

## МЕГАПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МАССИВНЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

Сундеев Р.В.<sup>1,2</sup>, Шалимова А.В.<sup>2</sup>, Хрипливец И.А.<sup>3</sup>, Глезер А.М.<sup>2</sup>, Усеинов С.С.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> РТУ МИРЭА, Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», Москва, Россия

<sup>3</sup> НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

<sup>4</sup> ТИСНУМ, Троицк, Россия

sundeev55@yandex.ru

Известно, что мегапластическая деформация (МПД) приводит к кардинальному изменению структурно-фазового состояния материалов. В многокомпонентных аморфных сплавах, полученных закалкой из расплава, в результате таких деформаций наблюдали фазовые превращения образование пересыщенных твердых растворов из элементов, нерастворимых в обычных условиях, формирование метастабильных фаз. Однако закономерности структурных превращений в материалах под действием МПД пока полностью не выяснены. Например, неясно как связана эволюция аморфной структуры в ходе МПД с устойчивостью аморфной фазы относительно кристаллизации при закалке, то есть в зависимости от разности температур кристаллизации и стеклования аморфного сплава. Возникает вопрос, как будет вести себя в условиях МПД сплавы с высокой склонностью к аморфизации при закалке.

В работе изучалось деформационное поведение легко аморфизирующихся массивных аморфных сплавов на основе Zr. Аморфные сплавы  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  и  $Zr_{60}Ti_2Nb_2Cu_{18,5}Ni_{7,5}Al_{10}$  получали закалкой из расплава в атмосфере аргона. Мегапластическую деформацию (МПД) проводили в камере Бриджмена при гидростатическом давлении 6 ГПа в условиях комнатной температуры по 3 образца на каждую точку. Полное число оборотов подвижной наковальни при деформации составляло  $n = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ . В отдельных экспериментах гидростатическое сжатие проводили без кручения. Скорость вращения подвижной наковальни составила 1 оборот/мин. Исследование структурных и фазовых превращений проводили методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В работе использовался микроскоп JEM-200CX и FEI Tecnai G2 20F S TWIN при ускоряющем напряжении 160 кВ. Механические свойства сплава  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  фиксировали измерением микротвердости на автоматическом микротвердомере DM-8 при нагрузке 0,2 Н. Среднюю величину микротвердости вычисляли по результатам 20 измерений. Измерялась также нанотвердость на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D». Величину электросопротивления определяли 4-х зондовым методом, на стенде для измерения электрофизических свойств.

Электронно-микроскопические изображения исходного состояния и состояния после гидростатического сжатия показывают наличие характерного для аморфного состояния абсорбционного контраста типа «соль-перец». На соответствующих микродифракционных картинах наблюдается ряд диффузных колец с убывающей интенсивностью по мере роста вектора дифракции. После МПД сплава  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$ , соответствующей  $n=1/4$ , образец также находился в аморфном состоянии. Однако, после деформации  $n=1/2$  на электронно-микроскопическом изображении наблюдается значительное количество хаотически расположенных нанокристаллов (рис. 1). Средний размер кристаллов колеблется около 17 нм. В этом случае, структурное состояние представляет собой смесь аморфной и нанокристаллической фаз, что особенно хорошо видно на снимке, полученном в режиме прямого разрешения атомной структуры (рис. 2). Соответствующая микродифракционная картина представляет собой диффузные кольца с наложенной четкой точечной дифракцией. Электронно-микроскопические картины всех остальных состояний (вплоть до  $n = 9$ ) характеризуются наличием характерного для аморфного состояния абсорбционного контраста типа «соль-перец» и кольцевой дифракцией, присущей аморфному состоянию.

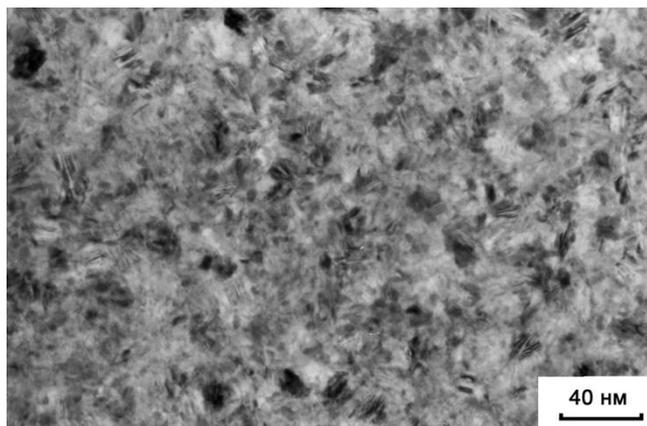


Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  (светлое поле) после МПД  $n=1/2$

Зависимость величины микротвердости образцов сплава  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  от числа оборотов проявляет немонотонный характер (рис. 3). Кривые имеют максимум после  $n = 0.5$ . Кроме того, наблюдается значительный скачок микротвердости при приложении в камере Бриджмена только сжатия (без кручения). Значения микротвердости для остальных точек колеблются в пределах ошибки около значения 6300 МПа. Максимальные величины микротвердости согласуются с фактом заметной кристаллизации при деформации  $n = 1/2$ , наблюдаемой при электронно-микроскопическом исследовании. Удельное электросопротивление при этом резко падает относительно значений в исходном аморфном состоянии. Точные значения нанотвердости не приводятся в связи с тем, что образцы имели очень сильную шероховатость поверхности. Однако, было установлено, что тенденция в изменении нанотвердости при МПД совпадает с характером изменения микротвердости.

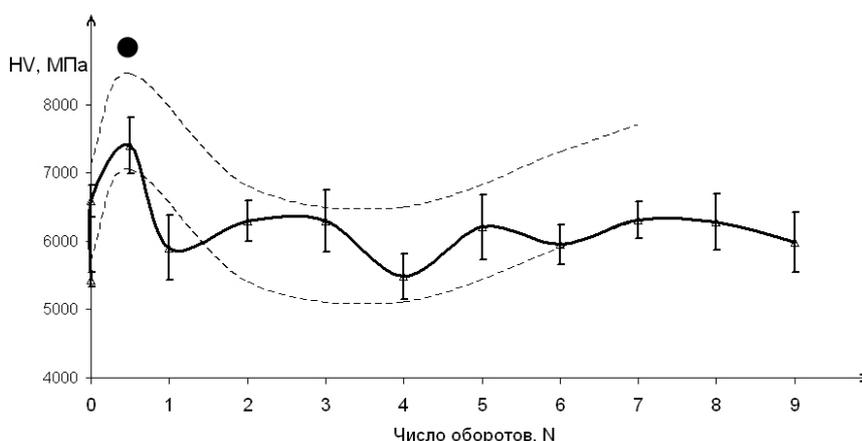


Рисунок 2 – Зависимость микротвердости сплава  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  от числа оборотов подвижной наковальни Бриджмена (● – при  $n=1/2$  доля кристаллической фазы не превышает 10 об.%). Область, ограниченная двумя штриховыми линиями, показывает тенденцию изменения нанотвердости в зависимости от числа оборотов

Идентификация фаз, выделяющихся в ходе МПД сплава  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  в камере Бриджмена, невозможна по рентгеновским данным в связи с отсутствием линий на дифрактограммах (объемная доля нанокристаллов не превышает, по видимому, 0,1). Поэтому анализировали микродифракционную картину, соответствующую структурному состоянию после деформации  $n = 1/2$  (рис. 3).

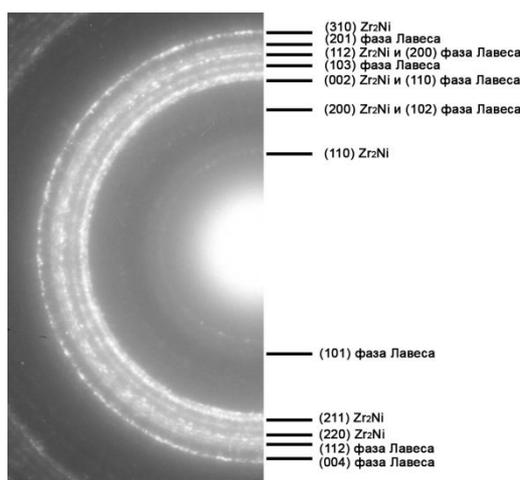


Рисунок 3 – Изображение микродифракции с расшифровкой дифракционных линий после МПД  $n=1/2$

С помощью стандартных процедур индирования, установлено, что экспериментальный набор линий соответствуют двум фазам, одна из которых, достаточно уверенно определяется как тетрагональная  $Zr_2Ni$  (структурный тип  $CuAl_2$ ), а другая, может быть определена как гексагональная фаза Лавеса  $ZrTi(Ni,Cu)$  (структурный тип  $MgZn_2$ ). Для фазы  $Zr_2Ni$  экспериментальные и эталонные значения межплоскостных расстояний практически идентичны. С помощью стандартных формул для этой фазы были рассчитаны значения  $a=0,6475$  нм и  $c=0,5170$  нм. Оценки средних величин  $a$  и  $c$  и степени тетрагональности для экспериментальных и эталонных значений (эталонные значения  $a=0,6483$  нм и  $c=0,5267$  нм) выявляет заметное уменьшение средней величины экспериментального параметра  $c$  и увеличение степени тетрагональности. Можно предполагать, что наблюдаемая фаза еще не является равновесной – параметр  $c$  искажен и, по-видимому, часть атомов циркония замещена меньшими по размеру атомами никеля.

Полученные результаты позволяют предположить, что уже при приложении квазигидростатического сжатия без сдвига в камере Бриджмена, в сплаве  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  возникают условия образования зародышей нанокристаллических фаз (нанокластеров). Как известно, деформация в камере Бриджмена структурно проявляется в виде формирования сильно локализованных полос сдвига, в которых отмечается высокий уровень напряжений, локальное повышение температуры, а также высокая концентрация свободного объема. По-видимому, нанокластеры, попавшие в зону действия полос сдвига, растут и превращаются в нанокристаллы как вследствие повышения в них температуры, так и вследствие увеличения свободного объема в областях деформации и увеличения динамической подвижности атомов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № K2A-2018-055 и № K2-2017-089. Программа повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 годы (4-й этап – 2018-2020 годы).*