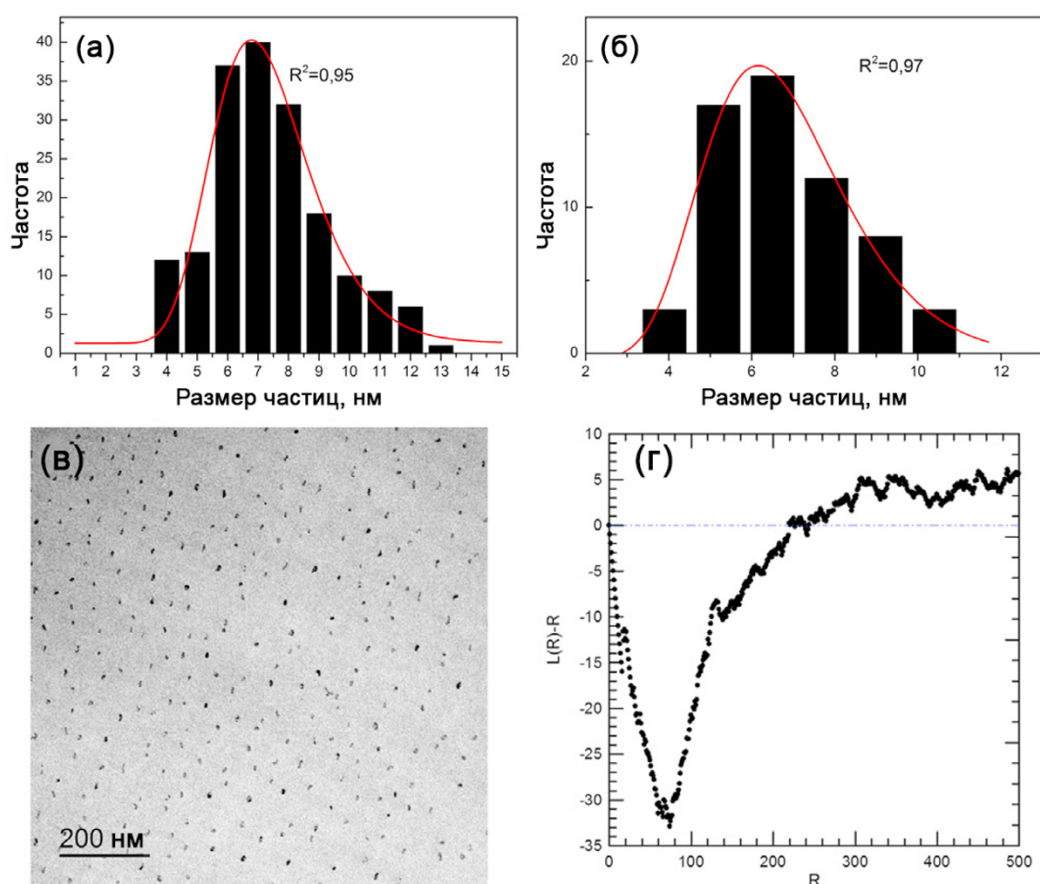


Рисунок 33 – Распределение размеров частиц после холодной прокатки и последующего отжига при 573 К в течение (а) 15 мин и (б) 60 мин, (в) светлом поле ПЭМ изображение образца ленты отожженных при 573 К в течение 60 мин и (г) $L(R)$ как функция расстояния (R) в пикселях

Пространственное распределение появившихся после ТМО областей изучалось с помощью L -функции Рипли (L) как функции расстояния между точками (R) [192]. Эта функция используется для проверки того, является ли конфигурация точек пространственно случайной (распределение положений точек подчиняется распределению Пуассона) или нет. Каждая темная область была взята за точку. Полученный график указывает на «отталкивающее» поведение между темными областями (отрицательные значения $L(R)-R$ на рисунке 33 в, г), противоположное кластеризации (когда получены положительные значения $L(R)-R$). Это также указывает на диффузионное происхождение процесса образования аморфных областей: области стремятся образоваться на максимально возможном расстоянии от других частиц вследствие градиентов концентрации составляющих их элементов.

Наблюдаемый контраст связан с локально неоднородным распределением легирующих элементов (рисунок 34) и более плотной структурой.

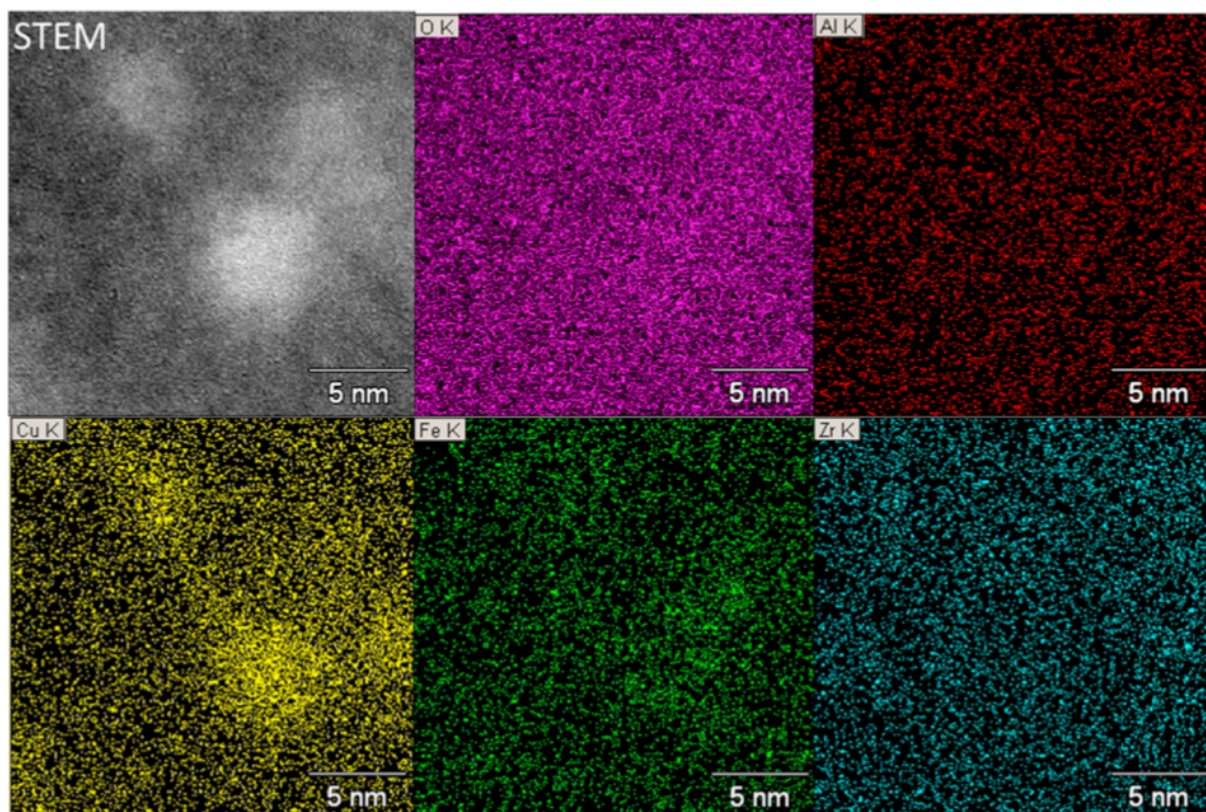


Рисунок 34 – Элементный анализ включений (яркие пятна на изображении соответствуют темным наноразмерным областям на рисунке 10) после холодной прокатки и последующего отжига при 300 °С в течение 60 мин

Эти темные области (частицы), выглядящие светлее, обогащены медью и железом по сравнению с остаточной матрицей (рисунок 34). Таким образом, эти частицы представляют собой наноразмерные зоны химической неоднородности, вероятно, образованные бинальным механизмом разделения фаз в процессе зарождения и роста.

Далее были проанализированы объемные образцы сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$. Они представляют собой особый интерес, так как позволяют получать массивные изделия. Полученные объемные образцы подвергались холодной прокатке с уменьшением толщины до 10 % без образования трещин. Дальнейшее увеличение деформации приводило к разрушению, это обусловлено большим отношением толщины к ширине и наличием концентраторов напряжений как на поверхности, так и внутри образца (царапины, поры и др.). После холодной прокатки образцы отжигали при температуре 300 °С в течение 10 и 60 мин. Структура сплава после отжига также была рентгено-аморфной (рисунок 35).

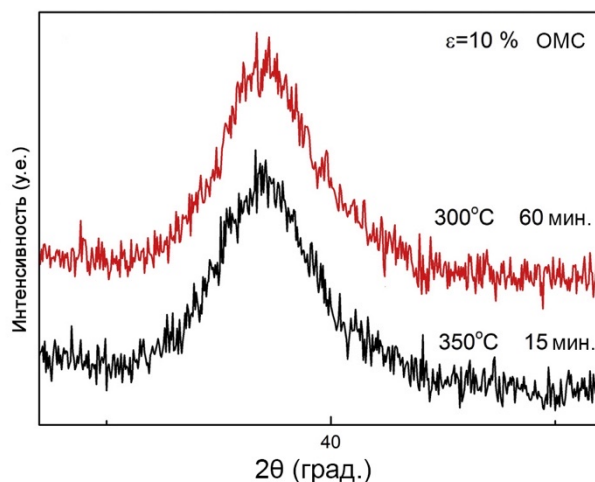


Рисунок 35 – Дифрактограмма объемного образца после прокатки со степенью деформации 10 % и отжига при 300 °С в течение 60 мин и отжига при 350 °С в течение 15 мин

Ступени, образованные выходами полос сдвига, хорошо видны при анализе поверхности с помощью СЭМ на широкой поверхности (рисунок 36 а) и боковой поверхности (рисунок 36 б) объемных образцов, подвергнутых термомеханической обработке.

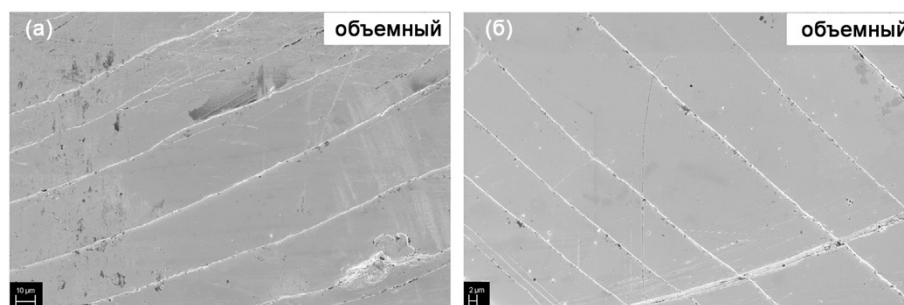


Рисунок 36 – Фото поверхности объемного образца после прокатки на 10 % (а) широкая поверхность и (б) боковая поверхность, СЭМ, вторичные электроны

Среднее расстояние между полосами сдвига составляет почти 15 мкм, что приводит к линейной плотности полос сдвига $0,07 \text{ мкм}^{-1}$. Это значение более чем в 5 раз ниже, чем значение плотности полос сдвига для лент.

В ПЭМ также не наблюдается ни продуктов кристаллизации (рисунок 37 а, б), ни наноразмерных аморфных частиц. Однако структура объемного образца после прокатки и отжига не является однородной. Микроструктура на рисунке 37 б указывает на фазовое расслоение структуры с характерным размером областей около 10 нм (похожей на

структуру, образующуюся при распаде твердого раствора по спинодальному механизму), аналогично наблюдавшейся ранее в термообработанных объемных образцах [193].

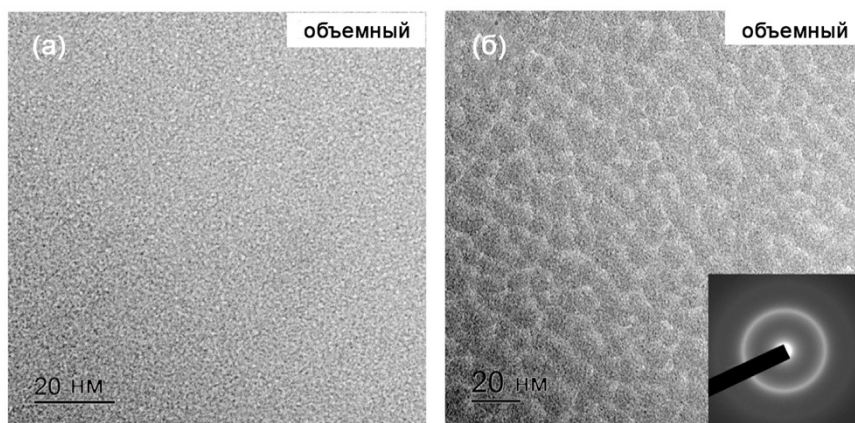


Рисунок 37 – Микроструктура объемных образцов сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в ПЭМ:
а, б – прокатка со степенью деформации 10 % и последующий отжиг в течение 10 минут
при 300 °С

Таким образом, структурные изменения и изменения механических свойств наблюдаются как в ленточных, так и в объемных образцах. Ленточные образцы демонстрируют гораздо более высокую численную плотность полос сдвига по сравнению с объемными. Значительное повышение твердости ленточных образцов происходит за счет структурных изменений, происходящих при термомеханической обработке. Эти структурные изменения происходят в результате диффузионного процесса, который следует из четкой зависимости твердости от времени отжига (рисунок 30). В то же время в объемных материалах после термомеханической обработки наблюдается снижение твердости. Это различие можно объяснить тем, что изменение механизма фазового перехода от бинадального (по зарождению и росту) в лентах к спинодальному в объемных образцах.

Наноразмерные зоны химической неоднородности образуются не при термообработке, а только в результате термомеханической обработки. Формирование этих зон возможно только в ленточных образцах с достаточно низким отношением высоты образца к ширине и только при достижении высокой степени деформации и, соответственно, высокой плотности числа полос сдвига. Наличие полос сдвига может стимулировать диффузионную подвижность атомов [194, 195] по двум причинам: во-первых, за счет увеличения свободного/избыточного объема, генерируемого внутри полос и диффундирующего в окружающую аморфную матрицу [196], а, во-вторых, за счет локального преобразования атомной структуры в более метастабильное состояние,

создавая тем самым более сильный термодинамический стимул для перестройки структуры путем преобразования системы в более стабильное состояние с уменьшенной свободной энергией Гиббса после термомеханической обработки (прокатки и отжига). В то же время тип механизма фазового превращения изменяется при отжиге от спиновального в объемных образцах к механизму зарождения и роста в зависимости от размера образца и степени деформации. При длительном отжиге при температуре, близкой к T_g , но значительно ниже T_x , когда эвтектическая кристаллизация не происходит, расслоение происходит по спиновальному механизму [197], что свидетельствует о наличии локального максимума на кривой свободной энергии вблизи состава исходной аморфной матрицы. Любое изменение состава аморфной фазы приводит к распаду аморфной матрицы на две аморфные фазы (рисунок 38). Холодная деформация приводит не только к увеличению степени метастабильности, но и к смещению максимума зависимости энергии Гиббса от состава. Он изменяет механизм распада аморфной матрицы со спиновального на бинадальный. Таким образом, деформированная аморфная матрица не соответствует локальному максимуму энергии Гиббса, и требуется зарождение вторичной аморфной фазы.

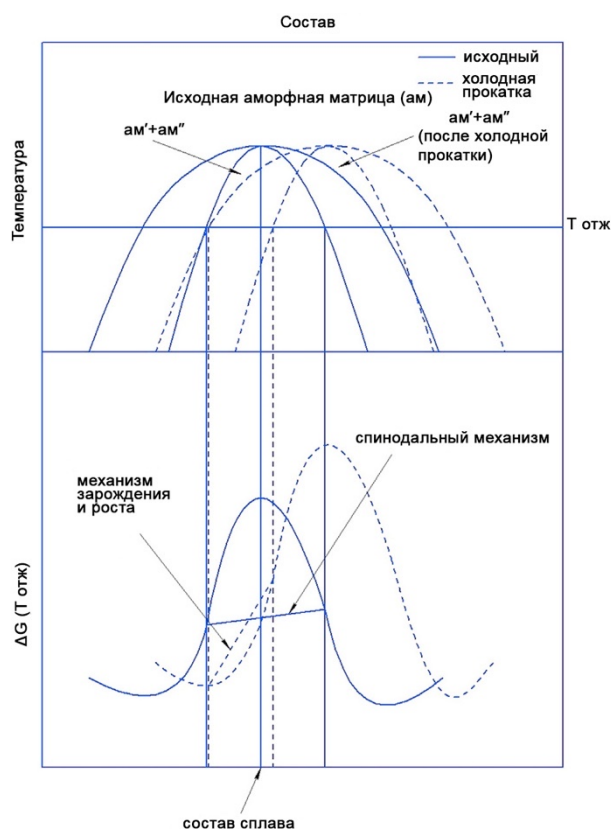


Рисунок 38 – Схематическое объяснение влияния ТМО на свободную энергию Гиббса и энергетический барьер

Разделение элементов при образовании зон химической неоднородности вызывает интерес. Данные области значительно обогащены медью и несколько железом (рисунок 34). Эти элементы имеют сильно положительную энтальпию смешения (ΔH_{mix}), равную 13 кДж/моль в жидком состоянии [198], что в свою очередь должно приводить к их разделению, а не к объединению, наблюдаемому в данном случае. ΔH_{mix} пары атомов циркония и меди равна (-23) кДж/моль и является сильно отрицательной, что, в свою очередь, должно способствовать их смешению в сплаве. Можно предположить, что в этом случае, поскольку реакция протекает в аморфном состоянии, с очень высокой вязкостью, а также низкой скоростью диффузии, энтальпия смешения не играет такой высокой роли, как в жидком состоянии, и вступают в силу другие механизмы образования фаз.

Медь и железо имеют наименьшие атомные радиусы 128 и 126 пм, соответственно, в то время как радиусы атомов циркония и алюминия 160 и 143 пм, соответственно, значительно больше. Атомы меньшего размера легче диффундируют в аморфной матрице на основе циркония. В свою очередь, полосы сдвига создают области большего объема в аморфной матрице, в которых (и, вероятно, вокруг этих областей) диффузия происходит гораздо быстрее. В свою очередь, медь и железо, скорости диффузии которых значительно (не менее чем на 1-2 порядка) выше, чем у других элементов, заполняют области избыточного объема, образующиеся при деформационной обработке. Сферическая, а не дискообразная форма частиц в этом случае может быть объяснена уменьшением поверхностной энергии и тем, что толщина полосы сдвига [199] оценивается в том же порядке величины, что и размер образующихся частиц.

При нагреве сплава $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ происходят два одновременных процесса: структурная релаксация и фазовое разделение исходной аморфной матрицы. Происходит изменение механизма распада аморфной матрицы от спинодального в литом и слабо деформированном состояниях к бинодальному типу после большой деформации. Расслоение путем зарождения и роста обычно затруднено диффузией на большие расстояния и сильной перестройкой атомной структуры, связанной с большими упругими напряжениями. Генерация большого количества избыточного/свободного объема при деформационной обработке облегчает оба этих процесса, что, в свою очередь, позволяет формировать наночастицы (зоны химической неоднородности) без сильного упругого искажения аморфной матрицы в пределах области с увеличенным свободным объемом.

Изменения свободного объема, были подтверждены с помощью дилатометрического исследования, проведенного на объемных образцах сплава. Была оценена величина избыточного (свободного) объема материала (рисунок 39) после различных обработок. Измерения проводились до температуры на 10 °C ниже T_g .

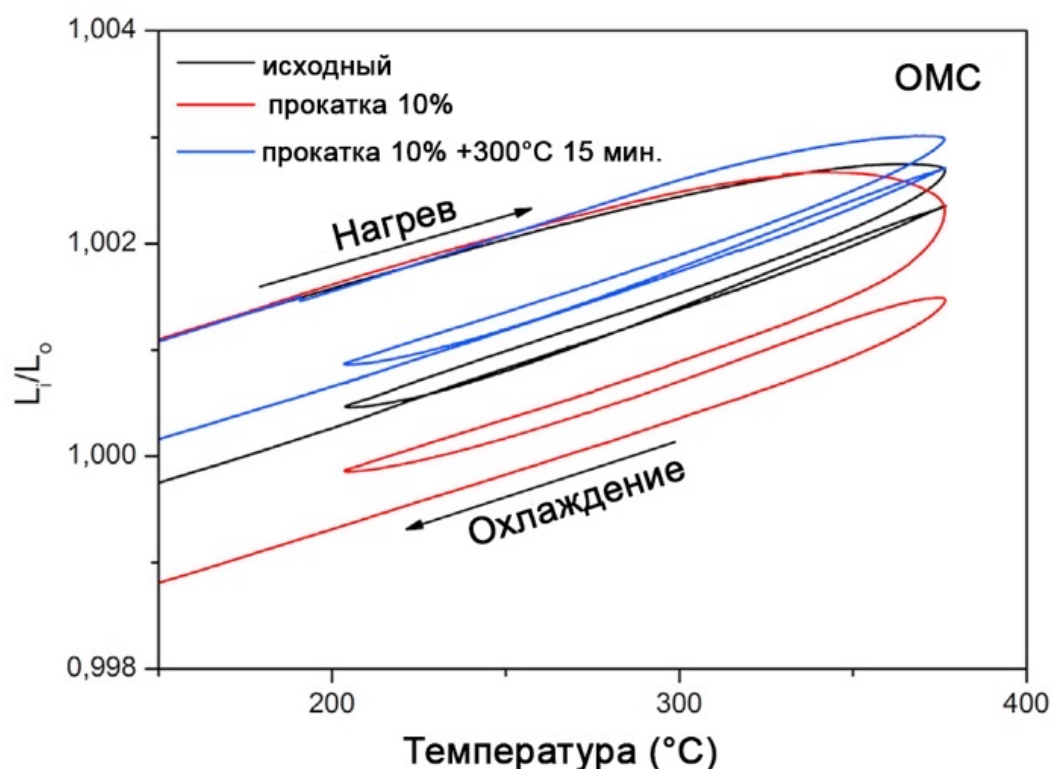


Рисунок 39 – Температурная зависимость длины образца после различной обработки (измеряется в dilatометре при скорости нагрева 0,083 к/с)

Во всех состояниях материал линейно расширяется до температуры около 250 °С. Затем расширение замедляется за счет структурной релаксации, что приводит к уменьшению объема и увеличению плотности. Изменения объема образца после двух циклов нагрева до температуры 360 °С, связанные со структурной релаксацией материала при нагреве, представлены в таблице 3. Изменение объема было рассчитано с помощью уравнения (1), предполагающего, что материал изотропен:

$$(1) \Delta V = 3\Delta L, \text{ где}$$

ΔV – изменение объема, %

ΔL – изменение длины, %.

Таблица 5 – Изменение объема материала после различных видов ТМО

Состояние/ Параметр	Исходный	Холодная прокатка (10 %)	Холодная прокатка (10 %) + Отжиг 300 °С, 15 минут
Изменение объема ΔV , %	0,39	0,69	0,27
Изменение длины ΔL , %	0,13	0,23	0,09

В литом и термообработанном состоянии избыточный/свободный объем полностью выходит уже при первоначальном нагреве, тогда как после холодной прокатки некоторое количество избыточного/свободного объема остается после второго нагрева, так как образец продолжает укорачиваться при каждом цикле. Сильное увеличение избыточного/свободного объема материала после холодной прокатки объясняется образованием объема при сдвиговой деформации и его диффузией в соседние области [200, 201]. Избыточный объем, вызванный пластической деформацией, был обнаружен с помощью позитронной аннигиляции [202, 203], измерения плотности [204, 205], наблюдения ПЭМ [206-208], электронной микроскопии [209] и других методов. Также стоит отметить, что после отжига в течение 15 мин при температуре 300 °С в материале остается значительное количество избыточного объема, сравнимое с таковым в литом состоянии (Таблица 5).

Было исследовано влияния изменение структуры на механические свойства исследуемого сплава. Образцы готовили к испытанию с помощью электроэрозионной резки. Испытание на растяжение проводилось со скоростью 10^{-4} с^{-1} . Кривые растяжения и форма образца для растяжения представлены на рисунке 40, свойства образцов представлены в таблице 6.

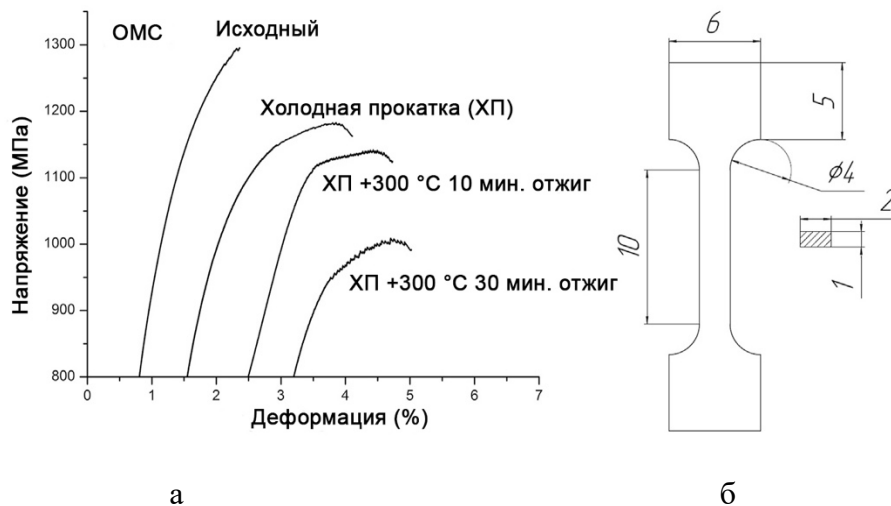


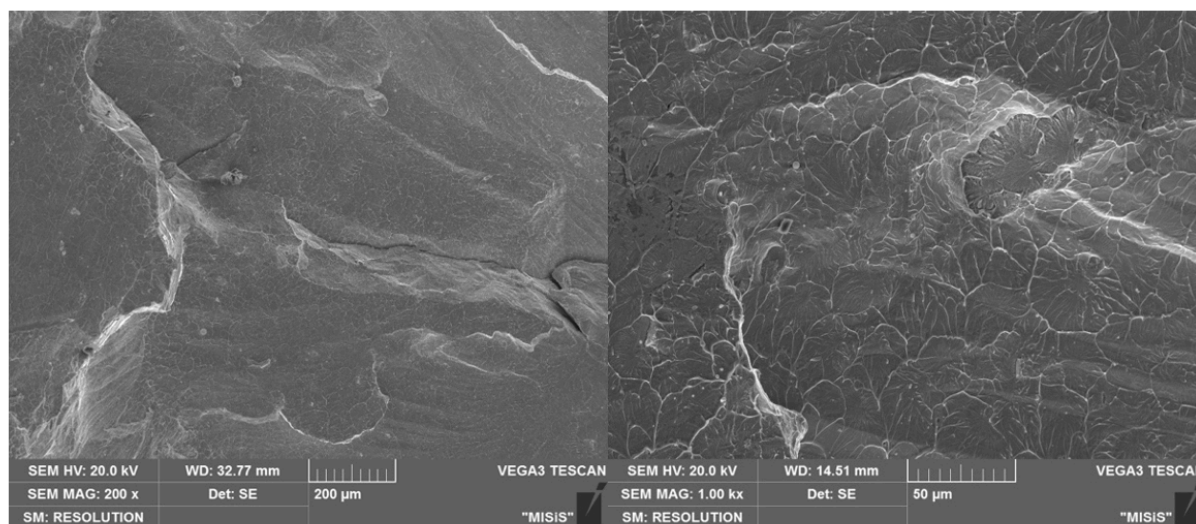
Рисунок 40 – Кривые растяжения объемного образца в литом, холоднокатаном и термомеханически обработанном состояниях (а) и схема, представляющая собой образец на растяжение (б)

Таблица 6 – Свойства образцов до и после испытаний на растяжение

Состояние/ Параметр	Предел прочности, σ_b , МПа	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение, %
Исходный	1295	1002	0,5
Холодная прокатка (ХП)	1181	951	0,5
ХП + Отжиг 300 °С, 10 минут	1141	1039	1,5
ХП + Отжиг 300 °С, 30 минут	1008	929	1,0

Пластичность при растяжении в литом состоянии $\sim 0,5\%$ соответствует более ранним работам [210, 211]. Холодная прокатка и термомеханическая обработка повышают пластичность сплава до 1,5% при незначительном снижении предела текучести. Наилучшее сочетание механических свойств достигается сочетанием холодной прокатки и последующего отжига в течение 10 мин при температуре 300 °С. Дальнейшее увеличение времени отжига приводит к снижению предела текучести и пластичности объемных образцов.

На рисунке 41 а, б представлена поверхность разрушения исходного образца.



а

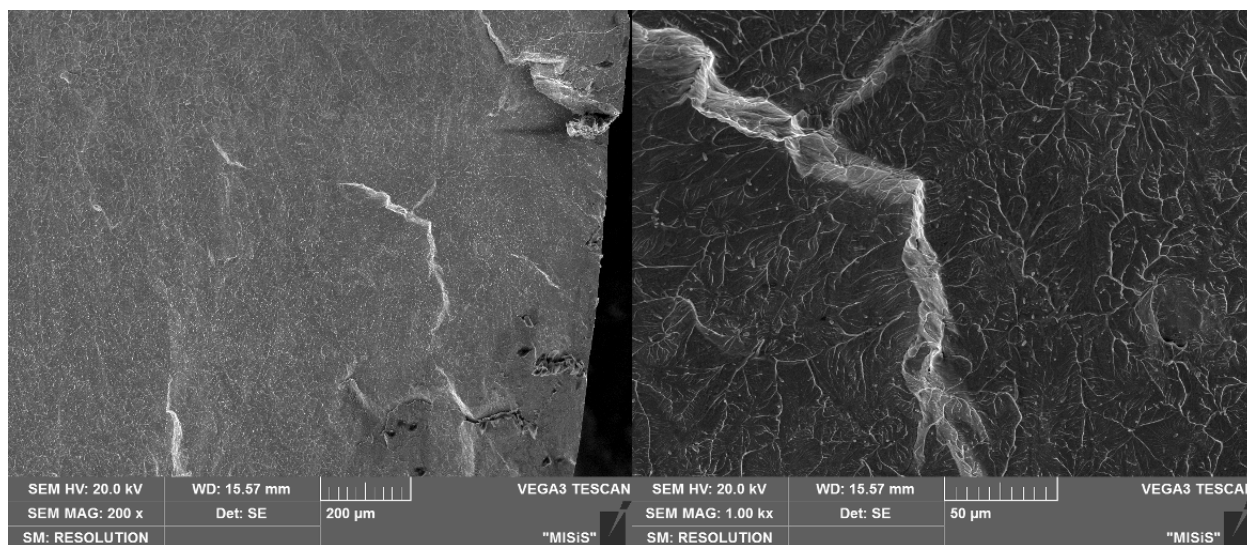
б

Рисунок 41 – Поверхность разрушения литого образца:

а – масштаб 200 мкм

б – масштаб 50 мкм

Видна поверхность типа вен на изломе, которая наблюдается в сплавах такого типа после разрушения. Нар рисунке 42 представлена поверхность разрушения образца после прокатки со степенью деформации 10 %.



а

б

Рисунок 42 – Поверхность разрушения образца после прокатки со степенью деформации 10 % и отжига в течение 10 мин при температуре 300 °С:

а – масштаб 200 мкм

б – масштаб 10 мкм

Поверхности разрушения образцов практически идентичны. Излом соответствует хрупкому разрушению. Видна поверхность типа вен.

Спинодальное расслоение, наблюдаемое в образцах ОМС, не приводит к появлению в материале высоких упругих напряжений, что, в свою очередь, не приводит к сильному замедлению полос сдвига в процессе деформации. В то же время наличие структурной неоднородности инициирует зарождение новых и разветвление существующих полос сдвига.

Хорошая пластичность после отжига также обусловлена неполной структурной релаксацией. Сохранение большого количества избыточного объема после отжига и довольно медленная структурная релаксация свидетельствуют о том, что он концентрируется не только в полосах сдвига, но и внутри аморфной матрицы. Можно предположить, что при деформации и при отжиге избыточный объем в полосе сдвига не только покидает материал через ступени поверхностного сдвига, но и диффундирует в направлении, нормальном к полосе («вакансионный» механизм. Таким образом, в процессе

отжига происходит гомогенизация избыточного объема в материале и препятствует полной структурной релаксации деформированных образцов.

Различия во влиянии термомеханической обработки ниже температуры стеклования на механические свойства лент и объемных образцов при комнатной температуре во многом обусловлены изменением типа механизма распада исходной аморфной матрицы. В свою очередь, наблюдаемый тип фазового превращения зависит от приложенной деформации. При большой деформации наблюдается переход от спинодального типа распада к механизму зарождения и роста. Расслоение по спинодальному механизму приводит к размягчению сплава и пластичности, а образование наночастиц (подобных зонам ГП) - к упрочнению материала. Это различие может быть связано с тем, что стеклообразные наночастицы (обогащенные Cu и Fe) могут создавать в материале большие упругие напряжения, препятствующие образованию и распространению полос сдвига. В то же время гетерогенные области, образующиеся при спинодальном распаде, не создают таких напряжений и вызывают механическое размягчение.

Выводы по главе

1. Разработана термомеханическая обработка по режиму прокатка при комнатной температуре со степенью деформации 30 % и последующий отжиг при 300 °С в течение 15 минут, которая изменяет структуру аморфных сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe. В отличие от отжига при температурах ниже T_g , термомеханическая обработка приводит к формированию гетерогенной структуры, оказывающей значительное влияние на механические свойства исследованных сплавов.
2. Установлено, что после термомеханической обработки (прокатка при комнатной температуре со степенью деформации 30 % и последующий отжиг при 300 °С в течение 15 минут) в структуре сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ (сплав с высокой стеклообразующей способностью) появляются однородно распределенные аморфные области с другим соотношением легирующих элементов. Образование этих областей носит диффузионный характер. Поскольку эти зоны не имеют четкой межфазной границы с аморфной матрицей, они влияют на механические свойства путем создания полей упругих напряжений в остаточной матрице и приводят к росту микротвердости (до 20%).
3. Показано, что термомеханическая обработка объемного металлического стекла сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ приводит к увеличению его пластичности при растяжении до 1,5%. Такое увеличение пластичности является следствием существенного роста избыточного объема, создаваемого полосами сдвига, и расслоением фаз по спинодальному механизму после термомеханической обработки.

5. Исследование возможности применения разработанной термомеханической обработки для группы сплавов систем $\text{Zr} - \text{Cu} - \text{Al}$ и $\text{Zr} - \text{Cu} - \text{Al} - \text{Fe}$

Было изучено влияние добавки железа на формирование структуры с фазовым расслоением в различных аморфных сплавах системы Zr-Cu-Al (богатых как Zr , так и Cu) после термомеханической обработки, а также влияние полученной структуры на механические свойства этих аморфных сплавов. В предыдущей главе было показано, что фазовое расслоение может быть достигнуто в сплаве $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ после термомеханической обработки. Согласно результатам термодинамических расчетов, которые представлены на рисунке 43, аналогичный эффект ожидается и в других сплавах с различным соотношением циркония и меди [212].

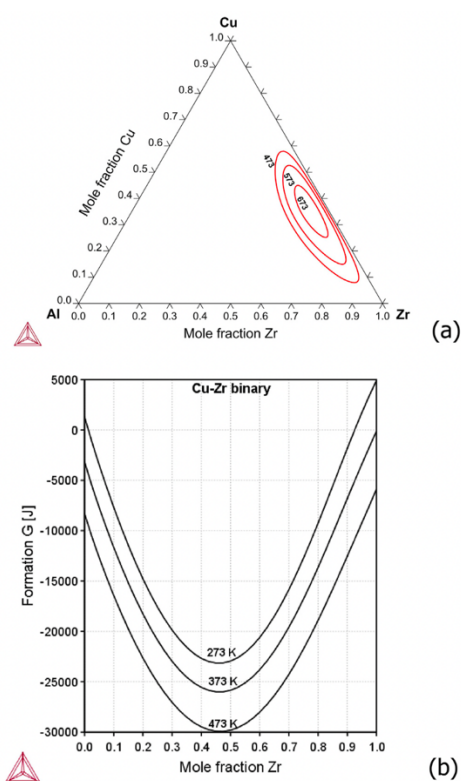


Рисунок 43 – Фазовая диаграмма системы Al-Cu-Zr

а – расчетная область метастабильного фазового расслоения сильно переохлажденной жидкости в тройной системе Al-Cu-Zr при различных изотермах ($T = 200, 300$ и 400 °C).

При температурах выше ~ 427 °C отсутствует область расслоения

б – расчетная свободная энергия Гиббса образования при $0, 100$ и 200 °C для метастабильной жидкости бинарной системы Cu-Zr [212]

Возможность прохождения фазового расслоения уже была предсказана в системе Zr-Cu-Al. Поэтому сплавы на основе данной системы, были выбраны в качестве первой исследуемой группы сплавов. Однако, известно, что трудно добиться прохождения фазового расслоения в сплавах тройной системы [213]. Добавление железа ускоряет процесс распада в этой системе; в связи с этим в качестве второй группы сплавов были выбраны сплавы системы Zr-Cu-Al-Fe.

В качестве исследуемых сплавов с фазовым расслоением были выбраны $Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{25}Al_{10}$, $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, $Zr_{52.5}Cu_{32.5}Al_{10}Fe_5$ и $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, которые находятся в разных частях купола расслоения.

Все ленты изучаемых сплавов имели полностью аморфную структуру в литом состоянии. Это подтверждается наличием широкого диффузного максимума на дифрактограммах на рисунке 44 а.

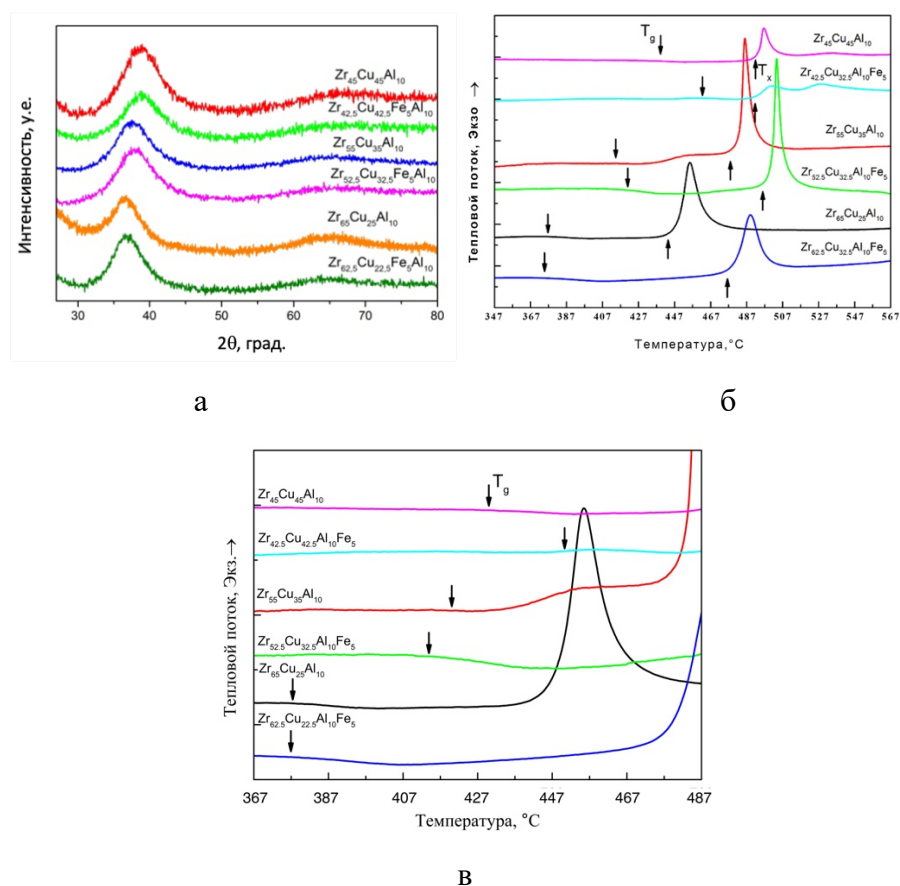


Рисунок 44 – Характеристики исследуемых сплавов:

а – дифрактограммы;

б, в – кривые ДСК

Кристаллизация всех сплавов начинается в области переохлажденной жидкости (рисунок 44 б, в). Все сплавы, за исключением $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, имеют один

экзотермический пик, соответствующий кристаллизации аморфной фазы. На кривой кристаллизации сплава $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$ наблюдаются два экзотермических пика, что указывает на двухступенчатый процесс кристаллизации.

В таблице 7 приведены характеристические температуры сплавов. Температура T_g металлических стекол данной группы также снижается с увеличением концентрации циркония и снижением концентрации меди.

Таблица 7 – Характеристические температуры исследуемых сплавов

Сплав	$T_g, ^\circ C$	$T_x, ^\circ C$	$\Delta T_x, ^\circ C$
$Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$	431	492	61
$Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$	417	480	62
$Zr_{65}Cu_{25}Al_{10}$	377	447	70
$Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$	454	491	37
$Zr_{52,5}Cu_{32,5}Al_{10}Fe_5$	415	497	82
$Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$	377	479	102

Для обеих групп сплавов $Zr_{90-y}Cu_yAl_{10}$ и $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$ наблюдается снижение энтальпии кристаллизации с увеличением содержания меди (рисунок 45). Сплавы с добавлением железа имеют более высокую энтальпию кристаллизации, чем тройные сплавы без железа. Увеличение энтальпии кристаллизации указывает на повышение термической стабильности переохлажденной жидкости с ростом содержания циркония в сплаве и при добавлении железа.

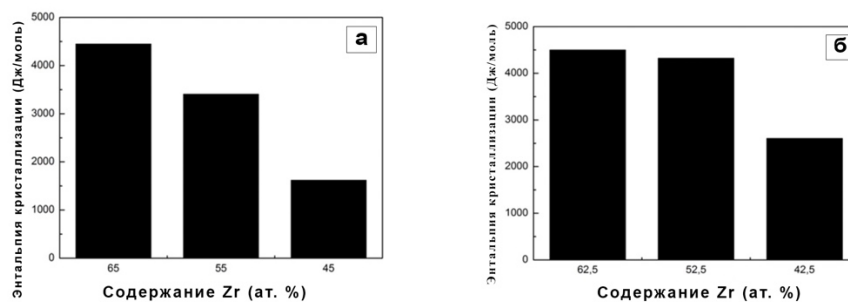


Рисунок 45 – Энтальпии кристаллизации сплавов $Zr_{90-y}Cu_yAl_{10}$ (а) и $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$ (б) в зависимости от содержания Zr

При плавке объемных образцов для сплавов составов $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Fe_5Al_{10}$ и $Zr_{52,5}Cu_{32,5}Fe_5Al_{10}$ полностью аморфное состояние для толщины 2 мм образцы получить не удалось, образцы частично кристаллизовались (рисунок 46 а, б).

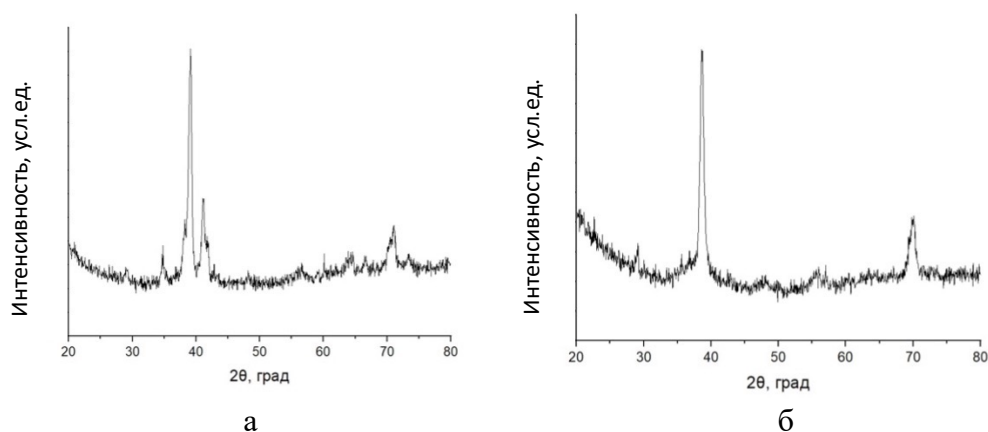


Рисунок 46 – Рентгенограммы сплавов составов $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Fe_5Al_{10}$ (а) и $Zr_{52.5}Cu_{32.5}Fe_5Al_{10}$ (б)

ПЭМ анализ показал отсутствие фазового контраста в структуре, как для ленточных образцов, так и для объемных, что свойственно данной группе сплавов (рисунок 47).

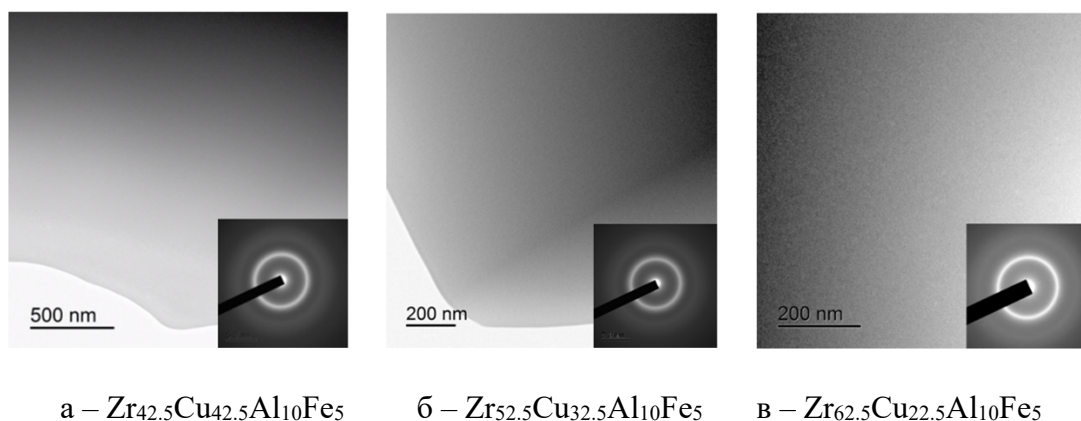


Рисунок 47 – Микроструктура лент исследуемых сплавов в исходном состоянии в ПЭМ (вставка: микроэлектронограмма выбранной области)

Затем была проведена деформация ленточных образцов методом многопроходной прокатки при комнатной температуре со степенью деформации 5, 15 и 30 %. С целью масштабирования эффекта, полученного на сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, на изучаемую группу сплавов.

Для анализа влияния степени деформации на структуру полос сдвига поверхность лент была исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии. Ниже представлены микрофотографии поверхностей лент после прокатки при комнатной температуре (рисунок 48).

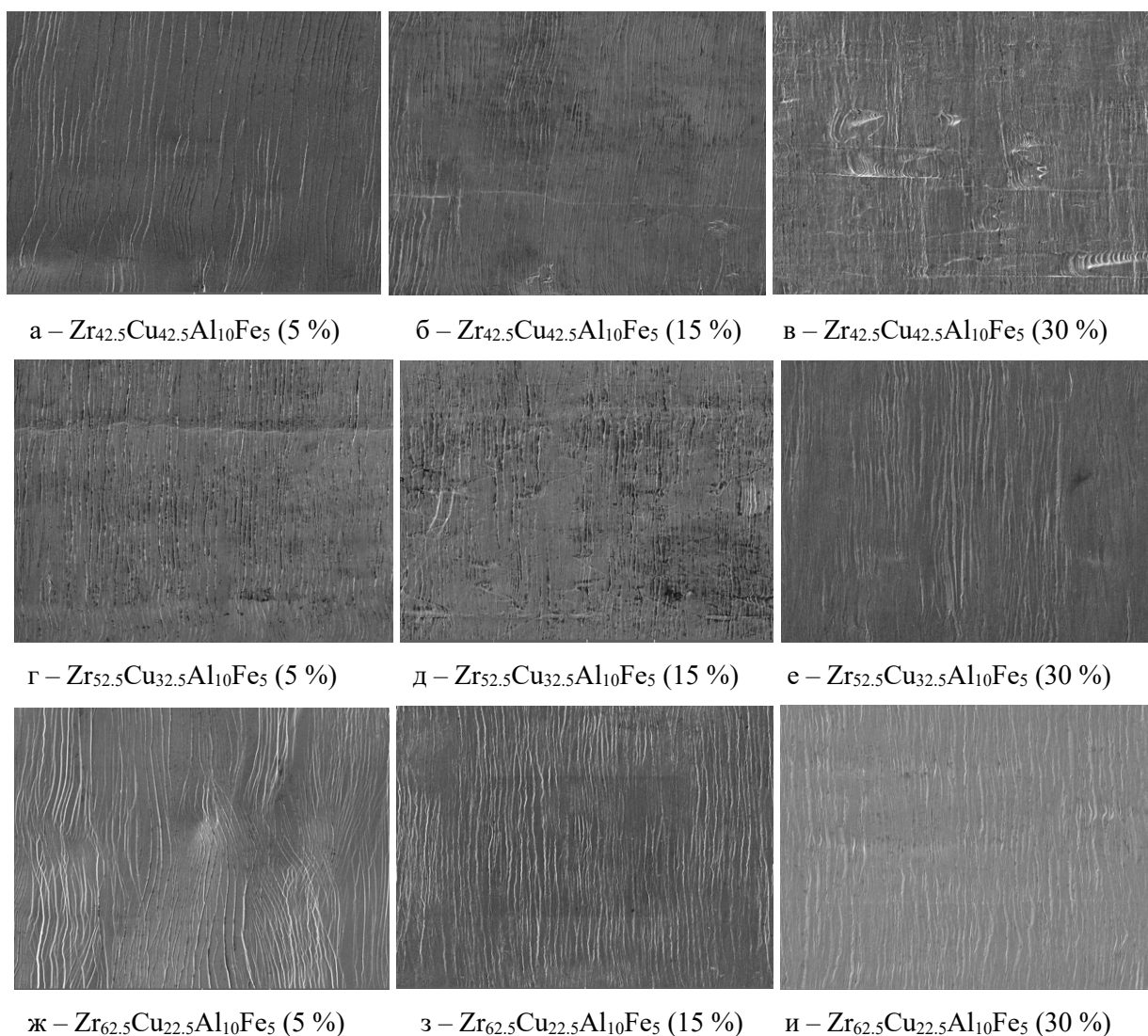


Рисунок 48 – Структура поверхности сплавов после прокатки по различным режимам:
масштаб 100 мкм (стрелкой указано направление прокатки)

На поверхности лент наблюдается большое число ступенек, образованных полосами сдвига при выходе на поверхность. Данные ступеньки перпендикулярны направлению прокатки. На рисунке 48 а–и видно, что с увеличением степени обжатия до 30 % во всех сплавах увеличивается плотность полос сдвига (рисунок 49) и, соответственно, уменьшается расстояние между ними.

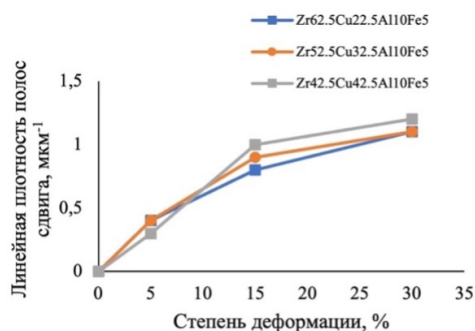


Рисунок 49 – Плотность полос сдвига после прокатки с разными степенями деформации при комнатной температуре

В таблице 8 представлена микротвердость исследуемых сплавов в исходном состоянии.

Таблица 8 – Микротвердость исследуемых сплавов в исходном состоянии

Сплав	Zr _{62.5} Cu _{22.5} Al ₁₀ Fe ₅	Zr _{52.5} Cu _{32.5} Al ₁₀ Fe ₅	Zr _{42.5} Cu _{42.5} Al ₁₀ Fe ₅
Микротвердость, HV	490±16	504±19	528±18

Микротвердость сплавов закономерно увеличивается с увеличением содержания в них меди от 490±6 HV при 22,5 % содержании этого элемента до 528±8 HV при 42,5 % содержании меди.

Затем была построена зависимость микротвердости лент после прокатки при комнатной температуре с различной степенью деформации от 5 до 30 % от линейной плотности полос сдвига для всех исследуемых сплавов (рисунок 50).

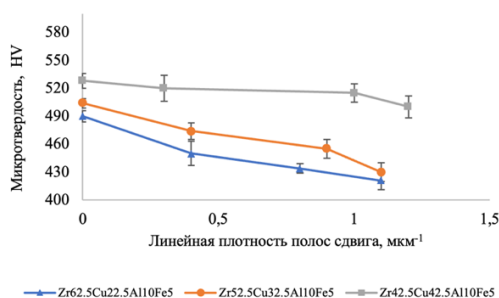


Рисунок 50 – Зависимость микротвердости от степени деформации при комнатной температуре

Микротвердость сплавов снижается с увеличением линейной плотности полос сдвига, что связано с тем, что прокаткой в структуру сплавов вносится свободный объем (увеличивается расстояние между атомами), и, соответственно, чем выше степень

деформации, тем больше свободного объема, тем ниже значение микротвердости по сравнению с исходным значением.

Так как термомеханическая обработка по режимам, представленным в таблице 9, положительно сказалась на уровне механических свойств сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ было решено повторить данный эксперимент на группе сплавов систем Zr-Cu-Al и Zr-Cu-Al-Fe.

Таблица 9 – Режимы термомеханической обработки сплавов

Степень деформации, %	Время отжига, мин	Температура отжига, °C
5	15, 30, 60	300
15	15, 30, 60	
30	15, 30, 60	

Ленты исследуемых сплавов подвергали холодной прокатке со степенью деформации 30 % и последующему отжигу при температуре (T_g-60) °C. На рисунке 51 показаны зависимости микротвердости лент от режимов обработки. Отжиг без предварительной прокатки мало влияет на микротвердость всех сплавов. Наблюдается лишь незначительная тенденция к увеличению микротвердости. Такое поведение объясняется прохождением структурной релаксации. Однако картина микротвердости резко меняется после холодной прокатки и последующего отжига.

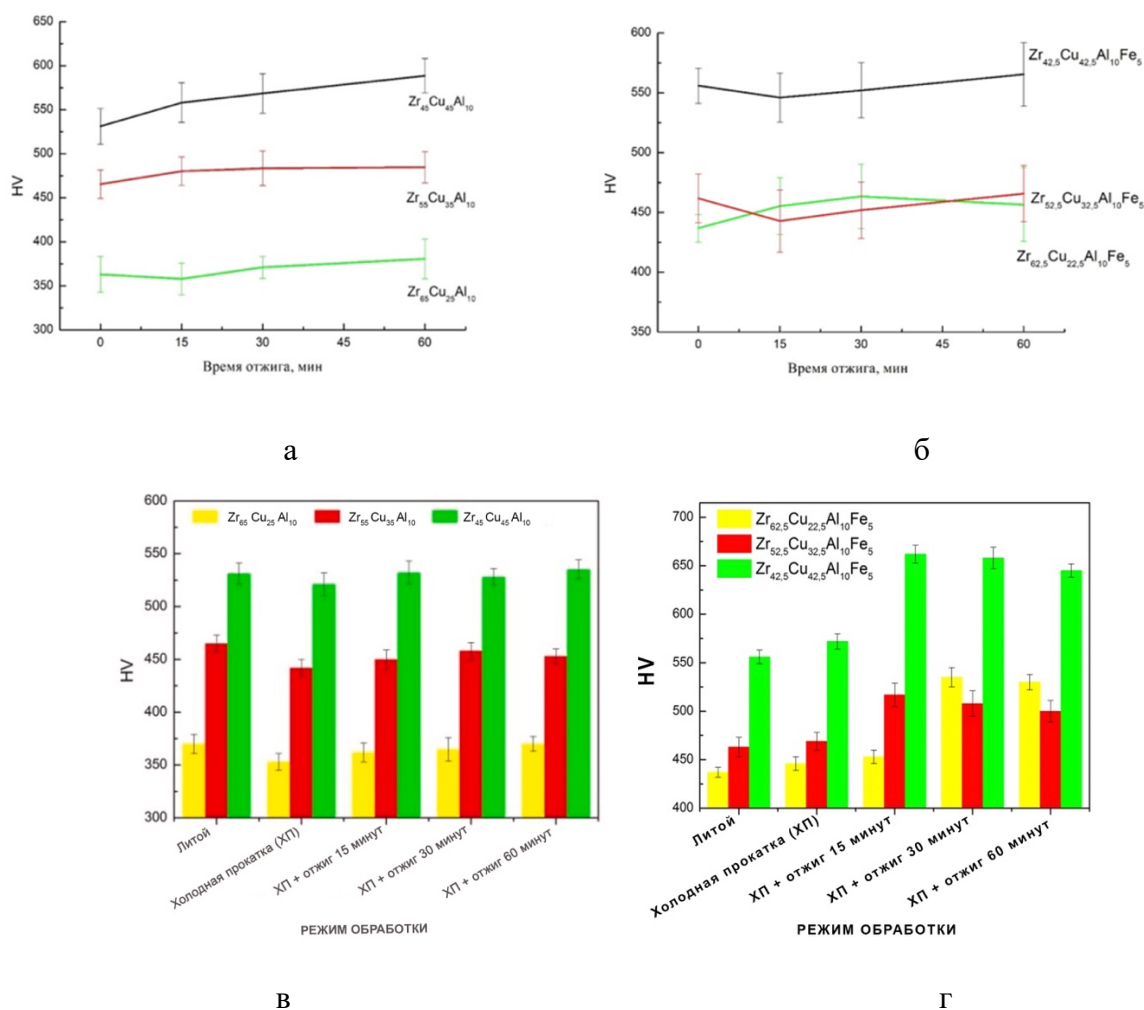


Рисунок 51 – Микротвердость после отжига при температуре $(T_g - 60) ^\circ C$ (а, б) и термомеханической обработки (в, г)

По характеру полученных зависимостей для сплавов без железа можно сделать вывод о том, что применение разработанной термомеханической обработки практически не влияет на уровень твердости (рисунок 51 в). Картина микротвердости резко меняется после холодной прокатки и последующего отжига для сплавов с железом (рисунок 51 г). Значительное увеличение микротвердости наблюдается после холодной прокатки с последующим отжигом. при этом относительное увеличение микротвердости достигает 25%. После всех обработок ленты остались пластичными при изгибе. Увеличение времени выдержки с 15 до 60 минут при отжиге практически не приводит к изменению исходной микротвердости образцов (рисунок 51 г).

Рассматриваемая в главе 4 зависимость микротвердости от режима термомеханической обработки для сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$, аналогично распространяется и на сплавы $Zr_{52.5}Cu_{32.5}Fe_5Al_{10}$ и $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Fe_5Al_{10}$. Оптимальным можно считать режим

термообработки: прокатка со степенью деформации 30 % с последующим отжигом при 300 °С в течение 15 минут. После всех обработок ленты сохранили пластичность при изгибе.

Структура сплавов была исследована методом ПЭМ для выяснения причин изменения механических свойств сплавов с железом после термомеханической обработки. На рисунке 52 показана структура исследуемых сплавов после термомеханической обработки.

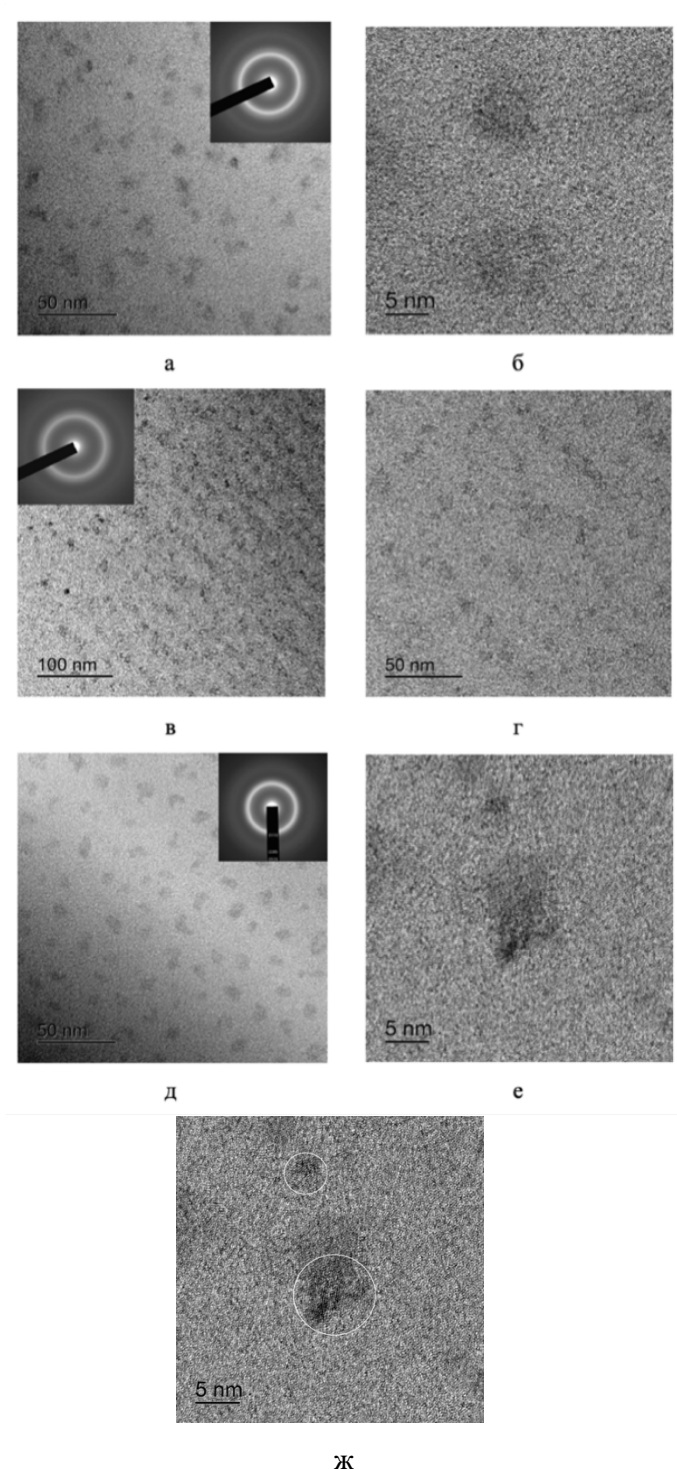
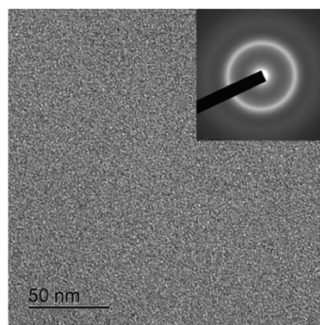


Рисунок 52 – Микроструктура образцов после термомеханической обработки в ПЭМ:

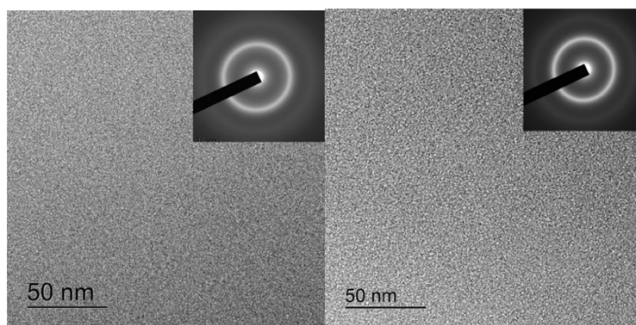
а, б – сплав $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ в, г – сплав $Zr_{52,5}Cu_{32,5}Al_{10}Fe_5$

д, е, ж – сплав $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$

Структура сплавов $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ и $Zr_{52,5}Cu_{32,5}Fe_5Al_{10}$ остается полностью аморфной и наблюдается образование наноразмерных областей другого химического состава. В сплаве с высоким содержанием меди ($Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$) наблюдается образование не только аморфных областей, но и нанокристаллической фазы с ГЦК решеткой и периодом $a = 0,354$ нм (рисунок 52 д). Отметим, что нанокристаллы зародились именно в наблюдаемых областях другого химического состава, а не в остаточной матрице (рисунок 52 ж). Ранее в металлическом стекле на основе Zr также было обнаружено образование метастабильных фаз с ГЦК решеткой при механическом воздействии [214]. Независимо от состава сплава, размер частиц не изменяется и колеблется от 5 до 10 нм. В то же время в сплавах, не содержащих железа, не было обнаружено существенных структурных изменений (рисунок 53). Отличие структуры сплава $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$ от сплавов с более низким содержанием меди объясняется изменением типа кристаллизации с эвтектического на первичную кристаллизацию твердого раствора (фазы с ГЦК решеткой, предположительно, твердый раствор меди). Как правило, сплавы, в которых наблюдается реакция первичной кристаллизации, имеют более низкую термическую и механическую устойчивость к кристаллизации [215].



а



б

в

Рисунок 53 – Микроструктура сплавов после прокатки и отжига в течение 60 минут при (Tg-60) К (а) $Zr_{65}Cu_{25}Al_{10}$, (б) $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$, (в) $Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$. Вставки – микроэлектронограммы выбранных областей

Полученные результаты схожи с процессом старения в традиционных сплавах, например, на основе алюминия, где наблюдается выделение когерентных матрице частиц, приводящих к созданию сильных упругих напряжений. Наблюдаемые области расслоения аморфной фазы можно сравнить с хорошо известными зонами Гинье-Престона. Аналогичная картина наблюдалась при термической кристаллизации в более ранней работе [216]. Эта аналогия хорошо объясняет влияние этих областей на механические свойства сплавов. Так, в сплавах с железом после расслоения фаз наблюдается резкое увеличение микротвердости. В то же время в тройных сплавах без Fe термомеханическая обработка не влияет на механические свойства сплавов, что связано с отсутствием процессов распада аморфной матрицы и формирования гетерогенной аморфной структуры. (рисунок 51 в). Увеличение микротвердости сплавов при образовании неоднородностей в аморфной матрице объясняется затруднением распространения полос сдвига, образующихся при деформации.

Холодная деформация, приводящая к омоложению, и легирование железом являются основными факторами, влияющими на прохождение фазового разделения в сплавах системы Zr-Cu-Al. В этом случае фазовое расслоение, приводящее к образованию наноразмерных химических неоднородностей, оказывает упрочняющее действие на сплавы системы Zr-Cu-Fe-Al. Формирующаяся структура принципиально отличается от наблюдавшейся ранее в аналогичных сплавах системы Zr-Cu-Fe-Al при термическом распаде, в которых не наблюдалось упрочнения [217]. Обычно фазовое расслоение происходит по механизму спиnodального распада [218], однако после прокатки выделение второй фазы происходит по механизму зарождения и роста.

Предполагается, что образование сферических аморфных областей предотвращает распространение полос сдвига не только из-за разницы в модуле сдвига фаз, но и из-за образования внутренних напряжений в материале при разделении фаз. Аморфные области с более высокой плотностью (темные области на микроструктуре) и образующиеся нанокристаллы должны создавать большие растягивающие напряжения в аморфной матрице. Появление таких напряжений связано с различием удельных объемов исходной аморфной матрицы и выделений.

Также причиной увеличения твердости сплавов при прохождении фазового расслоения может быть тот факт, что формирующаяся фаза обогащена медью, а твердость сплавов с высоким содержанием меди выше [219]. Аморфные области химической

неоднородности являются препятствием для продвижения полосы сдвига, что приводит к увеличению сопротивления сдвигу.

Выводы по главе

1. В группе тройных сплавов Zr-Cu-Al без Fe разработанная термомеханическая обработка не влияет на механические свойства сплавов, что связано с отсутствием процессов распада аморфной матрицы и формирования гетерогенной аморфной структуры.
2. Установлено, что применение термомеханической обработки возможно к целой группе аморфных сплавов $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$, где $x = 22,5; 32,5; 42,5$. Дополнительное легирование железом в количестве 5 атомных % сплавов системы Zr-Cu-Al в литом состоянии термически стабилизирует аморфную фазу, а при термомеханической обработке значительно облегчает прохождение фазового расслоения.
3. Образовавшиеся в структуре после термомеханической обработки аморфные области оказывают влияние на механические свойства сплавов $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$, где $x = 22,5; 32,5; 42,5$, действуя как упрочняющие частицы в аморфной матрице. В случае сплава $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$ они являются местами гетерогенного зарождения кристаллических фаз. Затрудняя распространение полос сдвига, они повышают микротвердость аморфных образцов.

Выводы по работе

1. Проведены исследования влияния термомеханической обработки, включающей прокатку и термическую обработку ниже температуры расстеклования, металлических стекол с низкой и высокой стекообразующей способностью. Установлены закономерности влияния режимов термомеханической обработки и структуру и механические свойства сплавов на основе Al и Zr.
2. Для сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ было показано, что кристаллизация протекает в три этапа. Структура сплава после первой стадии идентична исходной, а на второй стадии появляются наноразмерные кристаллы твердого раствора алюминия, окруженные остаточной аморфной матрицей, отличающейся высокой термической стабильностью; при этом микротвердость лент сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ после отжига увеличивается при увеличении температуры отжига, достигая максимума при температуре 350 °C, а третья стадия связана с появлением в структуре большого количества интерметаллидных соединений Al_3Y и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$, которые растут за счет кристаллизации аморфной матрицы, и приводит к снижению микротвердости.
3. Показано, что после прокатки при 200 °C значительное размягчение сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ связано с формированием большого количества свободного объема. Ускоряется диффузионный процесс, приводящий к перераспределению избыточного объема, и большой объем в окрестности полос сдвига может быть размягчен. Хотя нанокристаллы $\alpha\text{-Al}$, образующиеся при прокатке при 200 °C, могут быть барьерами для полос сдвига, можно предположить, что нанокристаллы препятствуют образованию новых полос сдвига, но не влияют на дальнейшее распространение существующих полос. Снижение микротвердости сплава объясняется различием в модулях сдвига алюминиевого твердого раствора и остаточной аморфной матрицы.
4. Разработана термомеханическая обработка по режиму прокатка при комнатной температуре со степенью деформации 30 % и последующий отжиг при 300 °C в течение 15 минут, которая изменяет структуру аморфных сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe. В отличие от отжига при температурах ниже T_g , термомеханическая обработка приводит к формированию гетерогенной структуры, оказывающей значительное влияние на механические свойства исследованных сплавов.
5. Установлено, что после термомеханической обработки (прокатка при комнатной температуре со степенью деформации 30 % и последующий отжиг при 300 °C в течение 15 минут) в структуре сплава $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ (сплав с высокой стекообразующей способностью) появляются однородно распределенные аморфные области с другим

соотношением легирующих элементов. Образование этих областей носит диффузионный характер. Поскольку эти зоны не имеют четкой межфазной границы с аморфной матрицей, они влияют на механические свойства путем создания полей упругих напряжений в остаточной матрице и приводят к росту микротвердости (до 20%).

6. Показано, что термомеханическая обработка объемного металлического стекла сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ по режиму прокатка при комнатной температуре со степенью деформации 10 % и последующий отжиг при 300 °C в течение 15 минут приводит к увеличению его пластичности при растяжении до 1,5%. Такое увеличение пластичности является следствием формирования большого количества избыточного объема, создаваемого полосами сдвига, и разделением фаз по спинодальному механизму после термомеханической обработки.
7. Установлено, что применение термомеханической обработки возможно к целой группе аморфных сплавов $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$, где $x = 22,5; 32,5; 42,5$. Дополнительное легирование железом в количестве 5 атомных % сплавов системы Zr-Cu-Al в литом состоянии термически стабилизирует аморфную фазу, а при термомеханической обработке значительно облегчает прохождение фазового расслоения.
8. Образовавшиеся в структуре после термомеханической обработки аморфные области оказывают влияние на механические свойства сплавов $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$, где $x = 22,5; 32,5; 42,5$, действуя как упрочняющие частицы в аморфной матрице. В случае сплава $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$ они являются местами гетерогенного зарождения кристаллических фаз. Затрудняя распространение полос сдвига, они повышают микротвердость аморфных образцов.

Список использованных источников

1. Мирошниченко И. С., Салли И. В. / Установка для кристаллизации сплавов с большой скоростью охлаждения // Зав. лаб. 1959. № 11. С. 1398-1399.
2. Willens R. H., Klement W., Duwez P. / Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 1136-1137.
3. Klement W., Willens R. H. and Duwez P. / Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys // Nature. 1960. V. 187. P. 869.
4. Buckel W., Hilsch R. / Einflub der Kondensation bei tiefen temperaturen auf den elektrischen widerstand und die supraleitung für verschiedene metalle // Z. Phys. 1954. Bd. 138. S. 109-120.
5. Greer A.L., Ma E. / Bulk Metallic Glasses: At the Cutting Edge of Metals Research // MRS Bulletin. 2007. V. 32. 2007. P. 611-615.
6. Greer, A.L. / Metallic glasses, Science. 1995. V. 267. I. 5206. P. 1947-1953.
7. Johnson W.L. / Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology // MRS Bulletin. 1999. V. 24. P. 42-56.
8. Inoue A., Takeuchi A. / Recent Progress in Bulk Glassy Alloys // Materials Transactions. 2002. V. 43. P. 1892–1906.
9. Wang W.H., Dong C., Shek C.H. / Bulk metallic glasses // Materials Science & Engineering R-Reports. 2004. V. 44. P. 45-89.
10. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. / Аморфные металлы // Под. ред. Масумото Ц. Пер. с япон. - М.: Металлургия. 1987. 328 с.
11. Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Томилин И.А. / Взаимодействие порошка железа с кислородом воздуха при механоактивации // ФММ. 1998. Т. 86. №. 6. С. 84-89.
12. Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В. / Склонность металлических кристаллов к аморфизации в процессе мегапластической (интенсивной) деформации // Доклады Академии наук. 2012. Т. 447. №. 2. С. 158-161.
13. Yamasaki T., Schlossmacher P., Ehrlich K., Ogino Y. / Formation of amorphous electrodeposited Ni—W alloys and their nanocrystallization // Nanostruct. Mater. 1998. V. 10. P. 375.
14. Лысенко А. Б. Якунин А.А, Ткач В.И., Борисова Г. В. / Кинетический анализ условий образования металлических стекол» // В сб. «Аморфные металлические сплавы» М.: Металлургия. 1983. МИСиС. Науч. тр. № 147. С. 18-24.
15. Бражкин В.В., Волошин Р.Н., Ляпин А.Г., Попова С.В. / Квазипереходы в простых жидкостях при высоких давлениях // УФН. 1999. Т. 169. С. 1035-1039.

16. Louzguine-Luzgin D. V., Miracle D. B., Louzguina-Luzgina L., and Inoue A. *Journal of Applied Physics*. 2010. V. 108. P.103.
17. Абросимова Г.Е. / Эволюция структуры металлических стекол при внешних воздействиях // Диссертация. Москва. 2012.
18. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. / Аморфные металлические сплавы. *Успехи физических наук* // 1990.
19. Cahn R.W / *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* // Eds. R. Mehrabian et al. Clattor's. Baton Rouge. LA. 1978. P. 129.
20. Chou C.P., Turnbull D. / Transformation behavior of Pd-Au-Si metallic glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1975. V. 17. P. 169.
21. Chen H. S. / Mater Glass temperature, formation and stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt based glasses // *Sci. Eng.* 1976. V. 23. P.151-154.
22. Zeng Q.S. / Anomalous compression behavior in lanthanum/ceium-based metallic glass under high pressure // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2007. V. 104. P.13565-13568.
23. Park E.S., Kyeong J.S., Kim D.H. / Phase separation and improved plasticity by modulated heterogeneity in Cu-(Zr,Hf)-(Gd,Y)-Al metallic glasses. // *Scripta Mater*. 2007. V. 57. P. 49.
24. Fan C., Li C., Inoue A. / Nanocrystal composites in Zr-Nb-Cu-Al metallic glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. V. 270 P. 28.
25. Kuhn U., Mattern N., Gebert A., et al. / Temperature effects on mechanical properties, deformation behavior and formability of Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Nb bulk metallic glass composite // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P.54.
26. Zhu Z.W., Zheng S.J., Zhang H.F., et al. / Plasticity of bulk metallic glasses improved by controlling the solidification condition // *J. Mater. Res.* 2008. V. 23. P. 941.
27. Fan C., Qiao D., Wilson T.W. et al. / As-cast Zr-Ni-Cu-Al-Nb bulk metallic glasses containing nanocrystalline particles with ductility // *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. V. 431. P. 158.
28. Pan D.G., Zhang H.F., Wang A.M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89.
29. Bletry M., Guyot P., Brechet Y., Blandin J.J., Soubeyroux J.L. / Homogeneous deformation of Zr-Ti-Al-Cu-Ni bulk metallic glasses // *Intermetallics*. 2004. V. 12. P. 1153.
30. Mondal K., Ohkubo T., Toyama T. et al. / The effect of nanocrystallization and free volume on the room temperature plasticity of Zr-based bulk metallic glasses // *Acta Mater*. 2008. V. 56. P. 5329.
31. Chen H.S., Wang.T. / Mechanical Properties of Metallic Glasses of Pd-Si-Based Alloys // *Journal of Applied Physics*. 1970. V. 41. P. 5338-5339.
32. Jovanovic S., Smith C.S. / Elastic Modulus of Amorphous Nickel Films // *Journal of Applied Physics*. 1961. V. 32. P. 121-122.

33. Ashby M.F., Nelson A.N., Centamore R.M.A. / The mechanical properties of a glassy metal; Ni_3P // Scripta Metallurgica. 1970. V. 4. P. 715-717.
34. T. Masumoto, R. Maddin, The mechanical properties of palladium 20 at/o silicon alloy quenched from the liquid state, Acta Metallurgica 19 (1971) 725–741.
35. Yonghao Sun, Amadeu Concustell and A. Lindsay Greer / Thermomechanical processing of metallic glasses: extending the range of the glassy state // Macmillan Publishers Limited, part of Springer Nature. 2016.
36. Zhang Y., Greer A.L. / Thickness of shear bands in metallic glasses // Applied Physics Letters. 2006. V. 89.
37. Mayr S.G. / Activation energy of shear transformation zones: a key for understanding rheology of glasses and liquids // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 195.
38. Zink M., Samwer K., Johnson W., Mayr S. / Plastic deformation of metallic glasses: Size of shear transformation zones from molecular dynamics simulations // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 172-203.
39. Tanguy A., Leonforte F., Barrat J.L. / Plastic response of a 2D Lennard-Jones amorphous solid: detailed analysis of the local rearrangements at very slow strain rate // Eur. Phys. J. E. 2006. V.20. P. 355-364.
40. Cao P., Park H.S., Lin X. / Strain-rate and temperature-driven transition in the shear transformation zone for two-dimensional amorphous solids // Phys. Rev. E. 2013. V. 88.
41. Homer E.R., Rodney D., Schuh C.A. / Kinetic Monte Carlo study of activated states and correlated shear-transformation-zone activity during the deformation of an amorphous metal // Phys. Rev. B. 2010. V. 81.
42. Pan D., Inoue A., Sakurai T., Chen M.W. / Experimental characterization of shear transformation zones for plastic flow of bulk metallic glasses // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2008. V. 105.
43. Pan D., Yokoyama Y., Fujita T., Liu Y.H., Kohara S., Inoue A., Chen M.W. / Correlation between structural relaxation and shear transformation zone volume of a bulk metallic glass // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95.
44. Jiang F., Jiang M.Q., Wang H.F., Zhao Y.L., He L., Sun J. / Shear transformation zone volume determining ductile-brittle transition of bulk metallic glasses // Acta Mater. 2011. V. 59.
45. Choi I.C., Zhao Y., Kim Y.J., Yoo B.G., Suh J.Y., Ramamurty U., Jang J.I. / Indentation size effect and shear transformation zone size in a bulk metallic glass in two different structural states // Acta Mater. 2012. V.60. P. 6862-6868.

46. Zhao Y., Choi I.C., Seok M.Y., Kim M.H., Kim D.H., Ramamurty U., Suh J.Y., Jang J.I. / Effect of hydrogen on the yielding behavior and shear transformation zone volume in metallic glass ribbons // *Acta Mater.* 2014. V. 78. P. 213-221.
47. Schall P., Weitz D.A., Spaepen F. / Structural rearrangements that govern flow in colloidal glasses // *Science*. 2007. V. 318. P. 1895-1899.
48. Jensen K.E., Weitz D.A., Spaepen F. / Local shear transformations in deformed and quiescent hard-sphere colloidal glasses // *Phys. Rev. E*. 2014. V. 90.
49. Spaepen F. / A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses // *Acta Metall.* 1977. V. 25. P. 407-415.
50. Greer A. L., Cheng Y. Q., Ma E. / Shear bands in metallic glasses // *Mater. Sci. Eng. R*. 2013. V. 74. P. 71-132.
51. Johnson W.L., Samwer K. / A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ temperature dependence // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95.
52. Falk M.L., Langer J.S. / Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids // *Phys. Rev. E*. 1998. V. 57. P. 7192-7205.
53. Takeuchi S., Edagawa K. / Atomistic simulation and modeling of localized shear deformation in metallic glasses // *Prog. Mater. Sci.* 2011. V. 56. P. 785-816.
54. Falk M.L., Langer J.S. / Deformation and failure of amorphous, solid like materials. // *Rev. Cond. Matter Phys.* 2011. V. 2. P. 353-373.
55. Shang B.S., Li M.Z., Yao Y.G., Lu Y.J., Wang W.H. / Evolution of atomic rearrangements in deformation in metallic glasses // *Phys. Rev. E*. 2014. V. 90.
56. Krispeneit J.O. / Crossover from random three-dimensional avalanches to correlated nano shear bands in metallic glasses // *Nat. Commun.* 2014. V. 5.
57. Tao P.J. et al. / Zr-based bulk metallic glass with super-plasticity under uniaxial compression at room temperature // *J. Non-Cryst. Solids*. 2008. V. 354. P. 3742-3746.
58. Hebert R. J., Perepezko J. H. / Effect of cold-rolling on the crystallization behaviour of amorphous Al₈₈Y₇Fe₅ alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. P. 375-377.
59. Cao Q. P. et al. / Effect of pre-existing shear bands on the tensile mechanical properties of a bulk metallic glass // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 1276-1292.
60. Takayama S. / Drawing of Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} metallic glass wires // *Mater. Sci. Eng.* 1979. V. 38. P. 41-48.
61. Meng F., Tsuchiya K., Li S., Yokoyama Y. / Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101.

62. Cao Y. et al. / Laser shock peening on Zr-based bulk metallic glass and its effect on plasticity: experiment and modeling // *Sci. Rep.* 2015. V. 5.
63. Concustell A., Méar F. O., Suriñach S., Baró M. D., Greer A. L. / Structural relaxation and rejuvenation in metallic glass induced by shot-peening // *Philos. Mag. Lett.* 2009. V. 89. P. 831–840.
64. Scudino S., Jerliu B., Surreddi K. B., Kühn U., Eckert J. / Effect of cold rolling on compressive and tensile mechanical properties of $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{14.5}\text{Al}_{10}$ bulk // *Phys. Rev. E.* 2014. V. 91.
65. Song K. K. et al. / Significant tensile ductility induced by cold rolling in $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ bulk metallic glass // *Intermetallics.* 2011. V.19. P. 1394-1398.
66. Lee M. H. et al. / Deformation-induced microstructural heterogeneity in monolithic $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Cu}_{9.8}\text{Ni}_{10.2}\text{Be}_{25}$ bulk metallic glass // *Phys. Stat. Solidi RRL.* 2009. V. 3. P. 46-48.
67. Zhang Y., Wang W. H., Greer A. L. / Making metallic glasses plastic by control of residual stress // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P. 857-860.
68. Scudino S. et al. / Ductile bulk metallic glasses produced through designed heterogeneities // *Scripta Mater.* 2011. V. 65. P. 815-818.
69. Liu J. W., Cao Q. P., Chen L. Y., Wang X. D., Jiang J. Z. / Shear band evolution and hardness change in cold-rolled bulk metallic glasses // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 4827-4840.
70. Liu Y., Schumacher G., Riesemeier H. Banhart J. / Change in atomic coordination in a heavily deformed metallic glass // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115.
71. Spaepen F. / A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses // *Acta Metall.* 1977. V. 25. P. 407-415.
72. Waseda Y., Aust K., Masumoto T. / Structural changes in amorphous $\text{Pd}_{77}\text{Si}_{17}\text{Cu}_6$ due to cold rolling and low temperature annealing // *Scripta Metall.* 1979. V. 13. P. 187-190.
73. Haruyama O. et al. / Characterization of free volume in cold-rolled $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ bulk metallic glasses // *Acta Mater.* 2013.V. 61. P. 3224-3232.
74. Vempati U.K., Valavala P.K., Falk. M.L., Almer, J., Hufnagel T. C. / Length-scale dependence of elastic strain from scattering measurements in metallic glasses // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85.
75. Yavari A.R. et al. / Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 1611-1619.
76. Greer A.L., Rutherford K.L., Hutchings M. / Wear resistance of amorphous alloys and related materials // *International Materials Reviews.* 2002. V. 47. P. 87-112.

77. M.L. Trudeau, R. Schulz, D. Dussault, A. Vanneste, Structural changes during high-energy ball milling of iron-based amorphous alloys: Is high-energy ball milling equivalent to a thermal process // *Physical Review Letters*. 1990. V. 64. P. 99-102.
78. He Y., Shiflet G.J., Poon S.J. / Ball milling-induced nanocrystal formation in aluminum-based metallic glasses // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1995. V. 43. P. 83-91.
79. Fan G.J., Quan M.X., Hu Z.Q., Loser W., Eckert J. / Deformation-induced microstructural changes in Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ metallic glass // *Journal of Materials Research*. 1999. V. 14. P. 3765-3774.
80. Bednarcik J., Burkel E., Saksl K., Kollar P., Roth S. / Mechanically induced crystallization of an amorphous CoFeZrB alloy // *Journal of Applied Physics*. 2006. V. 100.
81. Kwon Y.S., Kim J.S., Povstugar I.V., Yelsukov E.P., Choi P.P. / Role of local heating in crystallization of amorphous alloys under ball milling: An experiment on Fe₉₀Zr₁₀ // *Physical Review B*. 2007. V. 75.
82. Chen H., He Y., Shiflet G.J., Poon S.J. / Deformation-induced nanocrystal formation in shear bands of amorphous alloys // *Nature*. 1994. V. 367. P. 541-543.
83. Gao M.C., Hackenberg R.E., Shiflet G.J. / Deformation-Induced Nanocrystal Precipitation in Al-Base Metallic Glasses // *Materials Transactions*. 2001. V. 42. P. 1741-1747.
84. Jiang W.H., Pinkerton F.E., Atzmon M. / Deformation-induced nanocrystallization in an Al-based amorphous alloy at a subambient temperature // *Scripta Materialia*. 2003. V. 48. P. 1195-1200.
85. Yavari A.R., Georgarakis K., Antonowicz J., Stoica M., Nishiyama N., Vaughan G., Chen M., Pons M. / Crystallization during Bending of a Pd-Based Metallic Glass Detected by X-Ray Microscopy // *Physical Review Letters*. 2012. V. 109.
86. Kim J.J., Choi Y., Suresh S., Argon A.S. / Nanocrystallization during nanoindentation of a bulk amorphous metal alloy at room temperature // *Science*. 2002. V. 295. P. 654-657.
87. Jiang W.H., Pinkerton F.E., Atzmon M. / Effect of strain rate on the formation of nanocrystallites in an Al-based amorphous alloy during nanoindentation // *Journal of Applied Physics*. 2003. V. 93. P. 9287-9290.
88. Chang H.J., Kim D.H., Kim Y.M., Kim Y.J., Chattopadhyay K. / On the origin of nanocrystals in the shear band in a quasicrystal forming bulk metallic glass Ti₄₀Zr₂₉Cu₉Ni₈Be₁₄ // *Scripta Materialia*. 2006. V. 55. P. 509-512.
89. Zhang T., Men H. / Plastic deformability and precipitation of nanocrystallites during compression for a Cu–Zr–Ti–Sn bulk metallic glass // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. V. 434. P. 10-12.

90. Fornell J., Rossinyol E., Surinach S., Baro M.D., Li W.H., Sort J. / Enhanced mechanical properties in a Zr-based metallic glass caused by deformation-induced nanocrystallization // *Scripta Materialia*. 2010. V. 62. P. 13-16.
91. Boucharat N., Hebert R., Rosner H., Valiev R.Z., Wilde G. / Synthesis routes for controlling the microstructure in nanostructured $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. V. 434. P. 252-254.
92. Henits P., Revesz A., Zhilyaev A.P., Kovacs Z. / Severe plastic deformation induced nanocrystallization of melt spun $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ amorphous alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V. 461. P. 195-199.
93. Chen M.W., Inoue A., Zhang W., Sakurai T. / Extraordinary Plasticity of Ductile Bulk Metallic Glasses // *Physical Review Letters*. 2006. V. 96.
94. Hebert R.J., Perepezko J.H. / Effect of Intense Rolling and Folding on the Phase Stability of Amorphous Al-Y-Fe Alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*. 2008. V. 39. P. 1804-1811.
95. Nishiyama N., Inoue A., Chen M.W. / Micromechanisms of serrated flow in a $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{30}\text{P}_{20}$ bulk metallic glass with a large compression plasticity // *Acta Materialia* 56 (2008) 2834–2842.
96. Csontos A.A., Shiflet G.J. / Formation and chemistry of nanocrystalline phases formed during deformation in aluminum-rich metallic glasses // *Nanostructured Materials*. 1997. V. 9. P. 28-289.
97. Hebert R.J., Boucharat N., Perepezko J.H., Rosner H., Wilde G. / Calorimetric and microstructural analysis of deformation induced crystallization reactions in amorphous $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. V. 434. P. 18-21.
98. Fan G.J., Quan M.X., Hu Z.Q., Loser W., Eckert J. / Deformation-induced microstructural changes in $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass // *Journal of Materials Research*. 1999. V. 14. P. 3765-3774.
99. Jiang W.H., Atzmon M. / The effect of compression and tension on shear-band structure and nanocrystallization in amorphous $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$: a high-resolution transmission electron microscopy study // *Acta Materialia*. 2003. V. 51. P. 4095-4105.
100. Vierke J., Schumacher G., Pilyugin V.P., Denks I.A., Zizak I., Wolf C., Wanderka N., Wollgarten M., Banhart J. / Deformation-induced crystallization in amorphous $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{La}_5$ alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. V. 493. P. 683-691.
101. Mazzone G., Montone A., Antisari M.V. / Effect of plastic flow on the kinetics of amorphous phase growth by solid state reaction in the Ni-Zr system // *Physical Review Letters*. 1990. V. 65. P. 2019-2022.

102. Pampillo C.A., Chen H.S. / Comprehensive plastic deformation of a bulk metallic glass // Mater. Sci. Eng. 1974. V. 13. P. 181.
103. Ketov S.V., Trifonov A.S., Ivanov Y.P., Churyumov A.Y., Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Jiang J., Louzguine-Luzgin D.V., Eckert J., Orava J., Greer A.L. / On cryothermal cycling as a method for inducing structural changes in metallic glasses // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. P. 137-145.
104. Guo W., Yamada R., Saida J. / Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment // Intermetallics. 2018. V. 93. P. 141-147.
105. Das J., Tang M.B., Kim K.B., Theissmann R., Baier F., Wang W.H., et al. / Phys Rev Lett. // 2005. V. 94.
106. Sun Y.F., Shek C.H., Guan S.K., Wei B.C., Geng J.Y. // Mater Sci Eng A. Struct Mater Prop. Microstruct. Process. // 2006. V. 435. P. 132.
107. Liu J. W., Cao Q. P., Chen L. Y., Wang X. D., Jiang J. Z / Shear band evolution and hardness change in cold-rolled bulk metallic glasses // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 4827-4840.
108. Wang W.H., Yang Y., Nieh T.G., Liu C.T. / On the source of plastic flow in metallic glasses: concepts and models // Intermetallics. 2015. V. 67. P. 81-86.
109. Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C.T., Ruan H.H., Lu J. / Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // Sci. Rep. 2014. V. 4757.
110. Scudino S., Jerliu B., Surreddi K.B., Kühn U., Eckert J. / Effect of cold rolling on compressive and tensile mechanical properties of $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{18}Ni_{14.5}Al_{10}$ bulk metallic glass // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 128-130.
111. Dong J., Gao M., Huan Y., Feng Y.H., Liu W., Wang W. H. / Enhanced tensile plasticity of Zr based bulk metallic glasses by a stress induced large scale flow // J. Alloys Compd. 2017. V. 727. P. 297-303.
112. Cheng J., Wang J., Yun Y., Rui J., Zhao W., Li F. / A novel core-shell structure reinforced Zr-based metallic glass composite with combined high strength and good tensile ductility // J. Alloys Compd. 2019. V. 803. P. 413-416.
113. Churyumov A.Y., Bazlov A.I., Tsarkov A.A., Solonin A.N., Louzguine-Luzgin D.V. / Microstructure, mechanical properties, and crystallization behavior of Zr- based bulk metallic glasses prepared under a low vacuum // J. Alloys Compd. 2016. V. 654. P.87-94.
114. Wang Z., Ketov S.V., Chen C.L., Shen Y., Ikuhara Y., Tsarkov A.A., Louzguine-Luzgin D.V., Perepezko J.H. / Nucleation and thermal stability of an icosahedral nanophase during the early crystallization stage in Zr-Co-Cu-Al metallic glasses // Acta Mater. 2017. V. 132. P. 298-306.

115. Qiao J., Jia H., Liaw P.K. / Metallic glass matrix composites // Mater. Sci. Eng. R Rep. 2016. V. 100. P. 1-69.
116. Kim D.H., Kim W.T., Park E.S., Mattern N., Eckert J. / Phase separation in metallic glasses // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. P. 1103-1172.
117. Inoue A., Masumoto N., Masumoto T. / Al-Ni-Co-Y amorphous alloys with high mechanical strengths wide super-cooled liquid region and large glass-forming capacity // Mater. Trans. JIM. 1990. V. 31. P. 493.
118. Абросимова Г., Аронин А., Баркалов О. и др. / Структурные превращения в аморфном сплаве $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{6.1}\text{Co}_{2}\text{Gd}_{6}\text{Si}_{10.9}$ при многократной прокатке // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. В. 2.
119. Louzguine-Luzgin D.V. / Comparative study of the effect of cold rolling on the structure of Al-RE-Ni-Co (RE = rare-earth metals) amorphous and glassy alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. P. 3903-3909.
120. Inoue A., Sobu S., Louzguine D. V. et al. / Ultrahigh strength Al-based amorphous alloys containing Sc // J. Mater. Res. 2004. V. 19.
121. Hebert R.J., Perepezko J.H. / Deformation-driven catalysis of nanocrystallization in amorphous Al alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 728. P. 375-377.
122. Inoue A., Matsumoto N., Masumoto T. / Al-Ni-Y-Co amorphous alloys with high mechanical strengths, wide supercooled liquid region and large glass-forming capacity // Mater. Trans. JIM. 1990. V. 31. P. 493-500.
123. A. Inoue, Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems, Prog. Mater. Sci. 43 (1998) 365–520.
124. Louzguine D.V., Inoue A. / Electronegativity of the constituent rare-earth metals as a factor stabilizing the supercooled liquid region in Al-based metallic glasses // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79.
125. Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A., Botta W.J. / Reduced electronegativity difference as a factor leading to the formation of Al-based glassy alloys with a large super-cooled liquid region of 50 K // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88.
126. Wang J.Q., Liu Y.H., Imhoff S., Chen N., Louzguine-Luzgin D.V., Takeuchi A., Chen M.W., Kato H., Perepezko J.H., Inoue A. / Enhance the thermal stability and glass forming ability of Al-based metallic glass by Ca minor-alloying // Intermetallics. 2012. V. 29. P. 35-40.

127. Kim Y.H., Inoue A., Masumoto T. / Ultrahigh mechanical strengths of Al₈₈Y₂Ni_{10-x}M_x (M=Mn, Fe or Co) amorphous alloys containing nanoscale fcc-Al particles // Mater. Trans. JIM. 1991. V. 32. P. 599-608.
128. Wang J.Q., Zhang H.W., Gu X.J., and Lu K., Sommer F., Mittemeijer E.J. / Identification of nanocrystal nucleation and growth in Al₈₅Ni₅Y₈Co₂ metallic glass with quenched-in nuclei // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 3319-3321.
129. Calin M., Rudiger A., Koester U. / Primary crystallization of Al-Based metallic glasses // J. Metast. Nanocryst. Mater. 2000. V. 8. P. 359-364.
130. Bassim N., Kiminami C.S., Kaufman M.J. / Phases formed during crystallization of amorphous Al₈₄Y₉Ni₅Co₂ alloy // J. Non. Cryst. Solid. 2000. V. 273. P. 271-276.
131. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Barkalov O.I., Dement'eva M.M. / Formation of the nanostructure in amorphous alloys of the Al-Ni-Y system // Phys. Solid. State. 2013. V. 55. P. 1773-1778.
132. Abrosimova G.E., Aronin A.S. / The fine structure of FCC nanocrystals in Al-and Ni-based alloys // Phys. Solid State. 2002. V. 44. P. 1003-1007.
133. Bassim N., Kiminami C.S., Kaufman M.J., Oliveira M.F., Perdigao M.N.R.V., Botta Filho W.J. / Crystallization behavior of amorphous Al₈₄Y₉Ni₅Co₂ alloy // Mater. Sci. Eng.A. 2001. P. 304-306.
134. Styles M.J., Sun W.W., East D.R., Kimpton J.A., Gibson M.A., Hutchinson C.R. / On the competition in phase formation during the crystallization of Al-Ni-Y metallic glasses // Acta Mater. 2016. V. 117. P. 170-187.
135. Lay M.D.H., Hill A.J., Saksida P.G., Gibson M.A., Bastow T.J. / ²⁷Al NMR measurement of fcc Al configurations in as-quenched Al₈₅Ni₁₁Y₄ metallic glass and crystallization kinetics of Al nanocrystals // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 79-88.
136. Louzguine D.V., Inoue A. / Full or partial replacement of Y by rare-earth and some other elements in the Al₈₅Y₈Ni₅Co₂ alloy // J. Light Met. 2001. V. 1. P. 105-109.
137. Sá Lisboa R.D., Kiminami C.S. / Primary crystallization in amorphous Al₈₄Ni₈Co₄Y₃Zr₁ alloy // J. Non. Cryst. Solid. 2002. V. 304. P. 36-43.
138. He Y., Dougherty G.M., Shiflet G.J., Poon S.J. / Unique metallic glass formability and ultra-high tensile strength in Al-Ni-Fe-Gd alloys // Acta Metall. 1993. V. 41. P. 337-343.
139. Hono K., Zhang Y., Tsai A.P., Inoue A., Sakurai T. / Solute partitioning in partially crystallized Al-Ni-Ce(-Cu) metallic glasses // Scripta Mater. 1995. V. 32. P. 191-196.
140. Louzguine D.V., Inoue A. / Strong influence of supercooled liquid on crystallization of the Al₈₅Ni₅Y₄Nd₄Co₂ metallic glass // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78.

141. Louzguine D.V., Inoue A. / Crystallization behaviour of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature // J. Non. Cryst. Solid. 2002. V. 311. P. 281-293.
142. Kolmogorov A.N. / A statistical theory for the recrystallisation of metals // Izv. Akad. Nauk. USSR Ser. Matem. 1937. V. 3. P. 355-359.
143. Johnson M.W.A., Mehl K.F. / Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Eng // Trans. Am. Inst. Mining. Met. Eng. 1939. V. 135. P. 416-442.
144. Avrami M. / Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 177-184.
145. Perepezko J.H., Hebert R.J., Tong W.S. / Amorphization and nanostructure synthesis in Al alloys // Intermetallics. 2002. V. 10.
146. Perepezko J.H., Hebert R.J. / Amorphous aluminum alloys—synthesis and stability // JOM. 2002. V. 54. P. 34-39.
147. Louzguine D.V., Inoue A. / Investigation of structure and properties of the Al–Y–Ni–Co–Cu metallic glasses // J. Mater. Res. 2002. V. 17. P. 1014-1018.
148. Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. / Observation of linear defects in Al particles below 7 nm in size // J. Mater. Res. 2006. V. 21. P. 1347-1350.
149. Louzguine D.V., Inoue A. / Influence of a supercooled liquid on crystallization behaviour of Al–Y–Ni–Co metallic glass // Mater. Lett. 2002. V. 54. P. 75-80.
150. Bazlov A.I., Tabachkova N.Y., Zolotarevsky V.S., Louzguine-Luzgin D.V. / Unusual crystallization of Al₈₅Y₈Ni₅Co₂ metallic glass observed in situ in TEM at different heating rates // Intermetallics. 2018. V. 94. P. 192-199.
151. Inoue A. / Recent Progress of Zr-Based Bulk Amorphous Alloys, Science reports of the Research Institutes // Tohoku University. 1996. V. 42. P. 1-11.
152. Lee M. H. / Improved plasticity of bulk metallic glasses upon cold rolling // Scr. Mater. 2010. V. 62. P. 678-681.
153. Xu Y., Hahn H., Li J. / Effects of room-temperature rolling on microstructure and crystallization behavior of Zr₅₅Cu₄₀Al₅ metallic glass // Intermetallics. 2010. V. 18. P. 2039-2043.
154. Yan H. / Microstructure Evolution of Zr₅₀Cu₁₈Ni₁₇Al₁₀Ti₅ Bulk Metallic Glass during Cold-rolling // J. Mater. Sci. Technol. 2012. V. 8. P. 756-760.
155. Wulf T. W., Spaepen F. / The relation between embrittlement and structural relaxation of an amorphous metal // Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop. 1990. V. 61. P. 739-750.

156. Zhu J., Yang M., Wang C., Yang S., Han J., Xie G., Liu X. / Formation of two-glassy-phase bulk metallic glass in Zr-Co-Al-Y immiscible system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 781. P. 8-12.
157. Wang T., Wang L., Wang Q., Liu Y., Hui X. / Pronounced Plasticity Caused by Phase Separation and β -relaxation Synergistically in Zr–Cu–Al–Mo Bulk Metallic Glasses // *Scientific Reports*. 2017. V. 7.
158. Caron A., Zhang Q.S., Minkow A., Zadorozhnyy V.A., Fukuhara M., H.-J. Fecht, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue / Mesostructural effects on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glasses // *Materials Science and Engineering A*. 2012. V. 555. P. 57-62.
159. Kim D. H. / Phase separation in metallic glasses // *Prog. Mater. Sci.* 2013. V. 8. P. 1103-1172.
160. Shi H. / Enhancing strength and plasticity of Zr-based bulk metallic glasses by Zr partially substituted Fe and isothermal annealing // *J. Non. Cryst. Solids*. 2020. V. 543.
161. Abrosimova G. E., Aronin A. S., Barkalov O. I., Dement'eva M. / Formation of the nanostructure in amorphous alloys of the Al—Ni—Y system // *Phys. Sol. State*. 2013. V. 55. P. 1773-1778.
162. Inoue A., Matsumoto N., and Masumoto T. / *Mater. Trans. JIM* 31. 1990. V. 493.
163. Inoue A., Kimura H.M., Kita K. / *New Horizons in Quasicrystals* // World Scientific. 1997. P. 256.
164. Greer A.L. / *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* 2001. V. 68. P. 304-306.
165. He Y., Shiflet G.J., Poon S.J. / *Acta Metall. Mater.* 1995. V. 43. P. 83.
166. Chen H., He Y., Shiflet G.J., Poon S.J. / *Nature*. 1994. V. 367. P. 541.
167. Jiang W.H., Pinkerton F.E., Atzmon M. / *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 9287.
168. Jiang W.H., Atzmon M. / *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 4095.
169. Csontos A.A., Shiflet G.J. / *Nanostruct. Mater.* 1997. V. 9. P. 281.
170. Yavari A.R., Botta Filho W.J., Rodrigues C.A.D., Cardoso C., Valiev R.Z. / *Scr. Mater.* 2002. V. 295. P. 654.
171. Jiang W.H., Pinkerton F.E., Atzmon M. / *Scr. Mater.* 2003. V. 48. P. 1195.
172. Rizzi P., Habib A., Castellero A., Battezzati L. / *Intermetallics*. 2013. V. 33. P. 38.
173. Perepezko J.H., Hebert R.J., Tong W.S. / *Intermetallics*. 2002. V. 10. P. 1079.
174. Zhuang Y.X., Jiang J.Z., Zhou T.J., Rasmussen H., Gerward L., Mezouar M., Crichton W., Inoue A. / *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77.
175. Ye F., Lu K. / *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. P. 7018.
176. Ye F., Lu K. / *Acta Mater.* 1999. V. 47. P. 2449.
177. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. / *Mech. Mater.* 2017. V. 113. P. 19.

178. Nasu T., Kanazawa S., Hayashizaki S., Zhao S.X., Takahashi S., Usuki T., Kameda Y. / *Mater. Trans.* 2015. V. 56. P. 249.
179. Zhang Y., Wang W.H., Greer A.L. / *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P. 857.
180. Dmowski W., Yokoyama Y., Chuang A., Ren Y., Umemoto M., Tsuchiya K., Inoue A., Egami T. / *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 429.
181. Boltynjuk E.V., Gunderov D.V., Ubyivovk E.V., Lukianov A.V., Kshumanev A.M., Bednarz A., Valiev R.Z. / *AIP Conf. Proc.* 2016.
182. Louzguine-Luzgin D.V., Fukuhara M., Inoue A. / *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 1009-1015.
183. Joshi S.S., Samimi P., Ghamarian I., Katakam S., Collins P.C., Dahotre N.B. / *J. Appl. Phys.* 2015. V.118.
184. Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G. / Density changes in shear bands of a metallic glass determined by correlative analytical transmission electron microscopy // *Ultramicroscopy*. 2014. V.1 42. P. 1-9.
185. Lee M.H., Lee K.S., Das J., Thomasd J., Kühnd U., Eckert J. / Improved plasticity of bulk metallic glasses upon cold rolling // *Scripta Materialia*. 2010. V.62. P. 678-681.
186. Scudino S. / Mechanism of shear banding during cold rolling of a bulk metallic glass // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V.773. P. 883-889.
187. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. / Shear bands in metallic glasses // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2013. V. 74. P. 71-132.
188. Ketov S.V., Sun Y.H., Nachum S., Lu Z., Checchi A., Beraldin A.R., Bai H.Y., Wan W.H., Louzguine D.V., Carpenter M.A., Greer A.L. / Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain // *Nature*. 2015. V. 524. P. 200-203.
189. Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y. / Softening and dilatation in a single shear band // *Acta Materialia*. 2011. V. 59. P. 5146-5158.
190. Louzguine-Luzgin D.V., Wada T., Kato H., Perepezko J., Inoue A. / In situ phase separation and flow behavior in the glass transition region // *Intermetallics*. 2010. V. 18. P. 1235-1239.
191. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. / Shear bands in metallic glasses // *Mater.Sci.Eng.R Rep.* 2013. V. 74. P. 71-132.
192. Ripley B. D. / The second-order analysis of stationary point processes // *J. Appl. Probab.* 1976. V. 13. P. 255-266.
193. Louzguine-Luzgin D.V., Jiang J., Bazlov A.I., Zolotarevsky V.S., Mao H., Ivanov Y.P., Greer A.L. / Phase separation process preventing thermal embrittlement of a Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass // *Scripta Mater.* 2019. V. 167. P. 31-36.

194. Faupel F., Frank W., Macht M.P., Mehrer H., Naundorf V., Ratzke K., Schober H.R., Sharma S.K., Teichler H. / Diffusion in metallic glasses and supercooled melts // *Rev. Mod. Phys.* 2003. V. 75. P. 237-280.
195. Bokeloh J., Divinski S.V., Reglitz G., Wilde G. / Tracer measurements of atomic diffusion inside shear bands of a bulk metallic glass // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107.
196. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. / On nanovoids formation in shear bands of an amorphous Al-based alloy // *Mech. Mater.* 2017. V. 113. P. 9-23.
197. Louzguine-Luzgin D.V., Jiang J., Bazlov A.I., Zolotarevsky V.S., Mao H., Ivanov Y.P., Greer A.L. / Phase separation process preventing thermal embrittlement of a Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass // *Scripta Mater.* 2019. V. 167. P. 31-36.
198. Turchanin M.A., Agraval P.G., Nikolaenko I.V. / Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system // *J. Phase Equil.* 2003. V. 24. P. 307-319.
199. Bosong Li, Sergio Scundino, Bernd Gludovatz, Jamie J. Kruzic / Role of pre-existing shear band morphology in controlling the fracture behavior of a Zr-Ti-Cu-Ni-Al bulk metallic glass // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. V. 786. P. 139.
200. Li Q.K., Li M. / Free volume evolution in metallic glasses subjected to mechanical deformation // *Mater. Trans.* 2007. V. 48. P. 1816-1821.
201. Ketov S.V., Nguyen H.K., Trifonov A.S., Nakajima K., Louzguine-Luzgin D.V. / Huge reduction of Young's modulus near a shear band in metallic glass // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 687. P. 221-226.
202. Chen H.S. / Stored energy in a cold-rolled metallic glass // *Appl. Phys. Lett.* 1976. V. 29. P. 328-330.
203. Flores K.M., Suh D., Dauskardt R.H., Asoka-Kumar P., Sterne P.A., Howell R.H. / Characterization of free volume in a bulk metallic glass using positron annihilation spectroscopy // *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. P. 1153-1161.
204. Nagel C., Ratzke K., Schmidtke E., Wolff J., Geyer U. / Free-volume changes in the bulk metallic glass and the undercooled liquid // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 1998. V. 57. P. 10224-10227.
205. Li Q.K., Li M. / Atomic scale characterization of shear bands in an amorphous metal // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88.
206. Pampillo C.A. / Flow and fracture in amorphous alloys // *J. Mater. Sci.* 1975. V. 10. P. 1194-1227.
207. Chen H.S. / Glassy metals // *Rep. Prog. Phys.* 1980. V. 43. P. 353-432.
208. Ding G., Li C., Zaccane A., Wang W.H., Lei H.C.F., Jiang F., Ling Z., Jiang M.Q. / Ultrafast extreme rejuvenation of metallic glasses by shock compression // *Sci. Adv.* 2019. V. 5.

209. Li J., Gu X., Hufnagel T.C. / Using fluctuation microscopy to characterize structural order in metallic glasses // *Microsc. Microanal.* 2003. V. 9. P. 509-515.
210. Kim D.H., Kim W.T., Park E.S., Mattern N., Eckert J. / Phase separation in metallic glasses // *Prog. Mater. Sci.* 2013. V. 58. P. 1103-1172.
211. Scudino S., Jerliu B., Surreddi K.B., Kühn U., Eckert J. / Effect of cold rolling on compressive and tensile mechanical properties of Zr_{52.5}Ti₅Cu₁₈Ni_{14.5}Al₁₀ bulk metallic glass // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 128-130.
212. Louzguine-Luzgin D.V., Jiang J., Bazlov A.I., Zolotarevsky V.S., Mao H., Ivanov Y.P., Greer A.L. / Phase separation process preventing thermal embrittlement of a Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass // *Scripta Mater.* 2019. V. 167. P. 31-36
213. Chen S., Tu J., Wu J., Hu Q., Xie S., Zou J., Zeng X. / Phase separation and significant plastic strain in a Zr-Cu-Ni-Al-Fe bulk metallic glass // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. V. 656. P. 84-89.
214. Churyumov A.Y., Bazlov A.I., Zadorozhnyy V.Y., Solonin A.N., Caron A., Louzguine-Luzgin D. V. / Phase transformations in Zr-based bulk metallic glass cyclically loaded before plastic yielding // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 550. P. 358-362.
215. Zolotarevsky V.S., Bazlov A.I., Igrevskaia A.G., Aronin A.S., Abrosimova G.E., Louzguine-Luzgin D. V. / Significant Mechanical Softening of an Al-Y-Ni-Co Metallic Glass on Cold and Hot Rolling // *JOM.* 2019. V. 71. P. 4079-4085.
216. Dong W., Ge J., Ke Y., Ying H., Zhu L., He H., Liu S., Lu C., Lan S., Almer J., Ren Y., Wang X.L. / In-situ observation of an unusual phase transformation pathway with Guinier-Preston zone-like precipitates in Zr-based bulk metallic glasses // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 819. P. 153.
217. Park E., Kim D. / Phase separation and enhancement of plasticity in Cu-Zr-Al-Y bulk metallic glasses // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 2597-2604.
218. Caron A., Zhang Q.S., Minkow A., Zadorozhnyy V.A., Fukuhara M., Fecht H.J., Louzguine-Luzgin D. V., Inoue A. / Mesostructural effects on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glasses // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 555. P. 57-62.
219. Wang T., Ma X., Chen Y., Qiao J., Xie L., Li Q. / Structural heterogeneity originated plasticity in Zr-Cu-Al bulk metallic glasses // *Intermetallics.* 2020. V. 121. P.106.