

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

Пархоменко Марк Сергеевич

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

Специальность

2.6.1 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

к.т.н., доцент кафедры МЦМ НИТУ МИСИС

Базлов Андрей Игоревич

Москва – 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 для улучшения их свойств. 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).

Однако, перспективным методом обработки аморфных металлических стекол является интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) и ее разновидность - аккумулярующая интенсивная пластическая деформация кручением (АК-ИПДК), обеспечивающая деформацию за счет “мягкости” своей схемы напряженного состояния и обеспечения высоких степеней деформации. 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 – говоря об

аморфных металлах, объемными МС называют любые образцы, отличные по форме и размерам от 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 прессы 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 β -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 β -Zr + $CuZr_2$, в то время как кристаллизованная лента имеет фазовый состав α -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}.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния ИПДК и АК-ИПДК на микроструктуру исследуемых сплавов.
2. Закономерности влияния ИПДК и АК-ИПДК на процессы термической кристаллизации исследуемых сплавов.
3. Влияние ИПДК и АК-ИПДК на микротвердость исследуемых сплавов.

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. Убыйков, 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 рецензируемых печатных изданиях, входящих в перечни 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>)

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проанализированы: современные теории о структуре МС, современные теории деформации МС, актуальные технологии получения МС, методы влияния на микроструктуру и свойства МС, влияние деформации на процессы кристаллизации и микроструктуру МС, перспективные концепции улучшения технологических свойств МС. Исходя из литературного обзора были сделаны следующие выводы:

1. МС являются достаточно новым классом металлических материалов, сочетающих уникальный набор характеристик: высокая прочность, высокая твердость, высокая коррозионная стойкость, низкие потери при намагничивании/размагничивании. Недостатком является почти полное отсутствие пластичности, что приводит к хрупкому разрушению. Этот факт, а также, сложность получения массивных заготовок с аморфной структурой существенно затрудняет использование МС в качестве конструкционных и функциональных материалов.

2. Эффективным и перспективным способом улучшения технологических свойств является пластическая деформация МС, формирующая композитную структуру “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 при термических или деформационных обработках.
4. Перспективным методом воздействия на МС для улучшения свойств является интенсивная пластическая деформация кручением, а также аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением, за счет “мягкости” схемы напряженного состояния и обеспечения высоких степеней деформации и создания высокой плотности полос сдвига. Аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением позволяет добиться больших степеней деформации, чем классическая ИПДК.
5. Недостаточное количество данных, исследований и теорий, существующих на данный момент, не достаточно для полного понимания процессов деформации в МС, что не позволяет разрабатывать технологические карты улучшения их свойств.

Во второй главе описаны методы и объекты проведения исследований, выбранные на основании анализа литературы и подходящие для исследования поставленных вопросов. Составы исследуемых сплавов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы исследуемых МС.

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
Zr ₇₃ Cu ₂₇	73.0	27.0	-	-

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 “ArcCast200” 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 1·10⁻³ Па. В качестве шихтовых материалов использовали химические элементы высокой чистоты (99.9 мас. %). После затвердевания, слиток переворачивали и переплавляли для гомогенизации состава по сечению, процедуру повторяли пять раз. Уменьшение массы в процессе плавки составляло не более 1%, что гарантирует соответствие полученного и расчетного состава.

С использованием индукционной машины для спиннингования расплава “Melt-Spin II”, из слитка получали 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 Melt-Spin II проходила при давлении аргона 0.3 атмосферы, после предварительного вакуумирования камеры до давления 10^{-4} Па.

Ленты системы Zr-Cu-Al-Fe и Zr-Cu компоновали и деформировали 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, полученные диски подвергали ИПДК на плоских бойках диаметром 10 мм на 2; 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 аккумулирующей пластической деформации кручением. Данная обработка реализовывалась следующим методом – ленты подвергали кручению плоскими бойками диаметром 10 мм при давлении 6 ГПа и скоростью вращения 1 об/мин на один оборот. Затем полученный диск разрезали на четыре части, данные части укладывали 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.

Рентгеноструктурный анализ сплавов проводили методами рентгеновской дифракции по схеме Брэгга-Брентано и монохроматического Cu-K α излучения с длиной волны $\lambda = 1,5406$ Å. Съёмку проводили 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 2 Тета. Фазы определяли с применением пакетов программного обеспечения «JADE 6» и «MATCH3». Исследование структуры при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием микроскопа «Zeiss Libra 200FE», при напряжении 200 кВ.

Характеристические температуры сплавов измеряли при помощи дифференциально сканирующего калориметра (ДСК) «Setaram Labsys» со скоростью нагрева 0.33 К/с в потоке аргона. Для контроля температуры в калориметре использовалась термопара платинародий-платина (S-тип).

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

Измерения микротвердости по Виккерсу проводили при нагрузке 100 г с использованием микротвердомера 402MVD «Wolpert Wilson».

В третьей главе рассмотрены закономерности изменения микроструктуры МС системы Zr-Cu-Al-Fe под действием ИПДК и АК-ИПДК. Также, были рассмотрены изменения механических свойств сплавов данной системы.

Рентгеноструктурный анализ сплавов $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и ИПДК состояниях показал сохранение аморфной фазы даже после ИПДК 0.5+5 оборотов, о чем свидетельствуют широкие диффузные пики на рентгенограммах (рис. 1).

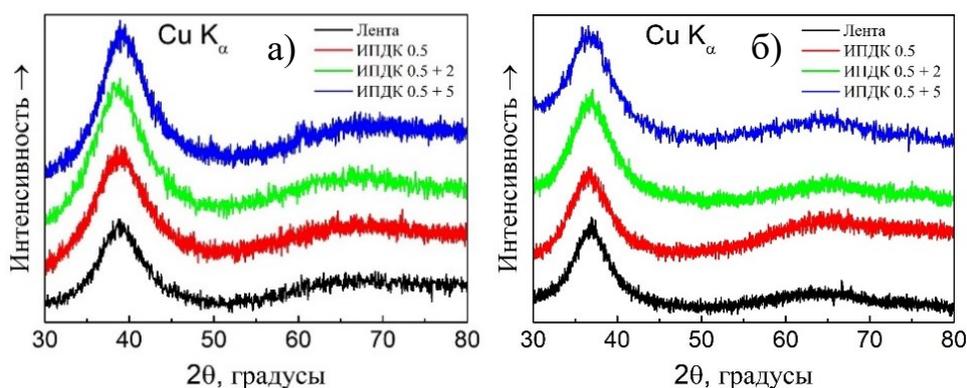


Рисунок 1 - Дифрактограммы сплава а) $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и б) $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном ИПДК состояниях.

Графики зависимости микротвердости от количества оборотов для каждого из сплавов в литом и деформированном ИПДК состояниях представлены на рис 2.

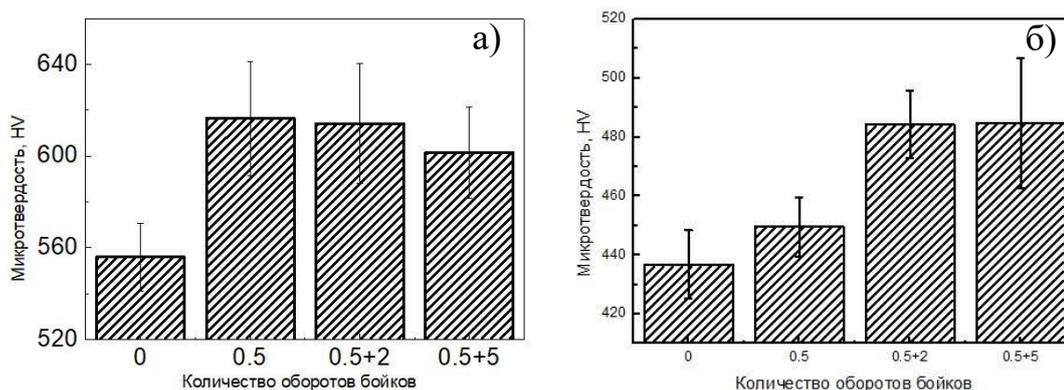


Рисунок 2 - Зависимость микротвердости сплава а) $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и б) $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ от количества оборотов бойков ИПДК

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) с $555,98 \pm 14$ до $616,48 \pm 24$ HV, в то время как в сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ наблюдается повышение с 436 ± 12 до 484 ± 12 только после $0.5 + 2$ оборотов. Наблюдаемый эффект является неожиданным, так как деформационное упрочнение не характерно для МС. Для выявления причины данного эффекта и анализа изменения структуры под действием деформации, были проведены исследования микроструктуры в литом и деформированном состояниях с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии.

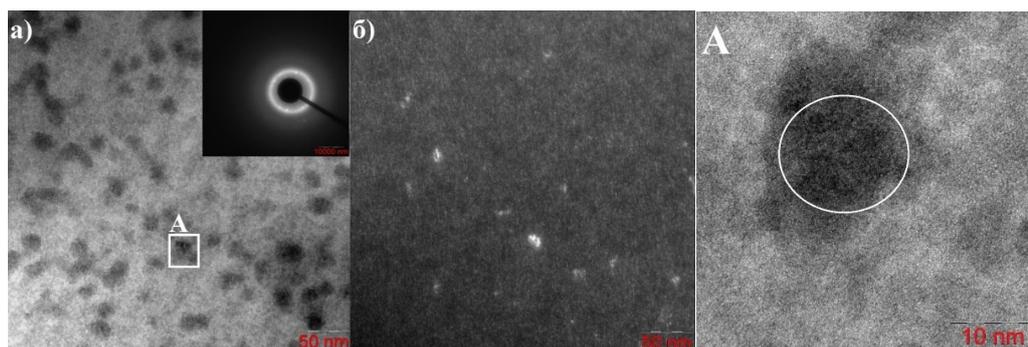


Рисунок 3 - ПЭМ изображения структуры сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5
 а) ПЭМ высокого разрешения; врезка – дифракционная картина отмеченной области А; б) Темнопольное изображение; А - ПЭМ высокого разрешения выделенной области

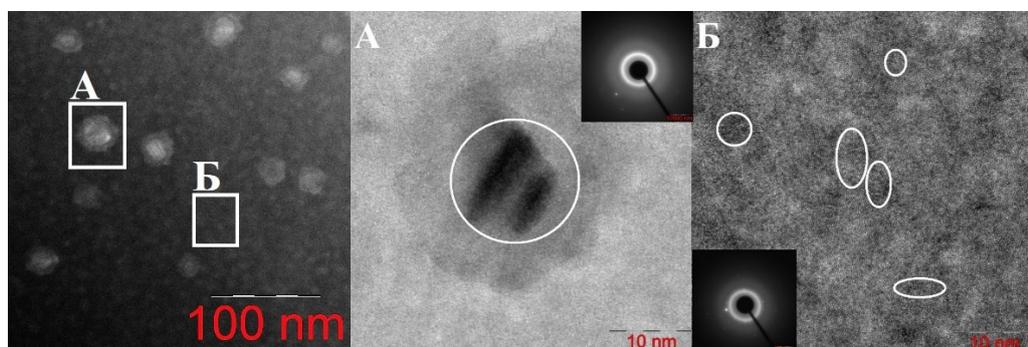


Рисунок 4 – СПЭМ изображение структуры сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5 + 2; А - ПЭМ высокого разрешения; вставка – дифракционная картина отмеченной области; Б - ПЭМ высокого разрешения; вставка – дифракционная картина отмеченной области;

Показано, что уже после 0,5 оборотов (рис. 3) наковальни наблюдается образование областей химической неоднородности, равномерно распределенных по всему объёму материала, что подтверждается светлопольными ПЭМ изображениями. В центре областей формируются наноразмерные кристаллические частицы, о чем свидетельствуют дифракционные картины. Изменения происходят и в остаточной аморфной матрице: наблюдаемый в ней контраст обусловлен нанокристаллизацией, о чем свидетельствует темнопольное изображение (рис. 3б)). 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. Данные изменения, происходящие исключительно под действием деформации без предварительного нагрева, впервые выявлены для сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe. Ранее фазовое расслоение и обогащение областей медью наблюдали при отжиге и термомеханической обработке [1-2].

С увеличением числа оборотов наковальни, и как следствие, степени деформации в остаточной аморфной матрице наблюдается рост нанокристаллов размером около 5 нм (рис. 4А). Вокруг образовавшихся нанокристаллов возникают области химической неоднородности, что подтверждают диффузные области типа гало на СПЭМ-изображении, полученном за счет использования высокоуглового кольцевого детектора электронов (рис. 4). Остаточная аморфная матрица так же приобретает неоднородный химический контраст.

Таким образом 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 выделение нанокристаллов, что часто наблюдается при ИПДК аморфных сплавов [3-5], но и фазовое расслоение аморфной матрицы, которое характерно для сплавов системы Zr-Cu-Al-Fe во время нагрева. Нами показано, что аналогичные изменения структуры происходят исключительно под действием деформации.

Опираясь на полученные результаты можно утверждать, что при прохождении интенсивной пластической деформации кручением структурные изменения протекают в три этапа: 1 - разделение исходной аморфной матрицы на области бедные и богатые медью, 2 - происходит образование нанокристаллов в этих областях, 3 - рост существующих кристаллов и дальнейший распад остаточной аморфной матрицы на области с различным соотношением циркония/меди.

ПЭМ-изображения сплава с высокой стеклообразующей способностью $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и ИПДК состояниях показали, что структура сплава в литом состоянии была полностью однородной и аморфной, что подтверждается отсутствием кристаллических плоскостей. Значимые изменения структуры сплава наблюдали уже после 0.5 оборотов наковальни (рис. 5).

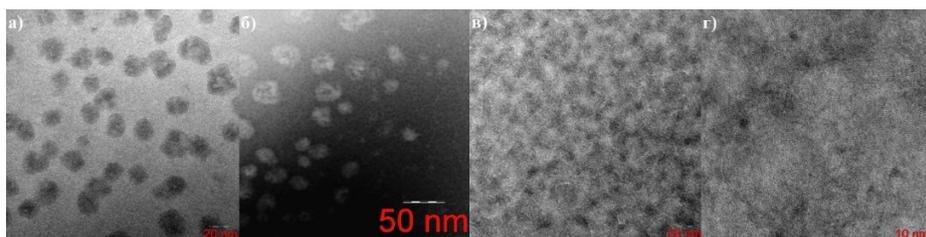


Рисунок 5 - ПЭМ изображение структуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5; а) ПЭМ изображение; б) СПЭМ изображение; в-г) ПЭМ высокого разрешения;

Происходило разделение исходно однородной матрицы на две аморфные фазы, разница химических составов так же подтверждается СПЭМ изображениями, полученным при помощи кольцевого детектора электронов (рис. 5б)). Нанокристаллизации не происходит, о чем свидетельствует отсутствие видимых наборов кристаллических плоскостей на изображениях ПЭМ высокого разрешения (рис. 5 в-г)).

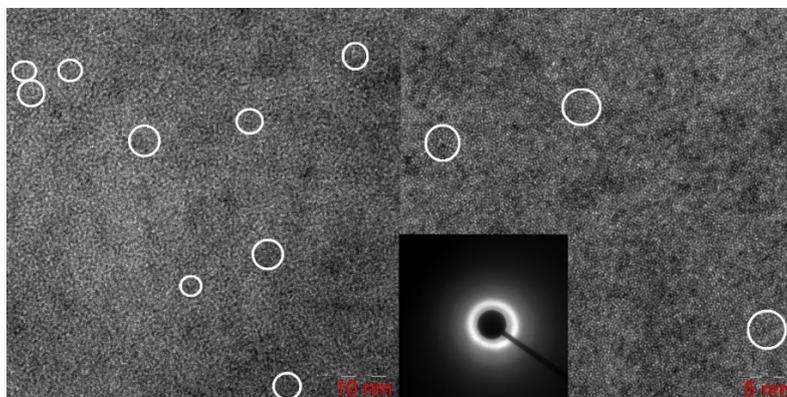


Рисунок 6 - ПЭМ изображение структуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5+2; Вставка – дифракционная картина выбранной области;

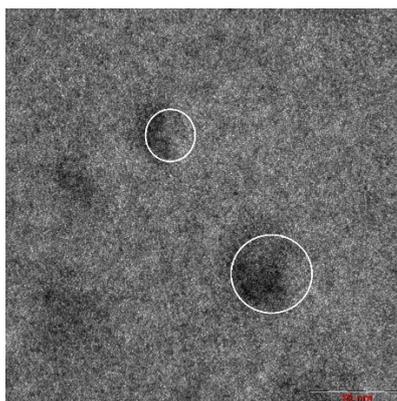


Рисунок 7 - ПЭМ изображение высокого разрешения структуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5+5;

После 0.5+2 оборотов наковальни формируются упорядоченные области с кристаллической структурой, распределенные однородно по всему объему материала, размером менее 2 нм (рис. 6). Т. е., происходит плавный переход от изначально однородной структуры в литом состоянии к частично нанокристаллизованной структуре после деформации. После 0.5+5 оборотов наковальни (рис. 7) нанокристаллы укрупняются до размеров около 5 нанометров, вокруг них в аморфной матрице можно заметить четко выраженные области химической неоднородности.

Распределение нанокристаллов было оценено по всему объёму материала методом анализа автокорреляционной функции (ACF) изображений (рис. 8), 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 2 оборотов наковальни повторяемость изначально выбранного минимального участка изображения наблюдается в пределах 1.5 нм, что подтверждает упомянутое выше наличие нанокристаллов с чрезвычайно малым размером до 2 нм. После 5 оборотов вероятность обнаружения повторяемости наблюдается уже в пределах 5 нанометров, что свидетельствует о наличии нанокристаллов такого размера в структуре, а также подтверждает визуальный анализ ПЭМ изображения высокого разрешения (рис. 7) выше. На основании проведенного анализа можно утверждать, что увеличение деформации при ИПДК приводит к росту нанокристаллов. При этом нанокристаллы окружены остаточной аморфной матрицей. Зарождение и рост кристаллов наблюдается равномерно по объему образца.

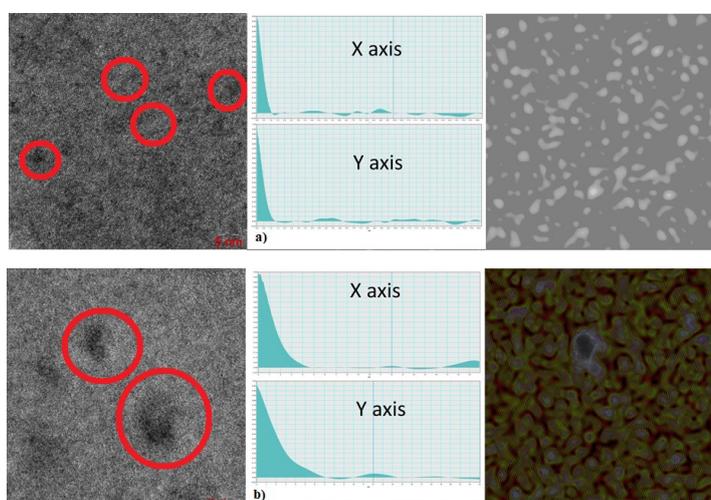


Рисунок 8 - ПЭМ изображения высокого разрешения сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в деформированном состоянии и анализ автокорреляционной функции размеров образующихся нанокристаллов для а) 0.5+2 оборотов наковальни, б) 0.5+5 оборотов наковальни

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, обработанного по процедуре ИПДК 0.5 + 5 оборотов, приведены на рис. 9. Усредненное содержание элементов в различных областях приведено в таблице 2.

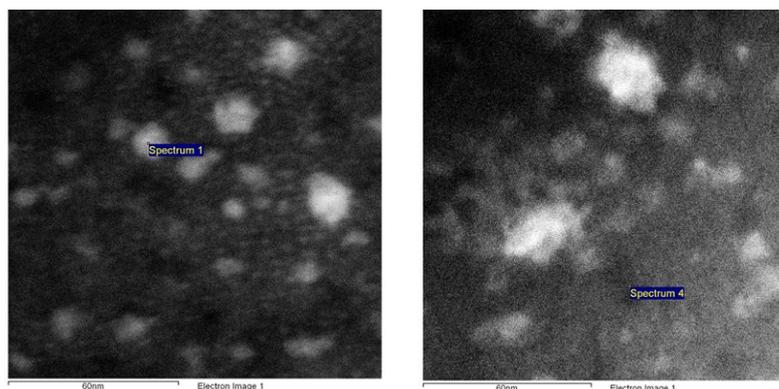


Рисунок 9 - СПЭМ изображения сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, деформированного по режиму ИПДК 5, с отмеченными областями, в которых оценивали распределение элементов

Таблица 2 - Усредненное содержание элементов в нанокристаллах и в аморфной матрице (рис. 9)

Элемент	Нанокристаллы (светлые области)		Аморфная матрица (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 кристаллические области обладают повышенным содержанием меди (около 26 ат. %), что почти в два раза больше содержания меди в аморфной матрице (около 16 ат. %). Соответственно, аморфная матрица, в свою очередь, обогащена цирконием (68 ат. %, в сравнении с 61 ат. % в нанокристаллах).

Цирконий в системе $Zr-Cu-Al-Fe$ имеет наибольший атомный радиус (160 пм). На основании того, что атомы с большими атомными радиусами стремятся оказаться в центре области сдвига и количество полос сдвига после ИПДК велико, можно заявить, что цирконий диффундирует в центр полос сдвига, образуя богатые цирконием кластеры в аморфной матрице (рис. 9) во время сдвиговой деформации [6-7]. На микроструктуре ПЭМ наблюдается неоднородность химического состава, при этом кристаллы еще не образуются. Известно, что металлические стекла с высоким содержанием циркония обладают относительно низкой стеклообразующей способностью и термической стабильностью, а их кристаллизация начинается с образования первичных кристаллов $\beta-Zr$ [8-10]. В процессе деформации однородная стеклообразная структура разделяется на две аморфные фазы с различным химическим составом и характеристическими температурами. Богатая

цирконием аморфная фаза приводит к образованию в структуре кристаллов β -Zr. Увеличение числа оборотов приводит к образованию в структуре нанокристаллов размером менее 2 нм, что вызывает значительный рост твердости с 436 ± 12 HV_{0.1} до 484 ± 12 HV_{0.1}. Подобный рост микротвердости характерен для первичной кристаллизации β -Zr из аморфной матричной фазы[8][9].

Рентгеноструктурный анализ МС подвергнутых АК-ИПДК аккумулирующей интенсивной пластической деформации демонстрируют аморфную структуру исследуемых сплавов (рис. 10).

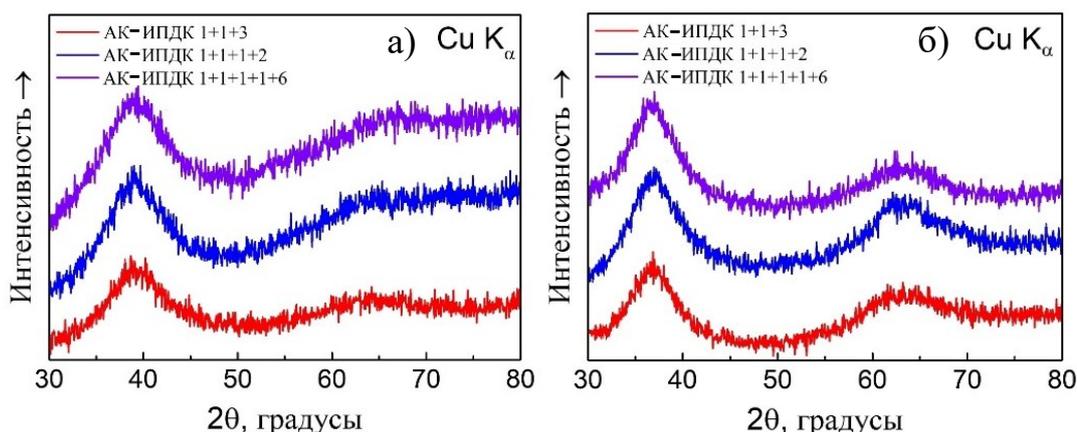


Рисунок 10 – Дифрактограммы сплава а) $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и б) $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по различным режимам;

Графики зависимости микротвердости от типа обработки исследуемых сплавов представлены на рисунке 11.

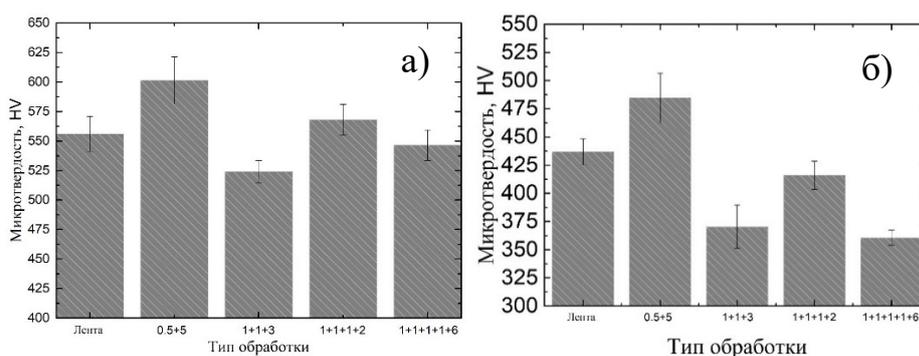


Рисунок 11 – Зависимость микротвердости сплава а) $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и б) $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ от типа деформационной обработки;

Если после ИПДК 0.5 + 5 оборотов наковальни микротвердость росла, то аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением приводит к снижению микротвердости для всех исследуемых сплавов. Данные результаты являются ожидаемыми, поскольку известно, что деформация осадкой при АК-ИПДК вносит гораздо большее

количество свободного объема, чем обычное ИПДК [11], вследствие чего микротвердость снижается.

Просвечивающая электронная микроскопия образцов после АК-ИПДК показала, что после каждой из обработок АК-ИПДК в структуре сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ наблюдаются нанокристаллы. Можно отметить, что микроструктура сплава после применения трех режимов АК-ИПДК не различается, однако, аморфная матрица отличается от типичной аморфной фазы в исходном состоянии – по всему объему в ней наблюдаются упорядоченные области по несколько кристаллических областей. По всему объёму материала формируются равномерно распределенные области химической неоднородности, в центре которых наблюдаются нанокристаллы разного размера. Подобные области были выявлены ранее в деформированных ИПДК образцах. Наличие химического контраста также подтверждает СПЭМ анализ (проведенный для образца, деформированного АК-ИПДК по режиму 1+1+1+2). Данные о распределении элементов представлены в таблице 3. После ИПДК и АК-ИПДК матрица обогащена цирконием, а равномерно распределенные контрастные области - медью. Особое внимание следует обратить на то, что именно в обогащенных медью областях и происходит нанокристаллизация, что также было замечено в образцах, деформированных ИПДК. Существенные различия микроструктуры после различных режимов АК-ИПДК заключаются только лишь в размерах нанокристаллов, образовавшихся после деформации. Так, после обработки 1+1+1+2 (рис. 12) и 1+1+3 в сплаве $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ присутствуют нанокристаллы размером 5-10 нм. После проведения обработки по режиму 1+1+1+1+6 нанокристаллы укрупняются, а отдельные нанокристаллы достигают размеров в 20 нм (рис. 13).

Таблица 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

Элемент	Светлые области		Темные области	
	Весовые %	Атомные %	Весовые %	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

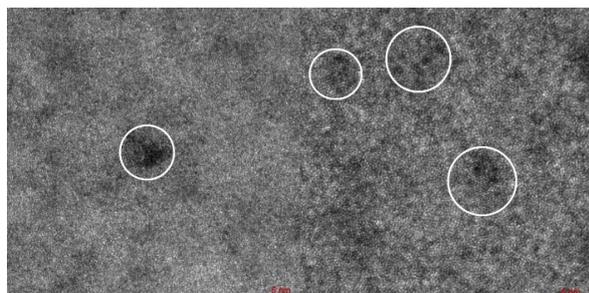


Рисунок 12 - ПЭМ изображения сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по режиму 1+1+1+2

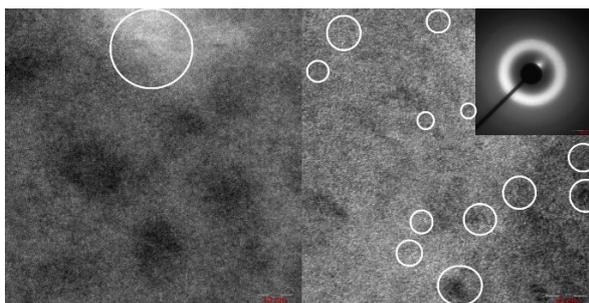


Рисунок 13 - ПЭМ изображения сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по режиму 1+1+1+1+6; Вставка - дифракционная картина выбранной области

Анализ ПЭМ изображений микроструктуры сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после аккумулярующей пластической деформации кручением выявил, что структура сплава существенно отличалась от литой аморфной структуры. После проведения обработки АК-ИПДК 1+1+3 наблюдаются нанокристаллы, размером около 5 нанометров, а также, присутствует химическая неоднородность. ПЭМ анализ микроструктуры после АК-ИПДК обработки 1+1+1+1+6 (рис. 14) также подтверждает наличие нанокристаллов размером около 5 нм.

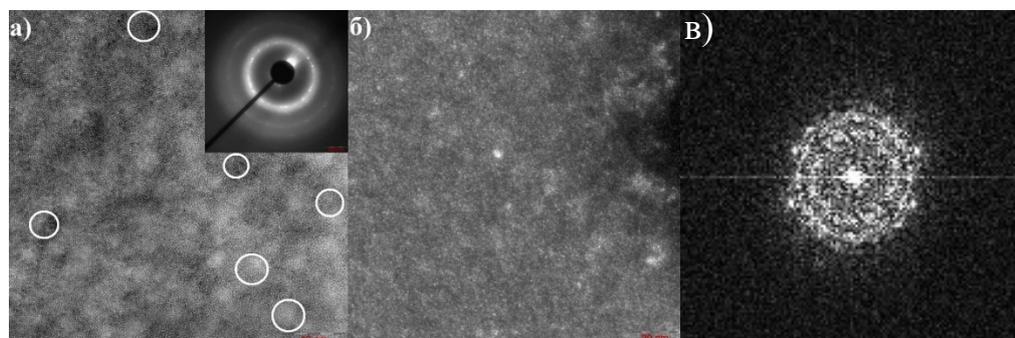


Рисунок 14 - ПЭМ изображения сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК по режиму 1+1+1+1+6; а) ПЭМ изображение высокого разрешения, вставка - дифракционная картина выбранной области; б) Темнопольное ПЭМ изображение; в) Фурье-распределение, полученное с изображения а)

Сравнение данных ПЭМ АК-ИПДК и ИПДК образцов - позволяет сделать вывод, что обе обработки индуцируют нанокристаллизацию. В таблице 4 представлены размеры нанокристаллов в структуре исследуемых сплавов после разных обработок.

Таблица 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±1	Не обнаружены
ИПДК 0.5+2	7±2	1.5±1
ИПДК 0.5+5	15±5	5±1
АК-ИПДК 1+1+1+2	7±2	5±1
АК-ИПДК 1+1+3	7±2	5±1
АК-ИПДК 1+1+1+1+6	15±5	5±1

Реальная степень деформации существенно отличается в меньшую сторону от расчетных значений при кручении по режиму ИПДК [12]. В тоже время, оценки степени деформации при одном “цикле” АК-ИПДК больше в несколько раз, чем степень деформации, достигаемая при ИПДК 0.5+5. Важным фактором также является разность вкладов деформации осадкой и кручением. Осадка обеспечивает большую степень деформации и формирует полосы сдвига, а кручение, в большей степени, в виду трения приводит к разогреву. Поскольку полосы сдвига являются своеобразным “атомным насосом” [13], перераспределяющим атомы, можно заявить, что именно осадка способствует образованию областей, обогащенных медью/цирконием. Таким образом, нанокристаллизация сплавов происходит при относительно малых степенях деформации (ИПДК 0.5 и 0.5+2), что подтверждено ПЭМ. Значительное увеличение степени деформации при переходе от ИПДК к АК-ИПДК не существенно изменяет размеры нанокристаллов (значения для ИПДК 0.5+5 и АК-ИПДК в таблице 4). Увеличение размера нанокристаллов при увеличении числа непрерывных оборотов наковальни в сплаве $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ можно объяснить эффектом разогрева образца от трения о бойки, локального разогрева в полосах сдвига (что ускоряет скорость диффузии в материале), тем самым, чем больше оборотов, тем больше размер нанокристаллов. Однако, заметного роста

размеров нанокристаллов с увеличением оборотов не наблюдается в сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, причиной чего является разница в процессах кристаллизации сплавов. В сплаве $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ выделяются первичные кристаллы, а в сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ происходит эвтектическая кристаллизация. Поскольку для эвтектической кристаллизации энергетический барьер больше [14], чем для первичной кристаллизации, то и кристаллизация начинается при меньшей степени деформации в сплаве, где первыми образуются первичные кристаллы, а не эвтектика.

Таким образом, при ИПДК и АК-ИПДК эффекты разных факторов вклада деформации складываются: полосы сдвига перераспределяют атомы, деформация повышает внутреннюю энергию системы, а разогрев ускоряет диффузионные процессы, 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 снижение микротвердости;
- 2) фазовое расслоение, нанокристаллизация, вызывающие рост микротвердости 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. Снижение микротвердости, наблюдаемое после АК-ИПДК объясняется превалированием осадки, то есть, резкого увеличения свободного объема.

В четвертой главе представлены закономерности влияния интенсивной пластической деформации кручением на кристаллизацию сплавов $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$.

Показано, что ИПДК и АК-ИПДК изменяют критические температуры сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ вследствие прохождения фазового расслоения и нанокристаллизации. Также, показано, что интенсивная пластическая деформация кручением изменяет процесс кристаллизации сплава, благодаря чему на дифрактограммах деформированного по режимам ИПДК и АК-ИПДК сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и изотермически выдержанного в течение 10 минут при температуре пиков ДСК термограмм наблюдается В2 фаза и мартенситная фаза В19' CuZr, в то время как подобный эксперимент для литого состояния свидетельствует о наличии только В2 модификации фазы CuZr. ДСК термограммы с схематическим изменением процессов кристаллизации при прохождении ИПДК и АК-ИПДК сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ представлены на рисунке 15.

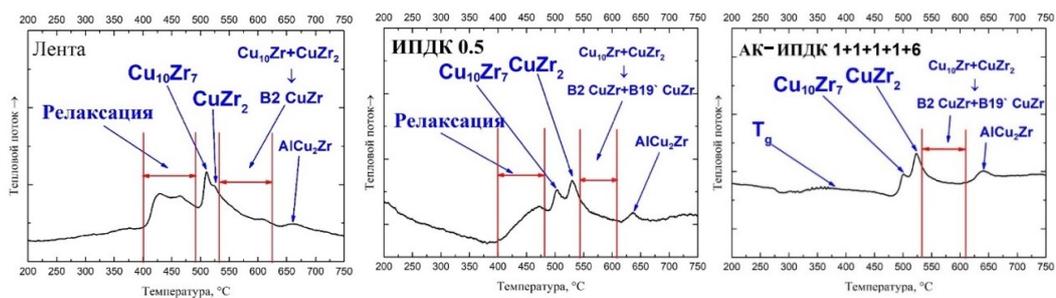


Рисунок 15 – Схемы кристаллизации сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в литом, ИПДК 0.5 и АК-ИПДК 1+1+1+1+6 состояниях

Образование мартенситной фазы $B19'$ $CuZr$ уже было отмечено в аморфных сплавах системы $Cu-Zr$ под действием деформации [15]. Однако, полученные нами дифрактограммы сплавов в литом и деформированном состоянии показали наличие аморфной структуры и отсутствие кристаллических пиков фазы $B19'$ $CuZr$. При этом в структуре сплава после деформации наблюдали сравнительно небольшое количество нанокристаллов, что говорит о том, что данное мартенситное превращение произошло не во время деформационного процесса. Поэтому, можно предположить, что образование мартенситной модификации фазы $CuZr$ связано с изменением механизма роста кристаллизирующихся фаз – в данном случае, рост кристаллов из областей химической неоднородности превалирует над кристаллизацией фаз из аморфной матрицы, так как данный процесс более энергетически выгоден и не требует образования кристаллических зародышей. Так, во время проведения ИПДК и АК-ИПДК процессов в структуре образовались области, обогащённые медью и цирконием соответственно, в центре которых, впоследствии, обнаруживались нанокристаллы. Подобных областей не наблюдалось в исходной аморфной ленте. Соответственно, при дальнейшем нагреве до температуры пиков ДСК термограмм диффузионный рост кристаллов в данных областях и/или на границе раздела аморфной матрицы и нанокристалла, более термодинамически выгоден, нежели кристаллизация фаз из аморфной матрицы. Тем самым, в структуре создаются напряжения между растущим нанокристаллом и аморфной матрицей, что происходит вследствие разницы в объемах аморфной и кристаллической фазы. Данные напряжения, по нашему мнению, и обуславливают превращение кубического $B2$ $CuZr$ в моноклинную модификацию $B19'$ $CuZr$.

Показано, что ИПДК изменяет характер кристаллизации сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$. Сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ во всех состояниях обладает широкой областью переохлажденной жидкости. С увеличением числа оборотов наковальни, и, как следствие, увеличением степени деформации наблюдается снижение температуры кристаллизации. После 5 оборотов наковальни также наблюдается снижение температуры расстекловывания T_g . В

литом состоянии процесс кристаллизации данного сплава одностадийный с ярко выраженным экзотермическим пиком. После 0.5 и 0.5+2 оборотов наковальни процесс кристаллизации становится двухстадийным, что свидетельствует об изменении процесса кристаллизации с эвтектической на первичную кристаллизацию. Как и в ленте, так и в образцах ИПДК 0.5 и ИПДК 0.5+2 оборотов выявлен высокотемпературный пик около 590 °С, связанный с твердофазной реакцией. Однако, после 5 оборотов процесс кристаллизации вновь становится 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. ДСК термограммы в литом и деформированном состоянии сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ представлены на рис. 16.

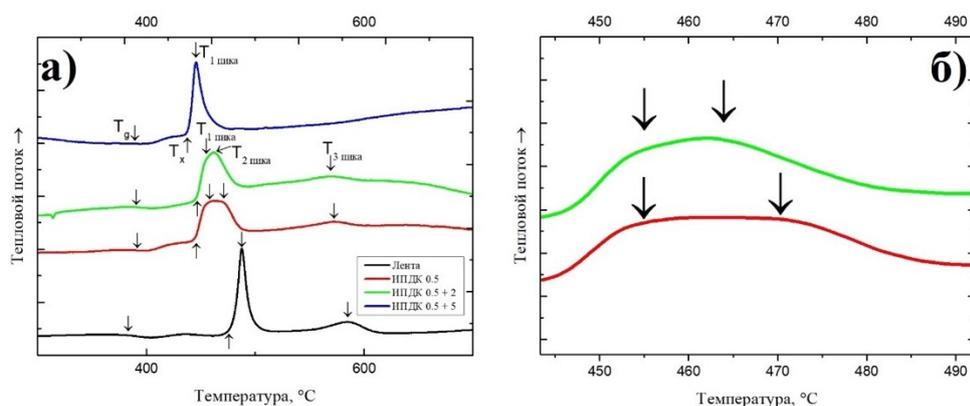


Рисунок 16 – а) Термограммы ДСК сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном ИПДК состояниях; б) Область основного кристаллизационного пика термограммы ДСК после ИПДК 0.5 и 0.5 + 2 оборота;

Для оценки изменения фазового состава в процессе кристаллизации был проведен изотермический отжиг при температуре пиков на ДСК кривых, а затем проведен РСА анализ данных образцов, результаты данного анализа представлены на рис. 17-18. Литой образец кристаллизовался в одну стадию из области переохлажденной жидкости по эвтектическому механизму. В результате чего рентгенограмма, представленная на рисунке, характеризуется широкими дифракционными пиками двух фаз - $ZrCu$ и Zr_2Cu . Этот факт хорошо согласуется с бинарной диаграммой состояния $Zr-Cu$. Высокотемпературный экзотермический пик на ДСК кривой, наблюдаемый при 550 °С связан с кристаллизацией фазы Zr_6FeAl_2 . После деформации процесс кристаллизации изменяется - после 0.5 и 0.5+2 оборотов наковальни эвтектическая кристаллизация двух интерметаллидов $ZrCu$ и Zr_2Cu изменяется на последовательную кристаллизацию. Из переохлажденной жидкости сперва

образуется пересыщенный твердый раствор ОЦК β -Zr. Затем с повышением температуры из остаточной аморфной матрицы кристаллизуется интерметаллид ZrCu. Период решетки β -Zr составляет 0.337 нм, что значительно меньше, чем у чистого β -Zr (0.3609 нм) и свидетельствует о растворении в нем большого числа легирующих элементов (медь, алюминий и железо в больших количествах могут растворяться в β -Zr). Увеличение количества оборотов наковальни до 5 приводит к повторному возникновению эвтектического процесса, как это было в литом состоянии. Однако, главное его отличие в том, что наблюдается одновременное выделение высокотемпературной фазы Zr_6FeAl_2 и Zr_2Cu . Из чего следует, что ИПДК снижает температуру кристаллизации высокотемпературной фазы на 100 °С.

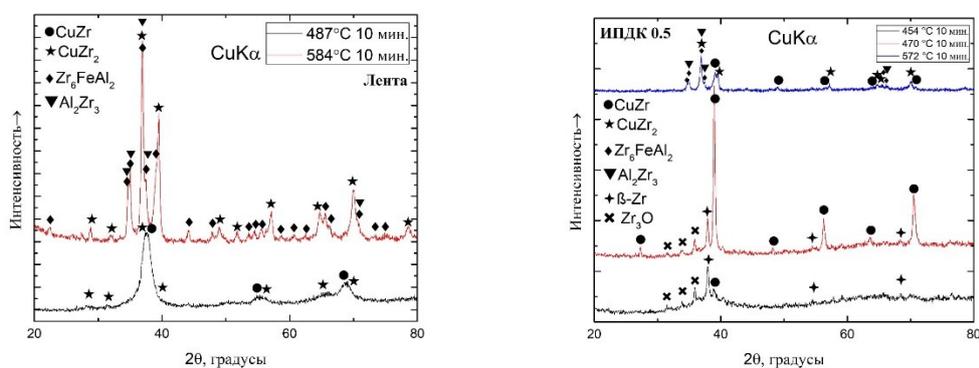


Рисунок 17. – Дифрактограммы сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и после ИПДК 0.5 состояниях после изотермической выдержки при температуре кристаллизационных пиков термограммы ДСК

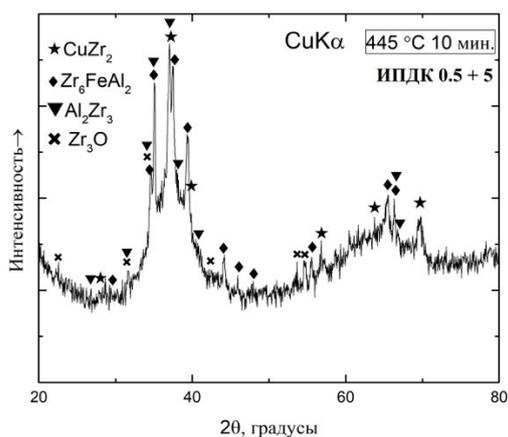


Рисунок 18 – Дифрактограммы сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после ИПДК 0.5 + 5 и изотермической выдержки при температуре кристаллизационного пика термограммы ДСК

Повышение степени деформации путем применения АК-ИПДК не приводит к дальнейшему изменению процесса кристаллизации – характер ДСК термограмм, а также,

дифрактограмм (рис. 19), полученных после отжига при температуре пика ДСК термограммы свидетельствуют о том, что процесс кристаллизации после АК-ИПДК сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ идентичен характеру кристаллизации после ИПДК 0.5+5 оборотов. Схематичное изображение процесса кристаллизации сплава в литом и деформированных состояниях при нагреве представлена на рис. 20.

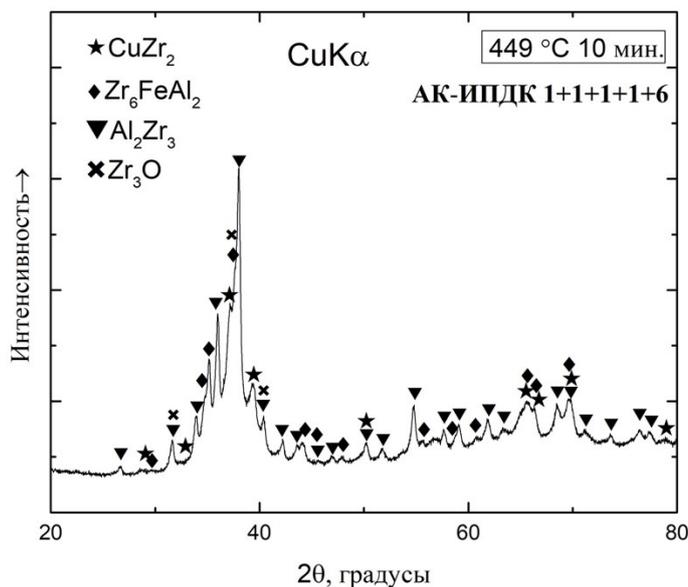


Рисунок 19 – Дифрактограмма сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ после АК-ИПДК 1+1+1+1+6 и изотермической выдержки при температуре кристаллизационного пика термограммы ДСК



Рисунок 20 – Схематичное изображение процесса кристаллизации при нагреве сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в литом и деформированном ИПДК и АК-ИПДК состояниях

Как было отмечено ранее, степень деформации после ИПДК 0.5+5 оборотов наковальни в несколько раз меньше, чем при одном “цикле” АК-ИПДК, и несмотря на это, процессы кристаллизации данных двух состояний идентичны. Однако, при относительно малых

деформациях после 0.5 и 0.5+2 оборотов наковальни (относительно ИПДК 0.5+5 и АК-ИПДК — это слабдеформированное состояние) наблюдали изменение типа кристаллизации с эвтектического на первичный. Данный факт обуславливается тем, что ИПДК, путем зарождения и распространения большого количества полос сдвига способно 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 на структуру кластера жидкости, то и кристаллизация идет через эту метастабильную фазу, как наблюдалось в случае с процессом кристаллизации литой ленты сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$. Интенсивная пластическая деформация, благодаря образованию колоссального количества полос сдвига разрушает исходные кластеры жидкости и кристаллизация идет, минуя метастабильные фазы с формированием сразу стабильных фаз, 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 рис. 21.

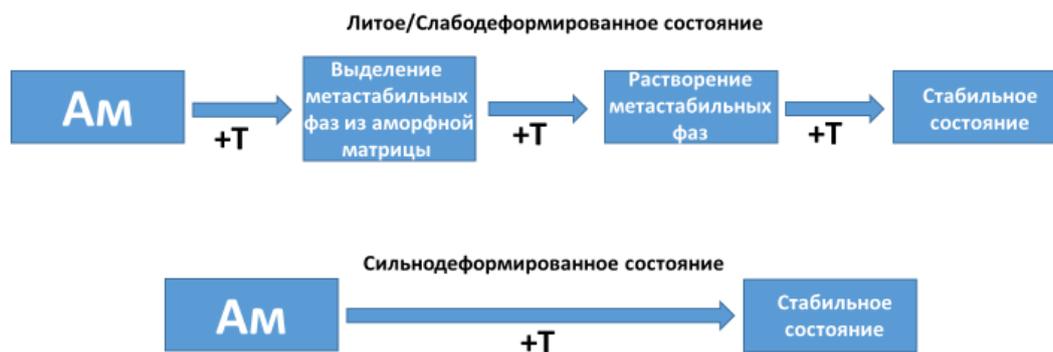


Рисунок 21 – Схема изменения процессов кристаллизации аморфного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ под действием деформации

Изменение процесса кристаллизации и появление другой метастабильной фазы (β -Zr взамен CuZr) после ИПДК 0.5 и ИПДК 0.5+2 оборотов обусловлено относительно низкой деформацией, в сравнении с ИПДК 0.5+5 и АК-ИПДК режимами, количество полос сдвига относительно мало, “разбить” исходные кластеры жидкости (для последующего кристаллизационного процесса напрямую в стабильное состояние) не удастся, а учитывая тот факт, что полосы сдвига создают области, обогащенные цирконием и медью (которая, в свою очередь, стабилизирует β -Zr фазу), вполне логично, что обогащенные цирконием области будут кристаллизоваться в β -Zr.

В пятой главе показано влияние ИПДК на процесс кристаллизации двойного сплава $Zr_{73}Cu_{27}$. Дифрактограммы (рис. 22) как ленты, так и ИПДК 0.5+5 образцов свидетельствуют об аморфности полученных образцов.

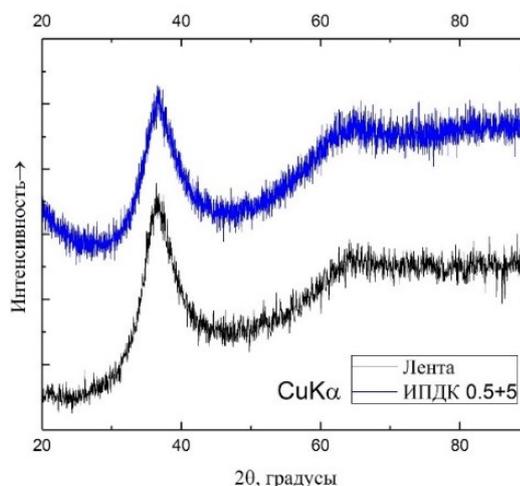


Рисунок 22. - Дифрактограммы сплава $Zr_{73}Cu_{27}$, полученного в виде ленты и после деформации по режиму ИПДК 0.5+5

ДСК термограммы свидетельствуют 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. В деформированном состоянии вместо одного экзотермического пика на термограмме присутствует два близко расположенных экзотермических пика, с температурами пиков 337 и 344 °С соответственно, а температура кристаллизации T_x снижается до 322 °С. Эти явления можно объяснить тем, что обогащенные цирконием области имеют меньшую термическую стабильность, поэтому и кристаллизация в деформированном образце начинается раньше. T_g после деформации существенно не изменяется. Характеристические температуры сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ в литом и деформированном ИПДК 0.5 + 5 состоянии сведены в таблице 6.

Таблица 6 - Характеристические температуры сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ в литом и деформированном ИПДК 0.5+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 (рис. 23).

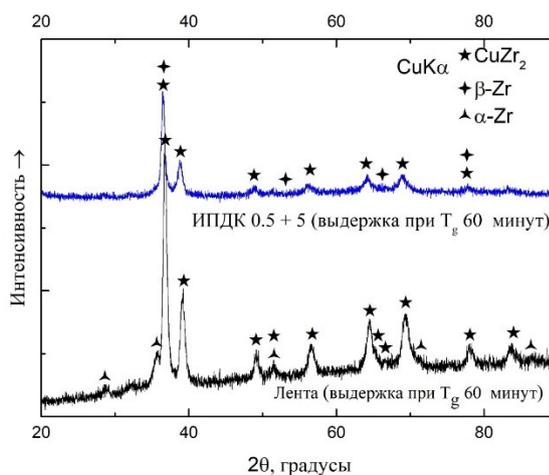


Рисунок 23. – Дифрактограммы сплава $Zr_{73}Cu_{27}$ в виде ленты и после ИПДК 0.5+5, изотермически выдержанного при температуре T_g (475 °C) в течение 60 минут

Фазовый состав различается в зависимости от обработки. В изотермически кристаллизованной ленте наблюдаются фазы α -Zr и фазы $CuZr_2$. Что соответствует равновесному состоянию данной системы. В изотермически кристаллизованном ИПДК 0.5 + 5 образце – наблюдается фаза $CuZr_2$, однако, фазы α -Zr не выявлено. 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 °C, $CuZr_2 + \beta$ -Zr в интервале температур 846-995 °C. 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 β -Zr с сильно измененным периодом решетки $a_{(\beta-Zr)_{Zr-Cu}} = 0,347$ нм (что сильно меньше в сравнении с периодом решетки чистого β -Zr $a = 0,360$ нм). Так же, данный факт подтверждается предварительным расчетом периода решетки β -Zr 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 (β -Zr) использовался Закон Вегарда. Расчет, проведенный по данному закону показал, что $a_{(\beta-Zr)_{Zr-Cu}} \text{ расчетная} = 0,349$ нм, что достаточно близко к полученным экспериментальным значениям. Фазовая область β -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 β -Zr фазу) соответственно, что и приводит к обнаружению β -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 структуру изначально аморфной матрицы.

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 аморфными, 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), которые 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 HV_{0.1} для сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ и с 436 ± 11 до 484 ± 11 HV_{0.1} 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 HV_{0.1} (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 °C 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 $B2\text{CuZr}_2$, $\beta\text{-Zr}$. 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.

Основные результаты работы представлены в публикациях:

Публикации из перечня РИНЦ

1. Evolution of the $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ amorphous alloy structure during the hpt process Bazlov A.I., Ubyivovk E.V., Parkhomenko M.S., Zanaeva E.N., Gunderov D.V., Louzguine-Luzgin D.V. Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. Т. 576. С. 121220.
2. Severe plastic deformation influence on the structure transformation of the amorphous $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ alloy Bazlov A.I., Parkhomenko M.S., Ubyivovk E.V., Zanaeva E.N., Bazlova T.A., Gunderov D.V. Intermetallics. 2023. Т. 152. С. 107777.
3. Effect of thermomechanical treatment on the micro-hardness and crystallization behavior of an amorphous $Zr_{65.5}Ni_{16}Cu_{8.5}Al_{10}$ alloy Akbarpour A., Parkhomenko M.S., Khalil A.M., Cheverikin V.V., Tabachkova N.Yu., Zanaeva E.N., Bazlov A.I. Metals and Materials International. 2023. Т. 29. № 9. С. 2492-2499.
4. Formation of a phase separated structure in the Zr–Cu–Fe–Al alloys by thermo-mechanical processing Bazlov A.I., Parkhomenko M.S., Tabachkova N.Y., Igrevskaia A.G., Zanaeva E.N., Mamzurina O.I., Medvedeva S.V., Bazlova T.A., Louzguine-Luzgin D.V. Intermetallics. 2021. Т. 135. С. 107224.
5. Influence of cold rolling process and chemical composition on the mechanical properties and corrosion behavior of Zr-based metallic glasses Akbarpour A., Milkova D.A., Zanaeva E.N., Parkhomenko M.S., Cheverikin V.V., Bazlov A.I., Lubenchenko A. Metals. 2021. Т. 11. № 10.
6. Эволюция структуры и свойств аморфных металлических сплавов на основе циркония под действием интенсивной пластической деформации Пархоменко М.С., Базлов А.И. В сборнике: Актуальные вопросы прочности. Сборник тезисов LXVII Международной конференции. Екатеринбург, 2024. С. 69-70.02
7. Влияние ИПДК на структуру и микротвёрдость АМС на основе Zr с добавкой Dy Титов В.В., Гундеров Д.В., Базлов А.И., Пархоменко М.С., Шарафутдинов А.В., Хорошавин А.С., Лебедев Ю.А. В книге: Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах. сборник тезисов докладов и сообщений на Всероссийской конференции с международным участием. Уфа, 2024. С. 84.03
8. Эволюция структуры и процессов кристаллизации аморфного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ под влиянием интенсивной пластической деформации Пархоменко М.С., Базлов А.И. В книге: Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2023. Сборник трудов XI Евразийской научно-практической конференции. Москва, 2023. С. 145.

9. Влияние термомеханической обработки на механические свойства и процесс кристаллизации аморфного сплава $Zr_{65.5}Ni_{16}Cu_{8.5}Al_{10}$ Акбарпур А., Пархоменко М.С., Халил А.М., Чеверикин В.В., Базлов А.И. В сборнике: Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. Сборник тезисов. Научно-технический семинар. Москва, 2022. С. 106.
10. Исследование влияния добавки железа на прохождение фазового расслоения в аморфных металлических сплавах системы $Zr-Cu-Al(-Fe)$ под действием термо- и деформационной обработках Пархоменко М.С., Базлов А.И. В сборнике: Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. Сборник тезисов. Научно-технический семинар. Москва, 2022. С. 114.
11. Нанокристаллизация аморфного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ в процессе ИПДК Базлов А.И., Пархоменко М.С., Убийвовк Е.В., Гундеров Д.В. В сборнике: актуальные проблемы прочности. Материалы международной научной конференции. Минск, 2022. С. 326-328.
12. Влияние добавки железа на прохождение фазового расслоения в аморфных сплавах системы $Zr-Cu-Al(-Fe)$ под действием термо- и деформационной обработок Пархоменко М.С., Базлов А.И. В сборнике: Уральская школа молодых металлургов = Ural School for Young Metal Scientists. Материалы XXI Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов - молодых ученых. Екатеринбург, 2022. С. 4-7.
13. Эволюция структуры аморфного сплава $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ в процессе ИПДК. Базлов А.И., Пархоменко М.С., Убийвовк Е.В., Гундеров Д.В. В сборнике: перспективные материалы и технологии. Материалы международного симпозиума. Минск, 2021. С. 150-152.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] A.I. Bazlov, A.G. Igrevskaia, 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>.
- [2] A.I. Bazlov, M.S. Parkhomenko, N.Y. Tabachkova, A.G. Igrevskaia, 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>.
- [3] 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>.
- [4] 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>.
- [5] 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) 106986. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2020.106986>.
- [6] 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>.
- [7] 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>.
- [8] 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>.
- [9] 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>.
- [10] 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>.

- [11] A. Jain, Y. Prabhu, D. Gunderov, E. V. Ubyivovk, J. Bhatt, Study of micro indentation assisted deformation on HPT processed $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ bulk metallic glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 566 (2021) 120877. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120877>.
- [12] V. Astanin, D. Gunderov, The level of deformation during by HPT of VIT105 metal glass, UUST Nanomaterials Day, 2024.
- [13] 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.
- [14] Докторская диссертация на соискание ученой степени д.т.н. Абросимова Г. Е., Эволюция структуры металлических стекол при внешних воздействиях, 2012.
- [15] 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>.