

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

---

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

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

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
к.т.н. Базлов Андрей Игоревич

Москва – 2022

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

### **Научная новизна работы**

1. Показано, что прокатка при 200 °С 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 °С 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 °С 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. Igevskaya, 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. Игевская «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 / Igevskaya, 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. Igevskaya, 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 / Игевская А.Г., Базлов А.И. // Физика металлов и материаловедение. Том 122, №2, 2021, с. 131-137 DOI: [10.31857/S0015323021020054](https://doi.org/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 только аттестованных приборов и измерительных установок, современных исследовательских методик, а также использованием метода планирования эксперимента и статистической обработки экспериментальных данных. Текст диссертации и автореферат проверены на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В первой главе** проведен анализ литературных данных по основным современным методам получения аморфных сплавов, их свойствам и особенностям. Рассмотрены проблемы, которые затрудняют широкое использование металлических стекол в промышленности. Рассмотрены вопросы влияния деформации и термической обработки на структуру и свойства металлических стекол с различной стеклообразующей способностью. Определены основные виды структур, которые позволяют добиться повышения пластичности аморфных сплавов. Исходя из проведенного обзора литературы, были сделаны следующие выводы:

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 формированию большого количества свободного объема (области 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 (здесь и далее под омоложением подразумевается процесс обратный структурной релаксации, т. е. восстановление «утраченного» в процессе нагрева металлического стекла свободного объема) и способна дать положительный эффект снижения хрупкости данных материалов. Повышение пластичности возможно за счет более гомогенного распределения полос сдвига по сечению материала, затруднению их продвижения, а также создания большого числа мест их предпочтительного зарождения.
3. В аморфных сплавах на основе алюминия с низкой стеклообразующей способностью, содержащих иттрий и неодим, при холодной деформации возможно выделение наночастиц  $\alpha$ -Al. Возможность формирования негомогенной структуры является причиной выбора сплава  $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$  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 для выбора сплавов данной системы в качестве объектов исследования.

**Во второй главе** описаны объекты и методики, по которым проводились эксперименты. Выбор объектов и методик был обоснован обзором литературы, целью работы и поставленными задачами. Составы исследуемых сплавов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы исследуемых сплавов

Обозначение сплава	Атомная доля компонентов, %						
	Al	Y	Ni	Co	Zr	Cu	Fe

$\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$	85	8	5	2	–	–	–
$\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$	10	–	–	–	45	45	–
$\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$	10	–	–	–	55	35	–
$\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Al}_{10}$	10	–	–	–	65	25	–
$\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$	10	–	–	–	62,5	22,5	5
$\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{32,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$	10	–	–	–	52,5	32,5	5
$\text{Zr}_{42,5}\text{Cu}_{42,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$	10	–	–	–	42,5	42,5	5

Сплавы выплавляли путем смешения 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. Ленты исследуемых сплавов получали методом закалки расплава на вращающемся медном диске, скорость вращения диска составляла около 30 м/с. Таким образом, были получены тонкие ленты сплава  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  толщиной  $30 \pm 1$  мкм и ленты толщиной  $40 \pm 1$  мкм аморфных сплавов на основе циркония ( $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ ,  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ ,  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Al}_{10}$ ,  $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ ,  $\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{32,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$  и  $\text{Zr}_{42,5}\text{Cu}_{42,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ ).

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

Прокатку лент и объемных образцов проводили на прокатном стане по специально разработанной технологии. Образцы перед прокаткой зажимали между двумя половинами стального листа марки 12X18H10T (при прокатке лент) и прокатывали с тангенциальной скоростью 0,63 м/с до степеней деформации  $30 \pm 1$  %. Образцы ОМС были прокатаны в трубке из стали той же марки с тангенциальной скоростью 0,6 м/мин со степенью обжатия  $10 \pm 1$  %. Мягкая матрица способствовала прокатке образцов до высоких степеней деформации без разрушения. Прокатка осуществлялась при комнатной температуре и при повышенных температурах, которые всегда были ниже температуры  $T_g$  для данных сплавов. Термическую обработку образцов проводили в вакууме во избежание окисления образцов при температурах ниже температуры расстеклования ( $T_g$ ) со временем выдержки 15, 30, 60, 120 минут.

Структура образцов исследовалась методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием монохроматического излучения Cu-K $\alpha$ . 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 JEM-

ARM200FC, JEOL Co. Ltd, оснащенного корректором сферических аббераций (Cs) (CEOS, GmbH) и системой рентгеновского микроанализа NORAN System.

Изменение длины образца при нагревании и охлаждении проводилось с помощью dilatометра фирмы Linseis серии L75 с одинарным горизонтальным механическим толкателем со скоростью нагрева и охлаждения 0,083 K/с. Начальная длина образца составляла около 10 мм.

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).

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

**В третьей главе** представлены результаты исследования влияния режимов деформации и термической обработки на структуру и свойства ленточных образцов аморфного сплава  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ , обладающего низкой СОС.

Образование неупорядоченной структуры в полученных ленточных образцах в исходном состоянии подтверждено методами рентгенографии. ДСК-анализ показал, что аморфный сплав имел следующие характеристические температуры: температура стеклования ( $T_g$ ) 260 °С и температура кристаллизации ( $T_x$ ) 286 °С.

Отжиг лент сплава  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  был проведен с целью их кристаллизации, получения равномерной наноструктуры, содержащей большую объемную долю твердого раствора на основе алюминия и небольшое количество вторичной фазы; такая структура, предположительно, должна хорошо сказываться на характеристиках пластичности.

По результатам рентгеноструктурного анализа лент после отжига в течение 30 минут при различных температурах установлено, что при температурах отжига вплоть до 250 °С структура сплава остается полностью аморфной, а при 300 и 350 °С она представляет собой твердый раствор алюминия (Al) в аморфной матрице с небольшим количеством включений интерметаллидных фаз  $\text{Al}_3\text{Y}$  и  $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ . Отжиг при температуре 450 °С приводит к увеличению размеров кристаллов твердого раствора алюминия, а также выделению большого количества интерметаллидов  $\text{Al}_3\text{Y}$  и  $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ .

Микроструктура сплава  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  после отжига при  $T = 350 \text{ °С}$  представляет собой равноосные наночастицы алюминиевого твердого раствора, окруженные остаточной аморфной матрицей (рисунок 1 а, б). Было также проанализировано распределение данных

частиц по размерам и описано с помощью функции Гаусса (вставка на рисунке 1 а). Средний размер наночастиц алюминиевого твердого раствора ( $d_{cp}$ ) определялся методом случайных секущих и составил  $14 \pm 3$  нм.

На рисунке 1 в представлена структура сплава после отжига при температуре  $450^\circ\text{C}$ , которая представляет собой смесь кристаллов твердого раствора алюминия с иглообразными частицами интерметаллидов. При этом остаточная аморфная матрица полностью отсутствует и наблюдается увеличение размеров нанокристаллов  $\alpha\text{-Al}$  по сравнению с отжигом при  $T = 350^\circ\text{C}$ .

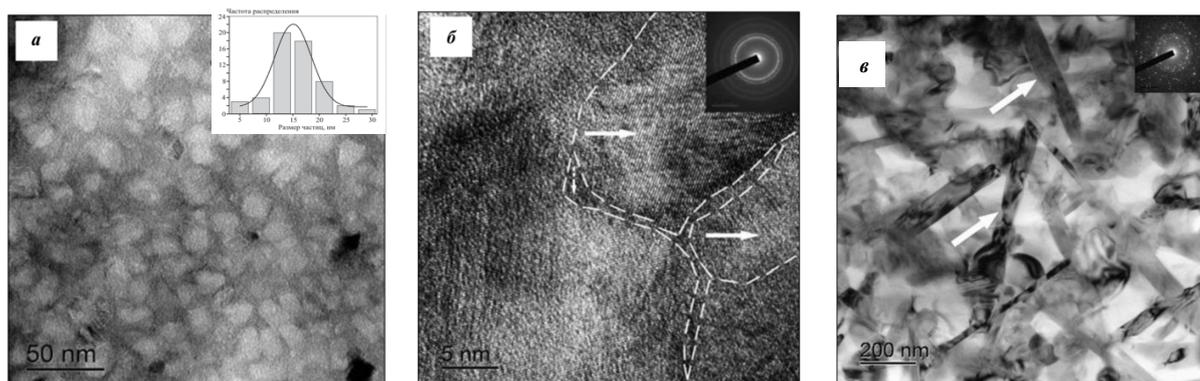


Рисунок 1 – Микроструктура образцов после отжига при  $350^\circ\text{C}$  (ПЭМ):  
 а – после отжига при  $350^\circ\text{C}$  масштаб 50 нм (вставка – распределение частиц  $\alpha\text{-Al}$  по размерам);  
 б – после отжига при  $350^\circ\text{C}$  масштаб 5 нм (аморфная матрица выделена штриховыми линиями, частицы  $\alpha\text{-Al}$  – стрелками)  
 в – после отжига при  $450^\circ\text{C}$  масштаб 50 нм (стрелками обозначены частицы интерметаллидов, вставка – дифракционная картина выбранной области)

На рисунке 2 представлена зависимость микротвердости сплава  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  от

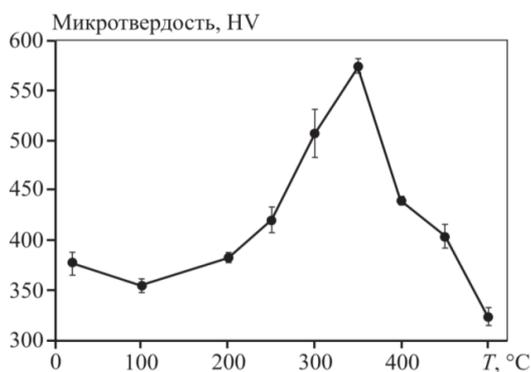


Рисунок 2 – Микротвердость образцов после отжига при различных температурах

температуры отжига в течение 30 мин. Отжиг сплава  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  при  $T = 100^\circ\text{C}$  приводит к незначительному снижению микротвердости, а при  $T \sim 250^\circ\text{C}$  она повышается. Это может быть связано с прохождением структурной релаксации сплава [1]. Появление нанокристаллов алюминия после отжига при  $T = 300$  и  $350^\circ\text{C}$  обуславливает дальнейший значительный рост твердости. Подобный эффект уже наблюдался в более ранней работе [2]. Выделяющийся наноразмерный твердый раствор алюминия, несмотря на то что мягче, чем исходная аморфная матрица, повышает твердость исходного сплава за счет своих размеров. Наблюдается охрупчивание лент после отжига при температурах выше  $350^\circ\text{C}$ , что связано с образованием в структуре наноразмерных кристаллов твердого раствора алюминия. Малый размер ( $\sim 15$  нм) затрудняет образование дислокаций внутри зерна, что, в свою очередь, препятствует

появлению пластичности. К охрупчиванию также приводит формирование интерметаллидов по границам зерен алюминиевого твердого раствора.

Повышение температуры отжига негативно сказывается на микротвердости сплава: ее значения резко снижаются и при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  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 нерастворимы), 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, которые являются одной из причин хрупкости сплава после отжига.

Кристаллизация сплава  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  проходит в 3 стадии. На первой стадии кристаллизуется твердый раствор алюминия из аморфной матрицы, после чего в структуре сплава остается часть аморфной матрицы. На второй стадии структура сплава не претерпевает серьезных изменений, лишь несколько укрупняются нанокристаллы твердого раствора алюминия. Третий этап кристаллизации связан с активным выделением и укрупнением частиц интерметаллидов  $\text{Al}_3\text{Y}$  и  $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ . При этом происходит постоянный рост нанокристаллов алюминия, что объясняется стремлением системы понизить свободную энергию за счет снижения удельной поверхности раздела.

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  $^{\circ}\text{C}$  со степенью деформации  $30 \pm 1\%$ . Выбранные температуры прокатки значительно ниже температуры расстеклования ( $T_g$ ) 260  $^{\circ}\text{C}$ , так чтобы ленты при деформации не кристаллизовались и деформация происходила в аморфном состоянии путем появления и распространения полос сдвига, что подтверждено результатами РСА на рентгенограммах (рисунок 3).

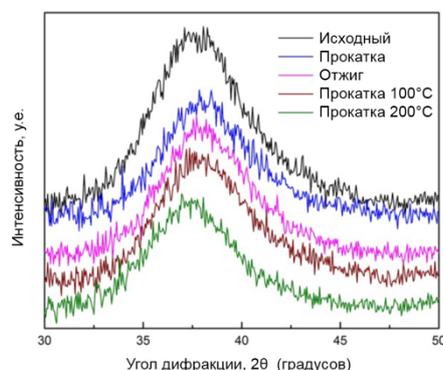
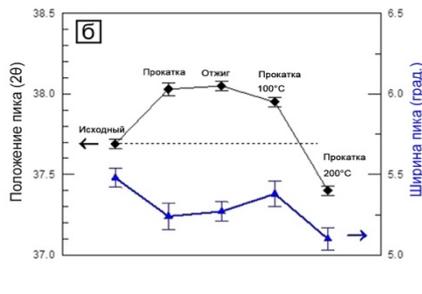
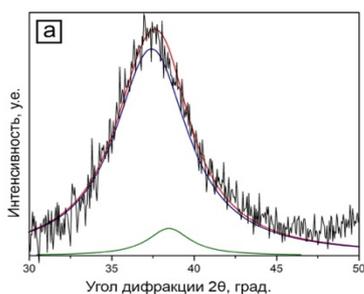


Рисунок 3– Рентгенограммы исследуемых сплавов

Основной дифракционный максимум описывается Гауссовой функцией, при этом в образце, прокатанном при 200  $^{\circ}\text{C}$ ,



наблюдается разделение дифракционных пиков (рисунок 4 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  $2\theta$ . В результате холодной и теплой прокатки при  $100^\circ\text{C}$  дифракционный максимум сдвигается к более высоким значениям  $2\theta$ , что указывает на перераспределение расположения атомов. Противоположный эффект обнаружен для образца, прокатанного при  $200^\circ\text{C}$ , что обусловлено частичной нанокристаллизацией чистого Al и обогащением остаточной аморфной матрицы растворенными элементами (рисунок 4 б).

Для анализа изменений структуры и подтверждения частичной кристаллизации образцов после прокатки при  $200^\circ\text{C}$  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 аморфных сплавов – равномерную и однородную, что также подтверждено микроэлектронограммой на рисунке 5 б. После проведения холодной прокатки при комнатной температуре и теплой прокатки при  $100^\circ\text{C}$  образцы все еще оставались аморфными (рисунок 5 в, г и 6 а, б), при этом образование полос сдвига наблюдалось во всех случаях. Однако после прокатки при  $200^\circ\text{C}$  в структуре наблюдается большое количество частиц  $\alpha\text{-Al}$  (рисунок 6 в, г), несмотря на то что эта температура ниже температуры стеклования ( $T_g$ )  $260^\circ\text{C}$  и температуры кристаллизации ( $T_x$ )  $286^\circ\text{C}$  для этого сплава. Большинство частиц имеют размер около 5 нм, а самые крупные из них достигают размера около 10 нм.

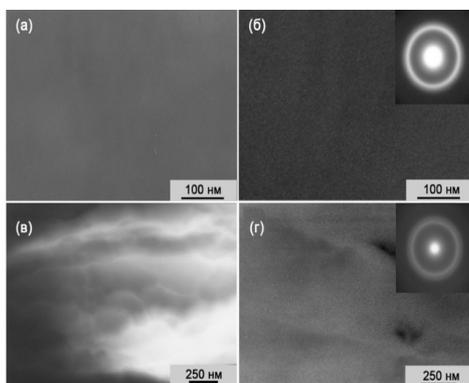


Рисунок 5 – Светлопольные (а, б) и темнопольные (в, г) изображения в ПЭМ микроструктуры исходных и прокатанных при комнатной температуре образцов, соответственно. Вставка на изображениях (в, г) – микроэлектронограмма.

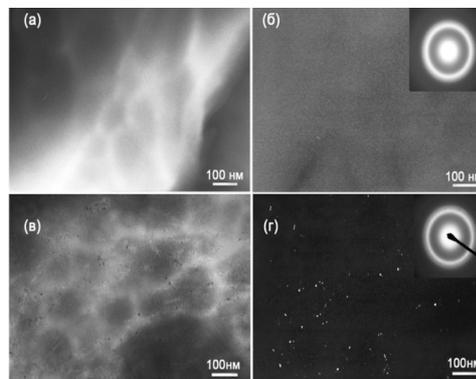


Рисунок 6 – Светлопольные (а, б) и темнопольные (в, г) изображения в ПЭМ микроструктуры образцов прокатанных при  $100^\circ\text{C}$  и  $200^\circ\text{C}$ , соответственно. Вставка на изображениях (в, г) – микроэлектронограмма.

Нанокристаллизация сплава  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  после прокатки наблюдается только при температуре  $200^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о достаточно высокой термической стабильности аморфной фазы.

Для того чтобы определить влияние изменения структуры на механические свойства сплава, измерили микротвердость лент в четырех состояниях: исходном, после прокатки при комнатной температуре и после прокатки при температурах 100 и 200 °С (рисунок 7).

Рисунок 7 – Зависимость твердости лент от режима деформации

Твердость лент после прокатки при комнатной температуре снижается, что связано с увеличением свободного объема между атомами, а при прокатке при температуре 100 °С она повышается, затем происходит снижение твердости при повышении температуры прокатки до 200 °С. Снижение твердости после прокатки является необычным явлением для данной группы сплавов. Данный эффект объясняется формированием большого количества свободного объема, образующегося при деформации, и выделением наноразмерных кристаллов алюминиевого твердого раствора в полосах сдвига. Снижение твердости связано с различием модуля сдвига аморфной матрицы и кристаллических частиц.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния режимов термической обработки, деформации, а также комбинирования этих видов обработки на структуру и свойства образцов сплава  $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ . Высокое значение СОС у этого сплава позволяет получить и аморфные образцы значительных размеров (ОМС). Известно, что данный сплав имеет высокий уровень прочности и большую пластичность при испытаниях на сжатие. В процессе отжига происходит фазовое расслоение в структуре сплава этого сплава [3, 4]. В исходном состоянии сплав  $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$  был аморфным, что подтверждено исследованиями микроструктуры ПЭМ.

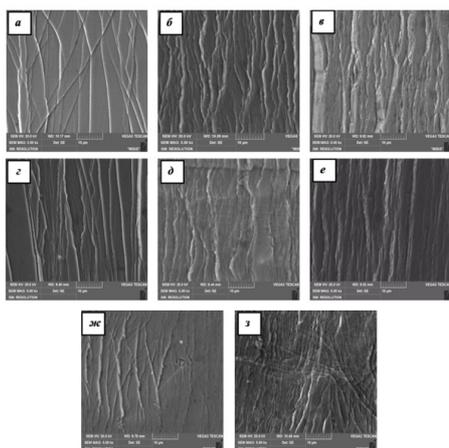


Рисунок 8 – Поверхность лент после прокатки с разной степенью деформации: при  $T_k$  (а – 5 % деформации; б – 15 % деформации; в – 30 % деформации), при  $T=300\text{ }^\circ\text{C}$  (г – 5 % деформации; д – 15 % деформации; е – 30 % деформации), при  $T_{ж.а.}$  (ж – 5 % деформации; з – 20 % деформации).

Первым этапом исследования являлся анализ влияния степени и температуры деформации при прокатке на формирование полос сдвига. 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). Микроструктура поверхности лент после прокатки, изученная методом СЭМ, представлена на рисунке 8.

На поверхности лент наблюдается большое число ступенек, образованных полосами сдвига при выходе на поверхность. Ступеньки

расположены под углом около  $45^\circ$  относительно плоскости ленты и перпендикулярны

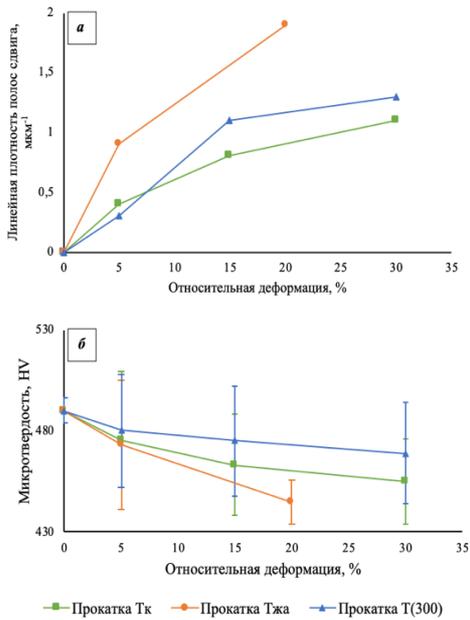


Рисунок 9 – Зависимость линейной плотности полос сдвига от величины относительной деформации (а), зависимость микротвердости лент от величины относительной деформации (б).

направлению прокатки. При малых деформациях при комнатной температуре (5 %) наблюдается образование больших ступеней полос сдвига с довольно низкой плотностью (число пересечений со ступенями сдвига на единицу длины) около  $0,4 \text{ мм}^{-1}$ .

При дальнейшем увеличении деформации локализация деформации наблюдается в областях между полосами сдвига, образующихся на начальной стадии деформации 5 %. Линейная плотность полос сдвига достигает  $0,8 \text{ мм}^{-1}$  и  $1,1 \text{ мм}^{-1}$  при деформации 15 и 30 % соответственно.

На рисунке 9 а представлены результаты измерения линейной плотности полос сдвига и микротвердости лент в зависимости от вида обработки. Можно выделить критическую плотность полос сдвига,

после достижения которой наблюдается искривление ступенек полос сдвига на поверхности. При всех вариантах обработки она составила около  $1 \text{ мкм}^{-1}$ . 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. После деформации в материале наблюдается снижение микротвердости сплава при всех исследованных режимах прокатки. При этом вне зависимости от режима величина снижения микротвердости пропорциональна степени деформации и, соответственно, плотности полос сдвига (рисунок 9 б). Снижение микротвердости сплава в результате деформации объясняется формированием в его структуре большого числа полос сдвига и сопутствующим повышением величины свободного объема [5]. Так как плотность полос сдвига достаточно большая, а свободный объем распространяется на расстояние вплоть до нескольких микрометров [6], то можно утверждать, что прокатка лент сплава  $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$  приводит к его макроскопическому омоложению [7]. 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 [8]. 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 ( $T_g$ ) [9].

Значительное снижение микротвердости после прокатки при температуре жидкого азота объясняется крайне высокой плотностью полос сдвига после деформации и, соответственно, значительным эффектом омоложения металлического стекла. Такое сильное 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. Большое число полос сдвига оказывает не только омолаживающий эффект на материал, но и является препятствием для развития одной доминантной полосы сдвига, способствующей разрушению материала [10].

С целью формирования гетерогенной структуры, после прокатки образцы были подвержены отжигу при температурах ниже температуры расстеклования. Аморфные ленты сплава  $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$  прокатывались при комнатной температуре 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.

Сильное влияние степени деформации при холодной прокатке на микротвердость

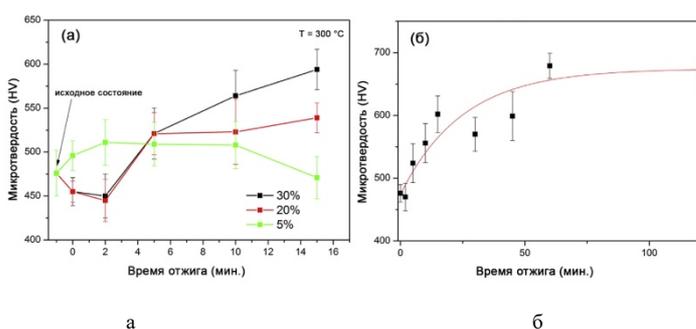


Рисунок 10 – Зависимости микротвердости лент сплава  $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$  от (а) времени отжига после деформации при различных деформациях и (б) времени отжига после холодной прокатки на 30% и последующего отжига при 300 °С

сплава после отжига можно наблюдать на рисунке 10 а. При небольших степенях деформации изменения твердости материала в зависимости от времени отжига находятся в пределах доверительного интервала. Увеличение степени деформации приводит к сильному росту твердости с увеличением времени

отжига и достигает плато после отжига продолжительностью более 50 минут (рисунок 10 б). Такое поведение характерно для процессов, контролируемых диффузией, например, зарождения и роста кристаллов.

Все механические свойства в пределах доверительного интервала не зависят от исходной толщины: будь то лента или объемный образец, а зависят от плотности полос сдвига, полученной после прокатки (рисунок 11).

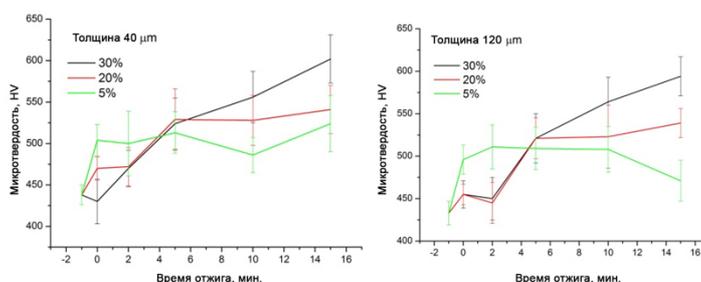


Рисунок 11– Микротвердость по Виккерсу лент сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$  с различной толщиной после термомеханической обработки

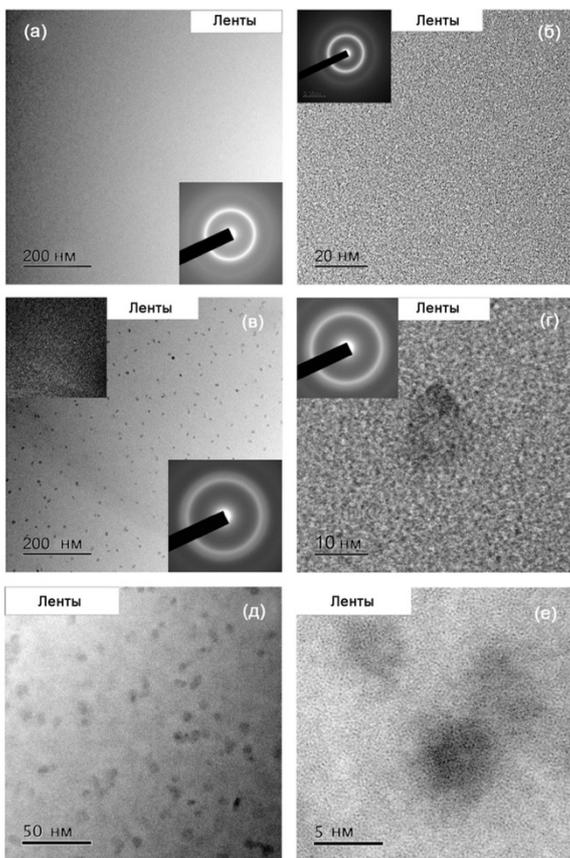


Рисунок 12– Микроструктура лент сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$  в ПЭМ: а – исходное состояние, б – отожженное состояние, в, г – прокатка со степенью деформации 30 % и последующий отжиг в течение 15 минут при 300 °С, д, е – прокатка со степенью деформации 30 % и последующий отжиг в течение 60 минут при 300 °С

Для установления причины роста твердости после ТМО был проведен анализ микроструктуры с помощью ПЭМ (рисунок 12). Результаты исследований показывают, что структура сплава в исходном и отожженном состоянии полностью аморфна и однородна (рисунок 12 а, б). Однако после ТМО в структуре наблюдаются наноразмерные однородно распределенные темные области. Эти области (частицы) также аморфны, но отличаются по составу (рисунок 12 в). Количество новых областей (частиц) растет с увеличением времени отжига (рисунок 12 в, д). Эти аморфные области выглядят аналогично тем, которые образуются при бинодальном механизме зарождения частиц [11]. Предложено две теории для объяснения характера увеличения 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), генерирующих упругую деформацию в кристаллических сплавах. 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. Распределение частиц по размерам показано на рисунке 13 а, б. Средний размер частиц после отжига в течение 15 и 60 минут почти одинаков (7 нм). Увеличивается только плотность их выделений.

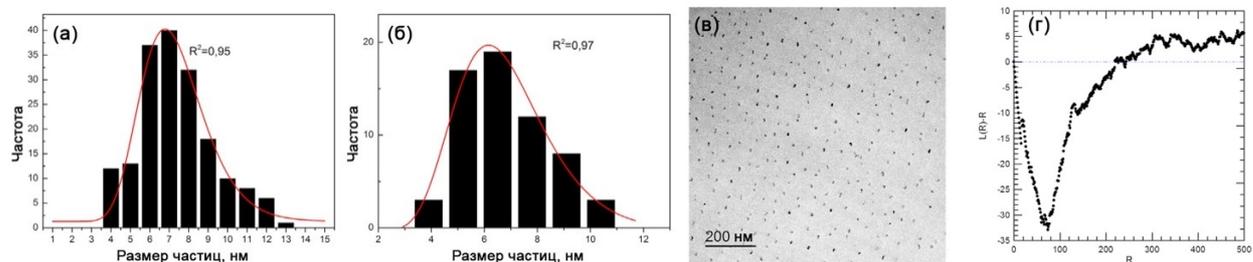


Рисунок 13 – Распределение размеров частиц после холодной прокатки и последующего отжига при 573 К в течение (а) 15 мин. и (б) 60 мин., (в) светлом поле ПЭМ изображение образца ленты отожженных при 573 К в течение 60 мин. и (г) L(R) как функция расстояния (R) в пикселях

Пространственное распределение появившихся после ТМО областей изучалось с помощью L-функции Рипли (L) как функции расстояния между точками (R) [12]. Эта функция используется для проверки того, является ли конфигурация точек пространственно случайной (Распределение положений точек подчиняется распределению Пуассона. Каждая темная область была взята за точку. Расчеты указывают на «отталкивающее» поведение между темными областями (отрицательные значения L(R)-R на рисунке 13 г), противоположное кластеризации (когда получены положительные значения L(R)-R). Это подтверждает диффузионную природу процесса образования новых аморфных областей (частиц), которые стремятся образоваться на максимально возможном расстоянии от соседних частиц из-за градиентов концентрации составляющих их элементов.

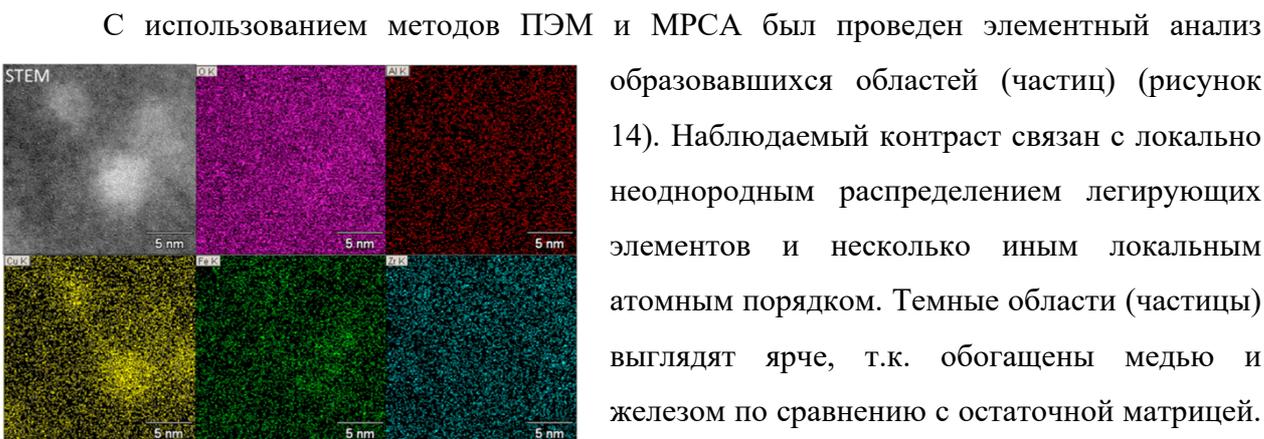


Рисунок 14 – Элементный анализ включений (яркие пятна на изображении соответствуют темным наноразмерным областям на рисунке 12) после холодной прокатки и последующего отжига при 300 °С в течение 60 мин.

С использованием методов ПЭМ и МРСА был проведен элементный анализ образовавшихся областей (частиц) (рисунок 14). Наблюдаемый контраст связан с локально неоднородным распределением легирующих элементов и несколько иным локальным атомным порядком. Темные области (частицы) выглядят ярче, т.к. обогащены медью и железом по сравнению с остаточной матрицей. Таким образом, эти частицы представляют собой наноразмерные зоны химической неоднородности, вероятно, образованные по бинадальному механизму зарождения и роста.

Далее были получены и 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 оставалась рентгено-аморфной.

При исследовании сплава в ПЭМ также не наблюдается ни кристаллизации (рисунок 15 а,

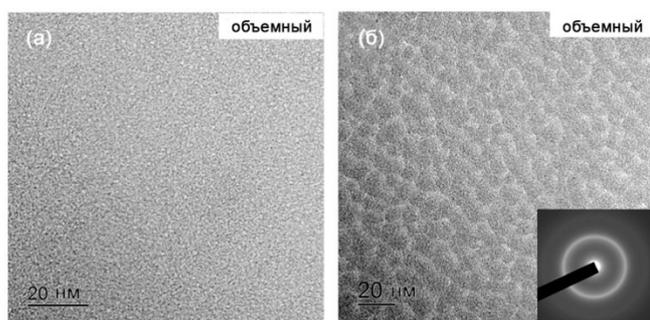


Рисунок 15 – Микроструктура объемных образцов сплава  $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$  в ПЭМ:  
а, б – прокатка со степенью деформации 10 % и последующий отжиг в течение 10 минут при 300 °С

б), ни образования наноразмерных аморфных частиц. Однако структура объемного образца после прокатки и отжига не является однородной. Рисунок 15 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 сплава  $Zr_{63}Cu_{22}Fe_5Al_{10}$  [14]. Таким образом, структурные изменения и изменения механических свойств наблюдаются как в ленточных, так и в объемных образцах. Ленточные образцы демонстрируют гораздо более высокую плотность полос сдвига по сравнению с объемными (таблица 2).

Таблица 2 – Зависимость плотности полос сдвига от степени деформации

Степень деформации, %	Плотность полос сдвига, $\mu\text{м}^{-1}$	
	Лента	Объемный образец
5	0,4	–
10	–	0,07
15	0,8	–
30	1,1	–

В объемном образце это значение более чем в 5 раз ниже, чем значение плотности полос сдвига для лент.

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 10 б). В то же время

в объемных материалах после термомеханической обработки наблюдается снижение твердости. Это различие можно объяснить тем, что наблюдается изменение механизма фазового перехода от бинодального (по зарождению и росту) в лентах к спинодальному в объемных образцах. Наноразмерные зоны химической неоднородности (области, видимые в виде темных пятен на рисунке 12 и светлых пятен на рисунке 14) образуются не при термообработке, а только в результате термомеханической обработки. Формирование этих зон возможно только в ленточных образцах при достижении высокой степени деформации и, соответственно, высокой плотности числа полос сдвига. Высокая плотность числа полос сдвига облегчает диффузионную подвижность атомов [15] по двум причинам:

- за счет увеличения свободного/избыточного объема, генерируемого внутри полос и диффундирующего в окружающую аморфную матрицу [16],

- за счет локального перехода атомной структуры в более метастабильное состояние, что создает 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 спинодального 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  $T_x$ , распад происходит по спинодальному механизму [14], что свидетельствует о наличии локального максимума на кривой свободной энергии вблизи состава исходной аморфной матрицы. Любое изменение состава аморфной фазы приводит к разложению аморфной матрицы на две аморфные фазы разного состава (рисунок 16).

Холодная деформация приводит не только к увеличению степени метастабильности, но и к смещению максимума на кривой зависимости энергии Гиббса от состава, что приводит к смене механизма распада аморфной матрицы со спиноподального на бинодальный. Таким образом, деформированная аморфная матрица не соответствует локальному максимуму энергии Гиббса, и требуется зарождение вторичной аморфной фазы. При нагреве сплава  $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$  происходят два одновременных процесса:

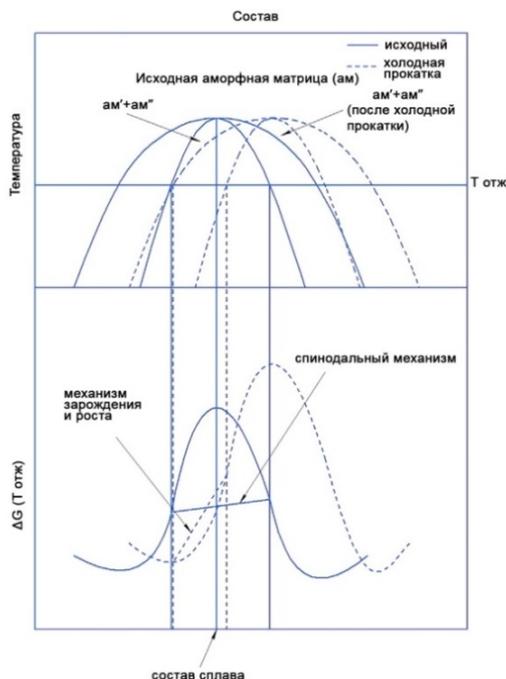


Рисунок 16 – Схематическое объяснение влияния ТМО на свободную энергию Гиббса и энергетический барьер

структурная релаксация и фазовое разделение исходной аморфной матрицы за счет перераспределения атомов легирующих элементов. Происходит изменение механизма расслоения аморфной матрицы от спиноподального в литом и слабо деформированном состоянии к бинодальному, с ростом степени деформации. Выделение 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.

Все предполагаемые изменения свободного объема были подтверждены с помощью дилатометрического исследования, проведенного на объемных образцах сплава. Была

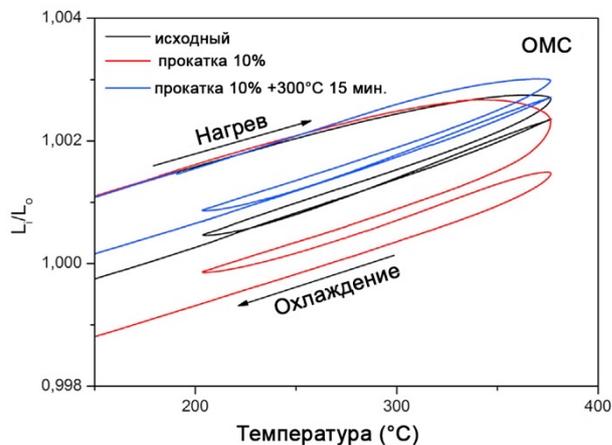


Рисунок 17 – Температурная зависимость длины образца после различной обработки (измеряется в дилатометре при скорости нагрева 0,083 К/с)

оценена величина избыточного (свободного) объема материала (рисунок 17) после различных обработок. Измерения проводились до температуры на  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже  $T_g$ .

Во всех состояниях материал линейно расширяется до температуры около  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 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:

$$\Delta V = (1/4) \cdot 3\Delta L \quad (1),$$

где  $\Delta V$  – изменение объема, %

$\Delta L$  – изменение длины, %.

Таблица 3 – Изменение объема материала после различных видов ТМО

Состояние/ Параметр	Исходный	Холодная прокатка (10 %)	Холодная прокатка (10 %) + Отжиг 300 °С, 15 минут
Изм. Об. $\Delta V$ , %	0,39	0,69	0,27
Изм. Дл. $\Delta L$ , %	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 свободного объема материала после холодной прокатки можно объяснить образованием объема при сдвиговой деформации и его диффузией в соседние области [17]. Также стоит отметить, что после отжига в течение 15 мин. при температуре 300 °С в материале остается значительное количество избыточного объема, сравнимое с литым состоянием.

Для установления влияния наблюдаемых в структуре изменений на механические

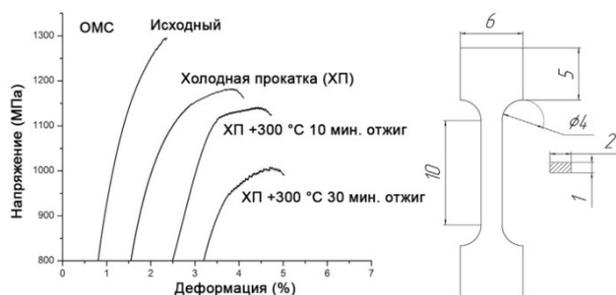


Рисунок 18 – Кривые растяжения объемного образца в литом, холоднокатаном и термомеханически обработанном состояниях (а) и схема, представляющая собой образец на растяжение (б)

свойства исследуемого сплава были проведены испытания на растяжение. Кривые растяжения и форма образца для растяжения представлены на рисунке 18. Пластичность при растяжении в литом состоянии ~0,5 % соответствует более ранним работам [18]. Холодная прокатка и термомеханическая обработка повышают

пластичность сплава до 1,5 % при незначительном снижении предела текучести.

Наилучшее сочетание механических свойств достигается после 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.

**В пятой главе** было изучено влияние добавки железа на формирование структуры с фазовым расслоением в различных аморфных сплавах системы Zr-Cu-Al (как богатых Zr, так и Cu) после термомеханической обработки, а также влияние полученной структуры на

механические свойства этих аморфных сплавов. В четвертой главе было показано, что фазовое расслоение может быть достигнуто в сплаве  $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$  после термомеханической обработки. Согласно результатам термодинамических расчетов, аналогичный эффект ожидается и в других сплавах с различным соотношением циркония и меди [14].

Возможность прохождения фазового расслоения была предсказана в системе Zr-Cu-Al [14]. 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 [19]. 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.

Все ленты изучаемых сплавов имеют полностью аморфную структуру в литом состоянии. Это подтверждается наличием широкого диффузного максимума на дифрактограммах (рисунок 19). Кристаллизация всех сплавов начинается в области переохлажденной жидкости (рисунок 20). Все сплавы, за исключением  $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$ , имеют один экзотермический пик, соответствующий кристаллизации аморфной фазы. Для обеих групп сплавов  $Zr_{90-y}Cu_yAl_{10}$  и  $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$  наблюдается снижение энтальпии

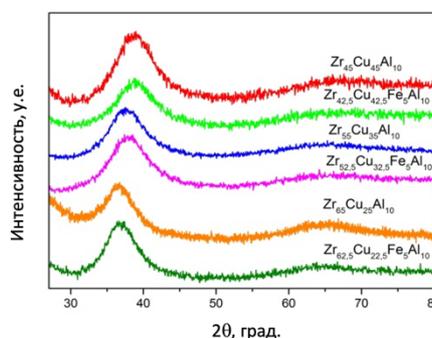


Рисунок 19 – Дифрактограммы исследуемых сплавов

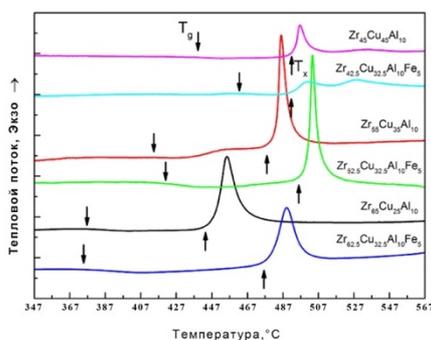


Рисунок 20 – Кривые ДСК исследуемых сплавов

кристаллизации с увеличением содержания меди (рисунок 21). 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 добавлении железа. Тепловой эффект кристаллизации увеличивается при увеличении содержания циркония и снижении

содержания меди в сплавах с железом, что говорит о том, что в сплавах с более высокой концентрацией циркония формируется более стабильная аморфная фаза. Именно поэтому при плавке объемных образцов для сплавов составов

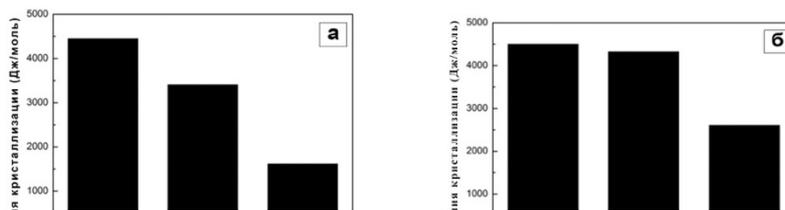


Рисунок 21 – Энтальпии кристаллизации сплавов  $Zr_{90-y}Cu_yAl_{10}$  (а) и  $Zr_{85-x}Cu_xAl_{10}Fe_5$  (б) в зависимости от содержания Zr.

$Zr_{42,5}Cu_{42,5}Fe_5Al_{10}$  и  $Zr_{52,5}Cu_{32,5}Fe_5Al_{10}$  полностью аморфное состояние для толщины образцов 2 мм получить не удалось, образцы частично кристаллизовались.

Термическая стабильность металлических стекол данной группы также снижается с увеличением концентрации циркония и снижением концентрации меди (таблица 4).

Таблица 4 – 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

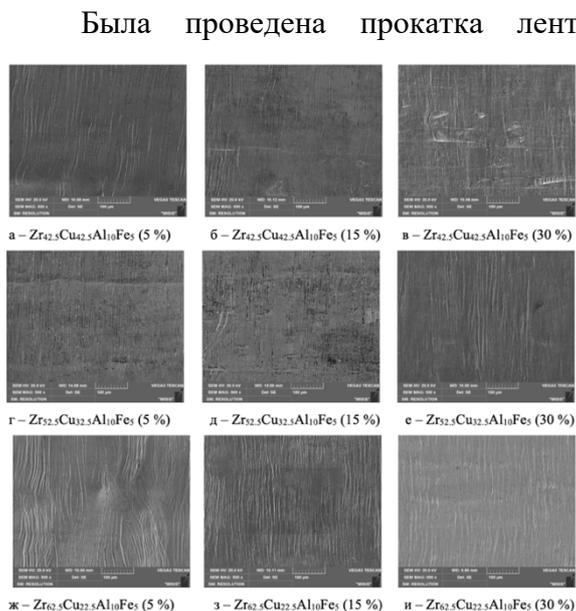


Рисунок 22 – Структура поверхности сплавов после прокатки по различным режимам (стрелкой указано направление прокатки)

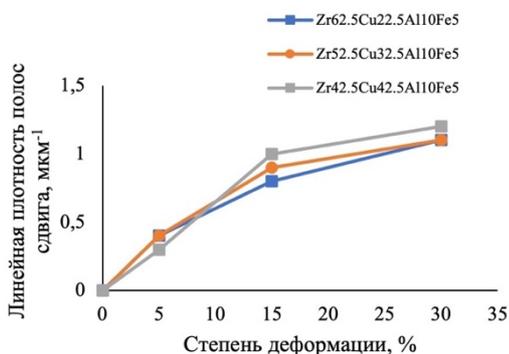


Рисунок 23 – Плотность полос сдвига после прокатки с разными степенями деформации при комнатной температуре

Была проведена прокатка лент сплавов с железом  $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Fe_5Al_{10}$  и  $Zr_{52,5}Cu_{32,5}Fe_5Al_{10}$  со степенями деформации от 5 до 30 %. Для анализа влияния степени деформации на структуру полос сдвига поверхность лент была исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 22 а–и представлены микрофотографии поверхностей лент после прокатки при комнатной температуре.

На поверхности лент наблюдается большое число ступенек, образованных полосами сдвига при выходе на поверхность. Данные ступеньки расположены под углом около  $45^\circ$  относительно плоскости ленты и перпендикулярны направлению прокатки. На рисунке 22 а–и видно, что с увеличением степени обжатия до 30 % во всех сплавах увеличивается плотность полос сдвига (рисунок 23) и, соответственно, уменьшается расстояние между ними.

Ленты из исследуемых сплавов подвергали холодной прокатке со степенью деформации 30 % и последующему отжигу при температуре ( $T_g-60$ ) °С. Во всех сплавах наблюдается значительное увеличение микротвердости после отжига (рисунок 24). После

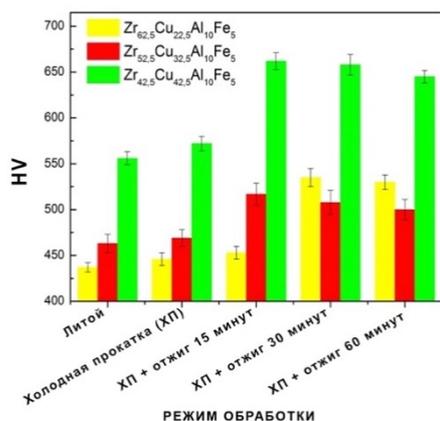


Рисунок 24 – Микротвердость после холодной прокатки со степенью деформации 30 % и последующего отжига при температуре  $T_g-60$  °С

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 25 показана структура исследуемых сплавов после термомеханической обработки. Структура сплавов  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$  и  $Zr_{52.5}Cu_{32.5}Al_{10}Fe_5$  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 нанокристаллов.

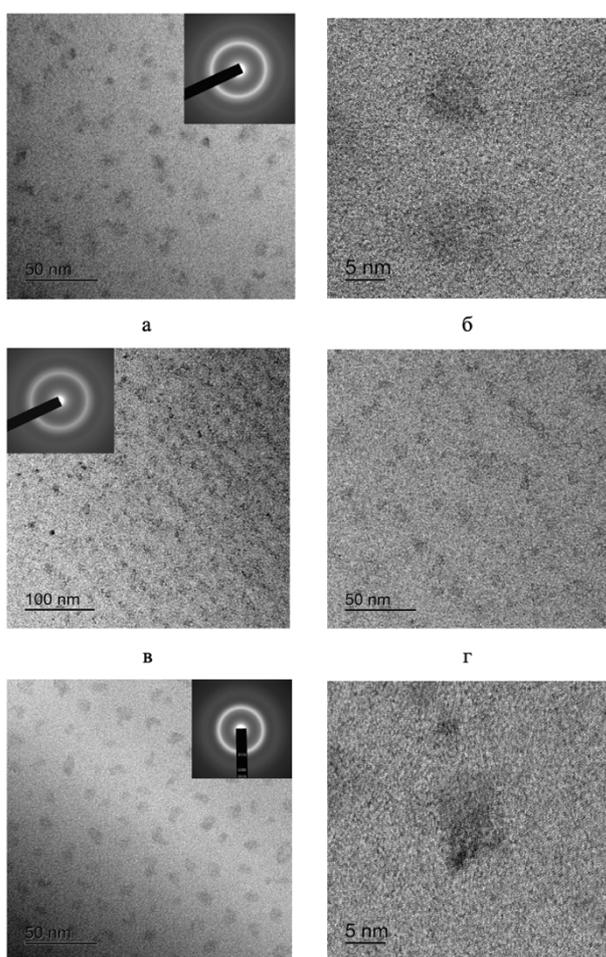


Рисунок 25 – Микроструктура образцов после термомеханической обработки в ПЭМ: а, б – сплав  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$  в, г – сплав  $Zr_{52.5}Cu_{32.5}Al_{10}Fe_5$  д, е – сплав  $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$

Отметим, что нанокристаллы зародились именно в наблюдаемых новых аморфных областях, а не в матрице. Наблюдается формирование нанокристаллической фазы с ГЦК-решеткой и периодом  $a = 0,354$  нм (вставка на рисунке 25 д). Ранее в металлическом стекле на основе Zr также было обнаружено образование метастабильных фаз с ГЦК-решеткой при механическом воздействии [20]. 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. 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 (или

интерметаллидной фазы). Как правило, сплавы, в которых наблюдается реакция первичной кристаллизации, имеют более низкую термическую и механическую устойчивость к кристаллизации [21].

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 [22]. 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 косвенно подтверждает неизменность структуры. Увеличение микротвердости сплавов при образовании неоднородностей в аморфной матрице объясняется сложностью распространения полос сдвига, образующихся при деформации. В то же время микротвердость сплавов без железа практически не зависит от режима обработки, что связано с отсутствием процессов распада аморфной матрицы и формирования гетерогенной аморфной структуры.

Холодная деформация, способствующая омоложению, и легирование железом являются основными факторами, влияющими на прохождение фазового разделения в сплавах системы Zr-Cu-Al. В этом случае разделение фаз, 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 разложении, в которых не наблюдалось упрочнения [23]. Обычно разделение фаз происходит по механизму спинодального распада [24]. 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 осадков.

Также причиной увеличения твердости сплавов при прохождении фазового разделения расслоения может быть тот факт, что формирующаяся фаза обогащена медью,

и твердость сплавов с высоким содержанием меди выше [25]. Аморфные области химической неоднородности являются препятствием для продвижения полосы сдвига, что приводит к увеличению сопротивления сдвигу.

### **Выводы**

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  $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$  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  $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$  после отжига увеличивается при увеличении температуры отжига, достигая максимума при температуре 350 °С, а третья стадия связана с появлением в структуре большого количества интерметаллидных соединений  $Al_3Y$  и  $Al_{19}Ni_5Y_3$ , которые растут за счет кристаллизации аморфной матрицы, и приводит к снижению микротвердости.
3. Показано, что после прокатки при 200 °С значительное размягчение сплава  $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$  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  $\alpha$ -Al, образующиеся при прокатке при 200 °С, 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 °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.
5. 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 %).

6. Показано, что термомеханическая обработка объемного металлического стекла сплава  $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$  по режиму прокатки 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. A.S. Aronin and D.V. Louzguine-Luzgin / Mech. Mater // 2017. V.113.
2. 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.
3. J. Zhu, M. Yang, C. Wang, S. Yang, J. Han, G. Xie, X. Liu / 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.

4. T. Wang, L. Wang, Q. Wang, Y. Liu, X. Hui / Pronounced Plasticity Caused by Phase Separation and  $\beta$ -relaxation Synergistically in Zr–Cu–Al–Mo Bulk Metallic Glasses // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. P. 1238.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y. / Softening and dilatation in a single shear band // *Acta Materialia*. 2011. V. 59. P. 5146-5158.
11. D.V. Louzguine-Luzgin, T. Wada, H. Kato, J. Perepezko, A. Inoue / In situ phase separation and flow behavior in the glass transition region // *Intermetallics*. 2010. V. 18. P. 1235-1239.
12. B. D. Ripley / The second-order analysis of stationary point processes // *J. Appl. Probab.* 1976. V. 13. P. 255-266.
13. D.V. Louzguine-Luzgin, S.V. Ketov, Z. Wang, M.J. Miyama, A.A. Tsarkov, A.Yu. Churyumov / Plastic deformation studies of Zr-based bulk metallic glassy samples with a low aspect ratio // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. V. 616. P. 288-296.
14. D.V. Louzguine-Luzgin, J. Jiang, A.I. Bazlov, V.S. Zolotorevzky, H. Mao, Y.P. Ivanov, A.L. Greer / Phase separation process preventing thermal embrittlement of a Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass // *Scripta Mater*. 2019. V. 167. P. 31-36.
15. F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Ratzke, H.R. Schober, S.K. Sharma, H. Teichler / Diffusion in metallic glasses and supercooled melts // *Rev. Mod. Phys.* 2003. V. 75. P. 237-280.
16. A.S. Aronin, D.V. Louzguine-Luzgin / On nanovoids formation in shear bands of an amorphous Al-based alloy // *Mech. Mater*. 2017. V. 113. P. 19-23.
17. Q.-K. Li, M. Li / Free volume evolution in metallic glasses subjected to mechanical deformation // *Mater. Trans*. 2007. V. 48. P. 1816-1821.

18. D.H. Kim, W.T. Kim, E.S. Park, N. Mattern, J. Eckert / Phase separation in metallic glasses // *Prog. Mater. Sci.* 2013. V. 58. P. 1103-1172.
19. S. Chen, J. Tu, J. Wu, Q. Hu, S. Xie, J. Zou, X. Zeng / 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.
20. A.Y. Churyumov, A.I. Bazlov, V.Y. Zadorozhnyy, A.N. Solonin, A. Caron, D. V. Louzguine-Luzgin / Phase transformations in Zr-based bulk metallic glass cyclically loaded before plastic yielding // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 550. P. 358-362.
21. V.S. Zolotarevsky, A.I. Bazlov, A.G. Igrevsckaya, A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, D. V. Louzguine-Luzgin / Significant Mechanical Softening of an Al-Y-Ni-Co Metallic Glass on Cold and Hot Rolling // *JOM.* 2019. V. 71. P. 4079-4085.
22. W. Dong, J. Ge, Y. Ke, H. Ying, L. Zhu, H. He, S. Liu, C. Lu, S. Lan, J. Almer, Y. Ren, X.-L. Wang / 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.
23. E. Park, D. Kim / Phase separation and enhancement of plasticity in Cu–Zr–Al–Y bulk metallic glasses // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 2597-2604.
24. A. Caron, Q.S. Zhang, A. Minkow, V.A. Zadorozhnyy, M. Fukuhara, H.J. Fecht, D. V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue / Mesostructural effects on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glasses // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 555. P. 57–62.
25. T. Wang, X. Ma, Y. Chen, J. Qiao, L. Xie, Q. Li / Structural heterogeneity originated plasticity in Zr–Cu–Al bulk metallic glasses // *Intermetallics.* 2020. V. 121. (2020) P.106.