

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

Пархоменко Марк Сергеевич

Эволюция структуры и свойств металлических стекол на основе циркония при
интенсивной пластической деформации

2.6.1 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

к.т.н., доцент кафедры МЦМ НИТУ МИСИС
Базлов Андрей Игоревич

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕРМИНЫ И СОКРАЩЕНИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Получение аморфных сплавов	9
1.2 Структура МС	12
1.3 Кристаллизация МС	17
1.4 Деформация МС	20
1.5 Выводы из литературного обзора	30
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	32
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИПДК И АККУМУЛИРУЮЩЕЙ ИПДК НА, МИКРОСТРУКТУРУ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МС СИСТЕМЫ ZR-CU-AL-FE	35
3.1 Интенсивная пластическая деформация кручением	35
3.2 Аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением	50
3.3 Выводы по главе	63
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИПДК И АК-ИПДК НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МС СИСТЕМЫ ZR-CU-AL-FE	65
4.1 Влияние ИПДК на процессы кристаллизации сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$	65
4.2 Влияние АК-ИПДК на процессы кристаллизации сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$	71
4.3 Влияние ИПДК на процессы кристаллизации сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$	71
4.4 Влияние АК-ИПДК на процессы кристаллизации сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$	77
4.5 Выводы по главе	83
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИПДК НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ZR-CU	85
5.1 Исследование влияния ИПДК на процесс кристаллизации при нагреве сплава $Zr_{73}Cu_{27}$	85
5.2 Выводы по главе	89
ВЫВОДЫ	90
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	93

ТЕРМИНЫ И СОКРАЩЕНИЯ

МС – Металлические стекла

ОМС – Объёмные металлические стекла

АМ – Аморфные металлы

СОС – Стеклообразующая способность

ИПДК – Интенсивная пластическая деформация кручением

АК-ИПДК; АК-ИПДК – Аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением

ПС – Полосы сдвига

ДСК – Дифференциально сканирующая калориметрия

ПЭМ – Просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия

РСА – Рентгеноструктурный анализ

СПЭМ – Специальная просвечивающая электронная микроскопия

АСФ – Анализ автокорреляционной функцией

HRTEM – Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

МРСА – Микрорентгеноспектральный анализ

ОЦК – Объёмно-центрированная кубическая решетка

ГЦК – Гране-центрированная кубическая решетка

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Поскольку традиционные способы упрочнения металлических материалов, в настоящий момент, почти исчерпали себя, а развитие современной техники и в целом технологий идет вперед, человечеству требуется новый современный класс конструкционных и функциональных материалов, обладающих не только более высокими технологическими свойствами, чем существующие, но и такими комбинациями различных по своей природе свойств (механических, физических и химических), которое не может быть достигнуто на базе традиционных кристаллических материалов, а так же, новые способы их получения, обработки и изменения свойств. Аморфные металлические стекла (МС) – достаточно новый класс металлических материалов, которые благодаря наличию однородной структуры, отсутствию дефектов кристаллического строения, присущих традиционным материалам, показывают гораздо более высокий уровень механических свойств, по сравнению с кристаллическими сплавами. Но в то же время, существует одно значительное препятствие для широкого применения МС – у данных материалов практически полностью отсутствует пластичность на растяжение, а пластическая деформация при сжимающих нагрузках очень мала, что делает их склонными к хрупкому разрушению и существенно ограничивает возможности деформационной обработки. Термическую обработку МС тоже применяют редко – при отжиге большинство МС охрупчиваются. Ко всему прочему, технология получения аморфного состояния сплавов существенно ограничивает возможные формы и размеры отливок – необходимая скорость охлаждения (порядка 10^3 - 10^6 %/сек) при сверхбыстрой закалке из жидкого состояния обеспечивается только при получении тонкой ленты или объёмных образцов в виде изделий толщиной до 20мм (зависит от состава сплава, в основном 3-5 мм).

Перспективным методом обработки аморфных металлических стекол является интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) и ее аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением (АК-ИПДК). Данные обработки изменяют структуру аморфной фазы, индуцируя образование большой плотности полос сдвига, фазовое расслоение, области химической неоднородности и нанокристаллизацию, что может благоприятно влиять на механические и физические

свойства МС. В дополнение к этому, ИПДК и АК-ИПДК позволяет получать объёмные образцы из аморфной ленты.

На данный момент не существует единой модели взаимосвязи между режимами ИПДК – структурой – свойствами МС при проведении ИПДК, что обуславливает актуальность исследований. Необходимо установить закономерности деформации МС, формирования нанокристаллов в структуре под действием ИПДК, влияния ИПДК на механические свойства, а также на процессы термической кристаллизации, МС для того, чтобы расширять возможные горизонты применения данных сплавов.

Цель работы

Установление закономерностей влияния интенсивной пластической деформации на микроструктуру и свойства металлических стекол на основе циркония.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Установление влияния режимов ИПДК и АК-ИПДК на изменения структуры и микротвердости сплавов систем Zr-Cu-Al-Fe.
2. Установление влияния режимов ИПДК и АК-ИПДК на характеристические температуры и процессы термической кристаллизации сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe; установление влияния режимов ИПДК на характеристические температуры и процессы термической кристаллизации сплавов системы Zr-Cu.
3. Установка взаимосвязи между изменениями процесса термической кристаллизации под действием ИПДК МС системы Zr-Cu-Al-Fe и Zr-Cu.

Научная новизна

1. Показано, что компоненты интенсивной пластической деформации кручением (осадка и кручение) оказывают различный эффект на атомную структуру МС. Осадка индуцирует появление высокой плотности полос сдвига, и как следствие, большего свободного объема, что ускоряет диффузию. Кручение индуцирует рост нанокристаллов, за счет нагрева вследствие трения бойков пресса о материал. Показано, что интенсивная пластическая деформация кручением с увеличением количества оборотов наковальни влияет на микроструктуру исследуемых сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe в три этапа: 1 - разделение исходной аморфной матрицы на области бедные и богатые медью/цирконием, 2 - происходит образование нанокристаллов в этих

областях, 3 - рост существующих кристаллов и продолжающийся распад остаточной аморфной матрицы на области с различным соотношением циркония и меди. Показано, что ИПДК скачкообразно повышает микротвердость исследуемых сплавов на 10 %.

2. Показано, что интенсивная пластическая деформация кручением сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ приводит к формированию в аморфной матрице нанокристаллов, при последующем нагреве наблюдается их рост без формирования новых зародышей кристаллических фаз, который создает поля упругих напряжений аморфная матрица-кристалл, и приводит к формированию в структуре двух модификаций фазы $CuZr$: $B2$ и $B19'$, что снижает температуру образования фазы $AlCu_2Zr$.

3. Установлено, что в сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ при нагреве из переохлажденной жидкости кристаллизуются фазы $CuZr$ и $CuZr_2$ в результате эвтектической реакции, а обработка ИПДК до 0.5+2 оборотов приводит к последовательной кристаллизации фаз $\beta-Zr$ и $CuZr$. При дальнейшем повышении температуры кристаллизация завершается в обоих случаях формированием фазы Zr_6FeAl_2 . Увеличение степени деформации при ИПДК 0.5+5 оборотов и АК-ИПДК, приводит к кристаллизации стабильных фаз $CuZr_2$, Zr_6FeAl_2 , Al_2Zr_3 за счет низкотемпературного эвтектического превращения.

4. Установлены закономерности процесса кристаллизации и фазовый состав двойного сплава системы $Zr_{73}Cu_{27}$ до и после ИПДК. Показано, что применение интенсивной пластической деформации изменяет процесс кристаллизации сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ - деформация, проходящая путем зарождения и распространения полос сдвига, создает области химической неоднородности с разным соотношением Zr/Cu , что приводит к формированию при нагреве эвтектической смеси $\beta-Zr + CuZr_2$, в то время как кристаллизованная лента имеет фазовый состав $\alpha-Zr + CuZr_2$.

Практическая значимость

1. Показана возможность получения при помощи ИПДК объемного материала из аморфных лент систем $Zr-Cu-Al-Fe$ и $Zr-Cu$, а именно, возможность сохранения аморфного состояния сплавов с низкой стеклообразующей способностью ($Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и $Zr_{73}Cu_{27}$) и высокой стеклообразующей способностью

($Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$) в виде объемных МС, а также, возможность влияния на микроструктуру, температуры фазовых переходов и механические свойства данных материалов.

2. Определены механизмы влияния ИПДК и АК-ИПДК на микроструктуру МС на основе циркония, показана взаимосвязь между структурными изменениями при деформации и изменением процессов кристаллизации сплава при нагреве, благодаря чему возможно воздействовать на микроструктуру МС, тем самым, регулируя механические свойства.

3. Продемонстрировано, что интенсивная пластическая деформация индуцирует появление в структуре областей химической неоднородности, с последующим образованием в данных областях нанокристаллов размером 2-5 нм, что существенно повышает микротвердость. В сплаве $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ применение ИПДК на 0.5 оборотов наковальни обеспечивает скачкообразное повышение микротвердости с 555 ± 14 до 616 ± 24 HV_{0.1}. В сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ ИПДК 0.5+2 оборота наковальни обеспечивает скачкообразное повышение микротвердости с 436 ± 11 до 484 ± 11 HV_{0.1}.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы продемонстрированы и обсуждены

1. На XIII Международной конференции "Фазовые превращения и прочность кристаллов" (ФППК-2024). Пархоменко М.С., Базлов А.И., Гундеров Д.В. Исследование влияния интенсивной пластической деформации кручением на механические свойства и микроструктуру аморфных сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe, Черноголовка, 2024.

2. На LXVII-ой Международной конференции "Актуальные проблемы прочности" (АПП-2024). М.С. Пархоменко, А.И. Базлов. Эволюция структуры и свойств аморфных металлических сплавов на основе циркония под действием интенсивной пластической деформации. Екатеринбург, 2024.

3. На XI Евразийской конференции "Прочность неоднородных структур" ПРОСТ 2023. М.С. Пархоменко, А.И. Базлов. Эволюция структуры и процессов кристаллизации аморфного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ под влиянием интенсивной пластической деформации. Москва, 2023.

4. На международном молодежном научном форуме “Ломоносов” 2023. Пархоменко М.С., Базлов А.И. “Влияние интенсивной пластической деформации на эволюцию структуры и кристаллизацию аморфного сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ ”, Москва 2023.

5. На Международном симпозиуме “Перспективные материалы и технологии”. А.И. Базлов, М.С. Пархоменко, Е.В. Убийвовк, Д.В. Гундеров. Эволюция структуры аморфного сплава $Zr_{42,5}Cu_{42,5}Al_{10}Fe_5$ в процессе ИПДК. Минск, 2021.

6. На научно-техническом семинаре “Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов”. М.С. Пархоменко, А.И. Базлов. Исследование влияния добавки железа на прохождение фазового расслоения в аморфных металлических сплавах системы Zr-Cu-Al(-Fe) под действием термо- и деформационной обработках. Москва, 2022.

Публикации

Результаты исследования изложены в 13-ти рецензируемых печатных изданиях, входящих в перечень РИНЦ, в 5-ти в базах Scopus и WoS.

Достоверность научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается современными общепринятыми методиками исследования, аттестованными измерительными установками и приборами, статистической обработкой данных. Текст диссертации проверен на отсутствие плагиата проверен при помощи программы “Антиплагиат” (<http://antiplagiat.ru>)

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Получение аморфных сплавов

Первые упоминания об аморфном металлическом сплаве появились в научной литературе в 1959 году, когда Мирошниченко И.С. и Салли И.В. в Днепропетровске продемонстрировали возможность получения сплавов в некристаллическом состоянии и опубликовали результаты своей работы в журнале “Заводская лаборатория” [1]. Однако, особого внимания данная работа к себе не привлекла. И даже несмотря на то, что первые аморфные сплавы были получены еще в 30-х годах, путем закалки из пара и электроосаждением, первой научной работой [2], посвященной аморфным материалам является труд профессора Дювеза и его коллег Клемента и Уилленса. В своей работе [3] 1960 года ученые сообщили о способе получения аморфного материала методом закалки из жидкости. Зажимая каплю расплава Au-Si между двумя бойками, был получен аморфный сплав системы золото-кремний. Также, в середине шестидесятых, были получены первые образцы, полученные методом сверхбыстрой закалки сплавов системы Au-Si эвтектического состава, поскольку развитие технологий обеспечило возможность получения сверхвысоких скоростей охлаждения (порядка 10^6 К/с). Однако, на тот момент, аморфное состояние вызывало научный интерес только как новое состояние твердого тела [4].

Сверхвысокие скорости охлаждения, которые возможно было получить путем охлаждения расплава в жидком азоте не всегда отвечали требуемым условиям получения аморфного состояния для различных сплавов. Поэтому, впоследствии, было разработано несколько основных способов, обеспечивающих создание аморфной структуры [5]:

- 1) Осаждение металла из газового состояния на подложку;
- 2) Сверхбыстрая закалка/сверхбыстрое охлаждение расплава;
- 3) Введение огромного количества дефектов в кристаллическую решетку материала (например, путем облучения).

Рассмотрим более подробно метод получения аморфной фазы методом сверхбыстрой закалки [6,7]. Наиболее распространенным способом является спиннингование, технологическое отличие которого заключено в разливе расплава на быстровращающийся массивный медный диск, другой же способ заключается в сжатии капли расплава между двумя массивными металлическими пластинами.

Огромные скорости охлаждения, достигаемые такими способами, способны подавлять диффузионные процессы, вследствие чего, атомы сплава не успевают выстроиться в кристаллическую решетку и остаются зафиксированными в структуре, аналогичной жидкости. Сходство жидкого и аморфного состояния подтверждено многими исследованиями, находящими сходство между некоторыми физическими свойствами сплавов и их расплавов, например, теплоемкости и электропроводности, однако, различие данных состояний заключается в том, что структура МС имеет средний порядок, затрагивающий расположение атомов во второй и нескольких последующих координационных сферах, а ближний порядок более упорядочен, нежели в жидкости. Данные различия связаны с различием интенсивности тепловых колебаний атомов и с большей упорядоченностью атомов в твердом состоянии, нежели в жидком [8].

Уже впоследствии, ученые научились получать более массивные отливки аморфных сплавов – объемные металлические стекла. Так, например, в семидесятые годы Чен и другие провели исследования сплавов Pd-T-P ($T=Ni, Co, Fe$), где показали, что сплавы данной системы имеют критическую толщину отливки в 1мм [9].

Далее шло развитие способов подавления кристаллизации, и уже в 80-х годах группа Теренбулла обратилась к сплаву $Pd_{40}Ni_{40}P_2$, который был подвергнут флюсованию расплава с циклами нагрева и охлаждения, что снизило гетерогенное зародышеобразование, в результате чего были получены аморфные образцы сплава диаметром до 5мм. В 1984 этой же команде удалось увеличить критический диаметр образца до 1см, обрабатывая расплав Pd-Ni-P флюсом B_2O_3 [10], однако, широкого применения данный способ не обрел, в силу дороговизны основного компонента системы – палладия, а также в силу непонимания людьми потенциала широкого применения МС.

В конце 1980-х, научная группа во главе с Иноуэ исследовали сплавы редкоземельных металлов с алюминием и черными металлами. В сплавах систем La-Al-Ni и La-Al-Cu была обнаружена исключительная стеклообразующая способность, благодаря которой были получены листы толщиной до 5мм путем литья в медную форму без предварительного флюсования и дополнительных обработок для сплава $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$, а позднее – до 9 мм в случае сплава $La_{55}Al_{25}Ni_{10}Cu_{10}$ [11].

На рисунке 1.1.1 представлено развитие возможности получения большего критического диаметра аморфных сплавов с середины прошлого столетия и до наших дней [10].

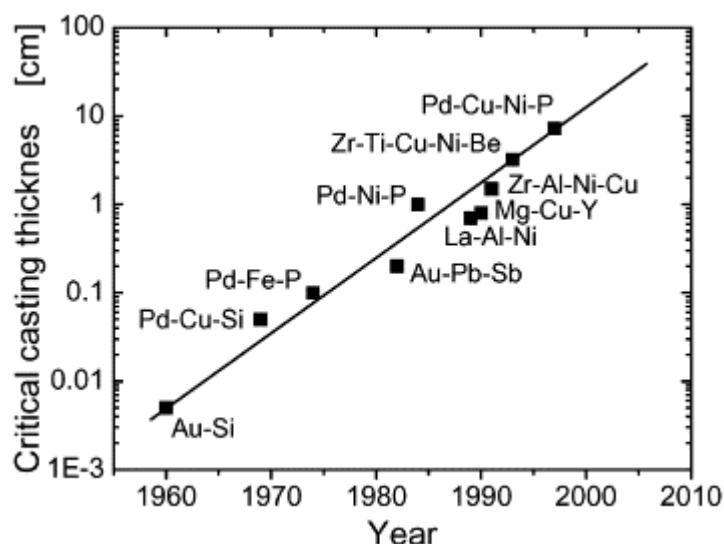


Рисунок 1.1.1 – Критический диаметр отливки для аморфизации в зависимости от года открытия соответствующей системы [10]

Впоследствии было открыто множество систем и запатентовано огромное количество составов сплавов, склонных к аморфизации, например, системы Mg-Cu-Y Mg-Ni-Y с наибольшей СОС [13], Zr-Al-Ni-Cu, обладающих высокой СОС и термической стабильностью [14]. Одним из самых известных запатентованных составов является сплав «Vitrelloy 1» состава $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, имеющим критический диаметр отливки в несколько сантиметров [15].

Таким образом, важнейшим фактором для получения аморфного металлического состояния является комбинация необходимой для заданного состава критической скорости охлаждения и содержания различных элементов. Критическая скорость охлаждения связана с положениями минимума изотермической диаграммы фазового превращения (так называемые С-кривые или ТТТ-диаграммы) по времени – “носа” ТТТ-диаграммы при непрерывном охлаждении. А стеклообразующая способность растет от двойных систем к тройным и четверным системам.

Помимо наличия в сплаве трех или четырех и более компонентов, так же важно стехиометрическое соотношение данных элементов. Обращаясь к анализу баз данных, содержащих в своем составе около ста известных систем, была обнаружена закономерность в распределении составов МС. Локальные максимумы критического диаметра расположились вблизи составов A70B20C10, A65B25C10, A65B20C15, A56B32C12, A55B28C17, A44B43C13 и A44B38C18, а локальные минимумы вблизи составов A75B20C5, A75B15C10, A60B35C5, A55B35C10, A55B30C15, A50B25C25, A48B32C20 и A47B46C7. Это свидетельствует о закономерностях в составах ОМС и

неслучайности атомных соотношений. Сплав A50B25C25 соответствует соединению A2BC, A60B35C5 соединению A3(B+C)2, а A75B20C5 и A75B15C10 близки к псевдодвойному соединению A3(B+C). Данная закономерность схематично изображена на рисунке 1.1.2 [16].

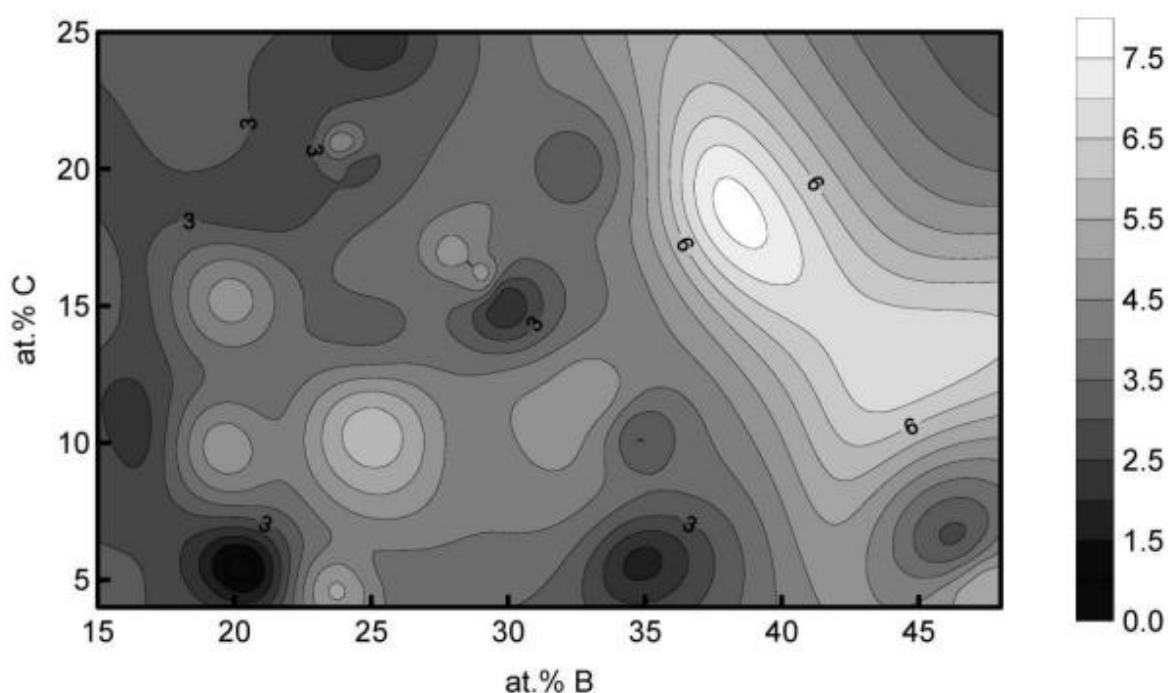


Рисунок 1.1.2 – Зависимость критического диаметра ОМС от состава тройных сплавов [16]

1.2 Структура МС

Как было показано ранее, структура аморфных металлов аналогична структуре металлического расплава. Однако, в структуре расплава и аморфного состояния все же есть различия – ближний порядок МС более упорядочен, нежели в жидкости [8].

Отсутствие дальнего порядка в аморфном состоянии также обуславливает отсутствие таких привычных для кристаллических материалов дефектов – дислокаций, вакансий, границ зерен, субзерен, дефектов упаковки, двойников и так далее. Данный факт, во многом, является причиной, определяющей механические свойства металлических стекол.

Существует несколько структурных моделей, позволяющих описать АМ, однако, все они сталкиваются с основными проблемами изучения и моделирования неизвестных ученым ранее состояний – построение трехмерных моделей с помощью экспериментальных и/или расчетных инструментов, и эффективное описание данных

аморфных структур, путем нахождения закономерностей между основными структурными параметрами (такими как функция парного распределения, структурный фактор, координационное число, химический состав в ближнем порядке и др).

Наиболее распространенными моделями структуры аморфных металлических материалов являются: Модель случайно плотной упаковки жестких сфер; Микросталлические модели; Некристаллографические кластерные модели. Рассмотрим некоторые из них.

Идея Бернала о плотной случайной упаковке жестких сфер заключается в том, что в такой плотнейшей упаковке не может существовать пустого пространства достаточно большего, чтобы вместить еще одну твердую сферу, не сдвигая сферы-соседи. Отсюда следовало, что существует пять типов расположения пустот с краями одинаковой длины, которые, по предположению Бернала являются основными структурными составляющими металлических жидкостей. На рисунке 1.2.1 представлены основные типы подобных “дыр” Бернала [17]. Данная модель характеризуется симметрией пятого порядка, из чего следует невозможность ее непрерывного трансформирования в регулярную кристаллическую [18].

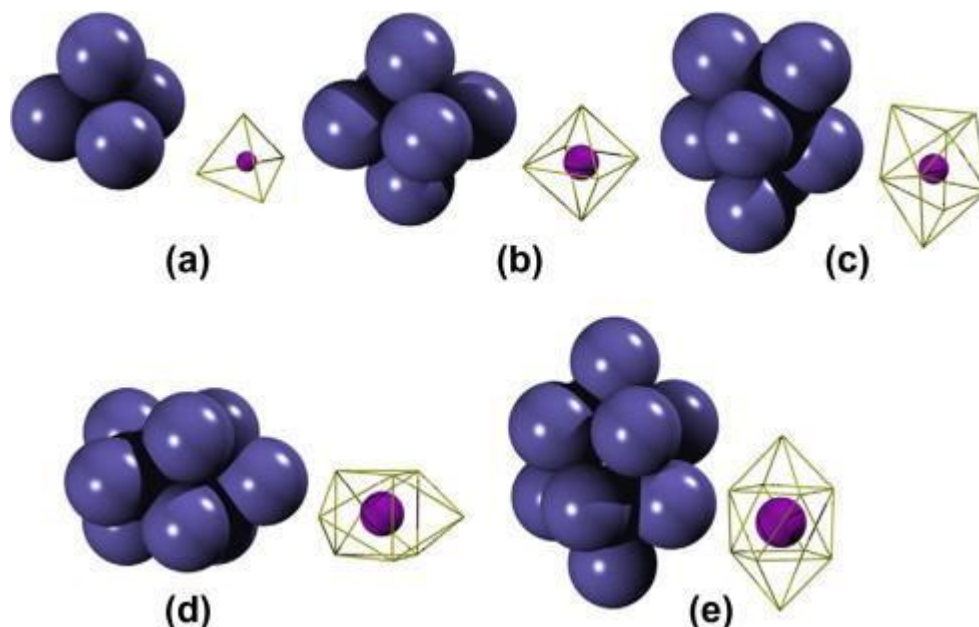


Рисунок 1.2.1 – Основные типы расположения атомов по Берналу [18]

Микросталлическая же модель заявляет, что металлические стекла имеют крайнюю степень разупорядочения ($Z_{эфф} < 1,3-1,8$ нм – данное значение, по сути,

является размером кластера в аморфной фазе), однако, сверхбыстрой закалкой часто получают так же и некристаллические вещества, микрокристаллитная структура которых не вызывает сомнений, так как на фоне диффузных максимумов на РСА-кривых заметны следы размытых интерференционных линий. В этих случаях Zэфф колеблется до 10 нм. Подобные микрокристаллические фазы наблюдали в сверхбыстрозакаленных сплавах множества систем - например, Zr-Ni, Zr-Pd, Zr-Cu, Zr-Co, Ti-Co [19]; Nb-Rh, Pd-Zr [20]; Co-Nb, Co-Ta, La-Mn, La-Ag, Ce-Ag, Pr-Ag, Ce-Al. Также, исследователи наблюдали образование как аморфных фаз, так и микрокристаллических в системах Ni-P, Fe-P, Pd-P, Pt-P и др.

Некристаллографические кластерные модели подтверждаются наблюдением с помощью сканирующей туннельной микроскопии и методами электронной дифракции от наноразмерных областей и от областей, размером в несколько ангстрем. Было замечено, что АМ на основе циркония, меди и палладия имеют структуру с высокой степенью ближнего и среднего порядка, распространяющегося на расстояния до 2 нм. На рисунке 1.2.2 представлена типичная микроструктура аморфного сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, полученная при помощи ПЭМ [21].

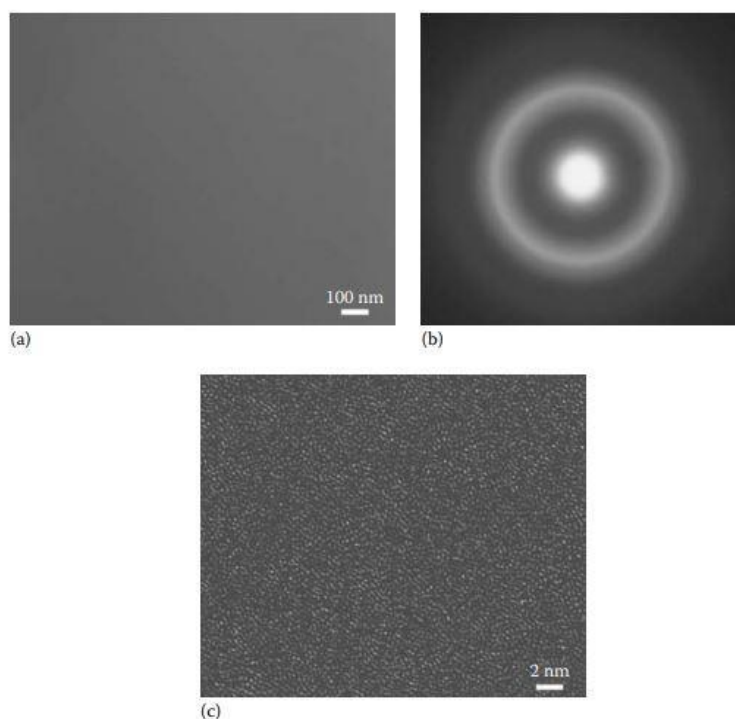


Рисунок 1.2.2 - Типичная микроструктура аморфного сплава, полученная при помощи ПЭМ [21]

На рисунке 1.2.3 представлена смоделированная кластерная структура сплава $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ [22].

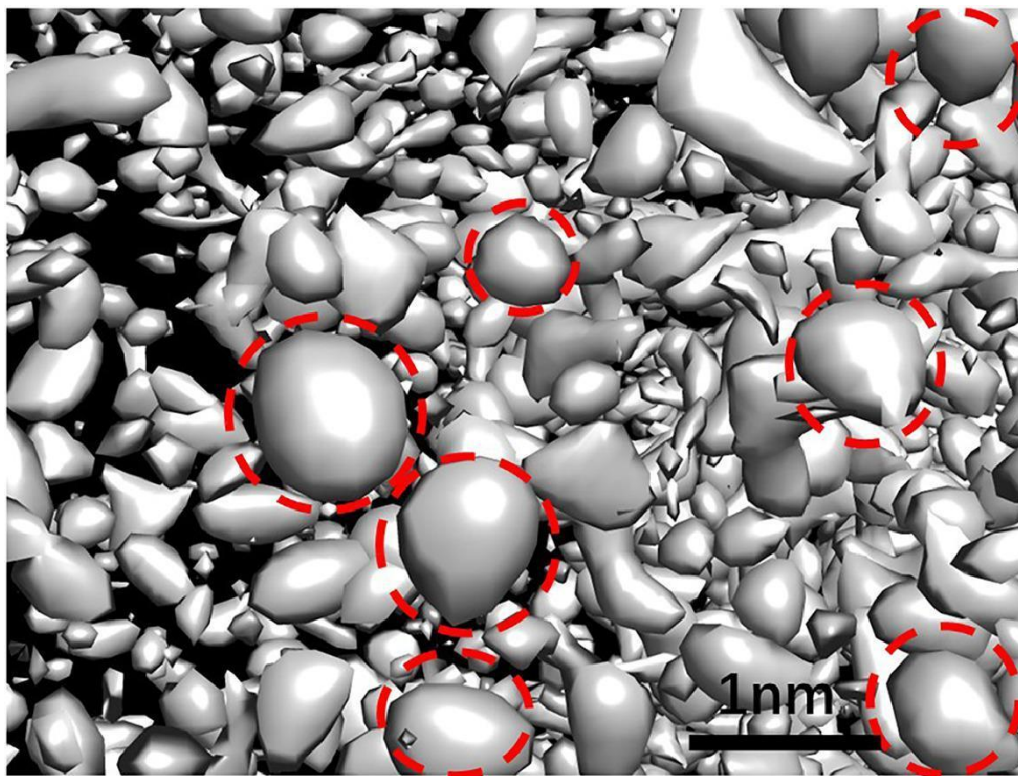


Рисунок 1.2.3 - Модель кластерной структуры аморфного сплава [22]

В настоящий момент, в мировом научном сообществе существует консенсус по поводу использования кластерной модели. Первоначально предложенная для жидкостей, а затем распространенная и на структуру аморфных металлов модель плотной случайной упаковки, о которой было рассказано ранее, указывает на то, что главным “строительным блоком” подобных структур является икосаэдрический кластер (так называемый *i*-кластер), что также подтверждается экспериментальными наблюдениями [23-28]. Также, помимо икосаэдрического ближнего порядка были предложены модели икосаэдрической кластерной сети среднего порядка [29-35]. Однако, топология подобной данной сети не вполне понятна и для решения данной проблемы в икосаэдрическую модель были добавлены другие кластеры [36] – так называемые кластеры Франка-Каспера (*z*-кластеры) [37]. Моделирование подобных решений методом молекулярной динамики показали [38], что подобные *i*- и *z*-кластеры комплементарно дополняют друг друга, взаимодействуя между собой 5- и 6-кольцевыми связями (Рисунок 1.2.4), что и обуславливает средний порядок строения. Также, было показано, что концентрация подобных кластеров быстро растет в

переохлажденных жидких фазах, а их атомная подвижность сильно подавлена, что и вызывает аморфизацию при охлаждении.

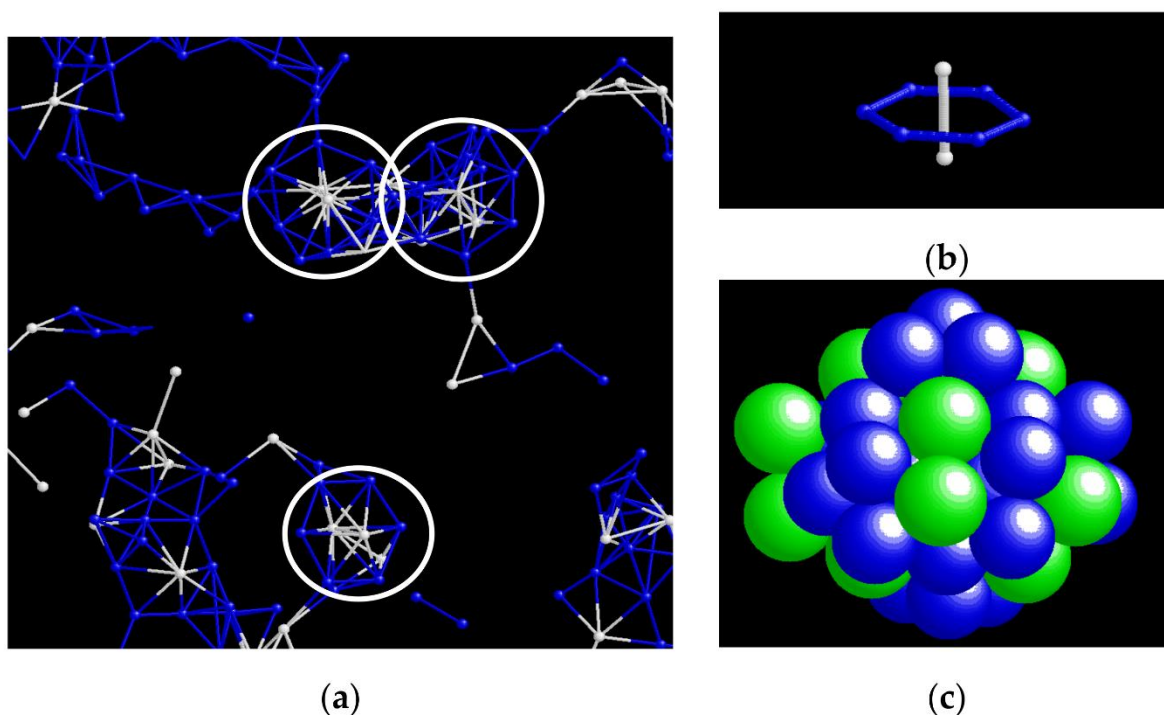


Рисунок 1.2.4 – Модель кластерной сети, образованной i- и z- кластерами (синие и белые соответственно) в аморфной фазе сплава типа A50B50 (a); пример связи между кластерами (b); модель двух связанных между собой кластеров (c) [38]

Как и в любом материале, в аморфных металлах их устройство на атомном уровне влияет на их физические и механические свойства. Так, например, было показано, что высокоцентросимметричные кластеры отвечают за прочность аморфного материала, а низкоцентросимметричные кластеры уменьшают упругую энергию, необходимую для сопротивления внешним нагрузкам [39, 40]. Данные факторы оказывают существенное влияние на пластичность материала [41-43]. Помимо влияния кластерной структуры на пластичность, также, кластерная структура связана с кристаллизацией МС – первичная кристаллическая фаза, выделяющаяся из аморфной фазы при нагреве сплава системы Fe-Si-B демонстрирует структурное сходство с кластерами в расплаве [44].

1.3 Кристаллизация МС

Понимание процессов кристаллизации аморфных металлов крайне важно для их применения в технике, так как данные материалы являются метастабильными при комнатной температуре и при повышении температуры аморфная метастабильная фаза стремится превратиться в стабильную кристаллическую. Это происходит вследствие ускорения диффузии при повышенных температурах, и соответственно, влияет на свойства данных материалов. Так, например, существует колоссальная разница между характеристиками предела текучести аморфных и кристаллических состояниях материала. Именно поэтому важнейшей характеристикой МС являются так называемые температуры расстекловывания T_g , температура кристаллизации T_x и температура плавления T_m .

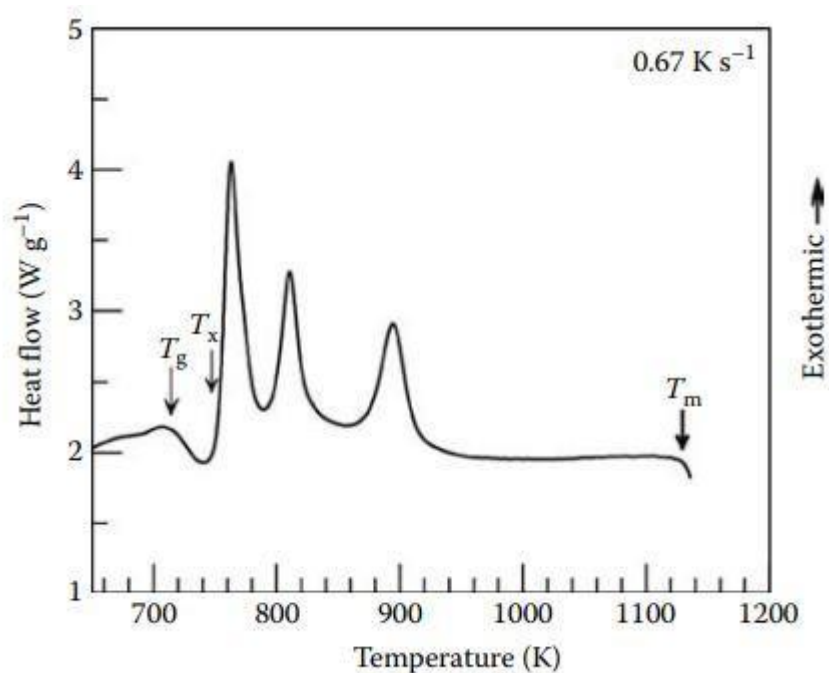


Рисунок 1.3.1 - Типичная ДСК кривая аморфного сплава [21]

На рисунке 1.3.1 представлена типичная ДСК кривая аморфного сплава [21]. Рассмотрим процессы, происходящие при данных температурах более подробно. На данной кривой легко заметить основные критические температуры, упомянутые выше. Аморфный материал продолжает оставаться аморфным до T_g . При достижении данной температуры, теплоемкость материала возрастает. Несмотря на то, что до данной температуры кристаллизации не происходит, структурные изменения все же

наблюдаются – считается [45], что при прохождении релаксации в аморфной фазе может происходить несколько типов структурных изменений:

1. Уменьшение свободного объёма;
2. Изменение параметров топологического ближнего порядка;
3. Изменение параметров химического ближнего порядка.

При дальнейшем нагреве, при достижении следующей критической температуры T_x начинается кристаллизация. Она может проходить как в несколько стадий, так и в одну, в зависимости от механизма данного процесса.

Следующая критическая точка на данной кривой - T_m , температура плавления, характеризуется явно выраженным эндотермическим пиком. При данной температуре сплав переходит в жидкое состояние.

Определив критические точки на типичной кривой ДСК, можно более подробно поговорить про процессы кристаллизации в аморфных сплавах, полученных из расплава. Кристаллизация МС зачастую происходит за счет процессов зародышеобразования и их роста, а движущей силой данного процесса является разница в свободной энергии между аморфной фазой и кристаллической фазой того же состава. В зависимости от состава сплава, а также от предварительных термо и\или деформационных обработок, МС может кристаллизоваться одним из трех способов:

1. Первичная кристаллизация - состав выделяющейся кристаллической фазы из аморфной отличается. В данном случае, из аморфной фазы выделяется пересыщенный твердый раствор, а аморфная фаза обогащается растворенным веществом, что продолжается до момента, пока дальнейшая кристаллизация не прекратится;
2. Эвтектическая кристаллизация - аморфная фаза превращается одновременно в две или более кристаллические фазы. Данный процесс имеет наибольшую движущую силу;
3. Полиморфная кристаллизация - аморфная фаза трансформируется в единую кристаллическую фазу без изменения состава. Подобная кристаллизация происходит в случаях, когда аморфная фаза своим составом соответствует стабильному или метастабильному кристаллическому твердому раствору, либо интерметаллидной фазе.

Кроме того, в МС были обнаружены перетектические реакции [46] в аморфно-кристаллическом композите, а наличие в подобных композитах, ко всему, элементов с положительной энтальпией смешения обуславливает спинодальный [47] или

бинодальный [48] распад переохлажденной жидкости, предшествующий кристаллизации. Первые два типа кристаллизации – первичная и эвтектическая, наиболее характерны для металлических стекол. Их основное отличие заключается в том, что эвтектическая кристаллизация требует гораздо больших энергетических затрат на прохождение – вследствие гораздо более сильного различия химического состава кристаллизующихся фаз, и, как следствие, энергетических затрат на прохождение разделительной диффузии [49].

Так же, говоря о кристаллизации, следует отметить, что рост кристаллов в процессе кристаллизации в аморфных металлических стеклах может идти по-разному – существует гомогенный и гетерогенный механизм роста. Гомогенный механизм роста связан с флуктуационным образованием кристаллического зародыша с радиусом, превышающим критический, а гетерогенный – связан с так называемыми “вмороженными” центрами кристаллизации [50, 51]. Соответственно – поскольку гомогенное зарождение зародышей кристаллов требует большого времени и зависит от скорости диффузии (которая существенно ограничена до температуры стеклования), кристаллизация до температуры стеклования происходит гетерогенно, благодаря наличию “вмороженных” центров будущей кристаллизации – локальных областей ближнего порядка. Так, например, показано, что в сплаве $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ наличие меди в структуре сформировало нанокластеры в аморфной матрице, которые впоследствии стали центрами гетерогенного зародышеобразования частиц α -Fe [52].

Помимо основного фактора (состава), на тип кристаллизации, а также на положение критических температур сплава, как было упомянуто выше, может влиять еще и предварительная обработка, изменяющая исходную структуру аморфной фазы. Так, например, в работе [53] авторы указывают на наличие первичных нанокристаллов α -Al в интенсивно пластически деформированном сплаве $Al_{85}Ce_5Ni_8Co_2$, в то время как при непрерывном нагреве данного МС одновременно (эвтектически) из аморфной фазы образуется несколько фаз, таких как α -Al, $Al_{11}Ce$, Al_3Ni и др, что свидетельствует об изменении процесса кристаллизации.

В работе [54] интенсивная пластическая деформация кручением изменяет характер ДСК кривой сплава $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, разделяя единственный основной пик на два, и в целом, смещает температуру начала кристаллизации в сторону меньших температур. При этом, авторы определили, что появившийся дополнительный пик объясняется геометрическими изменением упорядоченности кластерной структуры, вызванным кручением под высоким давлением.

Авторы исследования [55] установили, что холодная прокатка сплава $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ снижает температуру кристаллизации в сторону меньших температур, что связывают с структурными изменениями - аморфная матрица при холодной прокатке релаксирует, что повышает упорядоченность атомных кластеров в структуре материала (то есть, изменение топологического ближнего порядка).

Так же, коллективом авторов (Чен и другими) [56] было обнаружено, что деформация лент МС $Cu_{50}Zr_{50}$ вызывает образование метастабильной моноклинной фазы $CuZr$, а не тех, что обычно образуются при кристаллизационном отжиге двойных аморфных стекол Zr-Cu (Cu_5Zr , $Cu_{51}Zr_{14}$, $Cu_{10}Zr_7$, образование каждой из которых требует значительной дальней диффузии растворенного вещества).

Показано, что холодная прокатка со степенью обжатия 60% в комбинации с отжигом при температуре близкой к температуре, близкой к температуре стеклования изменяет процесс кристаллизации сплава $Zr_{55}Cu_{45}Al_{10}$ – в литом состоянии при нагреве наблюдался эвтектический процесс с одновременным выделением фаз Cu_8Zr_3 , Al_3Zr и неизвестных фаз, а после деформации – процесс кристаллизации изменился на первичный двухстадийный, первая стадия которого соответствует выделению Cu_8Zr_3 , Al_3Zr и неизвестных фаз, а вторая - выделению фазы $Cu_{10}Zr_7$ [57].

Известно, что при нагреве или ином воздействии на металлическое стекло происходит формирование тех кристаллических фаз, чей ближний порядок соответствует ближнему порядку этих упорядоченных областей [49]. То есть, изменение конечных продуктов реакции под действием ИПДК, вероятно, связаны с изменением ближнего порядка структуры после деформации. Более подробно о влиянии деформации на структуру МС будет освещено далее.

1.4 Деформация МС

Говоря о механических воздействия, таких как холодная прокатка и интенсивная пластическая деформация в контексте обработки МС, невозможно не упомянуть о процессах деформации, наблюдаемых в аморфных сплавах и их влиянии на структуру аморфного вещества.

Исследуя данные процессы, Мацумото и соавторы [58] заметили наличие трещин и линий деформации, похожие на ступени на поверхности деформированных холодной прокаткой образцов (рисунок 1.4.1).

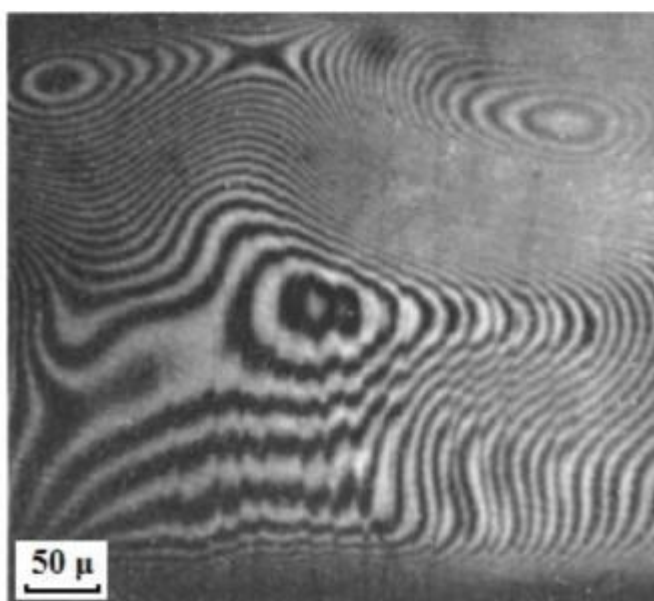
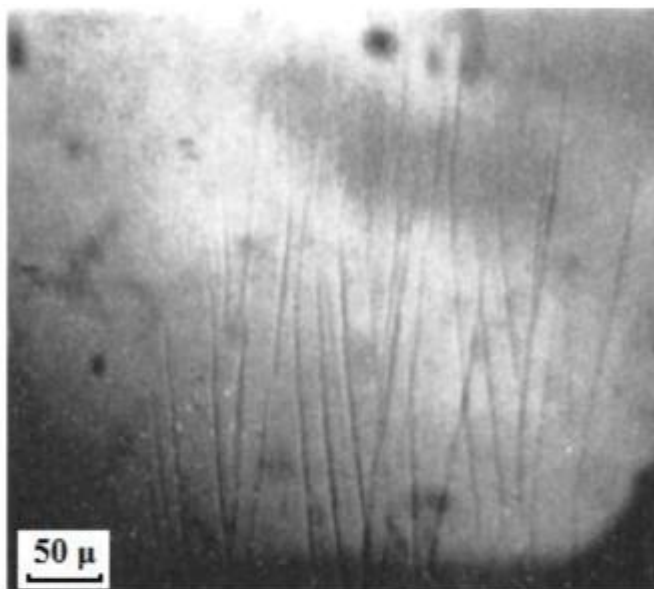


Рисунок 1.4.1 - Первая полученная фотография полос сдвига в МС Pd₈₀Si₂₀ [58]

Данная находка привела к последующему пониманию деформационных процессов МС, а также, является первым задокументированным изображением так называемых “полос сдвига” (ПС). Металлические стекла обладают двумя типами деформации [59] - вязким гомогенным течением при низких напряжениях и негомогенной пластической деформацией, локализирующей в полосах сдвига. ПС являются структурными неоднородностями в металлических стеклах, где локализуются и концентрируются деформации [60].

Полосы сдвига обладают характерными особенностями, отличающими их от недеформированной структуры МС. ПС обладают толщиной около 20 нм (они не

являются трещинами, однако, распространяясь через весь образец, впоследствии, они могут ими стать); низкое, в сравнении с остальным МС, напряжение течения (остающееся таким же низким даже после снятия нагрузки - это делает данные области благоприятными для прохождения последующей деформации) [61]. Так, например, Пампилло и Чен нагружали и деформировали образец объемного металлического стекла состава $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$, а затем, деформировали снова. Данный эксперимент показал, что пластическое течение возобновлялось в тех же полосах сдвига [62].

При распространении ПС по объему материала они саморазогреваются однако, этот разогрев не приводит к кристаллизации всего объема МС. Важным фактом является то, что полосы сдвига имеют меньшую плотность, в сравнении с остальным материалом, и, тем самым, имеют больший свободный объем.

Свободный объем (СО) - понятие, введенное Я. И. Френкелем, качественно и количественно отличающая аморфный материал от кристаллического. По мнению Френкеля аморфная фаза, как и жидкость, неоднородна по всему объему, ее атомной структуре присущи местные "разрывы", что связано с тем, что при плавлении твердых тел их объем значительно увеличивается. Такие разрывы впоследствии стали именоваться свободным объемом. Количество свободного объема в аморфном материале контролируется множеством факторов - скорость охлаждения, термообработка (например, свободный объем аннигилируется при отжиге), прокатка, интенсивная пластическая деформация и др. Свободный объем является крайне важным для понимания процессов деформации МС, так как он имеет огромную роль в формировании микротрещин, аналогично дефектам в кристаллических материалах.

Хотя саморазогрев в полосе сдвига не приводит к кристаллизации аморфного стекла, показано, что распространение ПС может вызывать нанокристаллизацию. Данный факт связан с генерацией ПС свободного объема - скорость диффузии атомов в металлических стеклах возрастает при сдвиговых напряжениях [63]. Так же, доказательством того, что в случае нанокристаллизации главенствующую роль играет именно свободный объем и ускорение диффузии в нем является то, что нанокристаллизация строго ограничена внутри полосы сдвига. Поскольку горячая зона от ПС намного толще самой полосы [64], логично было бы предположить, что нанокристаллизация произошла бы не только в ней. На рисунке 1.4.2 представлено темнопольное изображение нанокристаллизации в полосе сдвига МС $Ni_{50}Pd_{30}P_{20}$ [65].

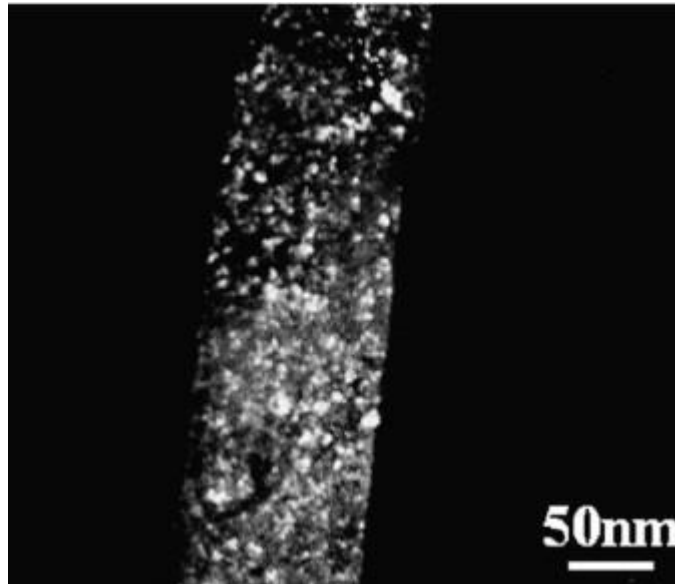


Рисунок 1.4.2 - Темнопольное изображение нанокристаллизации в полосе сдвига МС Ni₅₀Pd₃₀P₂₀ [65]

В то же время, полосы сдвига играют роль так называемого “атомного насоса”, распределяя атомы с большим атомным радиусом к центру полосы, а атомы маленького радиуса - к ее краям, это происходит в любом случае, даже если кристаллизации в ПС не происходит [66].

Взаимодействие полос сдвига со структурными неоднородностями МС подробно описано в работе [67]. Показано, что существует несколько важнейших факторов, влияющих на распространение и путь полосы сдвига. Этими факторами являются - размеры, морфология структурной неоднородности и плотность данной области (данный фактор особенно важен, так как разница в плотности между неоднородностью и аморфной матрицей вызывает упругие напряжения в структуре). Ко всему прочему, авторами установлено, что взаимодействие ПС и включений в аморфной матрице вызывает торможение или блокировку ПС. Эти факты дают примерную концепцию, при помощи которой можно повысить пластичность металлического стекла (то есть, нивелировать одно из главных препятствий для широкого применения МС в качестве конструкционных материалов) - создать достаточно большую плотность полос сдвига, заблокированных различными неоднородностями (фазовым расслоением, нанокристаллами, кристаллическими включениями и тд), ведь они являются благоприятной областью для прохождения пластической деформации, а блокировка их включениями предотвращает их превращение в трещины, то есть, предотвращает хрупкое разрушение материала.

Было проведено множество исследований по армированию аморфной матрицы наночастицами, повышения пластичности при помощи создания повышенной концентрации полос сдвига путем предварительной деформации холодной прокаткой [68], затруднению движения ПС областями фазового расслоения [69-72], изменению изначальной атомной структуры материала путем изменения состава, которые подтверждают целесообразность данной концепции. Так, например, было показано, что предварительная пластическая деформация может привести к повышению пластичности МС за счет зарождения и разветвления множества ПС [73-75]. Ранее, было показано [76], что холодная прокатка сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в комбинации с изотермическим отжигом приводит к повышению пластичности на растяжение до 1,5 %, что связано с повышением свободного объема, индуцированного деформацией, а также, фазовым расслоением в аморфной фазе. Также, было показано, что деформация в данном сплаве изменяет механизм распада аморфной матрицы – со спинодального на бинодальный, что приводит к упрочнению без охрупчивания. Также, важным будет отметить то, что данная система была выбрана не случайно – аморфные сплавы на основе циркония имеют высокую стеклообразующую способность, комбинацию высокой прочности и относительно высокой (по сравнению с другими аморфными системами) пластичности [77], чистые металлы, необходимые для их получения относительно дешевы, а добавка железа к тройной системе Zr-Cu-Fe индуцирует [78] прохождение фазового расслоения. Фазовое расслоение в сплавах данной системы является уникальной особенностью, благодаря которой они не охрупчиваются при термо- и деформационных обработках, что делает данную систему предпочтительной для проведения подобных обработок.

Показано, что деформация сильно влияет на структуру и свойства аморфных материалов. Однако, одним из наиболее перспективных способов воздействия на структуру МС, в частности, способа повышать концентрацию ПС и тем самым величину свободного объема [79], индуцировать нанокристаллизацию/фазовое расслоение является интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК), за счет мягкости схемы нагружения [80,81] и высокой степени деформации, намного большей, чем может дать холодная прокатка или измельчение в шаровых мельницах. Например, работа [82] демонстрирует, что интенсивная пластическая деформация приводит к гораздо более высокой плотности нанокристаллов Al, чем холодная прокатка или изотермический отжиг, а средние размеры нанокристаллов после ИПДК

меньше и распределены они однороднее, чем нанокристаллы, образовавшиеся термически во время отжига (Рисунок 1.4.3).

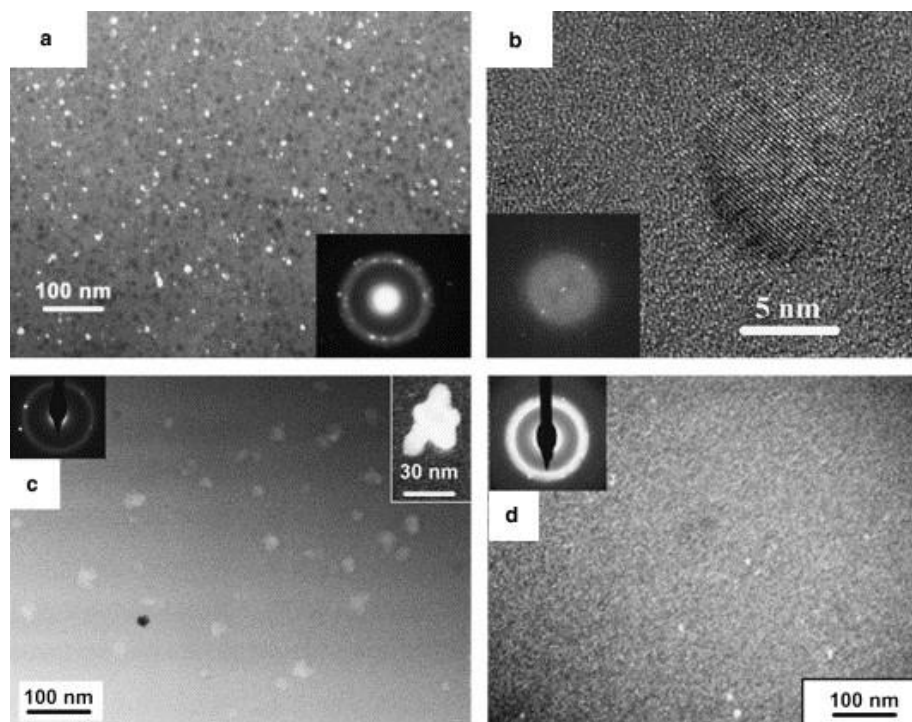


Рисунок 1.4.3 - Изображения просвечивающей электронной микроскопии сплава $Al_{88}Y_7Fe_5$ полученные после ИПДК (a-b); после изотермического отжига 30 минут при температуре $245\text{ }^{\circ}C$ (c); после холодной прокатки (d) [82]

Многие коллективы, как зарубежные, так и отечественные, изучают влияние ИПДК на структуру и свойства металлических стекол разных систем. Так, например, было замечено формирование под действием деформации нанокластерной структуры в сплавах Ti-Ni-Cu [83,84]. Применение ИПДК [85, 86] для пластификации аморфного сплава $Zr_{60}Cu_{18.5}Nb_2Ni_{7.5}Al_{10}Ti_2$ позволило добиться повышения пластичности, которая была определена методом прецизионного измерения относительной высоты “нагромождения” металла у основания отпечатка после микроиндентирования по Виккерсу. Было установлено, что при ИПДК $n \leq 2$, пластичность увеличивается на 35-50 %, далее, при увеличении количества оборотов наковальни до 4 (что увеличивает степень деформации) пластичность остается такой же, однако, при $n=5$ пластичность резко снижается и становится меньшей, чем у исходных образцов, что связано с процессами ближнего и\или дальнего кристаллического упорядочения под действием локального адиабатического нагрева в полосах сдвига. График зависимости микротвердости данного сплава от количества оборотов бойков наковальни представлен на рисунке 1.4.4.

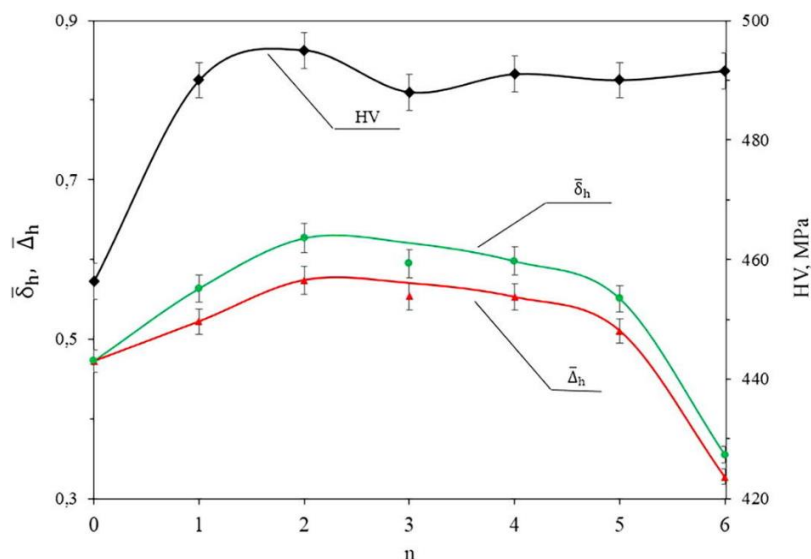


Рисунок 1.4.4 - Зависимость HV, δh и Δh отпечатка сплава $Zr_{60}Cu_{18.5}Nb_2Ni_{7.5}Al_{10}Ti_2$ [82]

Применение ИПДК к аморфному сплаву $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ [87] усилило реакцию выделения водорода в кислой и щелочной среде, за счет образования на поверхности большого числа ступеней-следов выхода полос сдвига на поверхность (что повысило общую площадь поверхности), а также за счет получения химически неоднородной структуры (рисунок 1.4.5) после деформации, что благоприятно влияет на каталитические свойства.

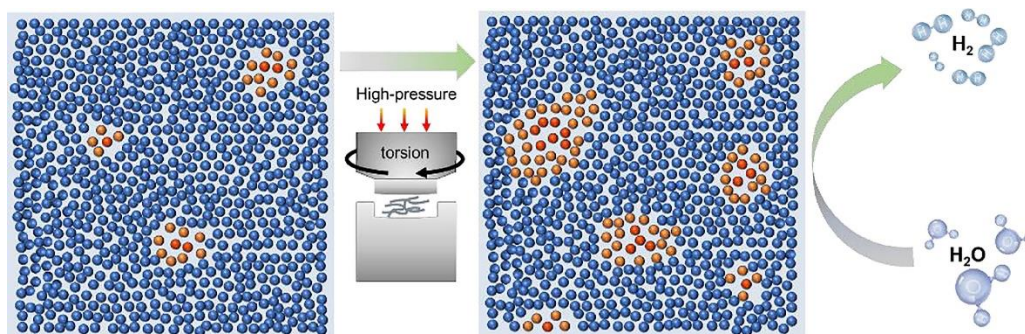


Рисунок 1.4.5 – схема трансформации структуры сплава $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ под действием ИПДК [87]

Аморфные сплавы на базе системы Fe-B тоже подвергают ИПДК [88], например, для улучшения их магнитных свойств. ИПДК вызвало заметное увеличение коэрцитивной силы и значительное увеличение магнитной анизотропии, что авторы связывают с ростом внутренних напряжений, вызванных возникновением большого количества полос сдвига и вызванной деформацией нанокристаллизацией. Другим

важным фактором целесообразности применения ИПДК к лентам аморфных сплавов является то, что при помощи него возможно получать объемные образцы [89].

Однако, существенно больше работ по применению ИПДК посвящены системе Zr-Cu-Al, о достоинствах которой было сказано выше. Было показано [85] что ИПДК индуцирует появление полос сдвига для сплава «Vitrelloy105», причем увеличение степени деформации повышает их концентрацию. Эксперимент СЭМ показал (рисунок 1.4.6), что наибольшая плотность ПС (расстояние между ними оценили как 0,5 мкм) наблюдается для состояния, достигнутого после 5 оборотов наковальни, где расстояние между ПС почти в три раза меньше, чем для образца, подвергнутого 1 обороту наковальни (расстояние между ПС оценили как 1,3 мкм). Также, по данным рентгеноструктурного анализа ИПДК 5 оборотов привело к увеличению содержания свободного объема на 1,3 %.

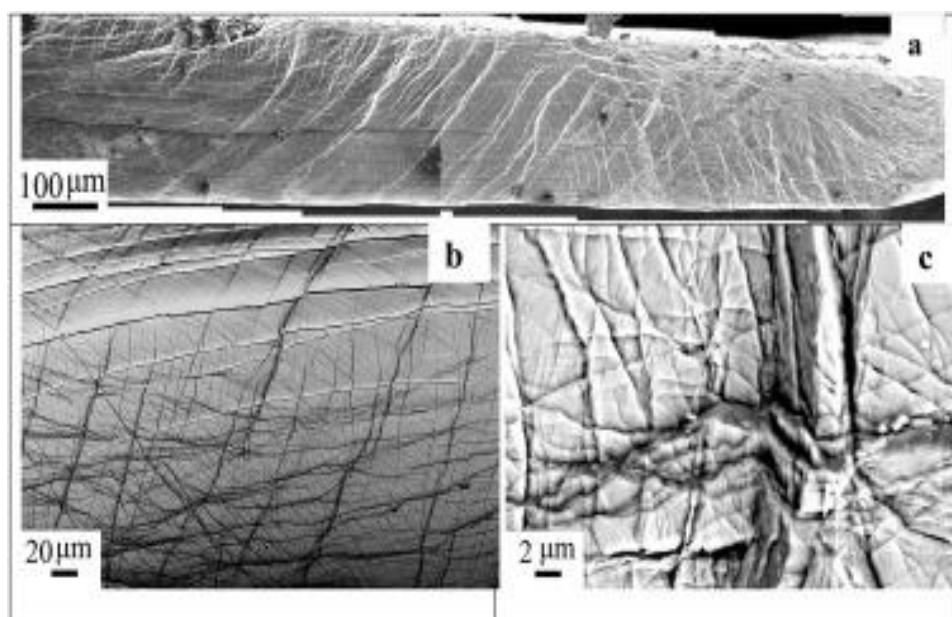


Рисунок 1.4.6 - СЭМ изображение поверхности сплава Vit105, подвергнутого ИПДК на 5 оборотов и снятый при разных увеличениях [85]

ИПДК, примененное к сплаву $Zr_{45}Cu_{45}Al_5Ag_5$ увеличило его свободный объем, “омолодило” структуру в целом, а эксперимент наноиндентирования показал, что в зависимости от локального свободного объема модуль Юнга и значения твердости уменьшаются на 20% [90]. Другое исследование сплава данного состава после ИПДК [91] также показало увеличение пластичности вследствие изменения картины распределения свободного объема. Но главным следует отметить вывод о том, что после ИПДК изменился сам механизм деформации аморфного материала – с локализации сильной деформации всего в нескольких полосах сдвига для литого

аморфного состояния на механизм, при котором возникновение огромного множества полос сдвига и их дальнейшая бифуркация приводят к более однородному пластическому течению материала. Другим важным наблюдением в исследовании [92] влияния ИПДК на сплав $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ было то, что помимо изменения механических свойств образца, изменяется характеристика ближнего порядка МС – радиуса первой координационной сферы (рисунок 1.4.7) – так, показано, что с увеличением количества оборотов наковальни радиус первой координационной сферы увеличился с 2.99\AA в литом состоянии до 3.01\AA в деформированном состоянии после 5 оборотов наковальни.

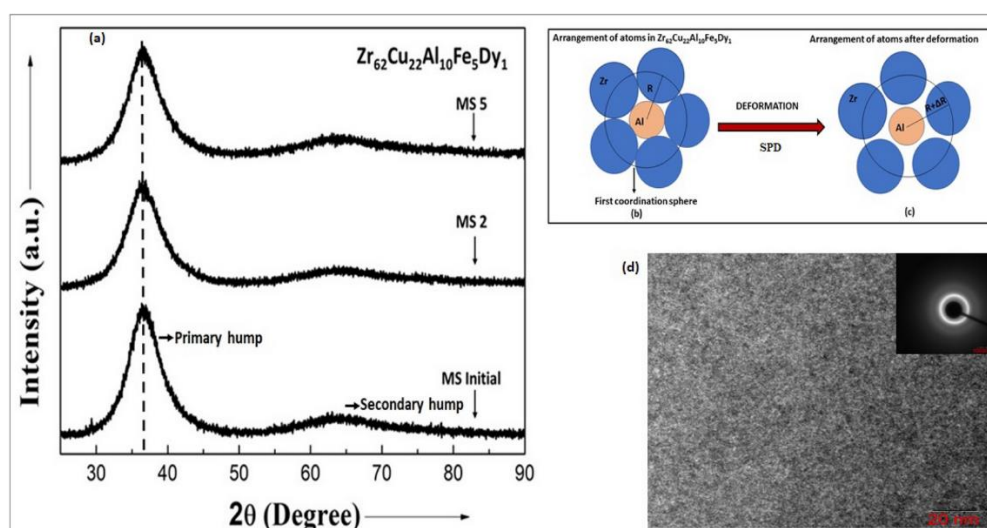


Рисунок 1.4.7 - РСА изображения сплава $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ в литом и деформированном состоянии (a); принципиальная схема изменения радиуса первой координационной сферы в процессе деформирования (b-c); ПЭМ и дифракция выбранной области в литом состоянии (d) [92]

В то же время, несмотря на все наблюдаемые превращения микроstructures МС под действием ИПДК, в работах [93-95] было показано, что реальная степень деформации при обычной ИПДК отличается в меньшую сторону от рассчитанной по формуле [96]

$$\gamma = 2\pi nR/h \quad (1)$$

где R - расстояние от центра диска,

n - количество оборотов,

h - толщина диска

Именно поэтому, доктором Гундеровым был предложен следующий метод обработки МС - аккумулярующая интенсивная пластическая деформация кручением (АК-ИПДК). Она имеет все достоинства обычной ИПДК, однако, позволяет достигнуть куда больших степеней деформации, за счет применения нескольких циклов ИПДК - ИПДК n=1 оборот наковальни - разрезание образца на части - прессование сложенных деталей на наковальне и последующее ИПДК n=1 оборотов. На последнем этапе сложенные части подвергают ИПДК с множеством оборотов [96]. Принципиальная схема такой деформации представлена на рисунке 1.4.8.

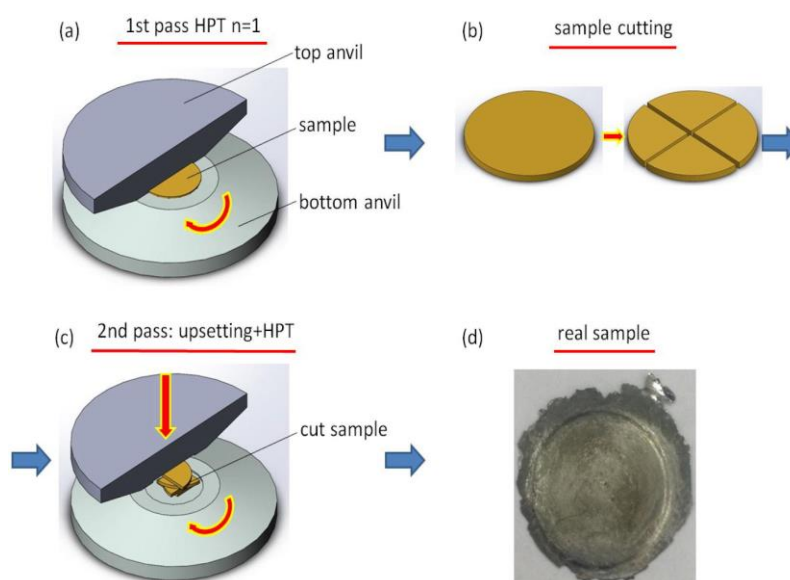


Рисунок 1.4.8 - Принципиальная схема метода аккумулярующей интенсивной пластической деформации кручением [96]

Исследование структуры образцов аморфного сплава $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vit105) после аккумулярующей ИПДК показали, что структура МС меняется гораздо сильнее, чем при применении обычной ИПДК с тем же количеством оборотов наковальни [96]. Другое исследование данного сплава Vit105 показало, что размер атомного кластера, уменьшился гораздо сильнее при применении к образцу АК-ИПДК, нежели ИПДК, и, как следствие, привело к большему увеличению свободного объема [97]. Работа [98] рассказывает о влиянии аккумулярующей деформации на структуру и механические свойства сплава $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$. Следует отметить, что авторы утверждают, что образцы, деформированные при помощи АК-ИПДК и ИПДК имеют одинаковое распределение твердости в разных частях полученного образца. Также, авторы заявляют, что микротвердость имеет тенденцию к снижению после деформации, причем, для АК-ИПДК микротвердость ниже, нежели у образцов,

деформированных по ИПДК схеме, что связывают с большей плотностью полос сдвига.

Подводя итоги, можно сказать, что интенсивная пластическая деформация кручением является отличным способом влияния на структуру аморфных сплавов, улучшая технологические, физические и механические свойства. Интенсивная деформация позволяет изменять локальную атомную структуру МС, индуцировать нанокристаллизацию, изменять процесс кристаллизации, повышать свободный объем, изменять критические температуры сплавов.

1.5 Выводы из литературного обзора

1. МС являются достаточно новым классом металлических материалов, обладающим широким набором положительных свойств, таких как высокая прочность, высокое значение модуля упругости, высокая коррозионная стойкость, низкие потери при намагничивании/размагничивании. Однако, данные материалы демонстрируют почти полное отсутствие пластичности, что приводит к их хрупкому разрушению. Этот факт, а также, размерный фактор получения МС существенно затрудняет использование данных материалов в качестве конструкционных и функциональных материалов.
2. Эффективным и перспективным способом улучшения технологических свойств МС является пластическая деформация, в ходе которой формируется композитная структура “аморфная матрица – нанокристаллические включения”.
3. Сплавы системы Zr-Cu-Al-Fe являются предпочтительными для проведения деформационных обработок, за счет присутствия в данной системе фазового расслоения, что препятствует охрупчиванию образцов в следствие термически и деформационных обработках.
4. Перспективным методом воздействия на МС для улучшения их свойств является интенсивная пластическая деформация кручением, а также аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением, за счет «мягкости» своей схемы деформации и создания огромной плотности полос сдвига. Аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением позволяет добиться больших степеней деформации, чем классическая ИПДК.

5. Большое, но недостаточное количество данных, исследований и теорий, существующих на данный момент, не позволяет в полной мере понимать процессы деформации в МС, и тем самым, не позволяет разрабатывать технологические карты для улучшения их свойств.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На основании обзора литературы и поставленных задач были выбраны сплавы и методики исследования. Составы исследуемых сплавов приведены в таблицах 2.1 – 2.2.

Таблица 2.1 – Составы исследуемых сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe

Обозначение сплава	Содержание элементов, ат.%			
	Zr	Cu	Al	Fe
Zr _{42.5} Cu _{42.5} Al ₁₀ Fe ₅	42.5	42.5	10.0	5.0
Zr _{62.5} Cu _{22.5} Al ₁₀ Fe ₅	62.5	22.5	10.0	5.0

Таблица 2.2 – Составы исследуемых сплавов системы Zr-Cu

Обозначение сплава	Содержание элементов, ат.%	
	Zr	Cu
Zr ₇₃ Cu ₂₇	73	27

Образцы сплавов номинального состава Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al₁₀Fe₅; Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al₁₀Fe₅; Zr₇₃Cu₂₇; были получены в вакуумно-дуговой печи с нерасходуемым электродом в атмосфере аргона марки 5.5 (ТУ 20.11.11.121-006-45905715-2017) (99,9995%) очищенного геттером Ti после предварительного вакуумирования камеры до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па.. В качестве шихтовых материалов использовали химические элементы высокой чистоты (99.9 мас. %). После затвердевания, слиток переворачивали и переплавляли для гомогенизации слитка по сечению. Такая процедура повторялась пять раз. Масса слитка оценивалась до и после плавки, уменьшение массы в процессе плавки составляло не более 1%, что гарантирует соответствие полученного и расчетного состава. Затем, слиток помещался в машину для спинингования расплава, где из него получались аморфные ленты толщиной около 30 мкм методом разлива расплава на вращающийся со скоростью ~45 м/с медный диск, диаметром 22 см. Плавка и разливка в индукционной машине спинингования проходила при давлении аргона 0.3 атмосферы, после предварительного вакуумирования камеры до давления 10^{-4} Па.

Полученные ленты системы Zr-Cu-Al-Fe компоновались и деформировались методом ИПДК на плоских бойках диаметром 20 мм при давлении 6 ГПа и скорости вращения наковальни 1 об/мин на половину оборота. В результате данной обработки (компактирования) был получен диск диаметром 20 мм и толщиной около 0.5 мм.

Затем, четверть диска подвергали ИПДК на плоских бойках диаметром 10 мм на 2.5 и 5 полных оборота под давлением 6 ГПа при скорости 1 об/мин. В результате данных процедур были получены монолитные образцы в форме диска диаметром 10 мм и толщиной около 0.15 мм.

Также, ленты системы Zr-Cu-Al-Fe были подвергнуты аккумулярующей пластической деформации кручением. Данная обработка реализовывалась следующим методом – ленты подвергались кручению плоскими бойками диаметром 10 мм при давлении 6 ГПа и скоростью вращения 1 об/мин на один оборот. Затем полученный диск разрезался на четыре части, данные части укладывались друг на друга на бойки. Данную процедуру для удобства наименовали цикл “кручение-резка”. Достигнув необходимого количества циклов (1+1; 1+1+1; 1+1+1+1), полученный образец деформировали методом классического ИПДК на 3, 2 и 6 оборотов соответственно, в результате чего были получены монолитные образцы в форме диска диаметром около 10 мм и толщиной около 0.45 мм.

Полученные ленты сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ компоновались и деформировались методом ИПДК на плоских бойках диаметром 20 мм при давлении 6 ГПа и скорости вращения наковальни 1 об/мин на пол оборота. В результате данной обработки был получен диск диаметром 20 мм и толщиной около 0.5 мм. Затем, четверть диска подвергали ИПДК на плоских бойках диаметром 10 мм на 5 полных оборота под давлением 6 ГПа при скорости 1 об/мин. В результате данных процедур были получены монолитные образцы в форме диска диаметром 10 мм и толщиной около 0.45 мм.

Рентгеноструктурный анализ сплавов проводилось методами рентгеновской дифракции по схеме Брэгга-Брентано и монохроматического Cu-K α излучения с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Съемка проводилась в интервале углов 2θ 20-90° с шагом 0.02°. Для снижения шума в качестве подложки использовался монокристаллический кремний, с ориентацией, не имеющей собственных отражений в интересующем интервале угла 2θ . Фазы определялись с применением программного обеспечения «JADE 6» и «MATCH3». Исследование структуры при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием микроскопа «Zeiss Libra 200FE», работающего при напряжении 200 кВ.

Характеристические температуры сплавов измеряли при помощи дифференциально сканирующего калориметра (ДСК) «Setaram Labsys» со скоростью

нагрева 0.33 K/c в потоке аргона. Для контроля температуры в калориметре использовалась термопара платинародий-платина (S-тип).

Отжиг образцов проводился в предварительно вакуумируемой до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па кварцевой трубке в муфельной печи с точностью поддержания температуры 1 °С.

Испытания на микротвердость по Виккерсу проводили при нагрузке 980 мН с использованием микротвердомера 402MVD «Wolpert Wilson».

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИПДК И АККУМУЛИРУЮЩЕЙ ИПДК НА, МИКРОСТРУКТУРУ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МС СИСТЕМЫ ZR-CU-AL-FE

3.1 Интенсивная пластическая деформация кручением

Структура полученных лент и ИПДК-образцов была проанализирована методом рентгеноструктурного анализа. На рисунках 3.1.1 - 3.1.2 представлены дифрактограммы полученных лент и ИПДК образцов.

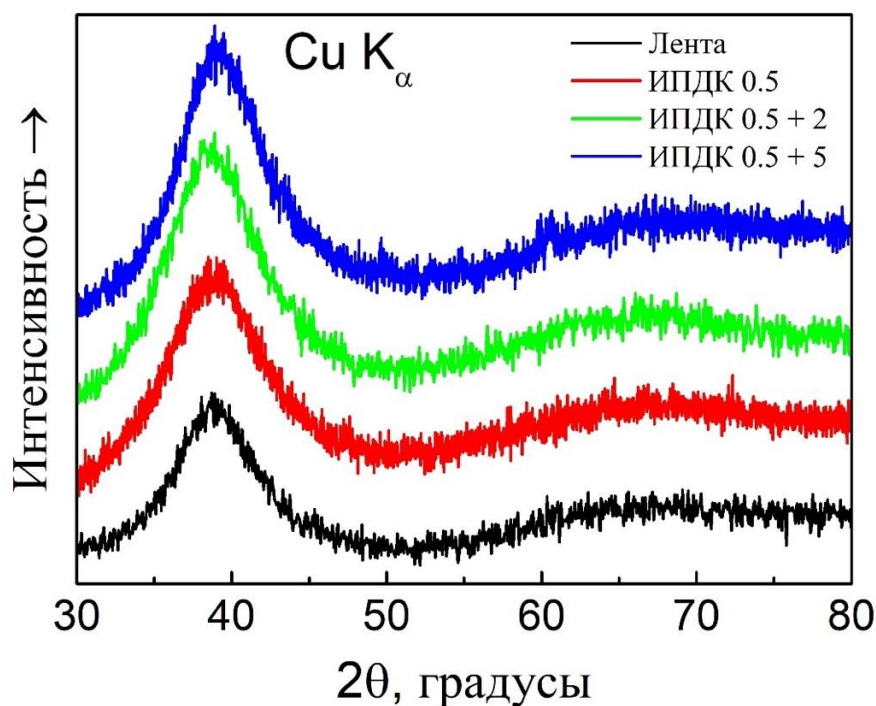


Рисунок 3.1.1 - Дифрактограммы сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном ИПДК состояниях

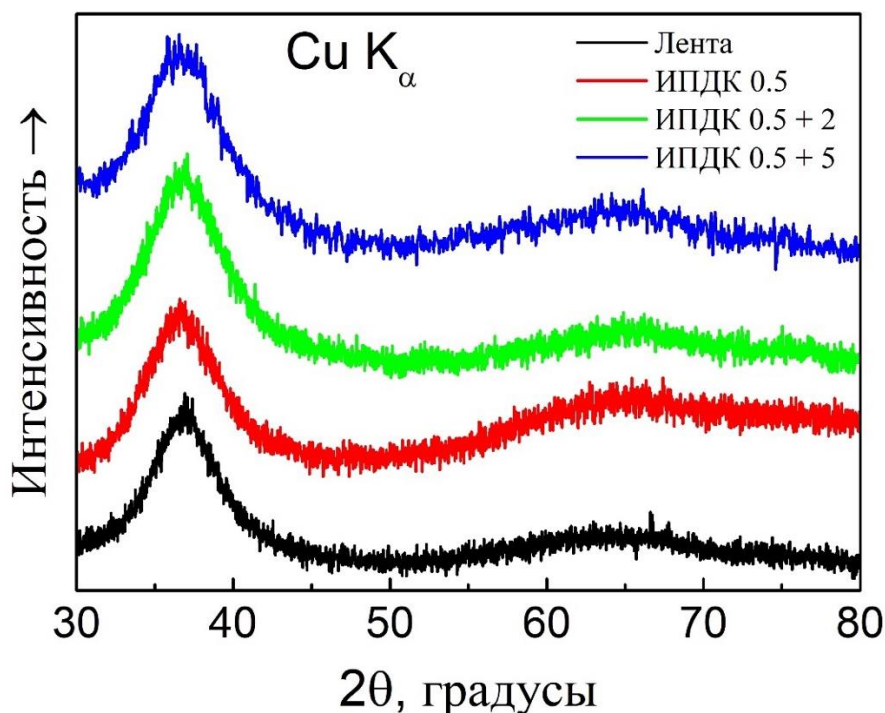


Рисунок 3.1.2 – Дифрактограммы сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном ИПДК состояниях

Рентгеноструктурный анализ (РСА) показал, что как в литом, так и в деформированном состоянии оба сплава являются рентгеноаморфными, о чем свидетельствуют широкие диффузные максимумы интенсивности на полученных рентгенограммах в интервале углов 2θ от 32° до 42° и отсутствие острых рефлексов, связанных с формированием кристаллических фаз. Сохранение рентгеноаморфной структуры даже после ИПДК 0.5+5 оборотов наковальни свидетельствует о высокой стабильности аморфной матрицы под действием деформации.

Затем были проведены испытания на микротвердость, для оценки влияния ИПДК на механические свойства материала. Результаты испытания приведены на рисунках 3.1.3-3.1.4.

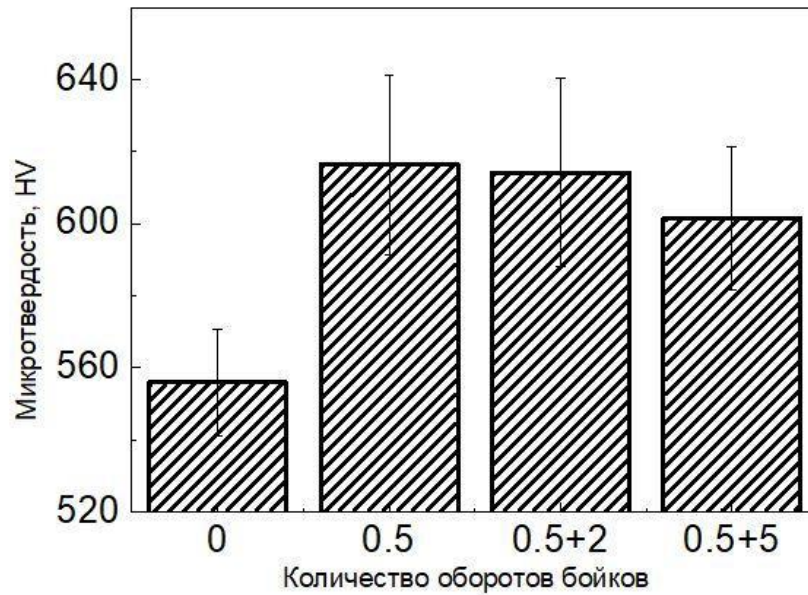


Рисунок 3.1.3 - Зависимость микротвердости сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ от количества оборотов бойков ИПДК

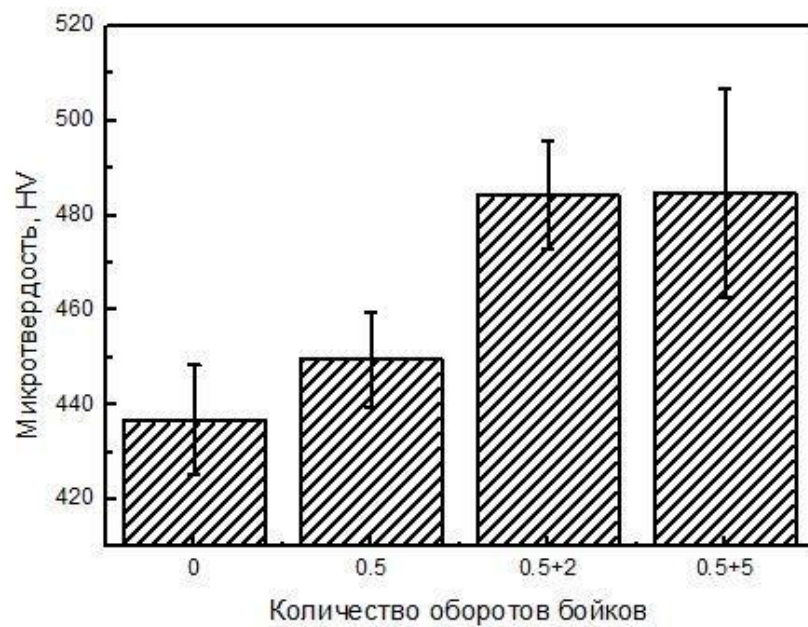


Рисунок 3.1.4 - Зависимость микротвердости сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ от количества оборотов бойков ИПДК

В таблицах 3.1.1 – 3.1.2 приведены значения микротвердости исследуемых сплавов при различных ИПДК обработках.

Таблица 3.1.1 - Значения микротвердости сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном ИПДК состояниях

Состояние	Микротвердость, HV
Лента (исходное)	555±14
ИПДК 0.5 оборотов	616±24
ИПДК 0.5 + 2 оборотов	614±26
ИПДК 0.5 + 5 оборотов	601±19

Таблица 3.1.2 - Значения микротвердости сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном ИПДК состояниях

Состояние	Микротвердость, HV
Лента (исходное)	436±11
ИПДК 0.5 оборотов	449±10
ИПДК 0.5 + 2 оборотов	484±11
ИПДК 0.5 + 5 оборотов	484±22

Анализ полученных результатов показывает, что оба сплава демонстрируют скачкообразное увеличение микротвердости после интенсивной пластической деформации, однако затем, с увеличением количества оборотов наковальни микротвердость не изменяется в пределах доверительного интервала. Причем, сплав $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ демонстрирует повышение сразу после компактирования (0.5 оборотов наковальни), в то время как сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ – только после 0.5 + 2 оборотов. Наблюдаемый эффект является неожиданным, так как деформационное упрочнение не характерно для аморфных металлических материалов. Для того, чтобы понять причину данного эффекта, а также, оценить изменение структуры под действием деформации, были проведены исследования микроструктуры в литом и деформированном состояниях с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии.

ПЭМ изображения сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном ИПДК состояниях представлены на рисунке 3.1.5 – 3.1.7.

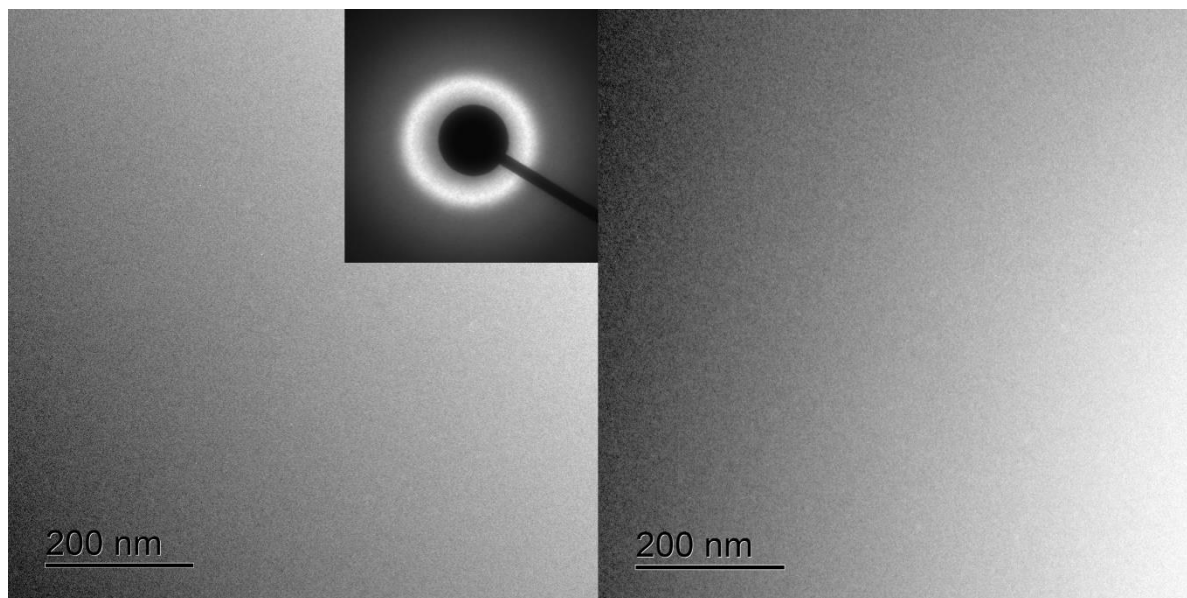


Рисунок 3.1.5 - ПЭМ изображение структуры сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в литом состоянии; Вставка – дифракционная картина выбранной области;

ПЭМ изображение (рисунок 3.1.5) сплава в литом состоянии типично для аморфных металлических материалов, о чем так же свидетельствует дифракционная картина выбранного участка и отсутствие химического контраста.

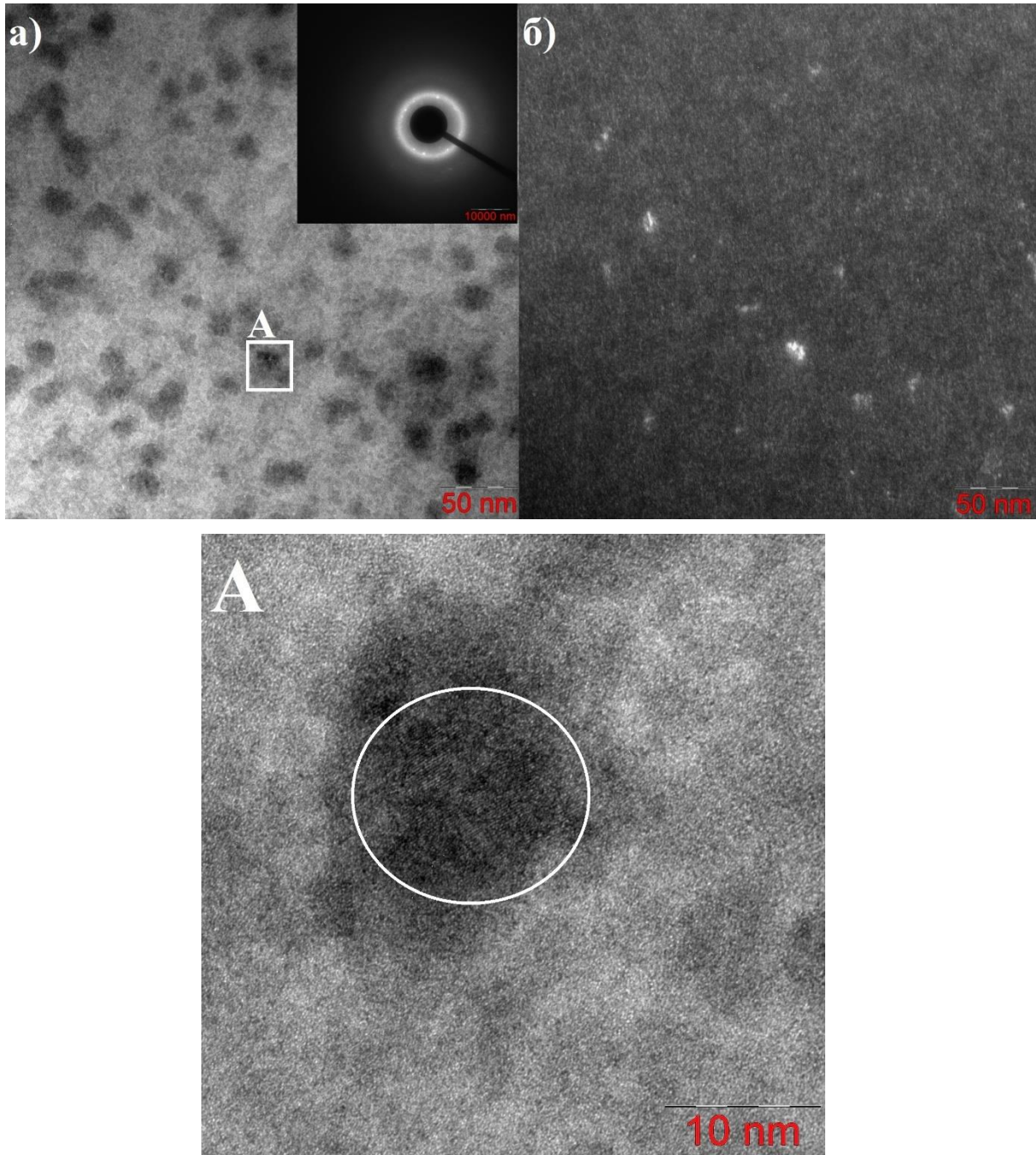


Рисунок 3.1.6 - ПЭМ изображения структуры сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5 а) ПЭМ высокого разрешения; вставка – дифракционная картина отмеченной области А; б) Темнопольное изображение; А - ПЭМ высокого разрешения

Уже после ИПДК 0.5 оборотов (Рисунок 3.1.6) наковальни микроструктура сплава сильно изменяется - наблюдается образование областей химической неоднородности, равномерно распределенных по всему объёму материала, что подтверждается светлопольными ПЭМ изображениями. Эти области имеют в своем центре наноразмерные кристаллические частицы, о чем свидетельствуют дифракционные картины этих областей. Также, изменения видны и в остаточной аморфной матрице.

Наблюдаемый в ней контраст, вероятно, связан с нанокристаллизацией, о чем свидетельствует темнопольное изображение (Рисунок 3.1.5 б)). Таким образом, даже несмотря на относительно низкую степень деформации, и как следствие, относительно низкую (в сравнении с большим числом оборотов наковальни) плотность полос сдвига, в образце происходят значительные структурные изменения. Следует отметить, что данные изменения произошли исключительно под действием деформации, без предварительного нагрева.

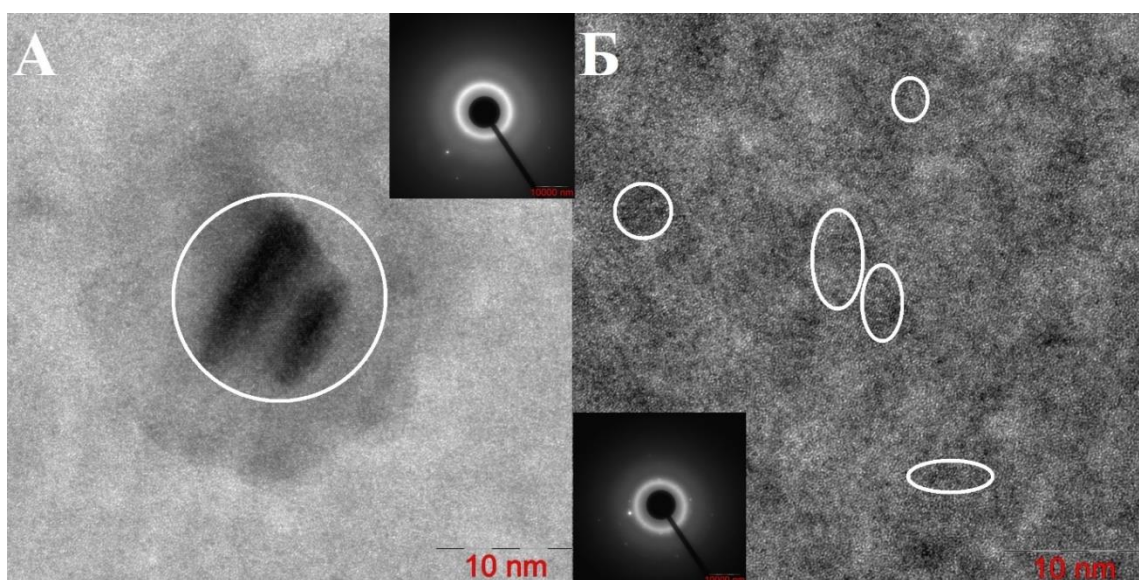
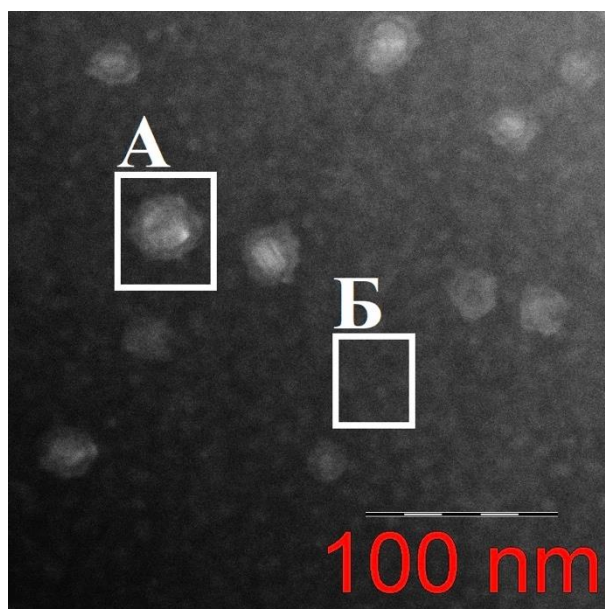


Рисунок 3.1.7 – СПЭМ изображение структуры сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5 + 2; А - ПЭМ высокого разрешения; вставка – дифракционная картина отмеченной области; Б - ПЭМ высокого разрешения; вставка – дифракционная картина отмеченной области

С увеличением числа оборотов наковальни степень деформации увеличивается, что индуцирует дальнейшие структурные изменения. В остаточной аморфной матрице наблюдается рост нанокристаллов, размеры которых достигают значений около 5 нм (рисунок 3.1.7 А). Вокруг образовавшихся нанокристаллов так же видны области химической неоднородности, о чем свидетельствуют диффузные области типа гало вокруг образовавшихся нанокристаллов на СПЭМ-изображении, полученном за счет использования высокоуглового кольцевого детектора электронов (Рисунок 3.1.7). Более того, можно отметить, что остаточная аморфная матрица так же имеет неоднородный химический контраст.

В сплавах системы Zr-Cu-Al-Fe фазовое расслоение и обогащение областей медью уже наблюдалось раньше при отжиге и термомеханической обработке [78]. Однако, в данном случае, подобное разделение было достигнуто без применения термической обработки к образцам, а только лишь за счет большой степени нагружения и мягкой схемы деформации, приводящей к высокой плотности полос сдвига в структуре образца.

Интенсивная пластическая деформация кручением сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ приводит к образованию аморфно-кристаллического композита. Однако, при этом происходит не только появление нанокристаллов, что часто наблюдается при ИПДК [99-101] аморфных сплавов, но и фазовое расслоение аморфной матрицы, характерное для сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe при нагреве. В данном случае, наблюдаемые изменения заметны исключительно под действием деформации, без предварительного нагрева.

ПЭМ-изображения сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и ИПДК состояниях представлены на рисунках 3.1.8-3.1.11.

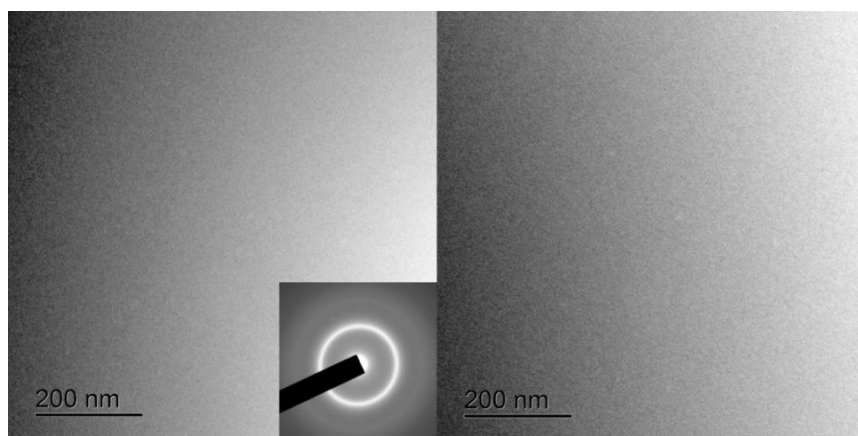


Рисунок 3.1.8 - ПЭМ изображение структуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом состоянии; Вставка – дифракционная картина выбранной области

Структура сплава в литом состоянии (рисунок 3.1.8) была полностью однородной и аморфной, что подтверждается дифракционной картиной выбранной области (вставка на рисунке 3.1.8).

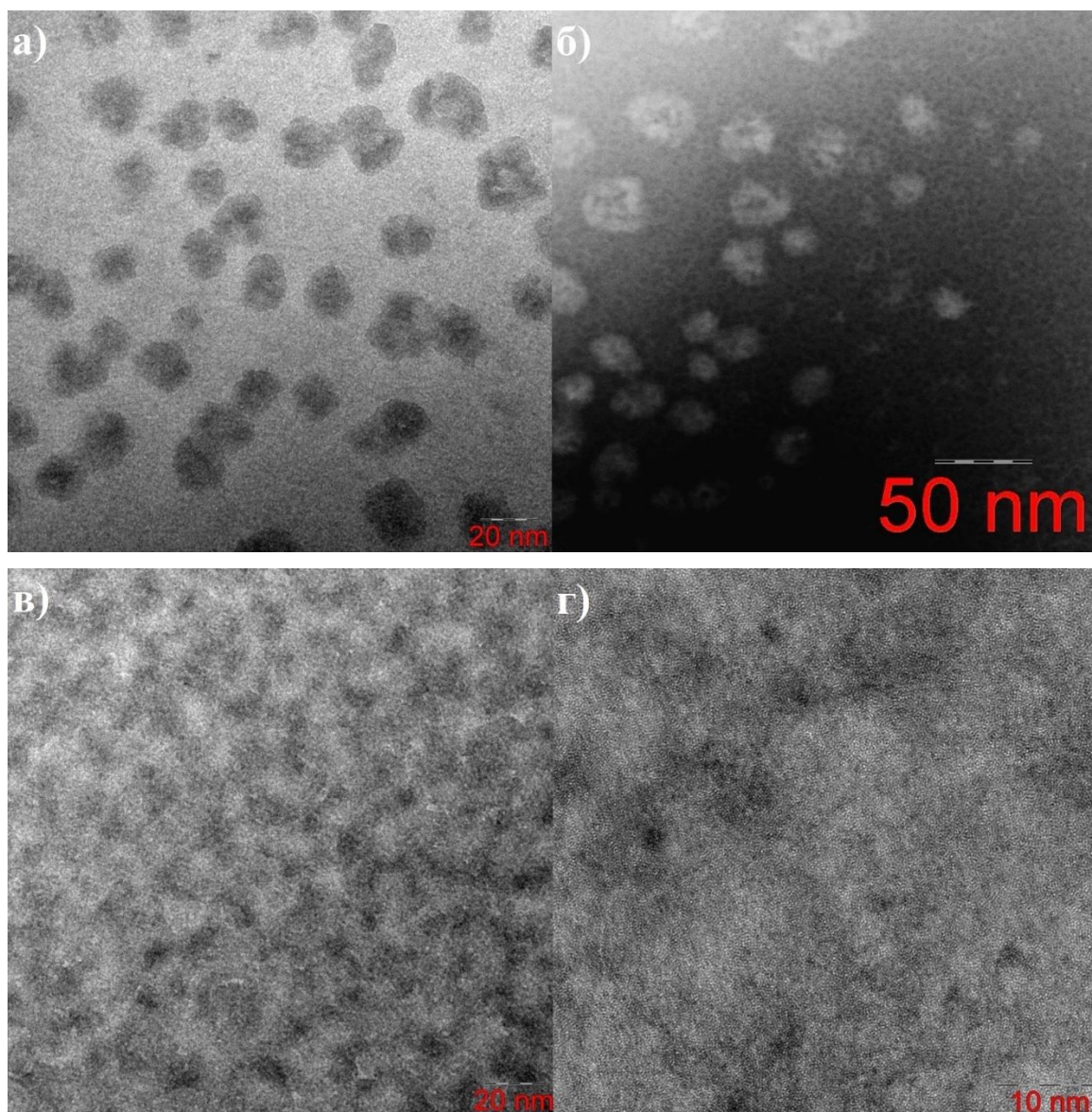


Рисунок 3.1.9 - ПЭМ изображение структуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5 а) ПЭМ изображение; б) СПЭМ изображение; в-г) ПЭМ высокого разрешения

Изменения структуры сплава наблюдается уже после ИПДК 0.5 оборотов наковальни (рисунок 3.1.9). Показано разделение однородной матрицы на две аморфные фазы, разница химических составов так же подтверждается СПЭМ изображением, полученным при помощи кольцевого детектора электронов (рисунок 3.1.9 б)). Примечательно, что нанокристаллизации в данном сплаве не происходит, о

чем свидетельствует отсутствие видимых наборов кристаллических плоскостей на изображениях ПЭМ высокого разрешения (рисунок 3.1.9 в-г)).

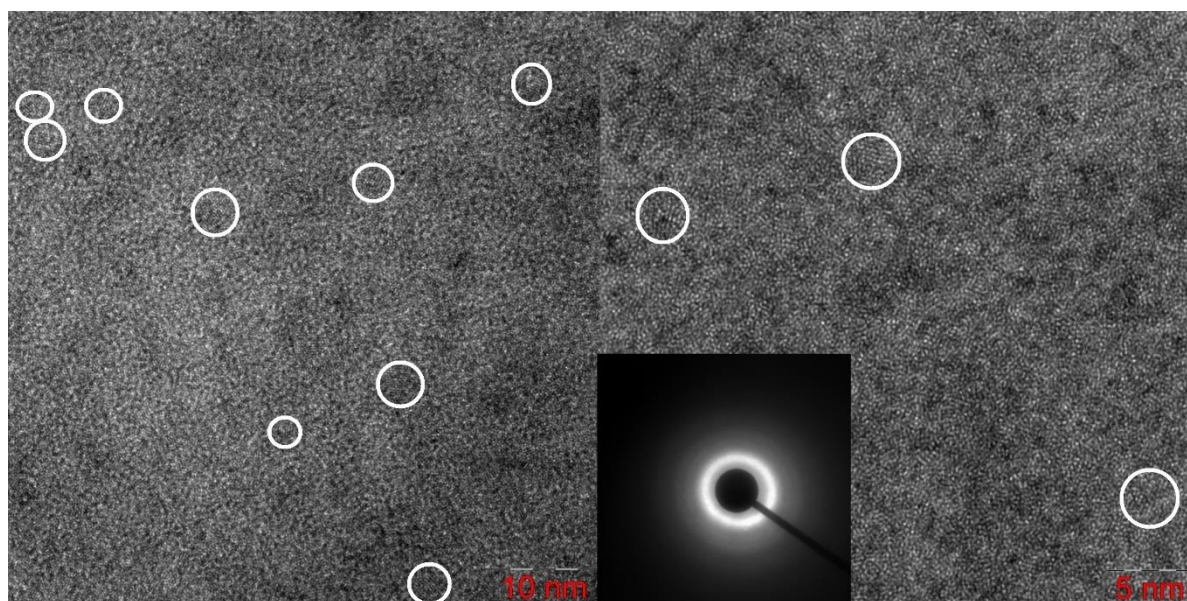


Рисунок 3.1.10 - ПЭМ изображение структуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5+2; Вставка – дифракционная картина выбранной области

После ИПДК 0.5+2 оборотов наковальни наблюдается образование упорядоченных областей с кристаллической структурой, они распределены однородно по всему объему материала, а их размер не превышает 2 нм (рисунок 3.1.10). Тем самым, происходит плавный переход от изначально однородной структуры в литом состоянии к частично нанокристаллизованной структуре после деформации.

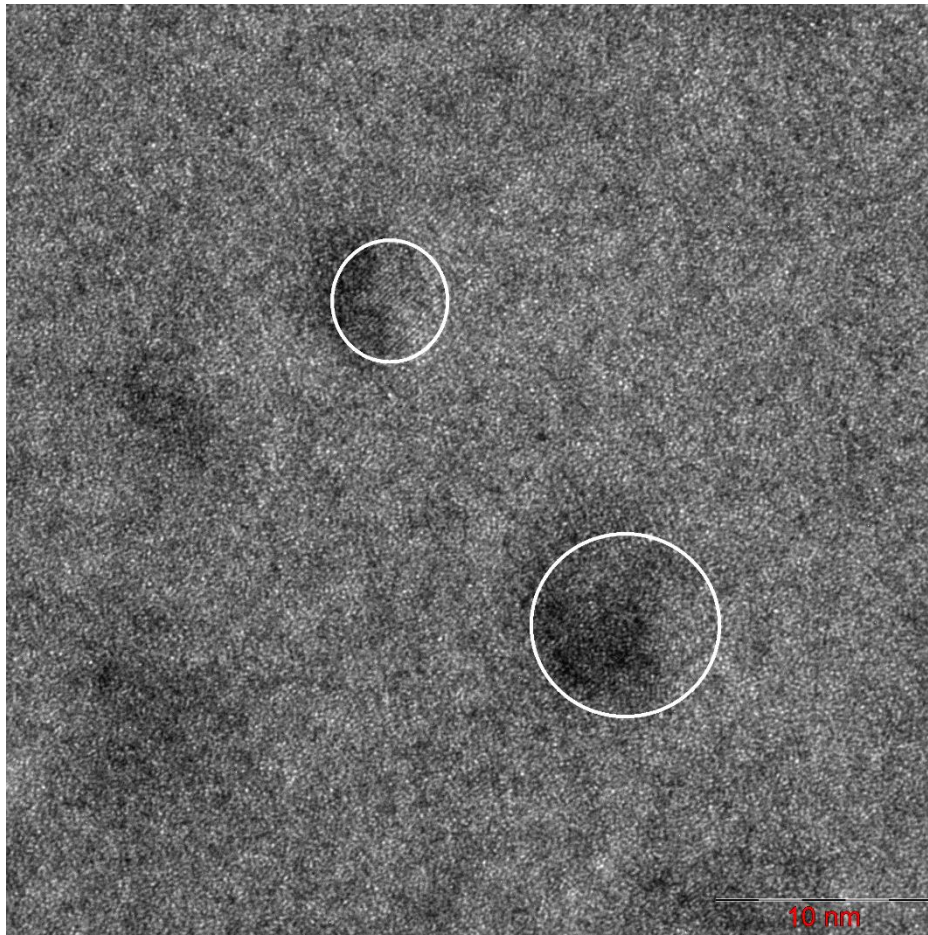


Рисунок 3.1.11 - ПЭМ изображение высокого разрешения структуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5+5;

После ИПДК 0.5+5 оборотов наковальни нанокристаллы укрупняются до размеров менее 5 нм, вокруг которых расположены четко выраженные области химической неоднородности, о чем свидетельствует контраст на изображении 3.1.11.

Распределение нанокристаллов было оценено по всему объёму материала методом анализа автокорреляционной функции (ACF) изображений (рисунок 3.1.12), полученных при помощи ПЭМ высокого разрешения (HRTEM) образцов сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5+2 и 0.5+5. Данный анализ показывает вероятность обнаружения выбранной области изображения на каком-либо расстоянии от изначально выбранной области на изображении. Показано, что после ИПДК 0.5+2 оборотов наковальни повторяемость изначально выбранного минимального участка изображения наблюдается в пределах 1 нм.

После ИПДК 0.5+5 оборотов вероятность обнаружения повторяемости наблюдается уже в пределах 5 нм, что свидетельствует о наличии нанокристаллов такого размера в структуре, а также подтверждает визуальный анализ ПЭМ

изображения высокого разрешения (рисунок 3.1.11) выше. На основании проведенного анализа можно утверждать, что увеличение деформации при ИПДК приводит к росту областей с упорядоченной структурой. При этом нанокристаллы окружены остаточной аморфной матрицей. Следует отметить, что зарождение и рост кристаллов наблюдается равномерно по объему образца, а образующиеся кристаллы растут с увеличением степени деформации.

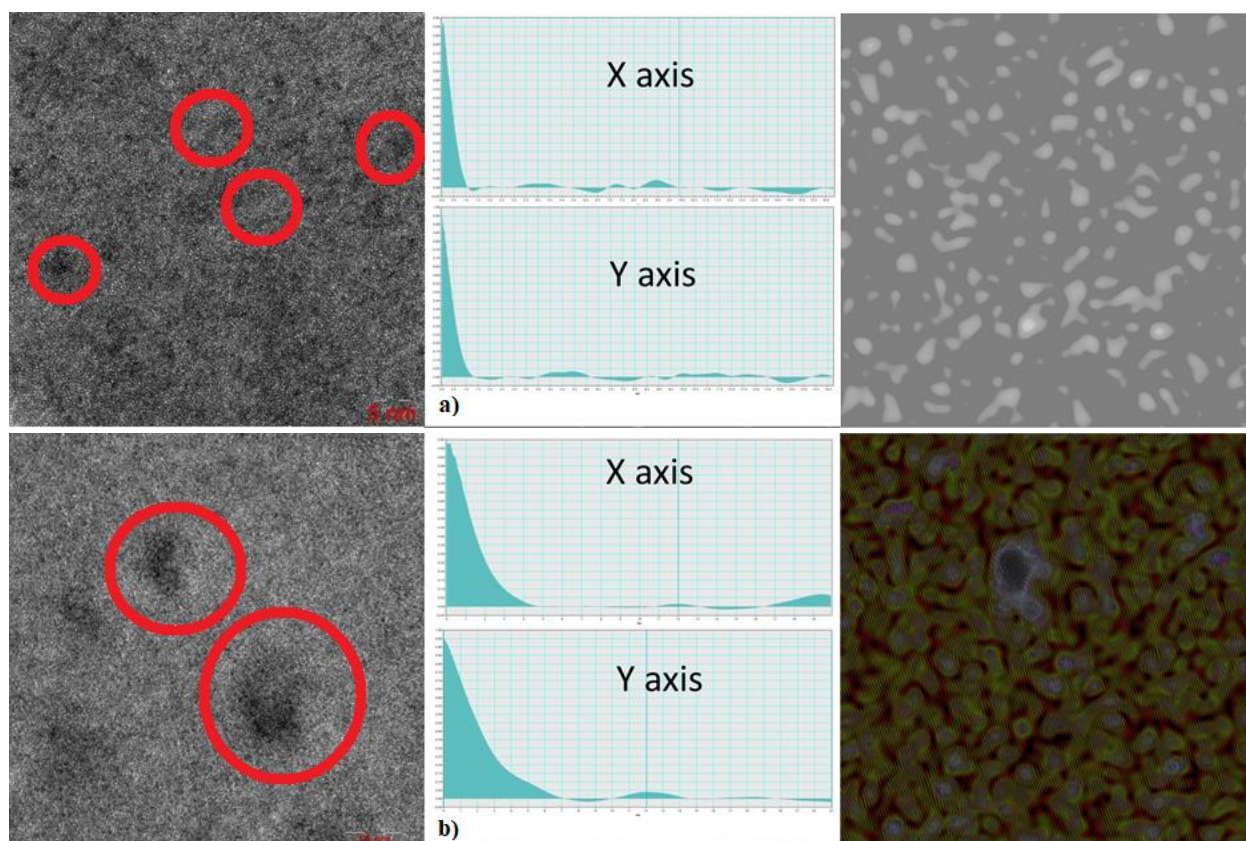


Рисунок 3.1.12 - Рисунок - ПЭМ изображения высокого разрешения сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в деформированном состоянии и анализ автокорреляционной функции размеров образующихся нанокристаллов для а) 0.5+2 оборотов наковальни, б) 0.5+5 оборотов наковальни

Анализ распределения элементов при помощи просвечивающего электронного микроскопа был проведен для оценки различия химического состава между кристаллическими областями структуры и аморфной матрицы. Снимки различных областей микроструктуры сплава, деформированного по режиму ИПДК 0.5+5 оборотов, приведены на рисунке 3.1.13. Усредненное содержание элементов в различных областях приведено в таблице 3.1.3.

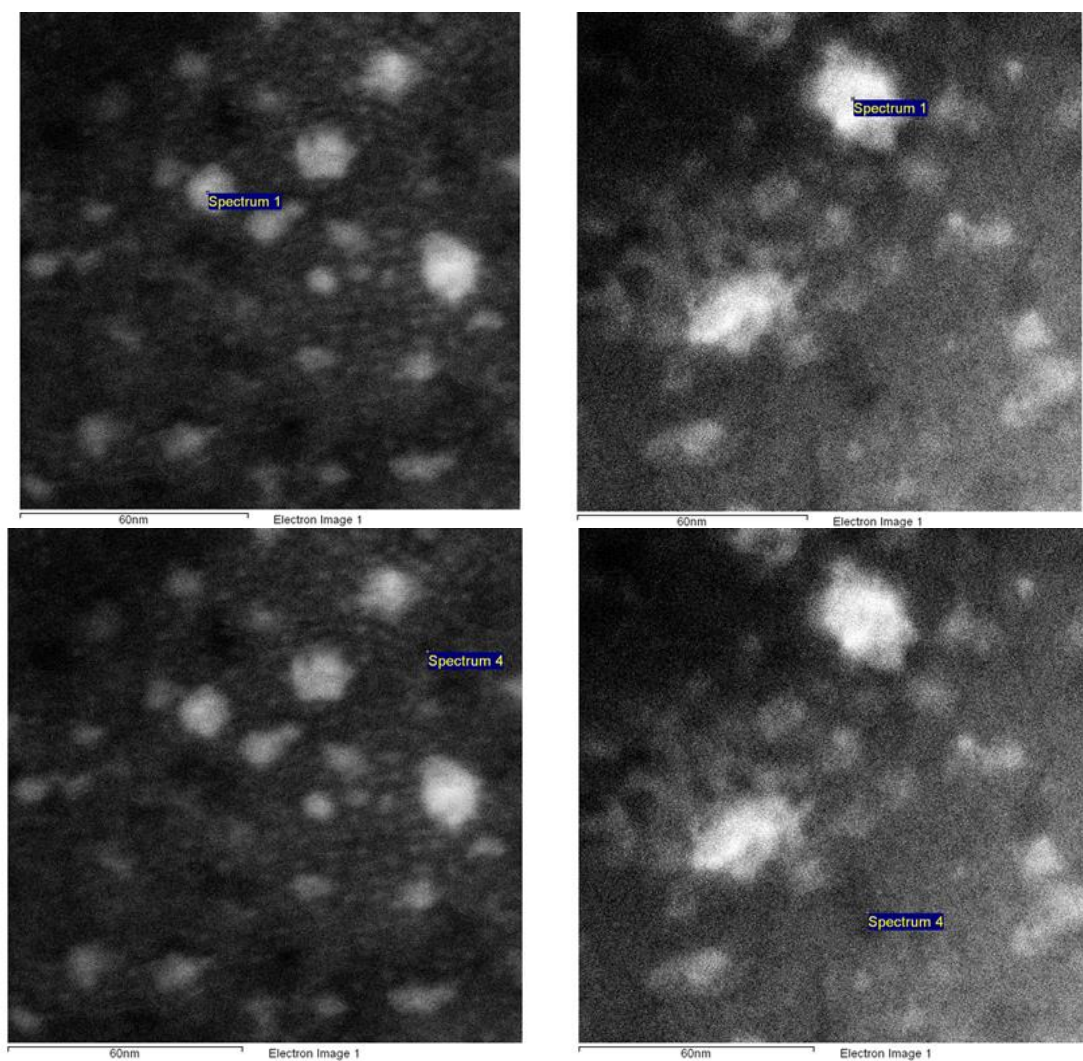


Рисунок 3.1.13 - СПЭМ изображения сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, деформированного по режиму ИПДК 5, с отмеченными областями, в которых оценивалось распределение элементов

Таблица 3.1.3 - Усредненное содержание элементов в светлых и темных областях (рисунок 3.13)

Элемент	Светлые области		Темные области	
	Массовые %	Атомные %	Массовые %	Атомные %
Al-K	2.4	6.8	3.2	9.3
Fe-K	4.3	6.0	4.0	5.7
Cu-K	21.4	26.0	13.1	16.3
Zr-K	71.8	61.0	79.5	68.5

Результаты данного анализа показывают, что светлые (кристаллические) области обладают повышенным содержанием меди (около 21 ат.%), что почти в два раза больше содержания меди в аморфной матрице (около 13 ат.%). Соответственно, аморфная матрица, в свою очередь, обогащена цирконием (79 ат.% , в сравнении с 71 % в кристаллической области). Можно отметить, что данный эксперимент показал большее содержание, например, железа, нежели было заявлено в номинальном составе – данный факт связан с неточностью метода измерения, однако, его главным достоинством является демонстрация относительной разницы содержания элементов.

Цирконий в системе Zr–Cu–Al–Fe имеет наибольший атомный радиус (160 пм). Известно, что атомы с большими атомными радиусами стремятся оказаться в центре области сдвига, а количество полос сдвига после ИПДК велико, поэтому цирконий диффундирует в центр полос сдвига, образуя богатые Zr кластеры в аморфной матрице (рисунок 3.1.9 б)) во время сдвиговой деформации [102,103]. На микроструктуре ПЭМ наблюдается неоднородность химического состава, при этом кристаллы еще не образуются.

Известно, что металлические стекла с высоким содержанием циркония обладают относительно низкой термической стабильностью, а их кристаллизация при нагреве начинается с образования первичных кристаллов β -циркония [104-106]. В процессе деформации однородная аморфная структура разделяется на две аморфные фазы с различным химическим составом. Обогащенная цирконием аморфная фаза может преобразоваться в кристаллы β -циркония. Кроме того, увеличение числа оборотов приводит к образованию в структуре кристаллических областей размером 1-2 нм, что как раз и вызывает значительный рост твердости с 436 ± 12 до 484 ± 12 . Это

характерно и для первичной кристаллизации β -циркония из аморфной матричной фазы [104, 105].

Опираясь на полученные результаты можно утверждать, что при прохождении интенсивной пластической деформации кручением изменения структуры обоих сплавов протекают в три этапа: 1 - разделение исходной аморфной матрицы на области бедные и богатые медью/цирконием, 2 - происходит образование нанокристаллов в этих областях, 3 - рост существующих кристаллов и распад остаточной аморфной матрицы на области с различным соотношением Zr/Cu. Также следует обратить внимание на то что скачкообразное повышение микротвердости в обоих сплавах наблюдается в момент, когда в структуре появляются нанокристаллические области. Можно утверждать, что именно нанокристаллы играют основную роль упрочняющих частиц в аморфной матрице данных сплавов, а фазовое расслоение, наблюдаемое в сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после 0.5 оборотов наковальни оказывает слабое влияние на микротвердость. Однако, известно, что при проведении процедуры интенсивной пластической деформации кручением высокотвердых материалов существует эффект проскальзывания бойков и реальная степень деформации отличается от предсказанной расчетным методом [93 - 95]. Поэтому, было решено увеличить степень деформации путем применения аккумулирующей интенсивной пластической деформации кручением

3.2 Аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением

Рентгеноструктурный анализ показал, что все сплавы остаются рентгеноаморфными после деформирования методом аккумулирующей пластической деформацией, о чем свидетельствует широкое диффузное гало на дифрактограммах и отсутствие острых пиков интенсивности кристаллических фаз. Дифрактограммы исследуемых сплавов представлены на рисунках 3.2.1 – 3.2.2.

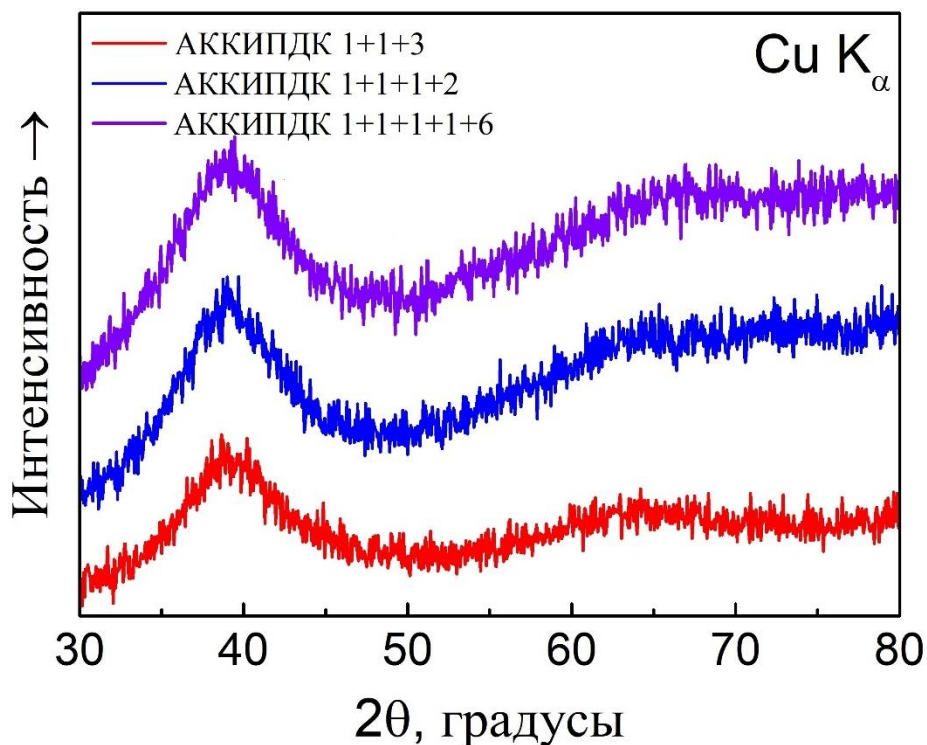


Рисунок 3.2.1 - Дифрактограммы сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по различным режимам

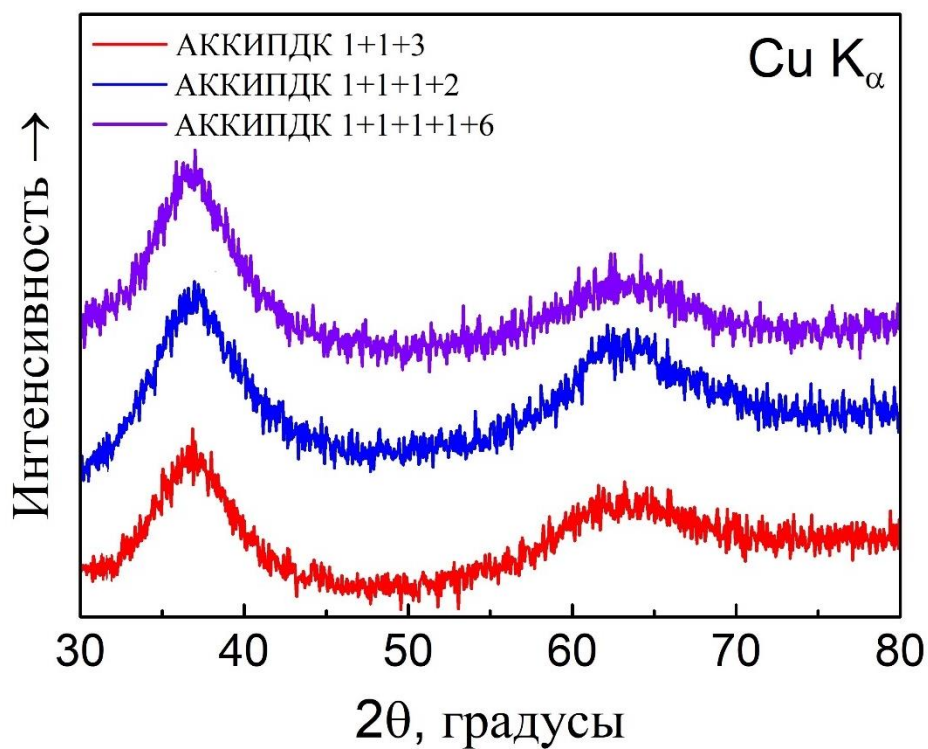


Рисунок 3.2.2. – Дифрактограммы сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по различным режимам

Для оценки изменения механических свойств под действием накапливающей пластической деформации было проведено исследование зависимости микротвердости от типа приложенной к образцу обработки. На рисунках 3.2.3 – 3.2.4 представлены графики зависимости микротвердости образцов исследуемых сплавов от типа обработки. Также, для удобства и сравнения на графиках приведены значения микротвердости в литом и обработанном по процедуре ИПДК 0.5+5 оборотов образцов (как максимально деформированная и имеющая максимальную твердость из всех ИПДК образцов).

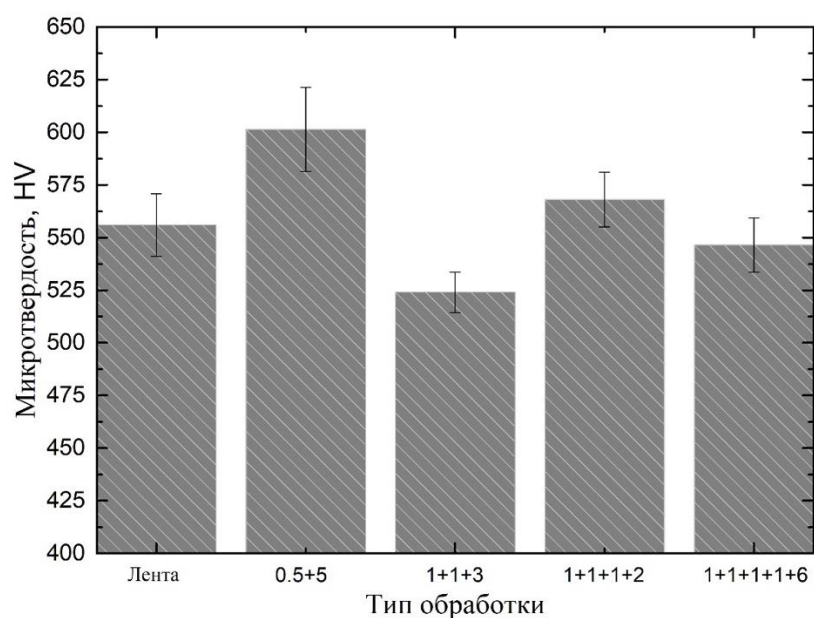


Рисунок 3.2.3 - Зависимость микротвердости сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ от типа деформационной обработки

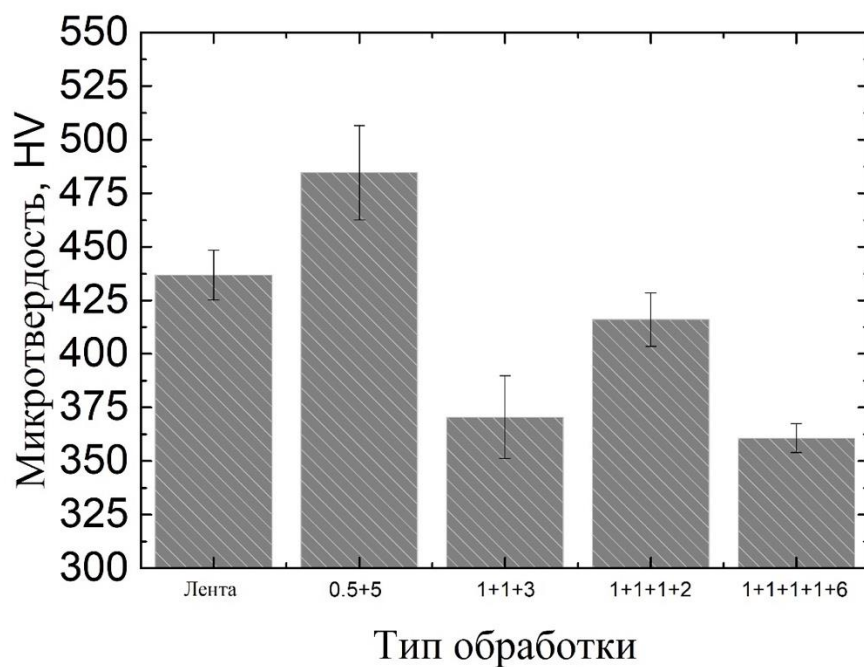


Рисунок – 3.2.4 Зависимость микротвердости сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ от типа деформационной обработки

Несмотря на повышение микротвердости после 0.5 + 5 оборотов наковальни по процессу ИПДК, аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением

снижает значения микротвердости для всех исследуемых сплавов, в сравнении с обычным ИПДК. Значения микротвердости для каждого сплава в соответствующих состояниях приведены в таблицах 3.2.1 – 3.2.2. Данные результаты являются ожидаемыми, поскольку известно, что деформация осадкой при АК-ИПДК вносит гораздо большее количество свободного объема, чем обычное ИПДК [98], вследствие чего микротвердость снижается.

Таблица 3.2.1 - Значения микротвердости сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном состоянии по режимам ИПДК и АК-ИПДК

Режим обработки	HV _{0.1}
Литое состояние (исходное)	555±14
ИПДК 0.5 + 5	601±19
АК-ИПДК 1+1+3	524±9
АК-ИПДК 1+1+1+2	568±12
АК-ИПДК 1+1+1+1+6	546±12

Таблица 3.2.2 - Значения микротвердости сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном состоянии по режимам ИПДК и АК-ИПДК

Режим обработки	HV _{0.1}
Литое состояние (исходное)	436±11
ИПДК 0.5 + 5	484±22
АК-ИПДК 1+1+3	370±19
АК-ИПДК 1+1+1+2	416±12
АК-ИПДК 1+1+1+1+6	360±6

Далее были проведены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры образцов после аккумулирующей пластической деформации для анализа изменений структуры под действием деформации осадкой и кручением. На рисунках 3.2.5 – 3.2.8 представлены ПЭМ изображения и дифракционные картины выбранных областей сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в деформированных по режимам аккумулирующей ИПДК 1+1+3; 1+1+1+2; 1+1+1+1+6 состояниях.

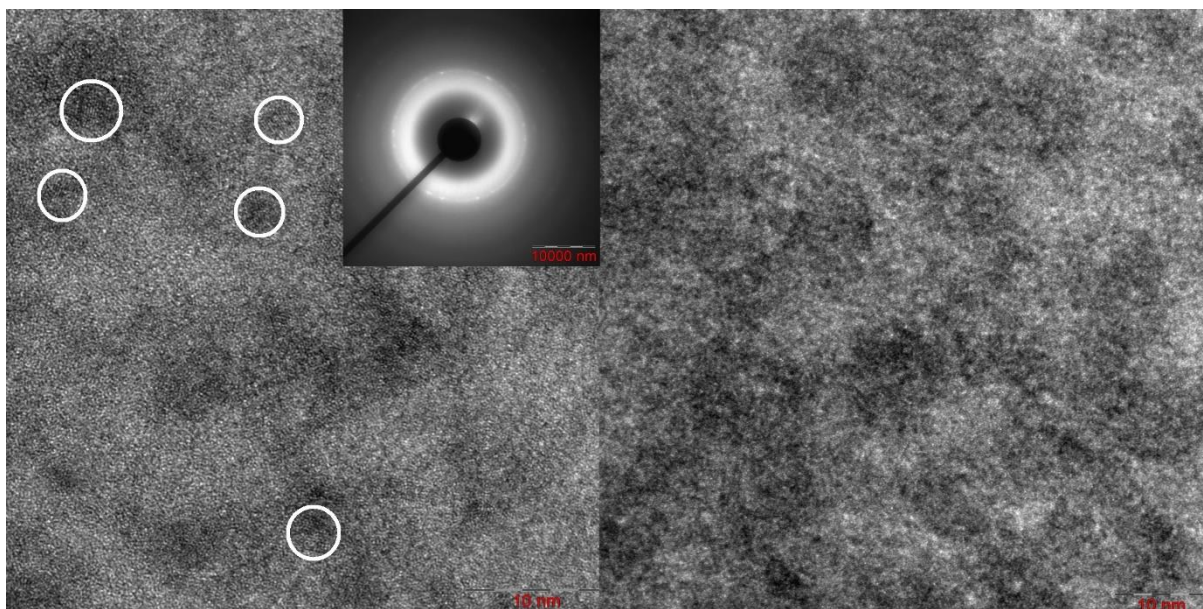


Рисунок 3.2.5 - ПЭМ изображения сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по режиму 1+1+3; Вставка - дифракционная картина выбранной области

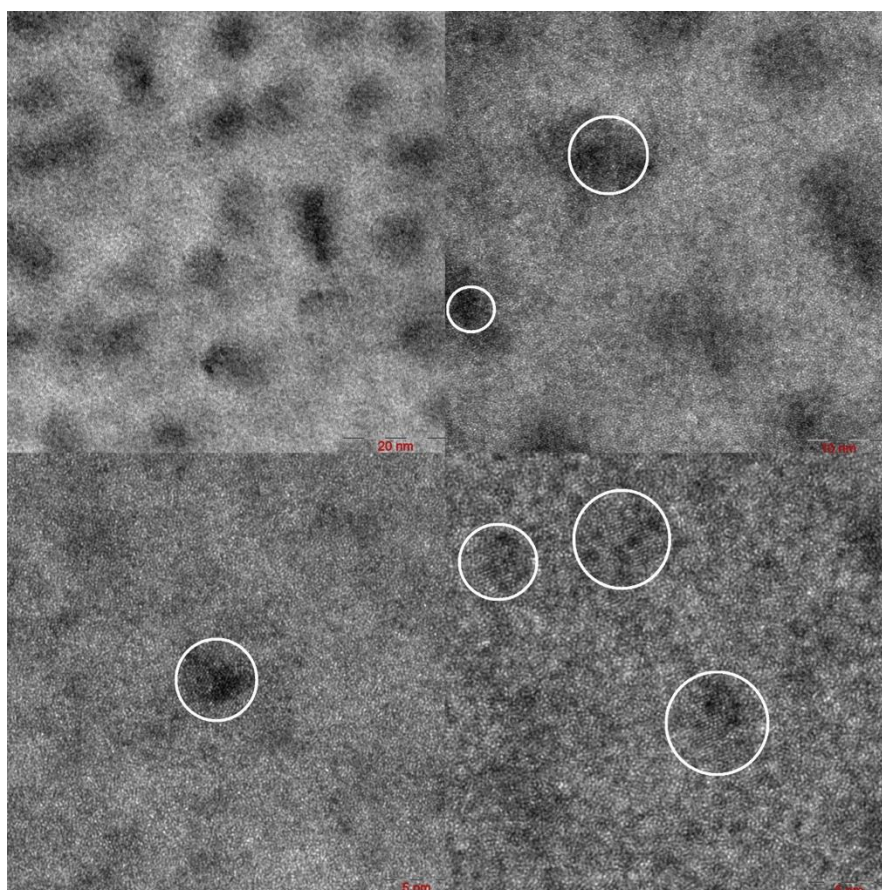


Рисунок 3.2.6 - ПЭМ изображения сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по режиму 1+1+2

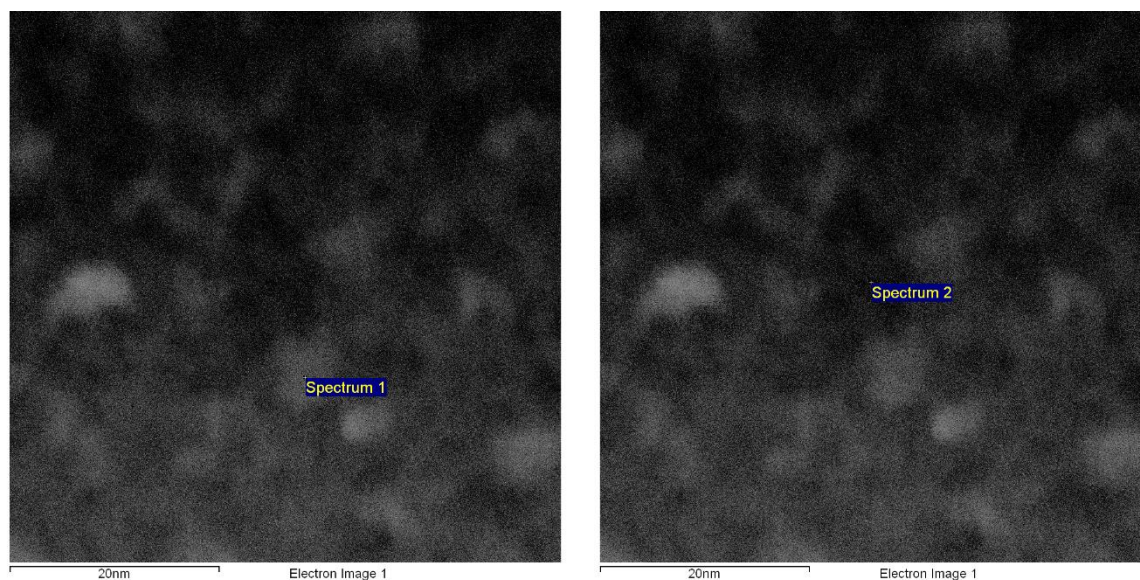


Рисунок 3.2.7 - СПЭМ изображения сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по режиму 1+1+1+2, с отмеченными областями, в которых оценивалось распределение элементов

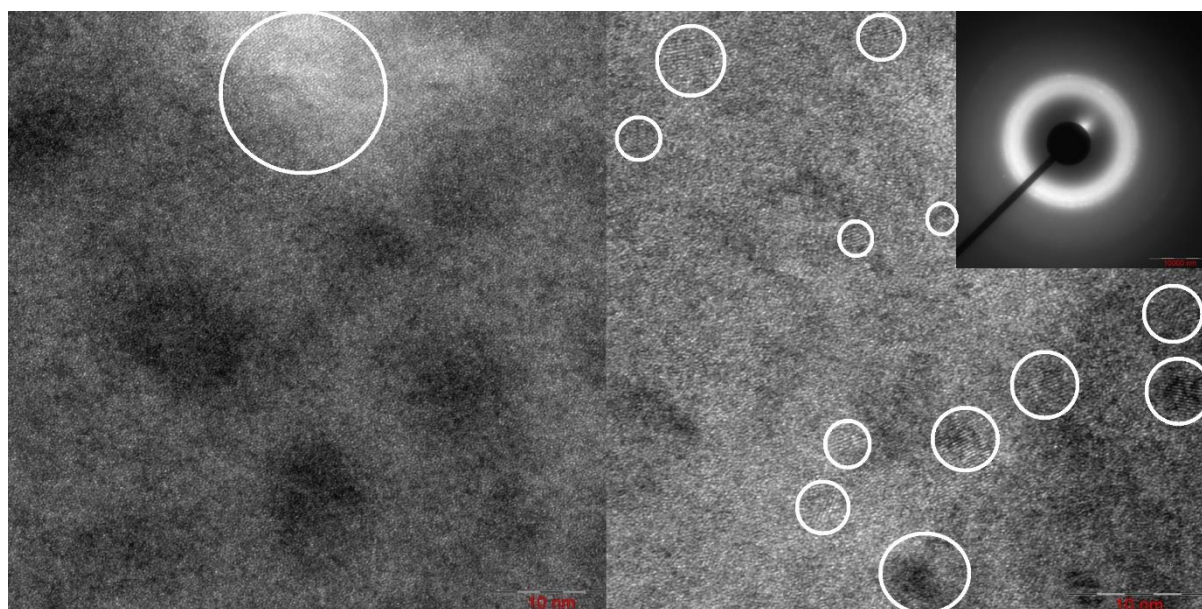


Рисунок 3.2.8 - ПЭМ изображения сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по режиму 1+1+1+1+6; Вставка - дифракционная картина выбранной области

После каждой из обработок АК-ИПДК в структуре сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ наблюдаются нанокристаллические области. Можно отметить, что микроструктура сплава после применения трех режимов АК-ИПДК, не различается между собой. Однако, аморфная матрица отличается от аморфной фазы в исходном состоянии – по всему объему в ней наблюдаются упорядоченные области по несколько

кристаллических плоскостей. По всему объёму материала также наблюдаются равномерно распределенные области химической неоднородности, в центре которых наблюдаются нанокристаллы разного размера. Подобные области наблюдались и ранее в деформированных ИПДК образцах. Наличие химического контраста также подтверждает СПЭМ эксперимент, проведенный для образца, деформированного АК-ИПДК по режиму 1+1+1+2 (рисунок 3.2.7) - содержание элементов было определено в отмеченных на рисунке областях. Данные о распределении элементов представлены в таблице 3.2.3. Небольшое отклонение от номинального состава связано с методом измерения. Показано, что, как и после ИПДК, после АК-ИПДК матрица обогащена цирконием, а равномерно распределенные контрастные области - медью. Особое внимание следует обратить на то, что именно в этих областях и происходит нанокристаллизация, что также было замечено в образцах, деформированных ИПДК.

Таблица 3.2.3 - Усредненное содержание элементов в светлых и темных областях СПЭМ изображения сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК 1+1+1+2 (рисунок 3.2.7))

Элемент	Светлые области		Темные области	
	Массовые, %	Атомные, %	Массовые, %	Атомные, %
Al-K	2.6	7.2	2.6	7.5
Fe-K	4.1	5.5	3.6	4.9
Cu-K	30.7	36.1	23.4	28.3
Zr-K	62.4	51.0	70.3	59.1

Существенное различие микроstructures после различных режимов АК-ИПДК наблюдается только лишь в размерах нанокристаллов, образовавшихся после деформации. Так, после обработки АК-ИПДК 1+1+1+2 и 1+1+3 в сплаве $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ присутствуют нанокристаллы размером около 5-10 нм (рисунок 3.2.5 – 3.2.6). После проведения обработки по режиму АК-ИПДК 1+1+1+1+6 нанокристаллы укрупняются, а отдельные нанокристаллы достигают размеров до 20 нм (рисунок 3.2.8).

Анализ ПЭМ изображений микроstructures сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после аккумулирующей пластической деформации кручением (рисунки 3.2.9 – 3.2.10) показал, что структура сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК сильно отличается

от литой аморфной структуры. В структуре после проведения обработки АК-ИПДК 1+1+3 наблюдаются нанокристаллы, размером около 5 нм, а также, присутствует химический контраст (рисунок 3.2.9). ПЭМ изображения микроструктуры после АК-ИПДК обработки 1+1+1+1+6 (рисунок 3.2.10) также демонстрируют наличие нанокристаллов размером около 5 нм, а темнопольное изображение, приведенное на рисунке 3.2.10 б), подтверждает наличие в структуре кристаллических областей. Дифракционные картины выбранных областей и Фурье-распределение, представленное на рисунке 3.2.10 в), также подтверждают наличие нанокристаллов в микроструктуре.

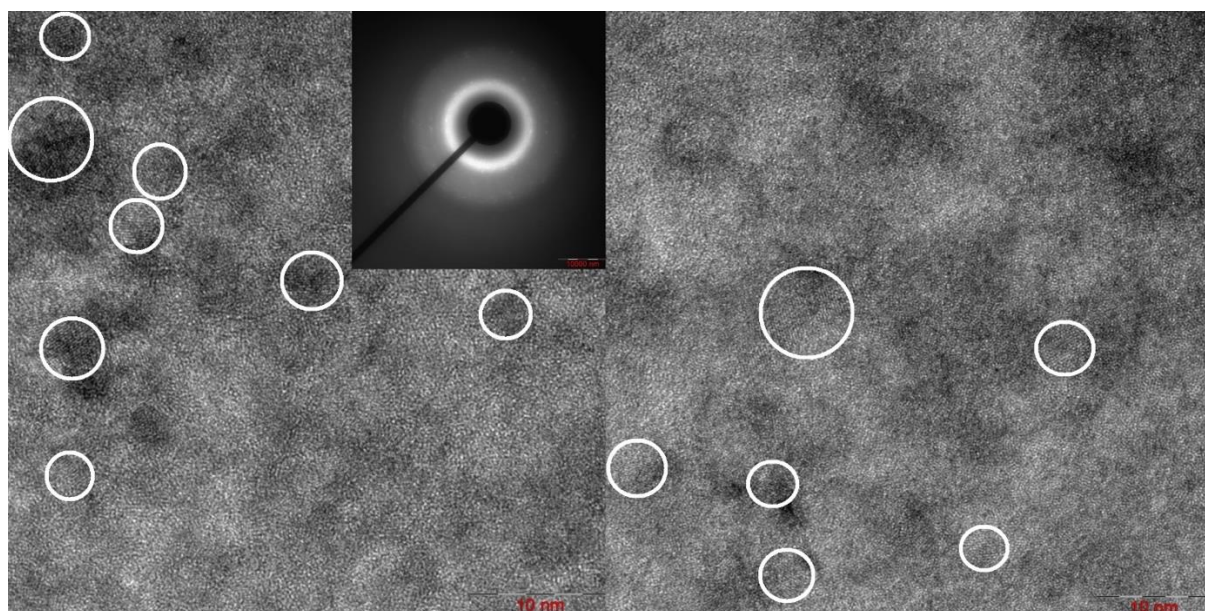


Рисунок 3.2.9 - ПЭМ изображения высокого разрешения сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по режиму 1+1+3; Вставка - дифракционная картина выбранной области

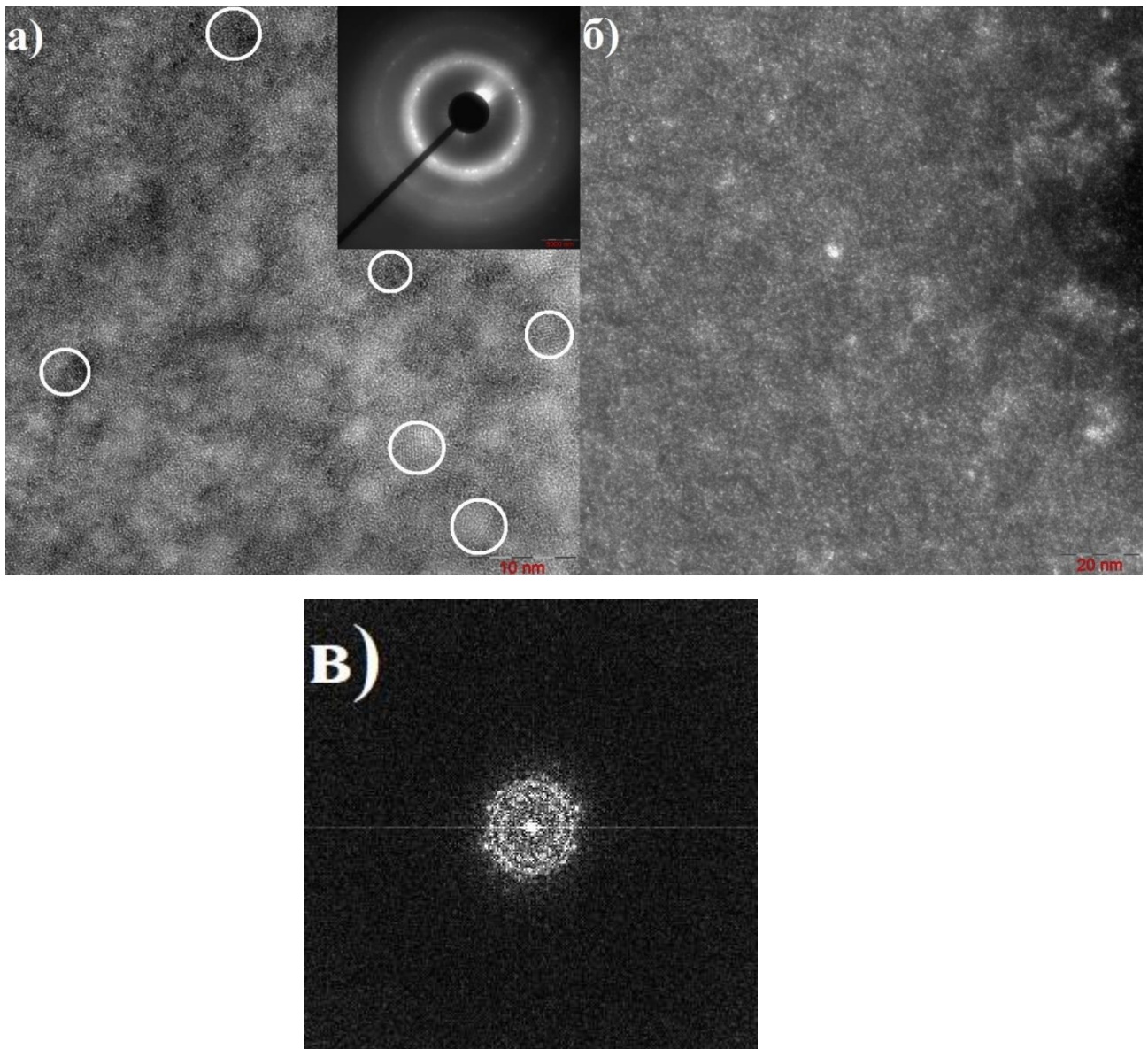


Рисунок 3.2.10 - ПЭМ изображения сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по режиму 1+1+1+1+6; а) ПЭМ изображение высокого разрешения, вставка - дифракционная картина выбранной области; б) Темнопольное ПЭМ изображение; в) Фурье-распределение, полученное с изображения а

По результатам ПЭМ-исследования, а также, сравнения данных АК-ИПДК результатов с результатами аналогичного ПЭМ-исследования образцов после ИПДК - можно сделать вывод, что интенсивная пластическая деформация кручением, как и аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением индуцирует нанокристаллизацию. В таблице 3.2.4 представлены размеры нанокристаллов в структуре исследуемых сплавов после приложения деформаций.

Таблица 3.2.4 – Размеры нанокристаллов в исследуемых сплавах после ИПДК и АК-ИПДК по результатам ПЭМ исследований

Вид деформации	Размер обнаруженных нанокристаллов, нм	
	Сплав $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$	Сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$
ИПДК 0.5	≈5	Не обнаружены
ИПДК 0.5+2	≈5-10	≈1-2
ИПДК 0.5+5	≈10-20	≈5
АК-ИПДК 1+1+1+2	≈5-10	≈5
АК-ИПДК 1+1+3	≈5-10	≈5
АК-ИПДК 1+1+1+1+6	≈8-20	≈5

Анализируя зависимость размера нанокристаллов от обработки, можно отметить следующее: в сплаве с 42.5 % циркония размеры нанокристаллов увеличиваются с увеличением оборотов наковальни. Однако, сплав, содержащий в своем составе 62.5 % циркония не демонстрирует дальнейшего роста нанокристаллов при увеличении количества оборотов кручения.

Здесь важно отметить, в работе [107] показано как реальная степень деформации существенно отличается от расчетных значений при кручении по режиму ИПДК. При достижении 5 оборотов наковальни деформация ϵ близка к 0.4 (причем, ϵ , полученная непосредственно от кручения равна 0.17, а ϵ осадки – 0.21). В то же время, примерные оценки степени деформации при одном цикле осадки АК-ИПДК, рассчитанные по формуле $\epsilon = \ln(h_1/h_0)$, где h_1 – высота образца после разрезания и укладывания частей друг на друга, а h_0 толщина образца после предварительного компактирования показывают, что $\epsilon_{\text{цикла осадки}} = 1.3$. Таким образом, можно утверждать, что нанокристаллизация образца происходит при относительно малых степенях деформации, что было продемонстрировано на ПЭМ изображениях (рисунок 3.1.5-3.1.7). Однако, исходя из таблицы 3.2.4, можно сказать, что увеличение степени деформации по мере перехода к АК-ИПДК существенно не изменяет размеры нанокристаллов. Для сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ можно предположить, что размер нанокристаллов, скорее, связан с именно с количеством оборотов наковальни – поскольку при кручении имеет место эффект разогрева образца от трения о бойки (что повышает скорость диффузии в материале). Следовательно, чем больше оборотов, тем полнее проходит процесс диффузии и, соответственно, нанокристаллы укрупняются. Подобной зависимости не наблюдается при деформации сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$. Различие можно объяснить иным типом процесса кристаллизации сплава с большим содержанием циркония, обнаруженная при изучении результатов

РСА экспериментов (рисунок 3.2.12) для литых лент изучаемых сплавов, изотермически выдержанных в течение 10 минут при температурах основного кристаллизационного пика на ДСК термограмме (рисунок 3.2.11), чему посвящена следующая глава.

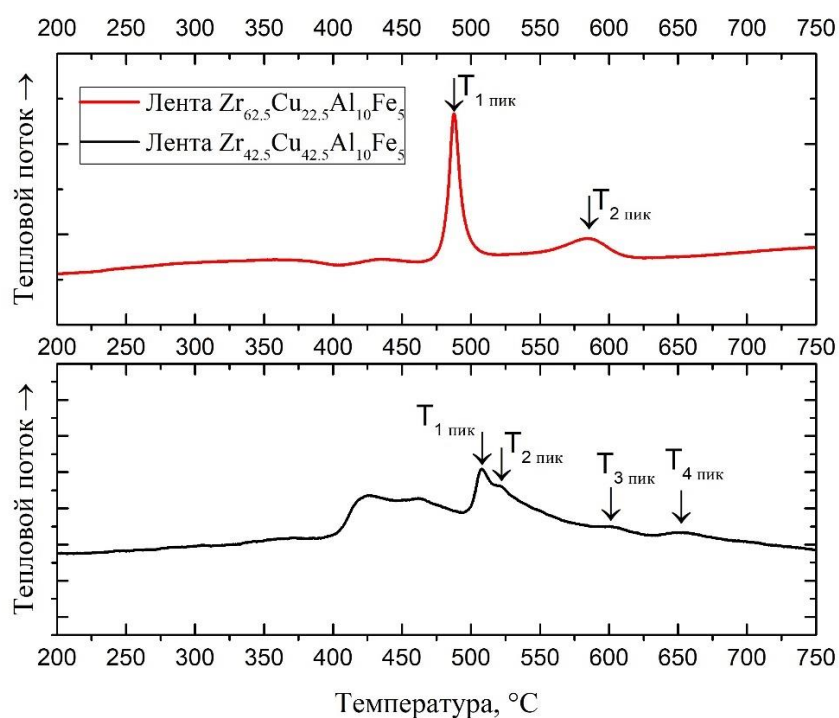


Рисунок 3.2.11 – Термограммы ДСК лент сплавов Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al₁₀Fe₅ и Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al₁₀Fe₅, нагрев 20 °С/мин

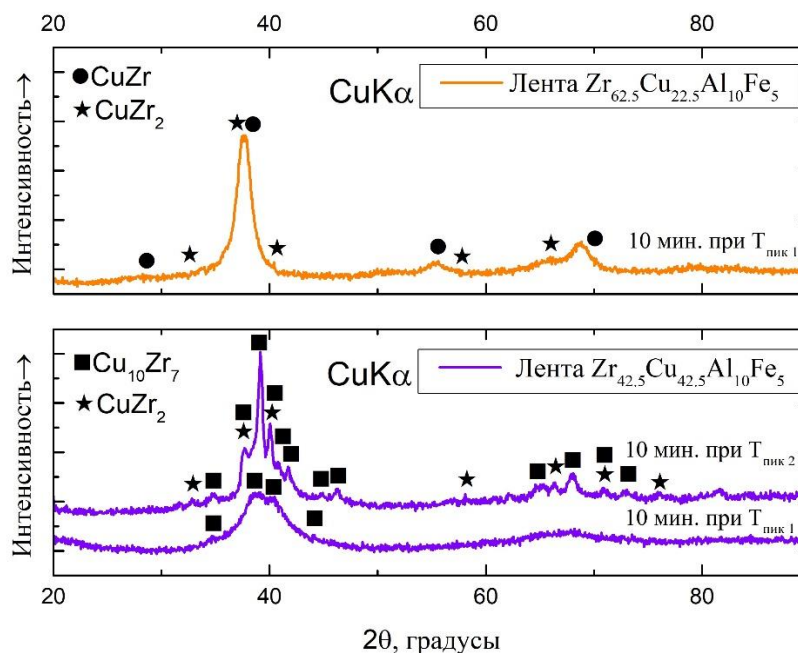


Рисунок 3.2.12 – Дифрактограммы лент исследуемых сплавов после изотермической выдержки в течение 10 минут при температурах основных кристаллизационных пиков ДСК термограмм

Данный анализ, представленный на рисунках 3.2.11 - 3.2.12 показал, что лента сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ кристаллизуется по механизму первичной кристаллизации – из аморфной фазы выделяется богатая медью фаза $Cu_{10}Zr_7$, затем, на втором кристаллизационном пике из остаточной аморфной матрицы выделяется фаза $CuZr_2$, в то время как лента сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ кристаллизуется по эвтектическому механизму, с одновременным выделением двух интерметаллидных фаз - $CuZr$ и $CuZr_2$ из аморфной матрицы.

Известно [49], что для прохождения эвтектической кристаллизации необходимы большие энергетические затраты на разделительную диффузию между эвтектическими фазами. Поэтому для эвтектической кристаллизации необходим больший энергетический стимул, чем для первичной кристаллизации. Следовательно, под действием деформации сплав с первичным механизмом кристаллизации, будет склонен к кристаллизации и дальнейшему укрупнению нанокристаллов.

Важным фактором также является разность вкладов деформацией осадкой и деформацией кручением. Считается [66, 67], что деформация осадкой вносит больше полос сдвига в структуру, нежели кручение, вследствие большей жесткости схемы деформации. Также, считается, что эффект разогрева гораздо менее выражен, чем при кручении. Поскольку полосы сдвига являются своеобразным «атомным насосом»

[35], перемешивающим и перераспределяющим атомы, можно считать, что именно осадка выступает в роли перемешивания структуры, так как атомы большего радиуса смещаются к ее центру, а меньшего к краю, образуя области, обогащенные цирконием/медью соответственно (в эвтектическом сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после интенсивной пластической деформации кручением на 0.5 оборотов наковальни, структура хоть и остается рентгеноаморфной, если обращаться к дифрактограмме на рисунке 3.1.2, однако, ПЭМ изображения (рисунки 3.1.8 - 3.1.11) показывают наличие областей разного химического состава). Области богатые Zr/Cu, в свою очередь, являются местами дальнейшего зарождения и роста нанокристаллов при дальнейшем кручении, так как при кручении происходит разогрев образца за счет трения о бойки, что, в свою очередь, также повышает скорость проходящей диффузии в структуре. Таким образом, при кручении эффекты разных факторов вклада деформации складываются: полосы сдвига перераспределяют атомы, деформация вносит энергию в систему, а разогрев ускоряет диффузию, что позволяет нанокристаллам расти. Изменения микротвердости, описанные выше, также хорошо коррелируют с наблюдаемыми изменениями на ПЭМ изображениях. При ИПДК процессе одновременно протекают три основных процесса, влияющих на микротвердость и характеристические температуры аморфных сплавов:

- 1) рост свободного объема при деформации, вызывающий падение микротвердости;
- 2) фазовое расслоение, нанокристаллизация, вызывающие рост HV после деформации;
- 3) формирование внутренних напряжений (сложное влияние на микротвердость).

Соответственно, наблюдаемое скачкообразное повышение микротвердости при ИПДК происходит тогда, когда в микроструктуре сплава появляются нанокристаллы. Падение микротвердости, наблюдаемое после АК-ИПДК объясняется превалированием осадки, то есть, резкого увеличения свободного объема. Однако, в связи с проскальзыванием бойков при кручении, механизмы воздействия на структуру материала могут быть разными:

- 1) деформация осадкой с формированием большого количества полос сдвига;
- 2) деформация кручением с формированием полос сдвига в других направлениях;
- 3) разогрев из-за трения боек-образец с деформацией;
- 4) разогрев из-за трения боек-образец без деформации.

После аккумулярующей ИПДК деформация за счет осадки больше, соответственно, наблюдается падение микротвердости, так как именно осадка, происходящая в моменты спрессования разрезанных частей образца в один, создает гораздо большую плотность полос сдвига, нежели деформация кручением (действует в других направлениях) [66,67].

Различие в процессах кристаллизации в исследуемых сплавах в литом состоянии, а также, изменение структуры, в частности, изменение химического состава аморфной матрицы и нанокристаллизация под действием аккумулярующей ИПДК и ИПДК по классическим режимам, позволяет задать вопрос о влиянии интенсивной пластической деформации и аккумулярующей интенсивной пластической деформацией кручением на процессы кристаллизации данных сплавов.

3.3 Выводы по главе

1. Показано, что после интенсивной пластической деформации ленты остаются полностью рентгеноаморфными, однако, в структуре присутствуют равномерно распределенные нанокристаллы. Для сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после деформации по режимам ИПДК размер полученных нанокристаллов не превышает 10 нанометров. Аккумулярующая интенсивная пластическая деформация кручением сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ индуцирует рост нанокристаллов до размеров, не превышающих 20 нм. Сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после деформации по режимам ИПДК также имеет в своей структуре равномерно распределенные нанокристаллы, не превышающие размерами 5 нанометров. АК-ИПДК сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ не вызывает дальнейшего роста нанокристаллов и их размер составляет 5 нм.
2. Интенсивная пластическая деформация кручением изменяет структуру сплава, индуцируя образование большой плотности полос сдвига и как следствие, вызывая фазовое расслоение и нанокристаллизацию, вследствие повышения скорости диффузии в микроструктуре под действием деформации. Наблюдаемое изменение микроструктуры сильно влияет на микротвердость – показано, что ИПДК скачкообразно увеличивает микротвердость сплавов $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после 0.5 и 0.5 + 2 оборотов наковальни соответственно, увеличивая микротвердость с 555 ± 14 до 616 ± 24 HV для сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и с 436 ± 11 до 484 ± 11 HV для сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$.

3. Аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением, напротив, не оказывает существенного воздействия на микротвердость сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, а для сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ снижает ее значения с 436 ± 11 до 370 ± 19 HV для обработки по режиму АК-ИПДК 1+1+3, что связано с образованием большей плотности полос сдвига и тем самым большей величины свободного объема, вследствие большей степени деформации АК-ИПДК схемы, нежели ИПДК.
4. Установлена закономерность влияния интенсивной пластической деформации кручением на микроструктуру исследуемых сплавов. При прохождении интенсивной пластической деформации кручением изменения микроструктуры обоих исследуемых сплавов протекают в три этапа: 1 - разделение исходной аморфной матрицы на области бедные и богатые медью/цирконием, 2 - происходит образование нанокристаллов в этих областях, 3 - рост существующих кристаллов и распад остаточной аморфной матрицы на области с различным соотношением Zr/Cu.
5. Для сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ показано, что размеры нанокристаллов зависят от количества непрерывных оборотов наковальни, а не от величины степени деформации для сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, что, связано с эффектом разогрева образца в следствии трения о бойки при проведении процедуры деформации. Данной закономерности не наблюдается для сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, причиной чему является разница процессов кристаллизации данных сплавов - $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ кристаллизуется по первичному механизму с образованием фазы $Cu_{10}Zr_7$, что не требует значительного разделения аморфной матрицы при кристаллизации, в отличие от сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, кристаллизующегося по эвтектическому механизму и требующего значительных диффузионных перестроений (разделений) составов.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИПДК И АК-ИПДК НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МС СИСТЕМЫ ZR-CU-AL-FE

4.1 Влияние ИПДК на процессы кристаллизации сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$

Для оценки критических температур, а также, их изменения под действием ИПДК был проведен ДСК эксперимент. Термограммы ДСК сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном состоянии представлены на рисунке 4.1.1.

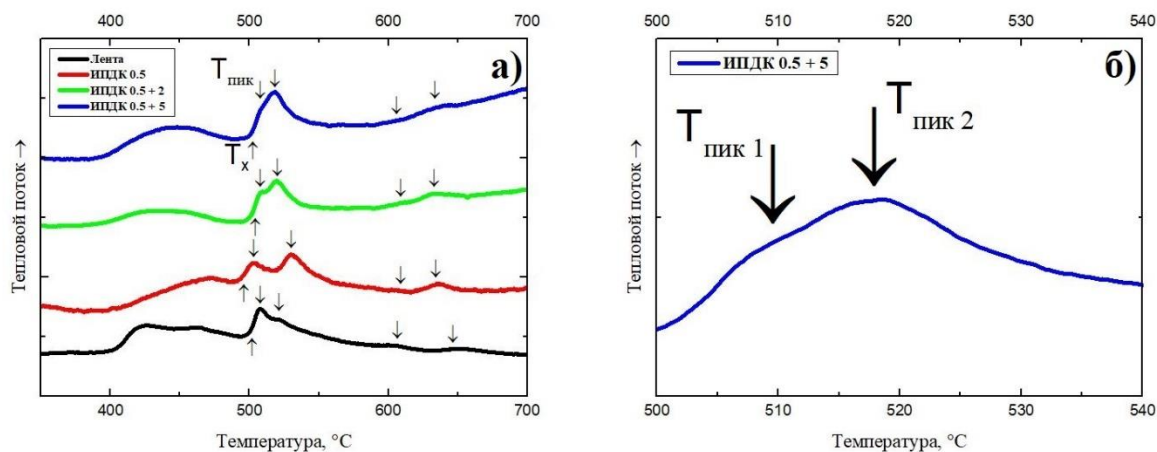


Рисунок 4.1.1 – Термограммы ДСК сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном ИПДК состояниях (а); (б) Увеличенный участок основного кристаллизационного пика одной из термограмм

В литом состоянии ДСК кривая демонстрирует два четко разделенных экзотермических пика основного термического эффекта кристаллизации. Температуру релаксации T_g определить по данным термограммам не представляется возможным вследствие большого термического эффекта релаксации. С увеличением количества оборотов бойков термограммы ДСК меняют форму. Температура начала кристаллизации T_x растет с увеличением количества оборотов наковальни. Стоит отметить, что с увеличением числа оборотов наковальни до 0.5 наблюдается смещение первого экзотермического пика в сторону меньших температур, второго же экзотермического пика – в сторону больших температур и становятся четко отличимыми друг от друга. Однако, затем, с дальнейшим увеличением числа оборотов наковальни до 0.5+2 и 0.5+5 первый пик смещается в сторону больших температур, а второй – в сторону меньших, вновь сливаясь в суперпозицию двух экзотермических пиков. Важно заметить, что помимо двух экзотермических кристаллизационных пиков в районе температур 500 – 530 °C, на термограмме ДСК сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ наблюдаются несколько экзотермических пиков, расположенных в

интервале 590 – 630 °С и связанных с твердофазным превращением. После ИПДК данные высокотемпературные экзотермические пики изменяются – пик номер 3 становится менее интенсивным, а пик номер 4 напротив, более, и в целом, температуры пиков смещаются в сторону меньших температур. Характеристические температуры сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ представлены в таблице 4.1.1.

Таблица 4.1.1 - Критические температуры сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$

Состояние	Критические температуры, °С				
	T_x	$T_{\text{пик 1}}$	$T_{\text{пик 2}}$	$T_{\text{пик 3}}$	$T_{\text{пик 4}}$
Лента	501	508	519	606	646
ИПДК 0.5	493	502	530	609	633
ИПДК 0.5+2	503	507	519	608	632
ИПДК 0.5+5	502	508	518	605	633

Исследование процесса кристаллизации сплава в литом состоянии было произведено следующим образом – образцы мелконарезанной ленты изотермически выдерживались при температуре кристаллизационных пиков на термограмме ДСК, затем, при помощи методов рентгеновской дифракции определялся их фазовый состав. Рентгенограммы сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, выдержанного изотермически при температуре пиков на термограмме ДСК представлены на рисунке 4.1.2.

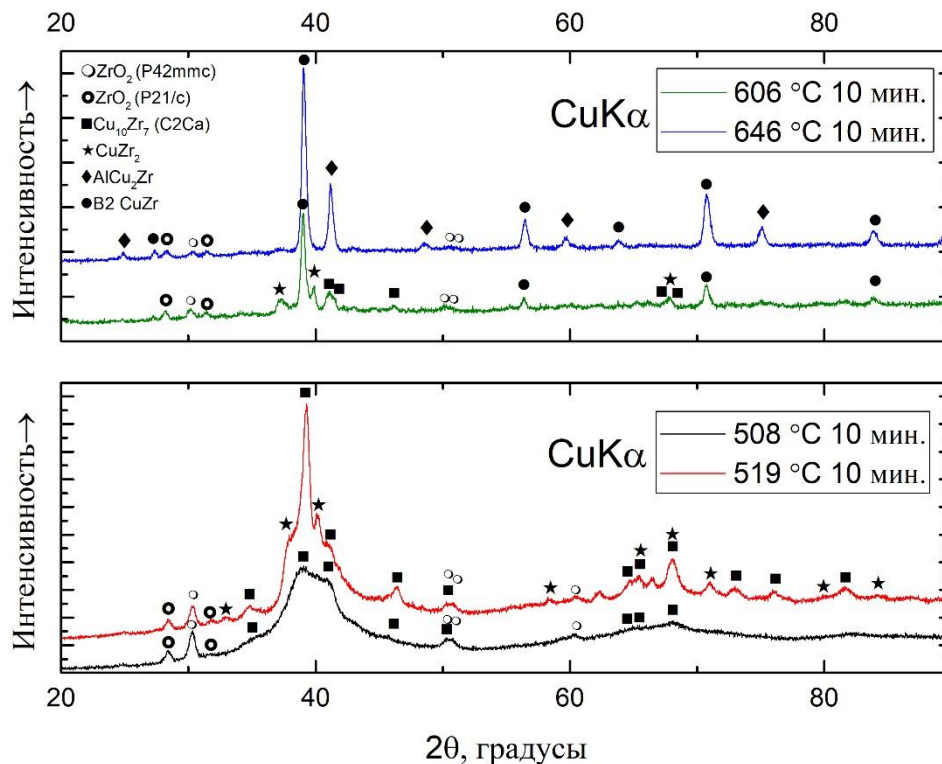


Рисунок 4.1.2. – Дифрактограммы сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в литом состоянии после изотермической выдержки при температуре кристаллизационных пиков термограммы ДСК

Анализируя полученные дифрактограммы, можно сказать, что процесс кристаллизации ленты идет следующим путем – первый кристаллизационный пик при температуре около 508 °C связан с выделением из аморфной матрицы фазы $Cu_{10}Zr_7$ с пространственной группой $c2ca$. Следующий экзотермический пик, наблюдаемый на термограмме при 519 °C связан с выделением из остаточной аморфной матрицы фазы $CuZr_2$. Ранее, было показано [108], что сплав $Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$ с одинаковым содержанием циркония и меди, но без добавки железа при нагреве кристаллизовался в одну стадию, а группа ученых под руководством Вень Инь показали, что данный сплав кристаллизовался через выделение из аморфной матрицы двух фаз – аустенитной $B2\ CuZr$ и мартенситной $B19'\ CuZr$ [109]. Известно [108], что добавка железа вызывает фазовое расслоение, и, по всей видимости, это и обуславливает двухстадийный процесс основного кристаллизационного эффекта – исходная аморфная матрица разделена на две, каждая из которых в процессе нагрева кристаллизуется в фазы $Cu_{10}Zr_7$ и $CuZr_2$ соответственно, так как известно, что характер кристаллизационного процесса аморфного сплава связан с кластерным строением аморфной матрицы.

Дальнейшее повышение температуры в интервале 520 – 600 °С провоцирует их последующее превращение $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2 \rightarrow \text{B2 CuZr}$, что демонстрирует дифрактограмма, полученная после изотермической выдержки при температуре 606 °С – температуре, при которой на ДСК термограмме наблюдается небольшой экзотермический пик. На данной дифрактограмме отмечено наличие остаточных фаз $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ и CuZr_2 , что, судя по всему, связано с неполным прохождением диффузии из-за малого времени изотермической выдержки, а также наблюдается образование фазы B2 CuZr. Последний экзотермический пик при температуре около 646 °С отвечает за образование фазы AlCu_2Zr . Так же, на дифрактограммах присутствуют пики оксида циркония в нескольких модификациях. Превращение $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2 \rightarrow \text{B2 CuZr}$ типично для сплавов системы Cu-Zr. Данный факт отлично согласовывается с фазовой диаграммой, однако, данная фаза существует в интервале температур 729 – 920 °С, что существенно выше, чем температура, при которой данная фаза образуется в аморфной ленте $\text{Zr}_{42.5}\text{Cu}_{42.5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ при нагреве (при изотермической выдержке в течение 10 мин при температуре 606 °С данная фаза уже наблюдалась в составе). Следует также отметить, что фаза B2 CuZr может повысить пластичность металлических стекол данной системы, однако, стабилизировать ее достаточно трудно и данная фаза претерпевает термодинамический распад [110]. В работе, определение данной фазы при температуре, меньшей, чем область ее существования, обусловлено наличием добавки железа в сплаве, поскольку атомы железа могут растворяться в решетке фазы B2 CuZr, замещая атомы меди в ее узлах и снижая энергию ее образования, подобно атомам кобальта или цинка [111]. Примечательно, что образующаяся при температуре 649 °С фаза AlCu_2Zr богата медью, поэтому, можно предположить, что ее образование связано как раз с данным замещением атомов меди железом в решетке B2 CuZr фазы. Присутствие на дифрактограммах пиков фаз ZrO_2 объясняется проводимым изотермическим отжигом и высоким сродством циркония к кислороду.

Как было показано ранее применение ИПДК к сплаву $\text{Zr}_{42.5}\text{Cu}_{42.5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ не изменяет тип кристаллизации, влияя только на характеристические температуры. Поэтому для дальнейшего исследования процесса кристаллизации в деформированном состоянии был выбран данный сплав после обработки ИПДК 0.5 оборотов, так как на его термограмме первые кристаллизационные пики расположены относительно далеко друг от друга. Нагрев образца проводили до температуры

кристаллизационного пика. Дифрактограммы сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, обработанного по процедуре ИПДК 0.5 оборотов, изотермически выдержанного при критических температурах (таблица 4.1.1) представлены на рисунке 4.1.3.

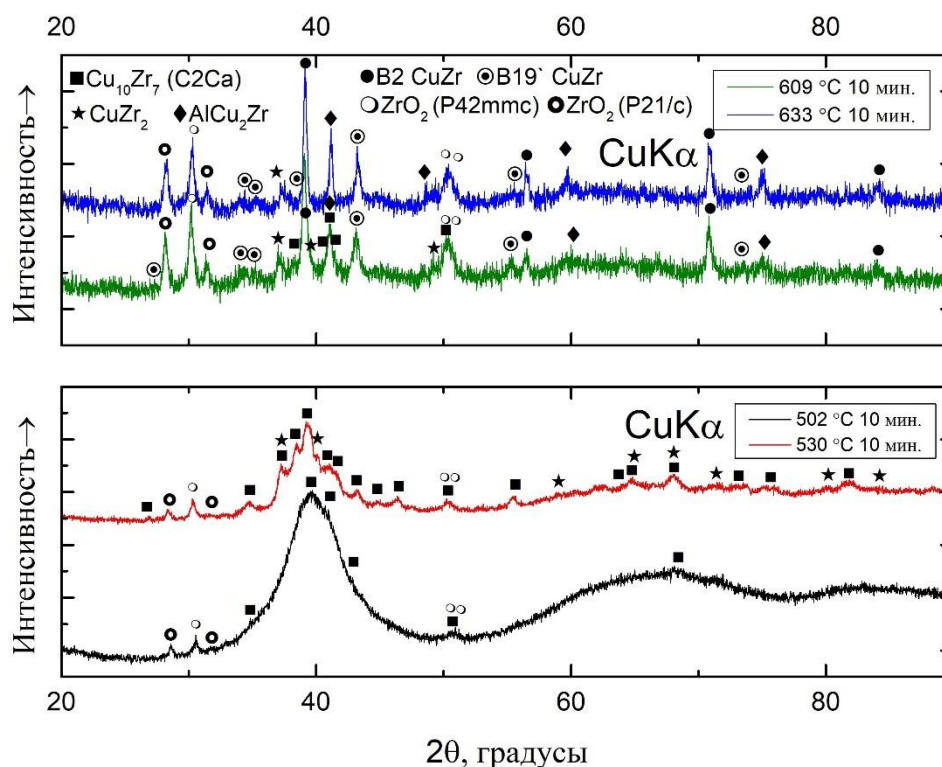


Рисунок 4.1.3. – Дифрактограммы сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5 и изотермической выдержки при температуре кристаллизационных пиков термограммы ДСК

Анализ дифрактограмм показывает, что фазовый состав в процессе кристаллизации образцов после ИПДК изменяется. На двух первых основных экзотермических кристаллизационных пиках из аморфной матрицы выделяется в первую очередь фаза $Cu_{10}Zr_7$ по первичному механизму кристаллизации, затем из остаточной аморфной матрицы выделяется фаза $CuZr_2$, что соответствует процессу кристаллизации литой ленты. Однако, после изотермической выдержки при 609 °C было обнаружено присутствие мартенситной модификации фазы $CuZr$ – фазы $B19'$ $CuZr$, которой не наблюдалось в случае кристаллизации ленты данного сплава. Мартенситная модификация $B19'$ фазы $CuZr$ более стабильна, нежели $B2$ модификация фазы $CuZr$. Интересно, что деформация для данного сплава стабилизирует МС. В сплавах, содержащих эквиатомное соотношение Cu и Zr наблюдалось мартенситное превращение $B2 \rightarrow B19'$ происходящее под действием

деформации [112]. Четвертый кристаллизационный экзотермический пик отвечает за кристаллизацию тройной фазы, обогащенной медью AlCu_2Zr , а температура ее образования ниже, чем в литом состоянии примерно на $30\text{ }^\circ\text{C}$, что говорит о том, что после деформации сплаву необходимо преодолевать меньший энергетический барьер для перехода в стабильное состояние. Следует отметить, что аморфной матрицы, судя по дифрактограммам, не наблюдалось после изотермической выдержки при температуре третьего пика ДСК термограммы – из чего можно заявить, что железо и алюминий, находящиеся в номинальном составе сплава растворены в фазе B2 CuZr . Также, важным фактом является то, что растворимость алюминия в фазе B2 CuZr выше, чем в фазе B19 [113], что снижает температуру кристаллизации фазы AlCu_2Zr после превращения $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$ (мартенситная модификация наблюдалась после отжига при температуре $609\text{ }^\circ\text{C}$). Растворенный в решетке B2 алюминий выделяется в фазу AlCu_2Zr , что в свою очередь снижает температуру образования AlCu_2Zr .

Дальнейшее увеличение степени деформации и ее влияние на кристаллизацию, путем применения аккумулирующей ИПДК к сплаву $\text{Zr}_{42.5}\text{Cu}_{42.5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ было проанализировано аналогичным образом.

4.2 Влияние АК-ИПДК на процессы кристаллизации сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$

4.3 Влияние ИПДК на процессы кристаллизации сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$

Для оценки влияния деформации на процессы кристаллизации, а также, на критические температуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ был проведен ДСК анализ в литом и деформированном состоянии. Кривые ДСК представлены на рисунке 4.3.1. Критические температуры представлены в таблице 4.3.1.

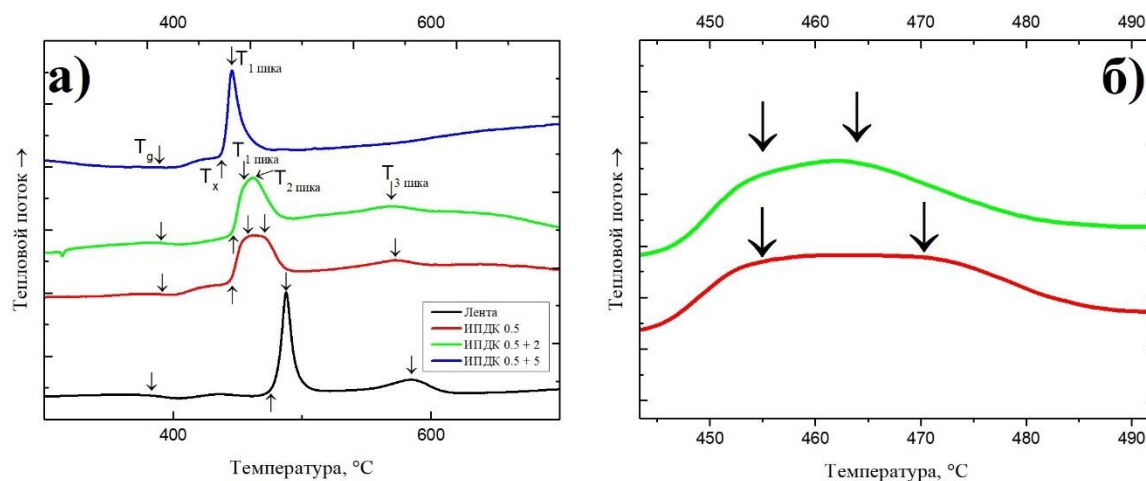


Рисунок 4.3.1. – а) Термограммы ДСК сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном ИПДК состояниях; б) Область основного кристаллизационного пика термограммы ДСК для обработок ИПДК 0.5 и 0.5 + 2 оборота

Таблица 4.3.1 - Характеристические температуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$

Состояние	Характеристические температуры, °C				
	T_g	T_x	$T_{\text{пик 1}}$	$T_{\text{пик 2}}$	$T_{\text{пик 3}}$
Литое	382	474	487	-	584
ИПДК 0.5	391	443	454	470	572
ИПДК 0.5+2	390	443	454	463	569
ИПДК 0.5+5	389	437	445	-	-

Сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом состоянии обладает широкой областью существования переохлажденной жидкости. С увеличением числа оборотов наковальни, и, как следствие, изменением структуры, вызванной увеличением плотности полос сдвига, наблюдается снижение температуры кристаллизации. Так как температура перехода стекло-кристалл сильно зависит от состава аморфной фазы,

то наблюдаемое снижение температуры перехода аморфной фазы в кристаллическую после ИПДК связано с формированием областей химической неоднородности в структуре и изменением состава аморфной фазы. МРСА анализ (рисунок 3.1.13, таблица 5) показывает, что в структуре образуются обогащенные медью области, а оставшаяся аморфная матрица обогащена цирконием. Кроме того, в сплавах системы Zr-Cu-Fe-Al увеличение содержания циркония приводит к снижению температуры перехода стекло-кристалл [27]. Температура кристаллизации связана со стабильностью переохлажденной жидкости (в значительной степени зависит от состава переохлажденной жидкости и фаз, образующихся во время кристаллизации). Поэтому, наблюдаемое снижение температуры кристаллизации сплава объясняют два фактора: первый, как описано выше, представляет собой изменение химического состава остаточной аморфной матрицы и ее обогащение цирконием; второй, непосредственно связанный с первым, - это изменение кристаллизующихся фаз, которое связано с разницей в структуре аморфной матрицы после ИПДК и образованием областей химической неоднородности. В литом состоянии процесс кристаллизации данного сплава одностадийный с ярко выраженным экзотермическим пиком. После ИПДК 0.5 и 0.5+2 оборотов наковальни процесс кристаллизации становится двухстадийным. Как и в ленте, так и в обработанных ИПДК 0.5 и ИПДК 0.5+2 образцах на термограммах ДСК заметен высокотемпературный пик около 570 °С, связанный с твердофазной реакцией. Следует отметить, что температура данного пика снижается с увеличением количества оборотов наковальни. Однако, после 5 оборотов наковальни процесс кристаллизации вновь становится одностадийным - эвтектическим, но начинается при более низкой температуре, что свидетельствует об уменьшении стабильности аморфной матрицы. Кроме того, с увеличением числа оборотов исчезает высокотемпературный экзотермический пик. Подобные изменения процесса кристаллизации связаны с изменением структуры под действием интенсивной пластической деформации.

На основании изменений, наблюдаемых ранее на ДСК термограммах, а также, на основании изменения микроструктуры после интенсивной и аккумулирующей интенсивной пластической деформации кручением было решено провести изотермический отжиг при температуре кристаллизационных пиков на ДСК термограммах, а затем рентгеноструктурный анализ, для оценки фазового состава на каждом из этапов кристаллизации.

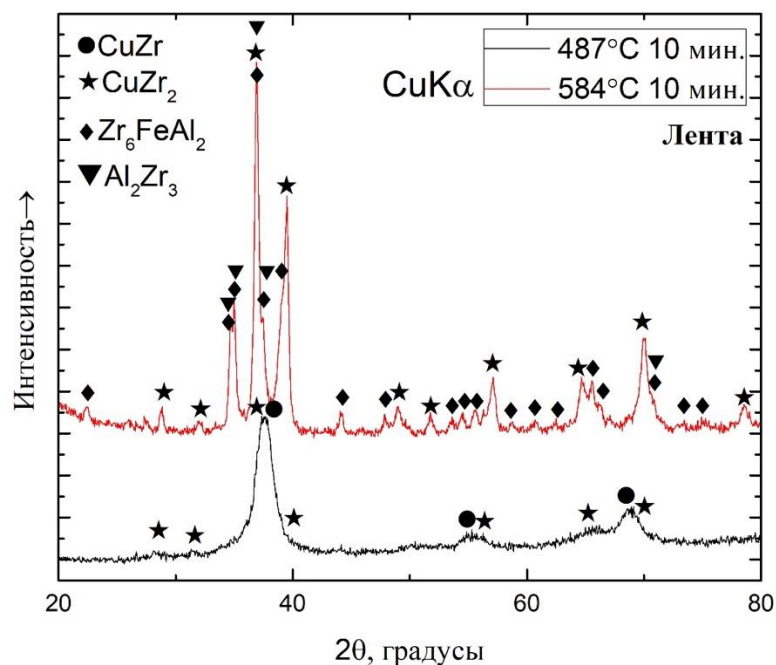


Рисунок 4.3.2. – Дифрактограммы сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом состоянии после изотермической выдержки при температуре кристаллизационных пиков термограммы ДСК

Литой образец кристаллизовался в одну стадию из области существования переохлажденной жидкости по эвтектическому механизму. В результате чего рентгенограмма, представленная на рисунке 4.3.2., характеризуется широкими дифракционными пиками двух нанокристаллических фаз - $ZrCu$ и Zr_2Cu . Этот факт хорошо согласуется с двойной диаграммой состояния $Zr-Cu$. Высокотемпературный экзотермический пик на ДСК кривой, наблюдаемый при $550\text{ }^\circ\text{C}$ связан с кристаллизацией фазы Zr_6FeAl_2 и фазы Al_2Zr_3 .

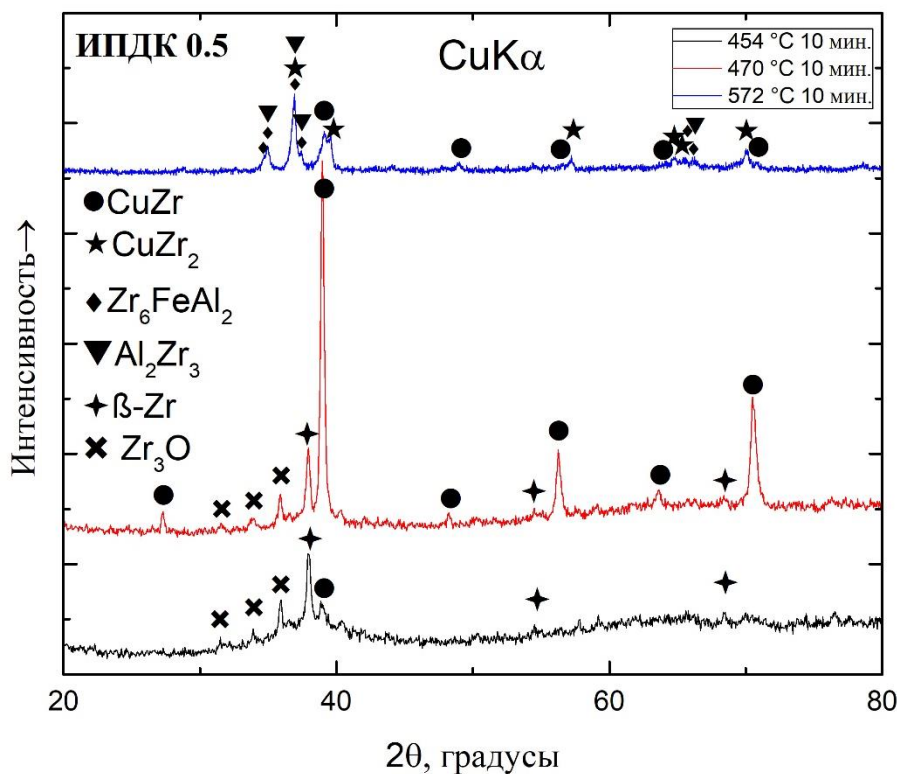


Рисунок 4.3.3. – Дифрактограммы сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5 и изотермической выдержки при температуре кристаллизационных пиков термограммы ДСК

После деформации процесс кристаллизации изменяется - после ИПДК0.5 (рисунок 4.3.3.) и ИПДК0.5 + 2 (дифрактограммы идентичны рисунку 4.3.3.) оборотов наковальни эвтектическая кристаллизация двух интерметаллидов $ZrCu$ и Zr_2Cu , наблюдаемая в литом состоянии изменяется. Из переохлажденной жидкости первым выделяется пересыщенный твердый раствор β -циркония (ОЦК-решетка). Присутствующий на дифрактограмме, полученной после отжига при температуре 454 °C, кристаллический пик интенсивности фазы $CuZr$ на 38 градусах угла 2θ связан с достаточно близким расположением между собой пиков кристаллизации на термограмме ДСК для данного сплава. Поэтому, при нагреве/выдержке при температуре первого пика, можно попасть и в начало следующего кристаллизационного процесса. Затем с повышением температуры из остаточной аморфной матрицы кристаллизуется интерметаллид $ZrCu$. Следует отметить, что период решетки кристаллизующегося в данном сплаве твердого раствора β - циркония составляет 0.337 нм, что значительно меньше, чем у чистого β -Zr (0.3609 нм). Это свидетельствует о растворении в нем большого числа легирующих элементов (медь, алюминий и железо в больших количествах могут растворяться в β -Zr, а размеры их

атомов составляют 140 пм, 143 пм и 126 пм соответственно, в то время как цирконий имеет радиус атома 160 пм). Третий кристаллизационный пик, расположенный при температуре около 570 °С отвечает за кристаллизацию высокотемпературной фазы Zr_6FeAl_2 , что примерно на 10 градусов ниже, чем наблюдалось в литом состоянии. Так же, в структуре наблюдаются дифракционные отражения от фазы Al_2Zr_3 . Важно отметить, что на дифрактограмме после изотермического отжига при температуре третьего пика ДСК термограммы присутствует фаза $CuZr_2$, а пиков интенсивности β -Zr не отмечено. Можно предположить, что данная фаза $CuZr_2$ образовалась в процессе распада твердого раствора β -Zr по эвтектоидной реакции с образованием фаз $CuZr_2$ и Zr_6FeAl_2 . Примечательно то, что все превращения идут с выделением тепла, что может свидетельствовать о превращении метастабильных фаз в стабильные. Идентифицированные пики оксида циркония Zr_3O , отмеченные крестиком на дифрактограммах на рисунке связаны с тем, что цирконий имеет большую склонность к окислению, которое может происходить при деформационном процессе и/или изотермической выдержке. Кроме того, ИПДК образец компонуется из огромного числа мелконарезанных кусочков ленты, что повышает общую площадь поверхности для окисления. Также, как было отмечено в предыдущей главе, деформация создает обогащенные цирконием области, что тоже влияет на образование оксида.

Увеличение количества оборотов наковальни до 5 снова изменяет процесс кристаллизации: механизм первичной кристаллизации уступает место протеканию эвтектической кристаллизации, как было в литом состоянии. На дифрактограмме (рисунок 4.3.4.) также присутствуют, отмеченные крестиком, фазы оксида циркония. Однако, главное отличие данного эвтектического процесса от аналогичного процесса в литом состоянии в том, что наблюдается одновременное выделение высокотемпературной фазы Zr_6FeAl_2 и интерметаллидных фаз, обогащенных цирконием - Al_2Zr_3 и $CuZr_2$. В тоже время, как в литом состоянии эвтектическая реакция проходила с одновременным выделением из аморфной фазы только лишь двух интерметаллидов $CuZr$ и $CuZr_2$, а высокотемпературная фаза Zr_6FeAl_2 и интерметаллид Al_2Zr_3 образовывались в результате твердофазной реакции при температуре около 584 °С, что на 100 ниже, чем у сплава в литом состоянии. Этот факт косвенно подтверждает большую стабильность деформированной рентгеноаморфной структуры.

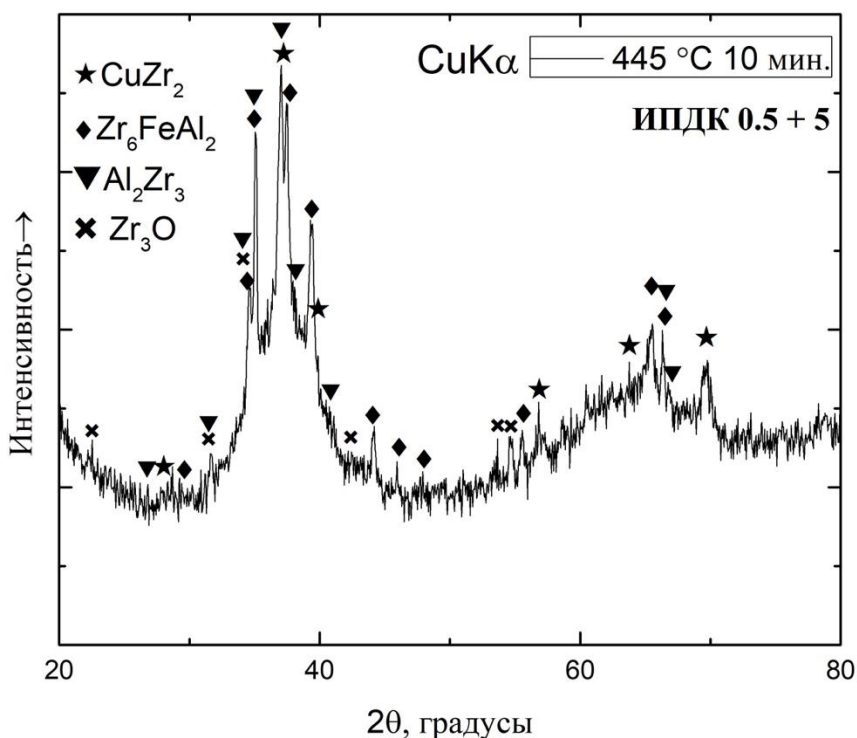


Рисунок 4.3.4. – Дифрактограммы сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5 + 5 и изотермической выдержки при температуре кристаллизационного пика термограммы ДСК

На основании полученных данных, кристаллизация сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и ИПДК состояниях была изображена графически в виде схемы, представленной на рисунке 4.3.5.

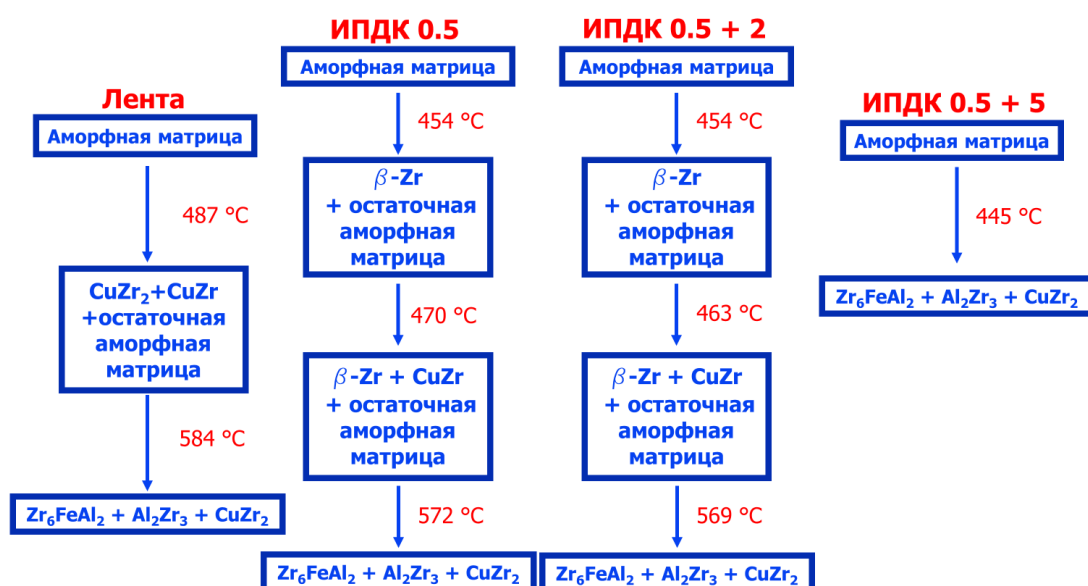


Рисунок 4.3.5. – Схематичное изображение процесса кристаллизации сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и ИПДК состояниях

Анализируя данные изменения, можно сделать вывод, что происходящие в процессе ИПДК структурные превращения, описанные в предыдущей главе, приводят к изменению процесса кристаллизации. Известно, что процесс кристаллизации и набор образующихся кристаллических фаз зависит от кластерной структуры аморфной фазы. После деформации процесс кристаллизации изменяется, следовательно, можно предположить, что деформация изменяет кластерную структуру аморфной фазы (что косвенно подтверждают изменения микроструктуры: образование химического контраста на ПЭМ изображениях, СПЭМ, МРСА). Вследствие чего изменяется тип кристаллизации и набор выделяющихся при нагреве кристаллических фаз.

4.4 Влияние АК-ИПДК на процессы кристаллизации сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$

Влияние дальнейшего увеличения степени деформации путем применения к сплаву аккумулирующей интенсивной пластической деформации кручением на процессы кристаллизации сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ изучалось аналогичным образом. Термограммы ДСК исследуемых сплавов в литом, ИПДК 0.5+5 и деформированном по схеме АК-ИПДК состоянии представлены на рисунке 4.4.1, характеристические температуры приведены в таблице 4.4.1.

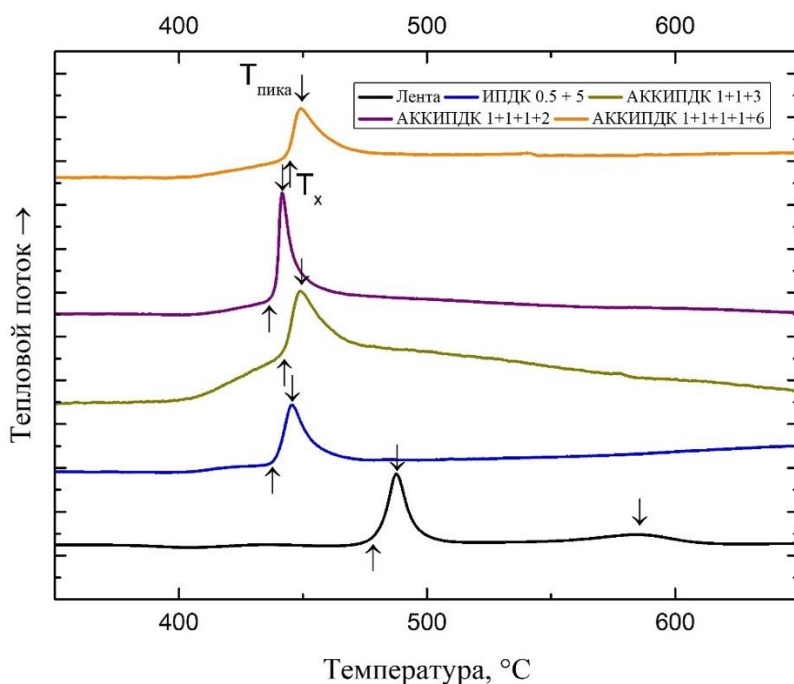


Рисунок 4.4.1 – а) Термограммы ДСК сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом, деформированном ИПДК 0.5 + 5, АК-ИПДК состояниях

Таблица 4.4.1 - Характеристические температуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$

Состояние	Характеристические температуры, °С			
	T_x	$T_{\text{пик 1}}$	$T_{\text{пик 2}}$	$T_{\text{пик 3}}$
Литое	474	487	-	584
ИПДК 0.5+5	437	445	-	-
АК-ИПДК 1+1+3	442	449	-	-
АК-ИПДК 1+1+1+2	436	441	-	-
АК-ИПДК 1+1+1+1+6	444	449	-	-

После проведения аккумулирующей пластической деформации кручением, сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ кристаллизуется одностадийно, также как и наблюдалось в деформированном ИПДК 0.5 + 5 оборотов образце. Высокотемпературный пик, наблюдаемый при температуре 584 °С на термограммах ДСК ленты и связанный с образованием фазы Zr_6FeAl_2 не наблюдается на термограммах образцов после АК-ИПДК. Несмотря на то, что ранее было показано изменение типа кристаллизации (с эвтектической на первичную) при 0.5 и 0.5 + 2 оборотов наковальни, а затем, возвращение к эвтектической реакции при 0.5 + 5 оборотах, дальнейшее увеличение степени деформации методом аккумулирующей интенсивной пластической деформации в целом не изменяют характер ДСК кривой. На кривой наблюдается лишь один экзотермический кристаллизационный пик в интервале 430-480 °С. Температура начала кристаллизации T_x снижается после применения к сплаву аккумулирующей ИПДК в сравнении с литым состоянием, аналогично, как и ИПДК по режиму 0.5 + 5, что связано с изменением химического состава аморфной матрицы после деформации.

Для оценки изменения фазового состава после проведения аккумулирующей интенсивной пластической деформации кручением был проведен РСА анализ после изотермического отжига в течение 10 минут при температурах кристаллизационных пиков ДСК кривой. Дифрактограммы представлены на рисунках 4.4.2 - 4.4.4.

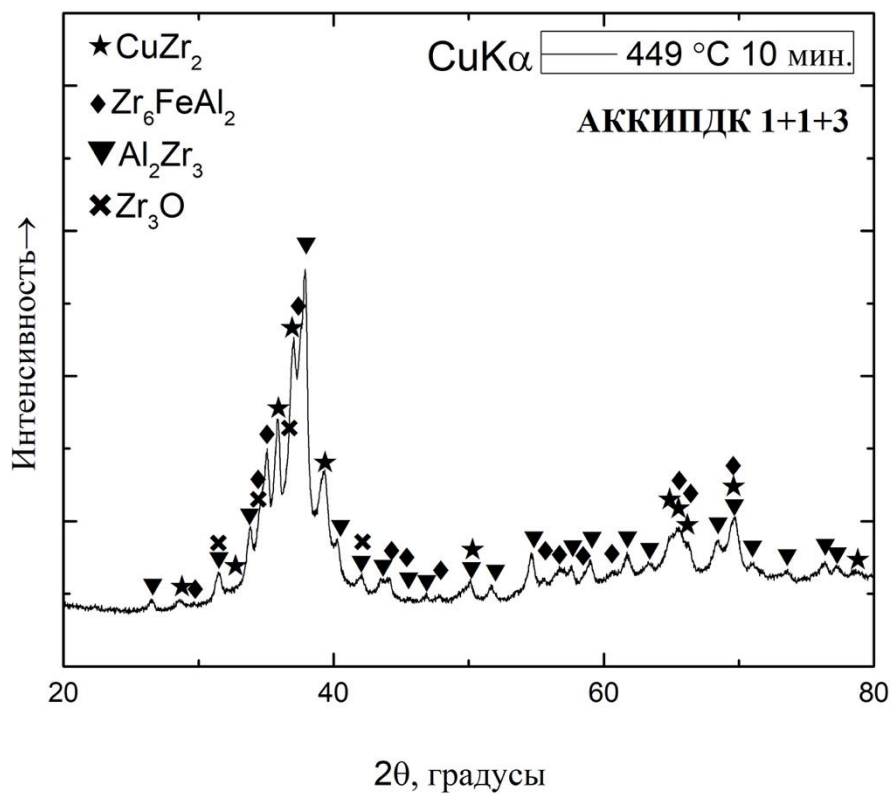


Рисунок 4.4.2. – Дифрактограмма сплава $\text{Zr}_{62.5}\text{Cu}_{22.5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ после АК-ИПДК 1+1+3 и изотермической выдержки при температуре кристаллизационного пика термограммы ДСК

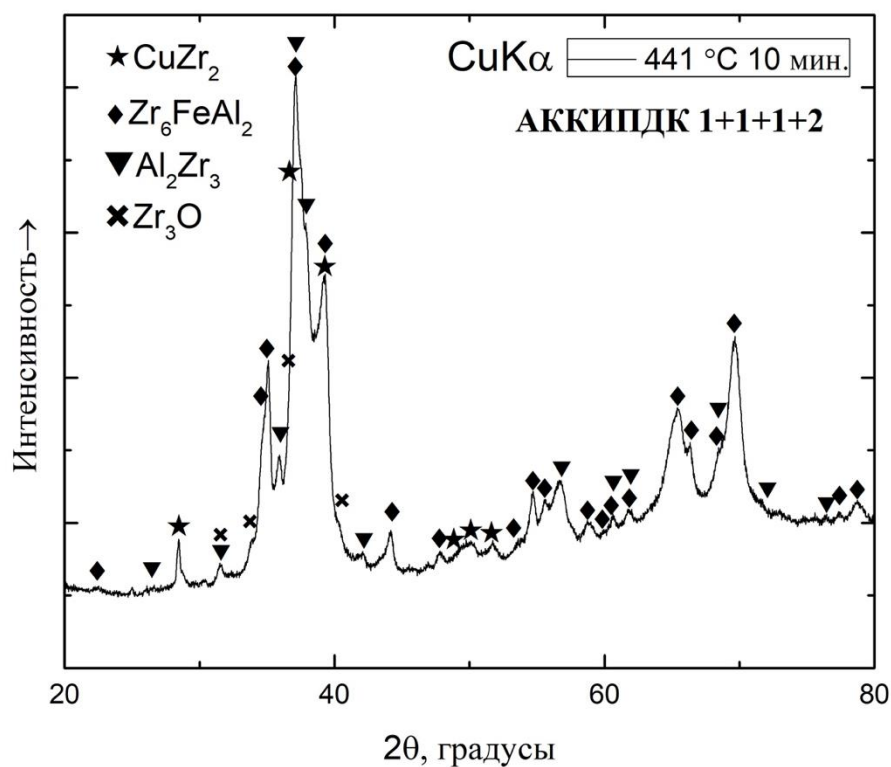


Рисунок 4.4.3. – Дифрактограмма сплава $\text{Zr}_{62.5}\text{Cu}_{22.5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ после АК-ИПДК 1+1+1+2 и изотермической выдержки при температуре кристаллизационного пика термограммы ДСК

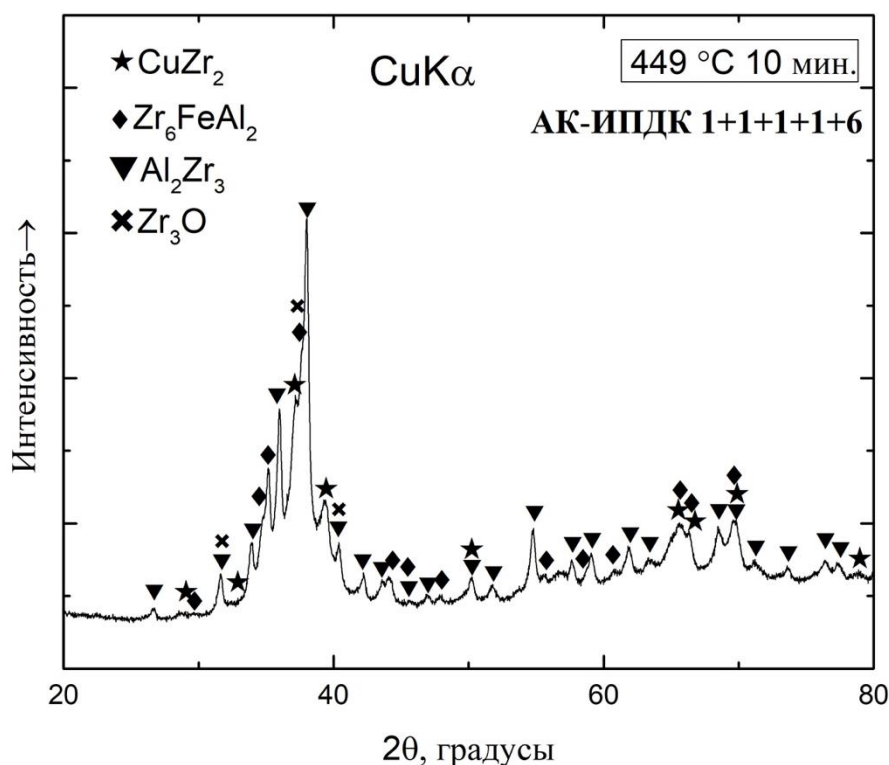


Рисунок 4.4.4. – Дифрактограмма сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК 1+1+1+1+6 и изотермической выдержки при температуре кристаллизационного пика термограммы ДСК

Анализ результатов РСА образцов сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после проведения аккумуляющей интенсивной пластической деформации и после обработки классической ИПДК с последующим изотермическим отжигом при характеристических температурах в течение 10 минут, показал аналогичность фазовых составов: интерметаллиды Al_2Zr_3 и $CuZr_2$, а также фазу Zr_6FeAl_2 .

На основании полученных данных, кристаллизация сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после проведения аккумуляющей интенсивной пластической деформации кручением была изображена графически в виде схемы, представленной на рисунке 4.4.5.



Рисунок 4.4.5. – Схематичное изображение процесса кристаллизации сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в различных АК-ИПДК состояниях

По результатам приведенных исследований можно предположить, что кристаллизация после аккумулирующей пластической деформации идет по такой же схеме, как и в случае классического ИПДК на 0.5+5 оборотов наковальни. Причем, стоит отметить, что реальная степень деформации, которая была определена ~ 0.4 после 0.5+5 оборотов наковальни [107] в несколько раз меньше, чем рассчитанная реальная степень деформации (~ 1.3) при только лишь одном “цикле” АК-ИПДК.

При малых степенях деформации ИПДК 0.5 и 0.5+2 оборотов наковальни наблюдалось изменение типа кристаллизации с эвтектического на первичный. Данный факт обуславливается тем, что при данной обработке активно зарождаются и распространяются полосы сдвига, которые способны разрушать исходные структурные кластеры близкие к структуре жидкости, зафиксированные в аморфной ленте во время сверхбыстрой закалки. В случае наличия высокотемпературной метастабильной фазы, близкой по своему химическому составу и строению к структуре кластера жидкости, кристаллизация идет через образование этой метастабильной фазы, как наблюдалось в случае с литой лентой сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ и после ИПДК с малой степенью деформации. Однако, при высоких степенях деформации, благодаря образованию куда большего количества полос сдвига и тем самым, более полного “разрушения” исходных кластеров жидкости, кристаллизация после данного процесса идет, минуя метастабильные фазы сразу же в стабильное состояние, как наблюдалось после ИПДК 0.5 + 5 и АК-ИПДК для сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$. Графическая схема данного процесса представлена на рисунке 4.4.6.



Рисунок 4.4.6 – Схема изменения процессов кристаллизации аморфного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ под действием деформации

Изменение процесса кристаллизации и появление в другой метастабильной фазы (β -Zr взамен CuZr) после ИПДК 0.5 и ИПДК 0.5+2 оборотов обусловлено относительно низкой реальной деформацией, в сравнении с ИПДК 0.5+5 и АК-ИПДК режимами – количество ПС относительно мало, “разбить” исходные кластеры жидкости (для последующего кристаллизационного процесса напрямую в стабильное состояние) не удалось, а учитывая тот факт, что ПС выступают в роли сегрегатора атомов, создавая области, обогащенные цирконием и медью (которая, в свою очередь, стабилизирует β -Zr) (рисунок 4.4.7), вполне логично, что обогащенные цирконием области будут кристаллизоваться в решетку β -Zr.

На рисунке 4.4.7. приведен участок диаграммы Cu-Zr [114].

Для подтверждения факта изменения процесса кристаллизации вследствие прохождения деформации было решено выбрать двойной эвтектический сплав системы $Zr_{73}Cu_{27}$, получить его в виде аморфной ленты, проанализировать ее процесс кристаллизации, а затем продеформировать ее интенсивной пластической деформацией кручением и оценить изменение процесса кристаллизации.

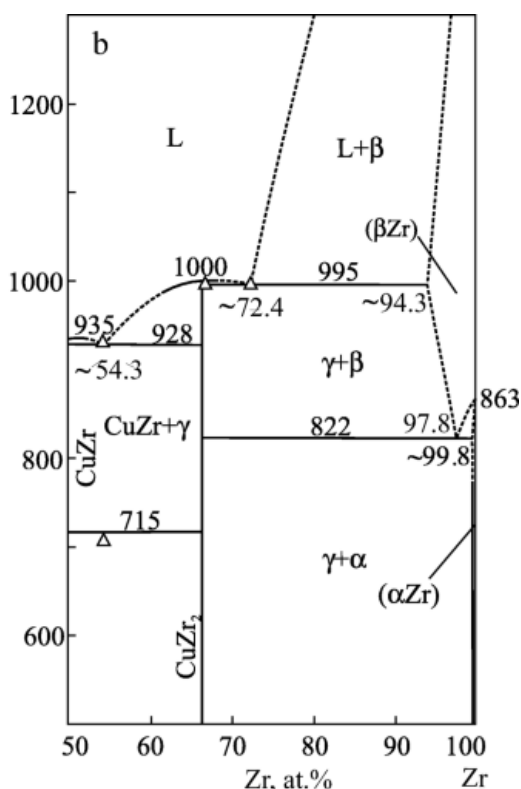


Рисунок 4.4.7. – Обогащенный цирконием участок фазовой диаграммы Cu-Zr

4.5 Выводы по главе

1. Показано, что интенсивная пластическая деформация кручением, а также аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением, в целом, снижают характеристические температуры сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, что связано с происходящими под действием деформации изменениями в аморфной матрице – фазового расслоения и нанокристаллизации.
2. Показано, что интенсивная пластическая деформация изменяет механизм кристаллизации при нагреве сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$. В литом состоянии сплав $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ при нагреве кристаллизуется по первичному типу кристаллизации, с последовательным выделением из аморфной матрицы фаз $Cu_{10}Zr_7$ и $CuZr_2$. Дальнейший нагрев индуцирует превращение $Cu_{10}Zr_7 + CuZr_2 \rightarrow B2\ CuZr$. Однако, после приложения деформации механизм кристаллизации при нагреве изменяется – за счет того, что ИПДК и АК-ИПДК привели к образованию в аморфной матрице нанокристаллов, при дальнейшем нагреве более энергетически выгоден их диффузионный рост, а не кристаллизация фаз из аморфной матрицы. Упругие напряжения, связанные с разницей объемов кристаллической и аморфной фазы индуцируют мартенситное превращение из ГЦК $B2\ CuZr$ в моноклинную $B19'\ CuZr$. Повышение степени деформации увеличивает долю мартенситной фазы, о чем косвенно свидетельствует понижение температуры образования фазы $AlCu_2Zr$.
3. Показано, что ИПДК и АК-ИПДК снижают характеристические температуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, что связано с происходящими под действием деформации изменениями структуры аморфной матрицы – фазового расслоения и нанокристаллизации.
4. Установлено, что интенсивная пластическая деформация кручением изменяет тип кристаллизации при нагреве сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ с эвтектической в литом состоянии на первичную в слабдеформированном состоянии (0.5 и 0.5+2 оборота наковальни при ИПДК процедуре). Лента при нагреве кристаллизовалась с одновременным выделением из аморфной матрицы двух интерметаллидов – $CuZr$ и $CuZr_2$. При высоких температурах на ДСК термограммах наблюдался высокотемпературный пик, связанный с твердофазной реакцией образования фазы Zr_6FeAl_2 . Однако, в слабдеформированном состоянии тип кристаллизации при нагреве изменился

на первичный и заключался в последовательном выделении из аморфной матрицы метастабильной фазы β -Zr и стабильной CuZr_2 . Температура образования фазы Zr_6FeAl_2 снижалась по мере увеличения количества оборотов наковальни. Дальнейшее повышение степени деформации путем применения ИПДК 0.5+5 и АК-ИПДК вернуло эвтектический процесс кристаллизации при нагреве, причем, основное его отличие в том, что в отличие от литого состояния, из аморфной матрицы одновременно выделяются следующие стабильные фазы: CuZr_2 , Zr_6FeAl_2 и Al_2Zr_3 . Показано, что процесс кристаллизации при нагреве сплава $\text{Zr}_{62.5}\text{Cu}_{22.5}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5$ в литом и слабдеформированном состоянии идет через выделение метастабильных фаз, однако, дальнейшее повышение степени деформации ведет процесс кристаллизации при нагреве исследуемого сплава через кристаллизацию стабильных фаз из аморфной матрицы, что, вероятно, связано с тем, что интенсивная пластическая деформация оказывает воздействие на кластерную структуру аморфной матрицы, разрушая кластеры, образовавшиеся при сверхбыстрой закалке, тем самым, изменяя состав кристаллизующихся фаз.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИПДК НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ZR-CU

5.1 Исследование влияния ИПДК на процесс кристаллизации при нагреве сплава $Zr_{73}Cu_{27}$

На рисунке 5.1 представлены дифрактограммы сплава $Zr_{73}Cu_{27}$, в виде ленты и в деформированном ИПДК 0.5+5 состоянии.

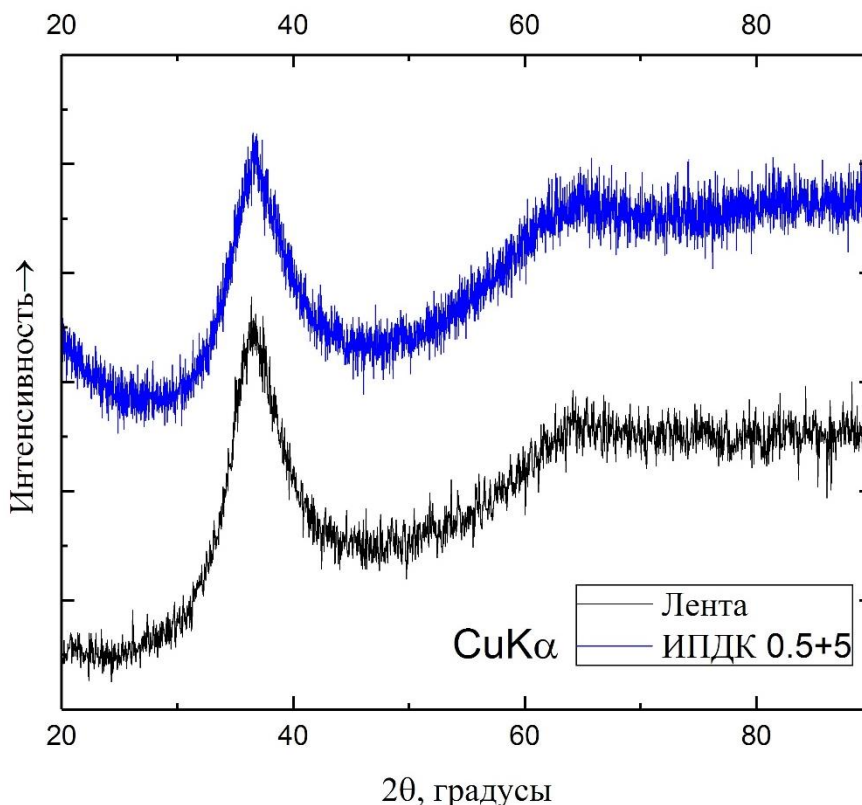


Рисунок 5.1. - Дифрактограммы сплава $Zr_{73}Cu_{27}$, полученного в виде ленты и после деформации по режиму ИПДК 0.5+5

Дифрактограммы на рисунке 5.1. демонстрируют рентгеноаморфность сплава в литом и деформированном состоянии, о чем свидетельствуют широкие диффузные пики интенсивности в интервале 30-44 градуса угла 2θ , а также, отсутствие явных кристаллических пиков интенсивности фаз, что подтверждает сохранение аморфной фазы после деформации.

Затем был проведен ДСК анализ аморфной ленты сплава и деформированного по режиму ИПДК 0.5+5 образца, для определения критических температур сплава. На рисунке 5.2. представлены ДСК термограммы литой аморфной ленты и деформированного по режиму ИПДК 0.5+5 образца.

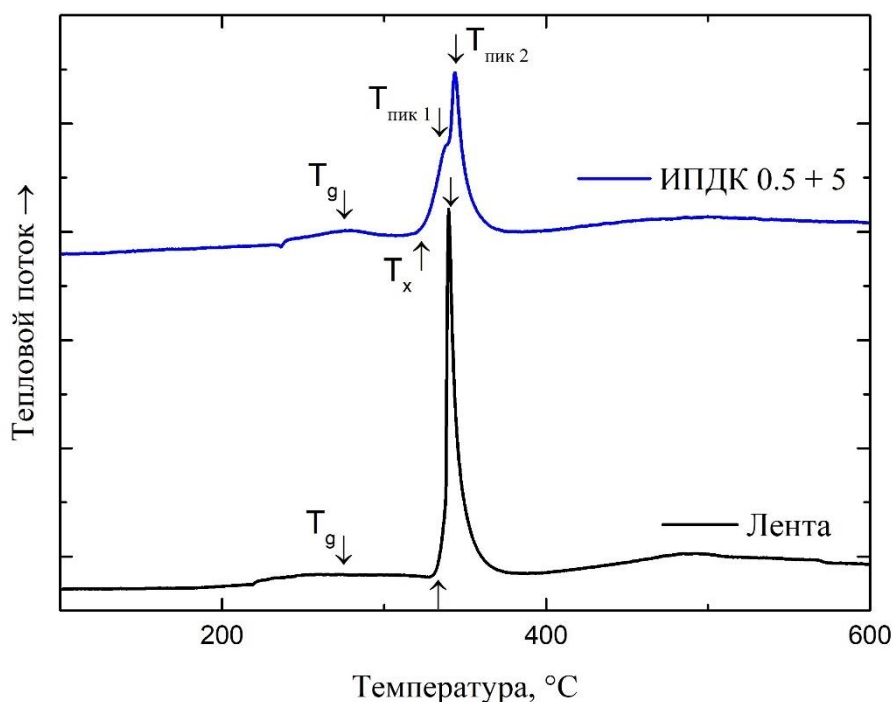


Рисунок 5.2. – ДСК термограммы ленты сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ литой аморфной и деформированного по режиму ИПДК 0.5+5

Характер термограмм ДСК, представленных на рисунке 5.2., говорит об изменении процесса кристаллизации после деформации - аморфная лента кристаллизуется в одну стадию, имеет один ярко выраженный экзотермический пик в интервале температур 330-380 °С, а температура кристаллизации T_x равна 334 °С. После применения деформации термограмма ДСК существенно изменяется – вместо одного экзотермического пика на термограмме присутствует два близко расположенных экзотермических пика, с температурами пиков в районе 337 и 344 °С соответственно, а температура кристаллизации T_x смещается в сторону более низких температур и составляет 322 °С. Эти данные подтверждаются тем, что обогащенные цирконием области имеют меньшую термическую стабильность [115], поэтому и кристаллизация в деформированном образце, имеющем большое количество полос сдвига, и как следствие, химическую неоднородность аморфной матрицы (ПС сегрегируют атомы циркония и меди [35], создавая области, обогащенные цирконием и медью соответственно) в структуре начинается раньше. Температура релаксации также после деформации существенно не изменяется. Характеристические температуры сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ в литом и деформированном ИПДК 0.5 + 5 состоянии представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Характеристические температуры сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ в литом и деформированном ИПДК 5 состоянии

Состояние	Характеристические температуры, °С			
	T_g	T_x	$T_{\text{пик 1}}$	$T_{\text{пик 2}}$
Литое	275	332	340	-
ИПДК 0.5 + 5	275	322	337	344

После изотермического отжига при температуре T_g с выдержкой в течение часа, был проведен РСА анализ и проанализировано положение пиков интенсивности выделившихся из аморфной матрицы кристаллических фаз. Результаты данного анализа представлены на рисунке 5.3.

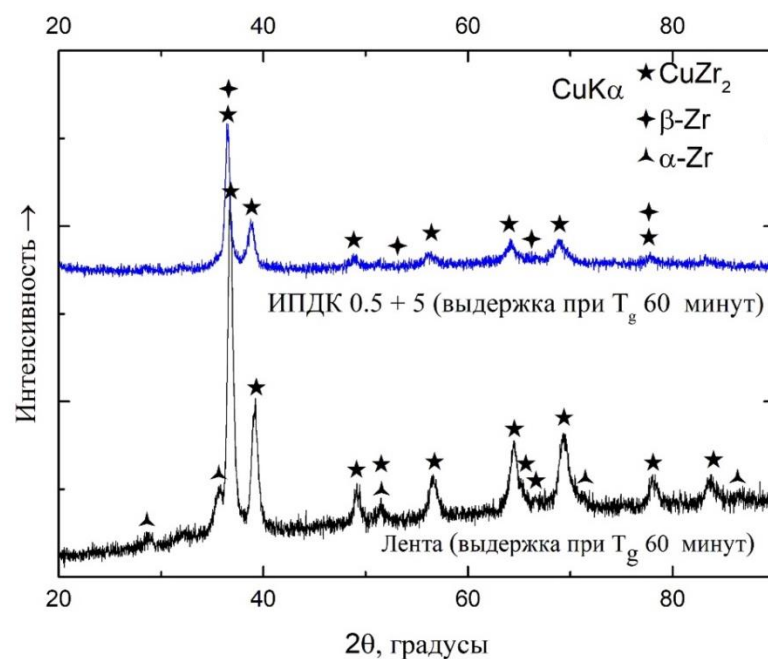


Рисунок 5.3. – Дифрактограммы сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ в виде ленты и после ИПДК 0.5+5, изотермически выдержанного при температуре T_g (475 °С) в течение 60 минут

Результаты данного эксперимента показывают, что фазовый состав различается в зависимости от обработки. Так, в изотермически кристаллизованной ленте наблюдаются пики интенсивности фазы α -Zr и фазы $CuZr_2$. Данные результаты хорошо согласуются с бинарной фазовой диаграммой данной системы - сплав $Zr_{73}Cu_{27}$ при комнатной температуре находится в фазовой области $CuZr_2 + \alpha$ -Zr. В изотермически кристаллизованном ИПДК 0.5 + 5 образце – наблюдаются отчетливые пики интенсивности фазы $CuZr_2$, однако, явных пиков интенсивности фазы α -Zr не

наблюдается. В то же время, обращаясь к двойной фазовой диаграмме данной системы, можно утверждать, что сплав $Zr_{73}Cu_{27}$ может иметь фазовый состав $CuZr_2 + \alpha-Zr$ в интервале температур 0-822 °С, $CuZr_2 + \beta-Zr$ в интервале температур 846-995 °С. На основании предыдущих данных об изменении процесса кристаллизации сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после деформации, а также, анализа двойной фазовой диаграммы на дифрактограмме сплава $Zr_{73}Cu_{27}$, деформированного ИПДК 0.5+5 и изотермически выдержанного при температуре T_g в течение 60 минут были отмечены пики интенсивности фазы $\beta-Zr$ с сильно измененным периодом решетки $a_{(\beta-Zr)Zr-Cu} = 0,347$ нм (что сильно меньше в сравнении с периодом решетки чистого $\beta-Zr$ $a = 0,360$ нм). Также, данный факт подтверждается предварительным расчетом периода решетки $\beta-Zr$ в для сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ в системе Zr-Cu, с предельной растворимостью меди в ней около 5,7 атомных процента. Для расчета периода решетки твердого раствора меди в ОЦК-цирконии ($\beta-Zr$) использовался Закон Вегарда [116] – эмпирическое правило, фиксирующее зависимость между периодом решетки и концентрацией растворенного в ней элемента, часто применяемый для анализа твердых растворов типа Si_xGe_{x-1} .

$$a_{SiGe} = xa_{Si} + (1 - x)a_{Ge} \quad (2)$$

Расчет, проведенный по данному закону показал, что $a_{(\beta-Zr)Zr-Cu}$ расчетная = 0,349 нм, что достаточно близко к полученным экспериментальным значениям. Фазовая область $\beta-Zr$ на диаграмме лежит в области больших концентрациях циркония, нежели соотношения циркония и меди в исследуемом сплаве. Однако, под действием интенсивной пластической деформации кручением, структура сплава изменяется за счет атомного перераспределения вследствие появления большого количества полос сдвига и разделяется на области, обогащенные цирконием и медью (медь, как было отмечено ранее стабилизирует $\beta-Zr$ фазу) соответственно, что и приводит к обнаружению $\beta-Zr$ после деформации.

Изменение процесса кристаллизации, сходное с изменением процесса кристаллизации, наблюдаемого нами ранее в сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ подтверждает тот факт, что интенсивная пластическая деформация изменяет атомную структуру изначально аморфной матрицы.

5.2 Выводы по главе

1. Продемонстрирована возможность получения методом ИПДК объемного образца сплава $Zr_{73}Cu_{27}$, при этом сохранив аморфную фазу, что было подтверждено результатом РСА анализа.
2. Установлено, что ИПДК изменяет процесс кристаллизации двойного сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ – литая лента имеет одностадийную кристаллизацию с образованием эвтектической смеси фаз $CuZr_{2+\alpha}-Zr$, а после деформации – двухстадийный процесс кристаллизации отвечающий за формирование фаз $\beta-Zr$ и $CuZr_2$, причем период решетки образовавшегося $\beta-Zr$ сильно меньше, чем у чистого $\beta-Zr$ (0,347 нм в сравнении с 0,360 нм), что подтверждает то, что интенсивная пластическая деформация изменяет процесс кристаллизации сплава за счет изменения химического состава аморфной матрицы и образования в ней областей, обогащенных медью/цирконием. Данные результаты хорошо подтверждают обнаруженный нами ранее $\beta-Zr$ с сильно уменьшенным периодом решетки в деформированном сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$.

ВЫВОДЫ

1. Установлена закономерность влияния интенсивной пластической деформации кручением на микроструктуру исследуемых сплавов. При прохождении интенсивной пластической деформации кручением изменения микроструктуры сплавов $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ протекают в три этапа: 1 - разделение исходной аморфной матрицы на области бедные и богатые медью/цирконием, 2 - образование нанокристаллов в этих областях, 3 - рост сформированных кристаллов и дальнейший распад остаточной аморфной матрицы на области с различным соотношением циркония/меди.
2. Показано, что после интенсивной пластической деформации сплавы $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ остаются рентгеноаморфными, однако, в структуре присутствуют равномерно распределенные нанокристаллы. Для сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после деформации по всем режимам ИПДК размер образовавшихся нанокристаллов не превышает 10 нм. Аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ приводит к росту отдельных нанокристаллов до размеров, не превышающих 20 нм (для обработки 1+1+1+1+6). Для сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ компактирование приводит к фазовому расслоению в аморфной матрице, дальнейшее увеличение количества оборотов наковальни до 2 приводит к образованию нанокристаллов (размер >2 нм), который растут при повышении степени деформации до 5 нм.
3. Изменения в структуре сплавов $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ оказывают большое влияние на значения микротвердости. Показано, что ИПДК скачкообразно увеличивает микротвердость сплавов после 0.5 и 0.5 + 2 оборотов наковальни соответственно, увеличивая микротвердость с 555 ± 14 до 616 ± 24 для сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и с 436 ± 11 до 484 ± 11 для сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$. Аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением, напротив, не оказывает существенного воздействия на микротвердость сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, а для сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ снижает ее значения с 436 ± 11 до 370 ± 19 (АК-ИПДК 1+1+3), что связано с образованием большей плотности полос сдвига и тем самым большего количества свободного объема, чем у ИПДК образцов.
4. Показано, что размеры нанокристаллов зависят от количества непрерывных оборотов наковальни, а не от величины степени деформации для сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$, что, связано с эффектом разогрева образца в следствии трения о

бойки при проведении процедуры деформации. Данной закономерности не наблюдается для сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, причиной чему является разница процессов кристаллизации данных сплавов - $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ кристаллизуется по первичному механизму с образованием фазы $Cu_{10}Zr_7$, что не требует значительного разделения аморфной матрицы при кристаллизации, в отличие от сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ кристаллизующегося по эвтектическому механизму и требующего значительных диффузионных перестроений (разделений) составов.

5. Установлено, что интенсивная пластическая деформация кручением изменяет процессы термической кристаллизации сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$. После проведения ИПДК и АК-ИПДК изменяются критические температуры сплавов, что связано с изменением химического состава аморфной матрицы. ИПДК и АК-ИПДК сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ уменьшает температуру высокотемпературного экзотермического пика ДСК термограммы образования фазы $AlCu_2Zr$. Показано, что применение ИПДК и АК-ИПДК к сплаву $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ изменяет фазовый состав при термической кристаллизации. Основным отличием кристаллизации при нагреве ИПДК и АК-ИПДК образцов от кристаллизации литой ленты является наличие в деформированных образцах после кристаллизационного отжига мартенситной $B19'$ модификации фазы $CuZr$, в то время как лента после кристаллизационного отжига демонстрирует наличие только ГЦК фазы $B2$ $CuZr$. После деформации при нагреве предпочтителен диффузионный рост образовавшихся во время деформации нанокристаллов, увеличиваются поля упругих напряжений матрица-кристалл, что индуцирует появление мартенситной фазы $B19'$ $CuZr$.

6. Сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ демонстрирует изменение типа кристаллизации после интенсивной пластической деформации – так, в литом состоянии кристаллизация сплава при нагреве происходит по эвтектическому механизму с образованием двух интерметаллидов – $CuZr$ и $CuZr_2$. Однако уже после 0.5 и 0.5+2 оборотов наковальни процесс кристаллизации изменяется на первичный – из аморфной матрицы выделяются первичные кристаллы β - Zr с сильно измененным периодом решетки (0.337 нм, что значительно меньше, чем у чистого β - Zr - 0.3609 нм). Дальнейшее увеличение количества оборотов наковальни до 0.5+5, а также применение АК-ИПДК возвращают эвтектический процесс кристаллизации, однако, главное его отличие в том, что высокотемпературная фаза Zr_6FeAl_2 выделяется из аморфной матрицы при температурах, более чем на 100 °С меньше, чем в литой ленте. В литом и

слабдеформированном состоянии (таком как 0.5 и 0.5+2 оборотов) процесс кристаллизации идет через выделение метастабильных фаз, таких, как $B2\text{CuZr}$, $\beta\text{-Zr}$. Сильная интенсивная пластическая деформация (ИПДК 0.5+5 оборотов, АК-ИПДК) изменяет микроструктуру и химический состав аморфной матрицы, и, как следствие, процесс кристаллизации после деформации изменяется и идет, минуя метастабильные фазы сразу же в стабильное состояние, с эвтектической кристаллизацией стабильных фаз CuZr_2 , Zr_6FeAl_2 , Al_2Zr_3 .

7. Установлено, что ИПДК изменяет процесс кристаллизации двойного сплава $\text{Zr}_{73}\text{Cu}_{27}$: литая лента имеет одностадийную кристаллизацию с образованием эвтектической смеси фаз $\text{CuZr}_{2+\alpha}\text{-Zr}$; после деформации – двухстадийный процесс кристаллизации, отвечающий за формирование фаз $\beta\text{-Zr}$ и CuZr_2 . При этом период решетки образовавшегося $\beta\text{-Zr}$ меньше, чем у чистого $\beta\text{-Zr}$ (0,347 нм в сравнении с 0,360 нм), так как, что интенсивная пластическая деформация двойного сплава изменяет процесс кристаллизации сплава за счет изменения химического состава аморфной матрицы и образования в ней областей, обогащенных медью/цирконием.

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., Duwez P. Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys. Nature. 1967. Vol. 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] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. / Аморфные металлы // Под. ред. Масумото Ц. Пер. с япон. - М.: Металлургия. 1987. 328 с.
- [6] H.S. Chen, D. Turnbull, Thermal properties of gold-silicon binary alloy near the eutectic composition, J. Appl. Phys. 38 (1967) 3646–3650. <https://doi.org/10.1063/1.1710186>.
- [7] T.R. Anantharaman, H.L. Luo, W. Klement / Formation of New Intermetallic Phases in Binary Eutectic Systems by Drastic Undercooling of the Melt. // J. Nature, 210 (1966), p. 1040
- [8] 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.
- [9] H.S. Chen, Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses, Acta Metall. 22 (1974) 1505–1511. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90112-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90112-6).
- [10] H.W. Kui, A.L. Greer, D. Turnbull, Formation of bulk metallic glass by fluxing, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 615–616. <https://doi.org/10.1063/1.95330>.
- [11] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto / Al–La–Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region // Mater Trans JIM, 30 (1989), pp. 965-972
- [12] J.F. Löffler, Bulk metallic glasses, Intermetallics. 11 (2003) 529–540. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00046-3).
- [13] A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S.G. Kim, T. Masumoto / Mg–Cu–Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method // Mater Trans JIM, 32 (1991), pp. 609-616)
- [14] T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto Amorphous / Zr–Al–Tm (Tm=Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K // Mater Trans JIM, 32 (1991), pp. 1005-1010

- [15] A. Peker, W.L. Johnson / A highly processable metallic glass—Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5} // *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993), pp. 2342-2344
- [16] D. V. Louzguine-Luzgin, D. B. Miracle, L. Louzguina-Luzgina, and A. Inoue, *Journal of Applied Physics*, 108, (2010) 103511
- [17] Y.Q. Cheng, E. Ma / Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses // *Progr Mater Sci*, 56/4 (2011))
- [18] И.С. Мирошниченко / Закалка из жидкого состояния // *Металлургия*, 1982. – 168 с.
- [19] R. Roy, Classification of non – crystalline solids // *J. Non. Cryst. Solids*. 3 (1970) 33–40.
- [20] W. L. Jonson, S. J. / *Trans. Magn.*, 1975, v. 11, p. 189-191.
- [21] Suryanarayana, C. and Inoue, A. (2010) *Bulk Metallic Glasses*. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781420085976>
- [22] B. Dong, S. Zhou, S. Pan, Y. Wang, J. Qin, Y. Xing, Relationship between relaxation embrittlement and atomic cluster structure in amorphous alloys, *J. Non. Cryst. Solids*. 626 (2024) 122770. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122770>.
- [23] Saida, J.; Sanada, T.; Sato, S.; Imafuku, M.; Matsubara, E.; Inoue, A. Local structure study in Zr-based metallic glasses. *Mater. Trans.* 2007, 48, 1703–1707.
- [24] Hui, X.; Gao, R.; Chen, G.L.; Shang, S.L.; Wang, Y.; Liu, Z.K. Short-to-medium-range order in Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ metallic glass. *Phys. Lett. A* 2008, 372, 3078–3084.
- [25] Shen, Y.T.; Kim, T.H.; Gangopadhy, A.K.; Kelton, K.F. Icosahedral order, frustration, and the glass transition: Evidence from time-dependent nucleation and supercooled liquid structure studies. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 057801
- [26] Hirata, A.; Guan, P.-F.; Fujita, T.; Hirotsu, Y.; Inoue, A.; Yavari, A.R.; Sakurai, T.; Chen, M.-W. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. *Nat. Mater.* 2011, 10, 28–32
- [27] Hwang, J.; Melgarejo, Z.H.; Kalay, Y.E.; Kalay, I.; Kramer, M.J.; Stone, D.S.; Voyles, P.M. Nanoscale Structure and Structural Relaxation in Zr₅₀Cu₄₅Al₅ Bulk Metallic Glass. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 195505
- [28] Liu, A.C.Y.; Neish, M.J.; Stokol, G.; Buckley, G.A.; Smillie, L.A.; de Jonge, M.D.; Ott, R.T.; Kramer, M.J.; Bourgeois, L.J. Systematic Mapping of Icosahedral Short-Range Order in a Melt-Spun Zr₃₆Cu₆₄ Metallic Glass. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110, 205505.
- [29] Shimono, M.; Onodera, H. Icosahedral order in supercooled liquids and glassy alloys. *Mat. Sci. Forum* 2007, 539–543, 2031–2035.

- [30] Wakeda, M.; Shibutani, Y. Icosahedral clustering with medium-range order and local elastic properties of amorphous metals. *Acta Mater.* 2010, 58, 3963–3969.
- [31] Xie, Z.-C.; Gao, T.-H.; Guo, X.-T.; Qin, X.-M.; Xie, Q. Growth of icosahedral medium-range order in liquid TiAl alloy during rapid solidification. *J. Non-Cryst. Solids* 2014, 394–395, 16–21.
- [32] Li, M.Z.; Wang, C.Z.; Hao, S.G.; Kramer, M.J.; Ho, K.M. Structural heterogeneity and medium-range order in Zr_xCu_{100-x} metallic glasses. *Phys. Rev. B* 2009, 80, 184201.
- [33] Lee, M.; Kim, H.-K.; Lee, J.-C. Icosahedral medium-range orders and backbone formation in an amorphous alloy. *Met. Mater. Int.* 2010, 16, 877–881.
- [34] Cheng, Y.Q.; Ma, E.; Sheng, H.W. Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 245501.
- [35] Lekka, C.E.; Evangelakis, G.A. Bonding characteristics and strengthening of CuZr fundamental clusters upon small Al additions from density functional theory calculations. *Scr. Mater.* 2009, 61, 974–977.
- [36] Cheng, Y.Q.; Ma, E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Prog. Mater. Sci.* 2011, 56, 379–473.
- [37] Frank, F.C.; Kasper, J.S. Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles. *Acta Cryst.* 1958, 11, 184–190
- [38] M. Shimono, H. Onodera, Dual cluster model for medium-range order in metallic glasses, *Metals (Basel)*. 11 (2021) 1–18. <https://doi.org/10.3390/met11111840>.
- [39] Milkus R., Zaccane A.; Local inversion-symmetry breaking controls the boson peak in glasses and crystals. 2016 *Phys Rev B* 93:094204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.094204>
- [40] Zaccane A., Scossa-Romano E.; Approximate analytical description of the nonaffine response of amorphous solids. 2011 *Phys Rev B* 83:184205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184205>.
- [41] Amigo N (2022) Cryogenic thermal cycling rejuvenation in metallic glasses: structural and mechanical assessment. *J Non Cryst Solids* 596:121850. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121850>.
- [42] Jafary-Zadeh M, Tavakoli R, Koh J, Aitken Z, Zhang YW (2017) Effect of chemical composition and affinity on the short- and medium-range order structures and mechanical properties of Zr-Ni-Al metallic glass. *J Non Cryst Solids* 456:68–75.
- [43] Ritter Y, Albe K (2012) Chemical and topological order in shear bands of $Cu_{64}Zr_{36}$ and $Cu_{36}Zr_{64}$ glasses. *J Appl Phys* 111(10):103527

- [44] S. Zhou, B. Dong, R. Xiang, G. Zhang, J. Qin, X. Bian, Influence of clusters in melt on the subsequent glass-formation and crystallization of Fe-Si-B metallic glasses, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25 (2015) 137–140. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.02.002>.
- [45] Egami T. Structural relaxation in amorphous alloys - compositional short range ordering // *Mater. Res. Bull.* – 1978. – Vol. 13. – P. 557
- [46] Louzguine-Luzgin D.V., Kaloshkin S.D., Inoue A. Peritectic-Like Reactions Involving Glassy Phase. *Rev. Advan. Mater. Sci.* 2008. Vol. 18. P. 653—659.
- [47] Kim D.H., Kim W.T., Park E.S., Mattern N., Eckert J. Phase separation in metallic glasses. *Progr. Mater. Sci.* 2013. Vol. 58. P. 1103—1172.
- [48] 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. Vol. 18. No. 6. P. 1235—1239.
- [49] Докторская диссертация на соискание ученой степени д.т.н. Абросимова Г. Е., Эволюция структуры металлических стекол при внешних воздействиях, 2012.
- [50] Кестер У., Герольд У. Металлические стекла / Под ред. Г.-Й. Гюнтеродт, Г.Бек. – М.: Мир, 1983. - Т.1. – 376 с.
- [51] Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с
- [52] Hono K., Hiraga K., Wang Q., Inoue A., Sakurai T. The microstructure evolution of a Fe₇₃Si₁₃B₉Nb₃Cu₁ nanocrystalline soft magnetic material. *Acta. Metall. Mater.* 1992. Vol. 40. P. 2137
- [53] Z. Kovács, P. Henits, A.P. Zhilyaev, Á. Révész, Deformation induced primary crystallization in a thermally non-primary crystallizing amorphous Al₈₅Ce₈Ni₅Co₂ alloy, *Scr. Mater.* 54 (2006) 1733–1737. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.02.004>.
- [54] H. Zhou, M. Peterlechner, S. Hilke, D. Shen, G. Wilde, Influence of plastic deformation by high-pressure torsion on the crystallization kinetics of a Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bulk metallic glass, *J. Alloys Compd.* 821 (2020) 153254. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153254>.
- [55] H.J. Jin, F. Zhou, L.B. Wang, K. Lu, Effect of plastic deformation on thermal stability in metallic glasses, *Scr. Mater.* 44 (2001) 1083–1087. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00656-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00656-X).
- [56] Chen M.W., Inoue A., Zhang W., Sakurai T. / Extraordinary Plasticity of Ductile Bulk Metallic Glasses // *Physical Review Letters*. 2006. V. 96.

- [57] Y. Xu, H. Hahn, J. Li, Effects of room-temperature rolling on microstructure and crystallization behavior of Zr₅₅Cu₄₀Al₅ metallic glass, *Intermetallics*. 18 (2010) 2039–2043. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.06.007>.
- [58] Masumoto T., Maddin R. The mechanical properties of palladium 20 at/o silicon alloy quenched from the liquid state // *Acta Metall.* 1971. Т. 19. № 7. С. 725–741.
- [59] D. V. Louzguine-Luzgin, V.Y. Zadorozhnyy, N. Chen, S. V. Ketov, Evidence of the existence of two deformation stages in bulk metallic glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 396–397 (2014) 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.014>.
- [60] Калинин А. Б. / Физическое материаловедение: Учебник для вузов // том 5 Материалы с заданными свойствами 2008
- [61] Zhang Y., Greer A. L. Thickness of shear bands in metallic glasses // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Т. 89. № 7
- [62] D.E. Polk, D. Turnbull, Flow of melt and glass forms of metallic alloys, *Acta Metall.* 20 (1972) 493–498. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(72\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(72)90004-1).
- [63] G. Mazzone, A. Montone, M.V. Antisari *Physical Review Letters*, 65 (1990), pp. 2019–2022
- [64] J.J. Lewandowski, A.L. Greer // *Nature Materials*, 5 (2006), pp. 15–18
- [65] K. Wang, T. Fujita, Y.Q. Zeng, N. Nishiyama, A. Inoue, M.W. Chen *Acta Materialia*, 56 (2008), pp. 2834–2842
- [66] X. Mu, M.R. Chellali, E. Boltynjuk, D. Gunderov, R.Z. Valiev, H. Hahn, C. Kübel, Y. Ivanisenko, L. Velasco Unveiling the local atomic arrangements in the shear band regions of metallic glass *Adv. Mater.* (2021), Article 2007267, 10.1002/adma.202007267
- [67] Greer A. L., Cheng Y. Q., Ma E. Shear bands in metallic glasses // *Mater.Sci. Eng. R Reports*. 2013. Т. 74. № 4. С. 71–132.
- [68] Lee M. H. и др. Improved plasticity of bulk metallic glasses upon cold rolling // *Scr. Mater.* 2010. Т. 62. № 9. С. 678–681.
- [69] E.S. Park, D.H. Kim, Phase separation and enhancement of plasticity in Cu-Zr-Al-Y bulk metallic glasses, *Acta Mater.* 54 (2006) 2597–2604. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.020>.
- [70] D. V. Louzguine-Luzgin, J. Jiang, A.I. Bazlov, V.S. Zolotarevsky, H. Mao, Y.P. Ivanov, A.L. Greer, Phase separation process preventing thermal embrittlement of a Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass, *Scr. Mater.* 167 (2019) 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.030>.

- [71] 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*, 656 (2016), pp. 84-89, 10.1016/j.msea.2016.01.032
- [72] S.S. Chen, H.R. Zhang, I. Todd Phase-separation-enhanced plasticity in a Cu_{47.2}Zr_{46.5}Al_{5.5}Nb_{0.8} bulk metallic glass *Scr. Mater.*, 72–73 (2014), pp. 47-50, 10.1016/j.scriptamat.2013.10.011
- [73] L. He, M.B. Zhong, Z.H. Han, Q. Zhao, F. Jiang, J. Sun *Mater. Sci. Eng. A*, 496 (2008), pp. 285-290
- [74] Y. Yokoyama, K. Yamano, K. Fukaura, H. Sunada, A. Inoue *Mater. Trans.*, 42 (2001), pp. 623-632
- [75] H.B. Yu, J. Hu, X.X. Xia, B.A. Sun, X.X. Li, W.H. Wang, H.Y. Bai *Scripta Mater.*, 61 (2009), pp. 640-643
- [76] A.I. Bazlov, A.G. Igrevsckaya, N.Y. Tabachkova, C. Chen, V. V. Cheverikin, A. V. Pozdniakov, J. Jiang, D. V. Louzguine-Luzgin, Thermo-mechanical processing of a Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀ glassy alloy as a way to obtain tensile ductility, *J. Alloys Compd.* 853 (2021) 157138. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157138>.
- [77] Inoue A. / Recent Progress of Zr-Based Bulk Amorphous Alloys, *Science reports of the Research Institutes // Tohoku University*. 1996. V. 42. P. 1-11.
- [78] A.I. Bazlov, M.S. Parkhomenko, N.Y. Tabachkova, A.G. Igrevsckaya, E.N. Zanaeva, O.I. Mamzurina, S. V. Medvedeva, T.A. Bazlova, D. V. Louzguine-Luzgin, Formation of a phase separated structure in the Zr–Cu–Fe–Al alloys by thermo-mechanical processing, *Intermetallics*. 135 (2021) 107224. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107224>
- [79] X. Mu, M.R. Chellali, E. Boltynjuk, D. Gunderov, R.Z. Valiev, H. Hahn, C. Kübel, Y. Ivanisenko, L. Velasco, Unveiling the Local Atomic Arrangements in the Shear Band Regions of Metallic Glass, *Adv. Mater.* 33 (2021). <https://doi.org/10.1002/adma.202007267>
- [80] I.P. Semenova, R.Z. Valiev, T.G. Langdon High-pressure torsion and equal-channel angular pressing B: Nanocrystalline Titan, *Elsevier* (2019), 10.1016/B978-0-12-814599-9.00001-8 cc. 3–19
- [81] D.V. Gunderov, A.A. Churakova, V.V. Astanin, R.N. Asfandiyarov, H. Hahn, R.Z. Valiev Accumulative HPT of Zr-based bulk metallic glasses *Mater. Lett.*, 261 (2020), Article 127000, 10.1016/j.matlet.2019.127000
- [82] N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner, R. Valiev, G. Wilde, Nanocrystallization of amorphous Al₈₈Y₇Fe₅ alloy induced by plastic deformation, *Scr. Mater.* 53 (2005) 823–828. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.06.004>.

- [83] D. Gunderov, V. Slesarenko, A. Lukyanov, A. Churakova, E. Boltynjuk, V. Pushin, E. Ubyivovk, A. Shelyakov, R. Valiev *Adv. Eng. Mater.*, 17 (2015), pp. 1728-1732
- [84] D.V. Gunderov, V.Yu. Slesarenko, A.A. Churakova, A.V. Lukyanov, E.P. Soshnikova, V.G. Pushin, R.Z. Valiev *Intermetallics*, 66 (2015), pp. 77-81
- [85] D. V. Gunderov, A.A. Churakova, E. V. Boltynjuk, E. V. Ubyivovk, V. V. Astanin, R.N. Asfandiyarov, R.Z. Valiev, W. Xioang, J.T. Wang, Observation of shear bands in the Vitreloy metallic glass subjected to HPT processing, *J. Alloys Compd.* 800 (2019) 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.043>.
- [86] A.M. Glezer, D. V. Louzguine-Luzgin, I.A. Khriplivets, R. V. Sundeev, D. V. Gunderov, A.I. Bazlov, Y.S. Pogozhev, Effect of high-pressure torsion on the tendency to plastic flow in bulk amorphous alloys based on Zr, *Mater. Lett.* 256 (2019) 126631. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126631>.
- [87] F. Chu, B. Han, K. Edalati, J. Ma, Y. Meng, C. Wang, F. Yang, P. Zhang, H.J. Lin, Severe plastic deformed Pd-based metallic glass for superior hydrogen evolution in both acidic and alkaline media, *Scr. Mater.* 204 (2021) 114145. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114145>.
- [88] M. Antoni, F. Spieckermann, V. Soprunyuk, N. Chawake, B. Sarac, J. Zálešák, C. Polak, C. Gammer, R. Pippan, M. Zehetbauer, J. Eckert, Effect of high pressure torsion on crystallization and magnetic properties of Fe_{73.9}Cu₁Nb₃Si_{15.5}B_{6.6}, *J. Magn. Magn. Mater.* 525 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167679>.
- [89] D. Gunderov, E. Boltynjuk, E. Ubyivovk, A. Churakova, A. Kilmametov, R. Valiev, Consolidation of the Amorphous Zr₅₀Cu₅₀ Ribbons by High-Pressure Torsion, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020) 1–5. <https://doi.org/10.1002/adem.201900694>.
- [90] C. Ebner, B. Escher, C. Gammer, J. Eckert, S. Pauly, C. Rentenberger, Structural and mechanical characterization of heterogeneities in a CuZr-based bulk metallic glass processed by high pressure torsion, *Acta Mater.* 160 (2018) 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.08.032>.
- [91] C. Ebner, S. Pauly, J. Eckert, C. Rentenberger, Effect of mechanically induced structural rejuvenation on the deformation behaviour of CuZr based bulk metallic glass, *Mater. Sci. Eng. A.* 773 (2020) 138848. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138848>.
- [92] A. Jain, Y. Prabhu, D. Gunderov, J. Bhatt, Micro-indentation-Induced Deformation Studies on High-Pressure-Torsion-Processed Zr₆₂Cu₂₂Al₁₀Fe₅Dy₁ Metallic Glass, *J. Mater. Eng. Perform.* 33 (2024) 256–263. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-07933-2>.

- [93] Z. Kovács, E. Schafner, P. Szommer, Á. Révész J. Alloys Compd., 593 (2014), pp. 207-212)
- [94] W. Dmowski, Y. Yokoyama, A. Chuang, Y. Ren, M. Umemoto, K. Tsuchiya, A. Inoue, T. Egami Acta Mater., 58 (2010)
- [95] D. Gunderov, A. Churakova, E. Boltynjuk, E. Ubyivovk, V. Astanin, R. Asfandiyarov, R. Valiev, W. Xioang, J.T. Wang J. Alloys Compd., 800 (5) (2019), pp. 58-63
- [96] D. V. Gunderov, A.A. Churakova, V. V. Astanin, R.N. Asfandiyarov, H. Hahn, R.Z. Valiev, Accumulative HPT of Zr-based bulk metallic glasses, Mater. Lett. 261 (2020) 127000. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127000>.
- [97] D. Gunderov, V. Astanin, A. Churakova, V. Sitdikov, E. Ubyivovk, A. Islamov, J.T. Wang, Influence of high-pressure torsion and accumulative high-pressure torsion on microstructure and properties of zr-based bulk metallic glass vit105, Metals (Basel). 10 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.3390/met10111433>.
- [98] A. Jain, Y. Prabhu, D. Gunderov, E. V. Ubyivovk, J. Bhatt, Study of micro indentation assisted deformation on HPT processed Zr₆₂Cu₂₂Al₁₀Fe₅Dy₁ bulk metallic glass, J. Non. Cryst. Solids. 566 (2021) 120877. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120877>.
- [99] E. V. Ubyivovk, E. V. Boltynjuk, D. V. Gunderov, A.A. Churakova, A.R. Kilmametov, R.Z. Valiev, HPT-induced shear banding and nanoclustering in a TiNiCu amorphous alloy, Mater. Lett. 209 (2017) 327–329. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.028>.
- [100] Z.Q. Ren, A.A. Churakova, X. Wang, S. Goel, S.N. Liu, Z.S. You, Y. Liu, S. Lan, D. V. Gunderov, J.T. Wang, R.Z. Valiev, Enhanced tensile strength and ductility of bulk metallic glasses Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al₁₀Ni_{14.6}Ti₅ via high-pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A. 803 (2021) 140485. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140485>.
- [101] A. Rezvan, B. Sarac, V. Soprunyuk, J.T. Kim, K.K. Song, C.J. Li, W. Schranz, J. Eckert, Influence of combinatorial annealing and plastic deformation treatments on the intrinsic properties of Cu₄₆Zr₄₆Al₈ bulk metallic glass, Intermetallics. 127 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106986>.
- [102] D. V. Louzguine-Luzgin, A.S. Trifonov, Y.P. Ivanov, A.K.A. Lu, A. V. Lubenchenko, A.L. Greer, Shear-induced chemical segregation in a Fe-based bulk metallic glass at room temperature, Sci. Rep. 11 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92907-4>.
- [103] Y. Fan, K.M. Hill, Theory for shear-induced segregation of dense granular mixtures, New J. Phys. 13 (2011). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/9/095009>.
- [104] C. Liu, A. Inoue, F.L. Kong, S.L. Zhu, E. Shalaan, A. Al-Ghmadi, A.L. Greer, Plastic Zr-Al-Ni-Cu-Ag bulk glassy alloys containing quasicrystalline or β -Zr plus ω -Zr phases,

- Acta Mater. 229 (2022) 117812. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2022.117812>.
- [105] Q.S. Zhang, W. Zhang, G.Q. Xie, D. V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, Stable flowing of localized shear bands in soft bulk metallic glasses, *Acta Mater.* 58 (2010) 904–909. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2009.10.005>.
- [106] D. V. Louzguine, L. Ouyang, H.M. Kimura, A. Inoue, Transformation from glassy + β -Zr to glassy + icosahedral structure in Zr-based alloy, *Scr. Mater.* 50 (2004) 973–976. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2004.01.005>.
- [107] V. Astanin, D. Gunderov, The level of deformation during by HPT of VIT105 metal glass, UUST Nanomaterials Day, 2024.
- [108] A.I. Bazlov, M.S. Parkhomenko, N.Y. Tabachkova, A.G. Igrevsckaya, E.N. Zanaeva, O.I. Mamzurina, S. V. Medvedeva, T.A. Bazlova, D. V. Louzguine-Luzgin, Formation of a phase separated structure in the Zr–Cu–Fe–Al alloys by thermo-mechanical processing, *Intermetallics.* 135 (2021) 107224. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107224>.
- [109] Y. Hai, W. Wang, H. Chen, Y. Ke, J. Guo, Z. Sun, W. Yin, Evolution of B19' phase during annealing and its influence on the mechanical properties of Zr₄₅Cu₄₅Al₁₀ metallic glass composites, *Intermetallics.* 162 (2023) 108037. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2023.108037>.
- [110] Y. Hai, W. Wang, H. Chen, Y. Ke, J. Guo, Z. Sun, W. Yin, Evolution of B19' phase during annealing and its influence on the mechanical properties of Zr₄₅Cu₄₅Al₁₀ metallic glass composites, *Intermetallics.* 162 (2023) 108037. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2023.108037>.
- [111] Z. Hao, K. Qin, K. Song, C. Cao, Effect of Fe addition on glass-forming ability, thermal stability of B2 CuZr phase and crystallization kinetics for CuZr-based amorphous alloys, *J. Mater. Res. Technol.* 15 (2021) 6464–6475. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.11.093>.
- [112] G. Song, C. Lee, S.H. Hong, K.B. Kim, S. Chen, D. Ma, K. An, P.K. Liaw, Martensitic transformation in a B2-containing CuZr-based BMG composite revealed by in situ neutron diffraction, *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 714–721. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.06.270>.
- [113] F.G. Coury, W.J. Botta, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, M.J. Kaufman, The effect of oxygen on the microstructural evolution in crystallized Cu–Zr–Al metallic glasses, *Intermetallics*, Volume 65, 2015, Pages 51-55, ISSN 0966-9795, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.06.005>.

- [114] Storchak, A., Velikanova, T.Y., Petyukh, V. *et al.* Phase Equilibria in the Ti–CuTi₂–CuZr₂–Zr Region of the Ternary Cu–Ti–Zr System. *Powder Metall Met Ceram* **61**, 337–349 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11106-022-00321-w>
- [115] D. V. Louzguine, L. Ouyang, H.M. Kimura, A. Inoue, Transformation from glassy + β -Zr to glassy + icosahedral structure in Zr-based alloy, *Scr. Mater.* 50 (2004) 973–976. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2004.01.005>.
- [116] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, 5:17, 1921.