

01,07,12,19

## Структурные превращения в аморфном сплаве $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$ при многократной прокатке

© Г. Абросимова<sup>1</sup>, А. Аронин<sup>1</sup>, О. Баркалов<sup>1</sup>, Д. Матвеев<sup>1</sup>, О. Рыбченко<sup>1</sup>, В. Маслов<sup>2</sup>, В. Ткач<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия<sup>2</sup> Институт металлофизики НАН Украины, Киев, Украина<sup>3</sup> Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Донецк, Украина

E-mail: gea@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 19 мая 2010 г.)

В окончательной редакции 8 июня 2010 г.)

Методами просвечивающей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенографии изучено влияние многократной прокатки при комнатной температуре на структуру и кристаллизацию аморфного сплава  $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$ . Суммарная величина пластической деформации составила 33%. Показано, что в результате деформации образуются нанокристаллы алюминия, средний размер которых не превышает 10–15 nm. Образование нанокристаллов происходит в местах локализации пластической деформации. Деформация приводит к уменьшению теплового эффекта нанокристаллизации (~15%) по сравнению с тепловыделением на первой стадии кристаллизации недеформированного образца. Изучены морфология, структура и распределение выделений. Обсуждены возможные механизмы образования нанокристаллов в процессе деформации.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты № 09-02-00529 и 10-02-00195) и Президиуму национальной академии наук Украины (грант № 26/09-N) за финансовую поддержку работы.

### 1. Введение

Нанокристаллические сплавы на основе алюминия [1,2] занимают одно из ведущих мест в ряду новых перспективных материалов благодаря уникальному сочетанию важных с прикладной точки зрения свойств. Так, значения предела текучести в сплавах на основе алюминия с 6–15 at% переходного металла (Fe, Ni, Co) и несколькими процентами редкоземельного металла достигают 1.6 GPa [3] при достаточно хорошей пластичности. Следует подчеркнуть, что эти значения прочности сопоставимы с прочностью инструментальной стали, тогда как удельный вес сплавов на основе алюминия примерно втрое меньше. Нанокристаллическая (НК) структура в этих сплавах, получаемая методом контролируемой частичной кристаллизации аморфной фазы, является в абсолютном большинстве случаев двухфазной и состоит из нанокристаллов Al и окружающей их остаточной аморфной матрицы. Нанокристаллы образуются путем гетерогенного зарождения, их средний размер и объемная доля в НК-структурах зависят от химического состава сплава и составляют обычно 10–40 nm и 20–40% соответственно [4–6]. Наиболее распространенным методом формирования НК-структур до настоящего времени является термическая обработка (изотермический отжиг или нагрев до определенной температуры) аморфных сплавов, полученных закалкой из жидкого состояния.

В последние годы растущий интерес исследователей вызывает процесс нанокристаллизации аморфных

сплавов под воздействием пластической деформации. Исследования показали, что целый ряд деформационных процессов, таких как изгиб [7,8], низкоэнергетический разлом [9], наноиндентирование [10] и холодная прокатка [11–14] аморфных сплавов, приводят к формированию нанокристаллов. Особенно эффективными с точки зрения стимулирования нанокристаллизации оказались методы интенсивной пластической деформации, в частности кручение под высоким давлением [15–18]. Однако образцы, получаемые этим методом, имеют малые геометрические размеры (диски диаметром около 10 mm и толщиной порядка 100 μm), а степень деформации в центре и на периферии образца различается на порядок величины [18].

Развитие деформационных технологий получения объемных НК-материалов с высоким уровнем механических свойств требует понимания механизмов нанокристаллизации, стимулированной деформацией, и их влияния на последующую эволюцию частично кристаллической структуры при отжиге. К сожалению, накопленные до настоящего времени экспериментальные данные, приведенные в цитированных выше работах, получены для ограниченного числа аморфных сплавов и носят несистематический и в определенной степени противоречивый характер. В частности, как показано в работе [8], изгиб на 90° приводит к формированию нанокристаллов Al в зонах сдвига аморфного сплава  $Al_{90}Fe_5Gd_{10}$ , что является типичным для различных видов деформации, однако в деформированных в тех

же условиях образцах сплава  $Al_{86.8}Ni_{3.7}Y_{9.5}$  сохраняется аморфная структура. Практически неизученным остается влияние пластической деформации на кристаллизацию аморфной матрицы при последующем нагреве. Как показано в работе [11], увеличение степени деформации приводит к снижению температуры начала первичной кристаллизации (формирования нанокристаллов Al) в аморфном сплаве  $Al_{88}Y_7Fe_5$  и появлению дополнительных экзотермических максимумов на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а в аморфном сплаве  $Al_{85}Ce_8Ni_5Co_2$  под воздействием пластической деформации наблюдается изменение механизма начальных стадий кристаллизации [18]. Очевидно, что для выяснения закономерностей деформационно-стимулированной нанокристаллизации нужны дальнейшие, прежде всего экспериментальные, исследования на более широком круге аморфных сплавов.

Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния интенсивной пластической деформации на процессы кристаллизации аморфного сплава  $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$ . В качестве способа деформации был использован более традиционный метод деформационного воздействия — многократная прокатка, позволяющий получать образцы относительно большого размера, чтобы на одних и тех же образцах проводить исследования разными методами — электронной микроскопии, рентгенографии, калориметрии и др.

## 2. Методика эксперимента

Исходный сплав номинального состава  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  выплавлялся из чистых компонентов ( $\geq 99.9\%$ ) в дуговой печи в атмосфере очищенного Ar. Образцы с аморфной структурой получали путем подачи струи расплава из кварцевого сопла на поверхность вращающегося медного вала (метод спиннингования) в защитной атмосфере гелия. Полученная этим методом пластичная лента имела толщину  $51 \pm 3 \mu m$  и ширину 15 mm. Проведенный методом рентгеновского флуоресцентного анализа контроль химического состава быстроохлажденной ленты показал наличие небольшого количества кремния ( $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$ ), что, вероятнее всего, является следствием взаимодействия жидкого сплава со стенками сопла.

Пластическая деформация образцов производилась методом прокатки при комнатной температуре на четырехвалковом лабораторном прокатном стане производства завода VEB Schwermaschinenbau. В результате многократного (40 проходов) пропускания ленты между валками прокатного стана ее толщина была снижена до  $34 \mu m$ , что соответствует относительному обжатию 33%.

Структура и фазовый состав исходных и прокатанных образцов исследовались методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием  $Fe K_{\alpha}$ -излуче-

ния. Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-100 CXII. Фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовились методом ионной полировки.

Термическая устойчивость аморфных сплавов и процесс кристаллизации изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer DSC7. Измерения осуществляли в интервале температур от комнатной до  $500^{\circ}C$  со скоростью нагрева  $10^{\circ}C/min$ . Для обработки термограмм использовали пакет программ, входящих в комплект калориметра.

## 3. Результаты и обсуждение

Исходные образцы сплава  $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$  были аморфными. На соответствующих дифрактограммах присутствуют только широкие диффузные максимумы, характерные для аморфной структуры (рис. 1), микроструктура исходного образца без четкого контраста также типична для аморфного материала. Прокатка при комнатной температуре приводит к заметным изменениям микроструктуры лент (рис. 2). На изображении отчетливо видны более светлые области, имеющие вытяженную форму, которые ориентированы вдоль некоторого направления. Эти области имеют достаточно четкие границы с аморфной матрицей. Размер областей составляет до 100 nm в длину и 20–40 nm в ширину. Аналогичные структурные особенности являются основным микроструктурным эффектом пластической деформации аморфных сплавов [7,19]. Они представляют собой области (зоны сдвига) с повышенным уровнем деформации, которые образуются при негетерогенном течении материала. Как видно на рис. 2, кроме изменения контраста зоны сдвига содержат нанокристаллы, размеры которых лежат в пределах 5–15 nm. На электронограммах от таких мест присутствуют отдельные точечные рефлек-

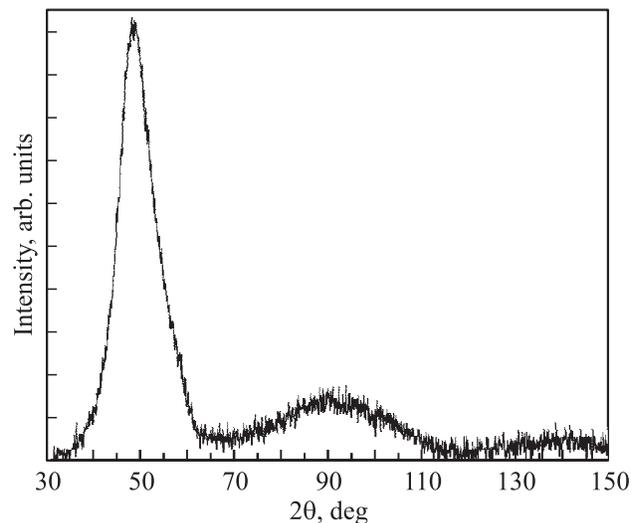


Рис. 1. Дифрактограмма образца исходного аморфного сплава.

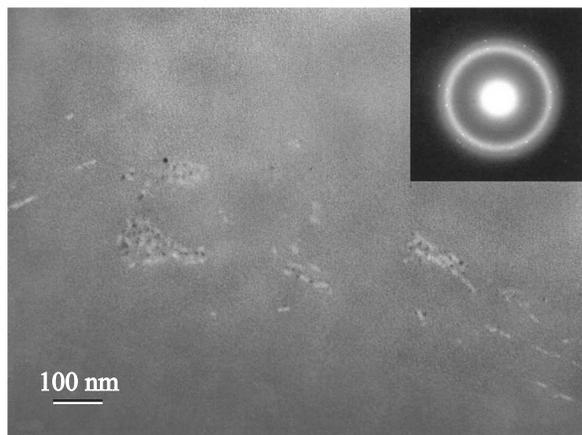


Рис. 2. Микроструктура образца после прокатки.

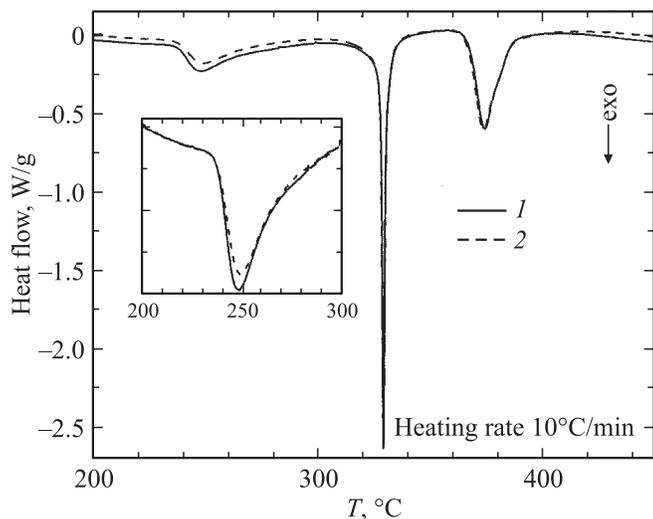


Рис. 3. ДСК-кривые исходного (1) и прокатанного (2) образцов. На вставке — увеличенная часть кривой в интервале температур 200–300°C.

сы, положение которых соответствует отражениям Al. Окружающая матрица остается аморфной. Таким образом, прокатка аморфного сплава  $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$  при комнатной температуре приводит к образованию нанокристаллов алюминия в местах локализации пластической деформации.

Для изучения влияния частичной нанокристаллизации, стимулированной прокаткой, на термическую устойчивость и характер перехода деформированного сплава в кристаллическое состояние при последующем нагреве были измерены термограммы исходного (аморфного) и прокатанного образцов. Калориметрические исследования проводились со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  в интервале температур 50–500°C, полученные кривые тепловыделения представлены на рис. 3.

Термограммы являются типичными для аморфных сплавов на основе алюминия, содержащих переходные и редкоземельные металлы (см., например, [11]): сна-

чала в относительно широком интервале температур (230–300°C) наблюдается асимметричный пик тепловыделения, отвечающий первичной кристаллизации Al, а два последующих пика (при температурах 320–340 и 360–390°C) обусловлены формированием интерметаллидов. Как видно из рис. 3, прокатка не оказывает обнаруживаемого влияния на температуру начала всех происходящих в сплаве превращений и на теплоту кристаллизации интерметаллидов, которая происходит при температуре выше 300°C. Однако в деформированных образцах наблюдается заметное уменьшение теплоты первичной кристаллизации, она уменьшается с 26 J/g у исходного сплава до 22 J/g для прокатанного сплава, что составляет около 15%.

Известна работа [13], в которой сообщается о влиянии прокатки на теплоту кристаллизации аморфного сплава  $Al_{88}Y_7Fe_5$ . Авторы [13] показали, что при увеличении степени деформации суммарная теплота перехода сначала снижается (на 36%) по сравнению с недеформированным состоянием, а затем возрастает до исходного значения. Однако причины этого явления в работе [13] не обсуждались.

На первый взгляд наблюдаемое нами снижение теплового эффекта первичной кристаллизации в прокатанном образце может быть обусловлено наличием в его структуре нанокристаллов Al. Однако дифрактограмма прокатанного образца была практически идентичной приведенной на рис. 1, т.е. не содержала явных признаков наличия кристалличности. Это означает, что общая объемная доля нанокристаллов, локализованных в зонах сдвига в прокатанном образце, была заметно ниже 15%.

Для выяснения возможной причины наблюдаемого снижения теплового эффекта нанокристаллизации в прокатанном образце он был подвергнут нагреву со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  до 245°C, которая, как видно из рис. 3, соответствует начальным стадиям первичной кристаллизации. Электронно-микроскопические исследования (рис. 4) показали, что нагрев до 245°C приводит к формированию нанокристаллов Al в аморфной

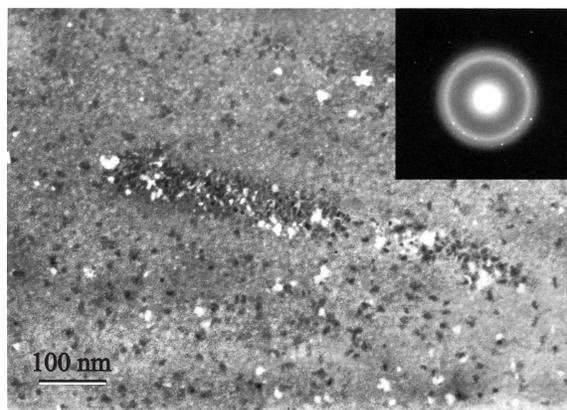
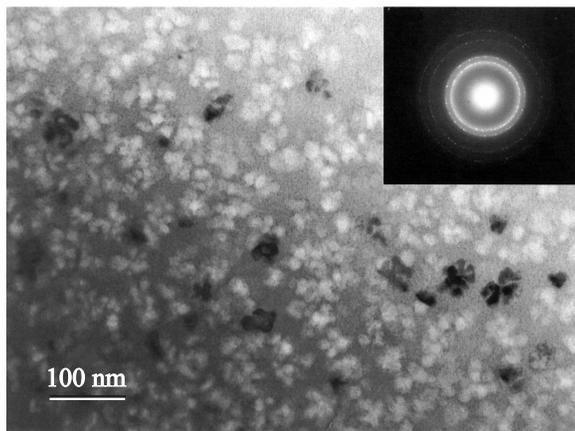


Рис. 4. Микроструктура образца после прокатки и нагрева до 245°C.



**Рис. 5.** Микроструктура образца после нагрева (без прокатки) до 280°С.

матрице с размерами  $\leq 20$  nm, однако плотность их расположения остается ниже, чем в зоне сдвига.

Для сравнения была исследована также нанокompозитная структура, полученная обычным для аморфных сплавов на основе Al способом — с помощью термообработки. Для этой цели образец аморфной ленты подвергнут нагреву до температуры 280°С, которая, согласно данным ДСК, соответствует температуре завершения первой стадии кристаллизации. Сформированная в этих условиях микроструктура и ее электронограмма представлены на рис. 5. Как следует из дифракционных исследований, структура аморфного  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{6.1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{0.9}$  сплава после окончания первой стадии кристаллизации состоит из двух фаз — нанокристаллов Al и остаточной аморфной матрицы. Как видно из сравнения микроструктур, приведенных на рис. 4 и 5, в процессе первичной кристаллизации возрастают количество и размеры нанокристаллов (до 25–30 nm), т. е. процесс нанокристаллизации происходит по механизму зарождения и роста.

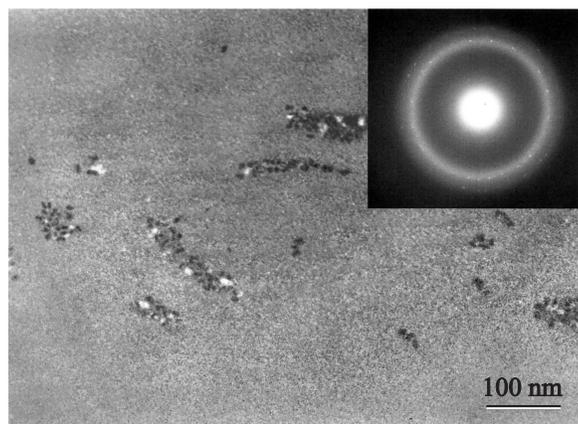
Из визуального сопоставления микроструктур прокатанного при комнатной температуре (рис. 2) и нагретого до завершения первой стадии кристаллизации (рис. 5) образцов следует, что количество нанокристаллов алюминия, образовавшихся при деформации, значительно меньше 15% от количества нанокристаллов алюминия, образовавшихся при непрерывном нагреве. Следовательно, экспериментально наблюдаемое уменьшение теплового эффекта первой стадии кристаллизации в прокатанном образце по сравнению с исходным обусловлено не только наличием нанокристаллов, образовавшихся в процессе деформации, но и какими-то другими процессами. Одним из таких процессов может быть незначительное (примерно на 1–2 nm) увеличение размеров нанокристаллов в зонах сдвига, происходящее в процессе нагрева при температурах ниже температуры начала кристаллизации. В частности, такой процесс наблюдался в процессе длительного (10 суток) отжига при 60°С прокатанных образцов аморфного сплава  $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$  и, как показано в работе [13], сопровождался тепловым эффек-

том примерно 2 J/g, что сопоставимо с приведенными выше оценками изменения тепловыделения процесса нанокристаллизации в деформированном аморфном сплаве  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{6.1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{0.9}$ .

Отличительной особенностью процесса кристаллизации аморфных сплавов, стимулированного пластической деформацией, является его локализация в полосах сдвига. В настоящее время, по мнению большинства исследователей [7,10,13,18], этот процесс имеет чисто деформационную природу и обусловлен тем, что избыточный свободный объем, создающийся в процессе пластической деформации, повышает подвижность атомов в зонах сдвига до значений, при которых могут происходить процессы зарождения и роста кристаллов. Действительно, полосы сдвига, геометрические размеры которых во всех измерениях составляют десятки нанометров, на электронно-микроскопических снимках (рис. 2) выглядят более светлыми, что наиболее вероятно обусловлено пониженной плотностью и более разупорядоченной структурой. О повышенной подвижности атомов в полосах сдвига свидетельствует также более активное протекание в них процесса формирования нанокристаллов Al по сравнению с нанокристаллизацией недеформированной матрицы (рис. 4).

Приведенные в работе [20] оценки показали, что формирование избыточного объема в процессе пластического течения может приводить к увеличению коэффициента диффузии в зонах сдвига на 4–6 порядков величины. С другой стороны, как показано в работе [13], значение эффективного коэффициента диффузии, при котором происходит „подрастание“ нанокристаллов Al при температуре 60°С, составляет примерно  $10^{-24}$  м<sup>2</sup>/с. Если учесть, что значение коэффициента самодиффузии Al при комнатной температуре, рассчитанное по справочным данным [20], составляет приблизительно  $10^{-28}$  м<sup>2</sup>/с, и предположить, что эта величина контролирует процесс формирования нанокристаллов в аморфной фазе, то проведенные оценки свидетельствуют о принципиальной возможности формирования нанокристаллов в аморфных сплавах на основе Al в процессе деформирования.

Сделанные оценки и предположения подтверждаются и следующими экспериментальными данными. Образцы, первоначальная структура которых представлена на рис. 3, хранились при комнатной температуре (в течение  $\sim 6000$  h). Микроструктура деформированного образца после выдержки приведена на рис. 6. Видно, что за указанное время в структуре произошли существенные изменения: в зонах сдвига увеличилось количество нанокристаллов и теперь зоны сдвига практически полностью состоят из нанокристаллов, появились нанокристаллы в других участках аморфной матрицы и увеличился средний размер нанокристаллов в полосах сдвига. Следовательно, к таким же изменениям структуры, как и в [13], могли привести процессы с коэффициентом диффузии  $\sim 4 \cdot 10^{-26}$  м<sup>2</sup>/с. Необходимо также учитывать, что толщина электронно-микроскопического образца составляет около 100 nm, поэтому вполне вероятно, что



**Рис. 6.** Микроструктура деформированного образца после выдержки при комнатной температуре.

зоны сдвига хотя бы частично выходят на поверхность образца. В этом случае в рост кристаллов существенный вклад может вносить поверхностная диффузия (величина коэффициента поверхностной диффузии, как и диффузии по границам зерен, на 3–4 порядка больше, чем объемной [22]). Таким образом, в стимулированный деформацией процесс нанокристаллизации, вероятно, вносит решающий вклад повышенная подвижность атомов в зонах локализации пластической деформации.

Безусловно, приведенные выше оценки носят предварительный характер и для более глубокого понимания механизма процесса формирования нанокристаллов в процессе пластической деформации необходимы дальнейшие, прежде всего экспериментальные, исследования.

#### 4. Выводы

1) Экспериментально установлено, что многократная прокатка аморфного  $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$  сплава при комнатной температуре приводит к образованию нанокристаллов алюминия. Размер нанокристаллов составляет 10–15 нм, нанокристаллы формируются в полосах сдвига.

2) Показано, что присутствие сформированной в процессе деформации нанокристаллической фазы не оказывает влияния на термическую стабильность аморфной матрицы, однако снижает на 15% тепловыделение, обусловленное первичной нанокристаллизацией при нагреве с постоянной скоростью. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен незначительным увеличением размеров нанокристаллитов, образованных при прокатке.

3) Проведенные в работе предварительные оценки и сопоставление с литературными данными показывают, что основной причиной деформационно-стимулированной нанокристаллизации исследованного аморфного сплава на основе Al является увеличение концентрации избыточного свободного объема в полосах сдвига

и обусловленное этим явлением увеличение атомной подвижности.

#### Список литературы

- [1] Y. He, J.F. Poon, G.Y. Shiflet. *Science* **241**, 1640 (1988).
- [2] A. Inoue, T. Ochiai, Y. Horio, T. Masumoto. *Mater. Sci. Eng. A* **179/180**, 649 (1994).
- [3] Y.H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM* **32**, 331 (1991).
- [4] D.V. Louzguine, A. Inoue. *J. Non-Cryst. Solids* **311**, 281 (2002).
- [5] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Ю.В. Кирьянов. *ФТТ*, **43**, 1925 (2001).
- [6] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. *ФТТ*, **51**, 1665 (2009).
- [7] W.H. Jiang, M. Atzmon. *Acta Mater.* **51**, 4095 (2003).
- [8] W.H. Jiang, M. Atzmon. *Scr. Mater.* **54**, 333 (2006).
- [9] J. Xu, M. Atzmon. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1805 (1998).
- [10] W.H. Jiang, F.E. Pinkerton, M. Atzmon. *J. Appl. Phys.* **93**, 9287 (2003).
- [11] R.J. Hebert, J.H. Perepezko. *Mater. Sci. Eng. A* **375–377**, 728 (2004).
- [12] R.J. Hebert, J.H. Perepezko, H. Rosner, G. Wilde. *Scr. Mater.* **54**, 25 (2006).
- [13] R.J. Hebert, N. Boucharat, J.H. Perepezko, H. Rösner, G. Wilde. *J. Alloys Comp.* **434–435**, 18 (2007).
- [14] W.H. Jiang, M. Atzmon. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 151916 (2005).
- [15] D.V. Gunderov, A.G. Popov, N.N. Scheglova, V.V. Stolyarov, A.R. Yavary. *Nanomaterials by severe plastic deformation / Eds M.J. Zehetbauer, R.Z. Valiev. Wiley–VCH, Weinheim, Germany (2004). С. 165.*
- [16] Р.З. Валиев, И.В. Александров. *Объемные наноструктурные металлические материалы. Академкнига, М. (2007). 398 с.*
- [17] N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner, R. Valiev, G. Wilde. *Scr. Mater.* **53**, 823 (2005).
- [18] Zs. Kovacs, P. Henits, A.P. Zhilyaev, A. Revesz. *Scr. Mater.* **54**, 1733 (2006).
- [19] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, С.В. Добаткин, И.И. Зверькова, Д.В. Матвеев, О.Г. Рыбченко, Е.В. Татьянанин. *ФТТ* **49**, 983 (2007).
- [20] G. Mazzone, A. Montone, M.V. Antisari. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2019 (1990).
- [21] Diffusion in solid metals and alloys. *Landolt-Bornstein: Numerical data and functional relationships in science and technology. Subseries: Condensed matter. V. 26 / Eds H. Bakker, H.P. Bonzel, C.M. Bruff, M.A. Dayananda, W. Gust, J. Horvath, I. Kaur, G.V. Kidson, A.D. LeClaire, H. Mehrer, G.E. Murch, G. Neumann, N. Stolice, N.A. Stolwijk, H. Mehrer. Springer-Verlag (1990). 747 p.*
- [22] Б.С. Бокштейн. *Диффузия в металлах. Металлургия, М. (1978). 248 с.*