

07,01

## Влияние химического состава аморфных сплавов на основе Al на термически индуцированное охрупчивание

© Е.А. Свиридова<sup>1</sup>, В.В. Максимов<sup>2</sup>, С.Г. Рассолов<sup>1,2</sup>, В.К. Носенко<sup>3</sup>, В.И. Ткач<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко, Луганск, Украина

<sup>2</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина

<sup>3</sup> Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: rass@depm.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 26 августа 2013 г.)

В окончательной редакции 23 декабря 2013 г.)

Экспериментально исследованы изменения структуры быстроохлажденных лент аморфных сплавов  $Al_{88-86}(Ni,Co,Fe)_{6-8}(Y,Gd,Nd,La)_{5-6}$  в процессе нагрева со скоростью 10 K/min, приводящие к потере пластичности. Показано, что образцы исследованных сплавов делятся на две группы, в первой из которых потеря пластичности происходит при формировании в них нанокompозитной структуры, а во второй охрупчивание образцов обусловлено процессами структурной релаксации в аморфной фазе (уменьшением концентрации свободного объема). Впервые установлена эмпирическая корреляция между динамической температурой, нагрев до которой приводит к потере пластичности при комнатной температуре, и отношением модуля сдвига к объемному модулю упругости сплавов, рассчитанным по номинальному химическому составу.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума НАН Украины в рамках программы „Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий“ (проект 23-13-Н).

### 1. Введение

Открытые в начале 1990-х годов сплавы на основе алюминия, легированные переходными и редкоземельными металлами, с нанокompозитной структурой (нанокристаллы Al размером 10–25 nm, диспергированные в аморфной матрице) [1,2] вызывают большой интерес исследователей благодаря исключительно высокому уровню прочностных характеристик (предел прочности на разрыв  $\geq 1.6$  GPa [3]). Сочетание высоких значений прочности с малым удельным весом позволяет рассматривать нанофазные композиты на основе Al как новый класс конструкционных материалов, представляющих большой интерес для применения, прежде всего в авиа- и автомобилестроении. Однако для практической реализации потенциала алюминиевых сплавов с нанокompозитной структурой необходимо решение двух основных проблем.

Аморфно-нанокристаллические композитные структуры в алюминиевых сплавах могут быть получены как непосредственно путем закалки из жидкого состояния со скоростями охлаждения несколько ниже критических (необходимых для полной аморфизации) [1], так и путем частичной (нано)кристаллизации аморфных прекурсоров [2]. Однако сплавы на основе Al, содержащие не более 25 at.% легирующих элементов, обладают относительно низкой склонностью к аморфизации, и максимальная толщина образцов, полученных в настоящее время в аморфном состоянии, не превышает 1 mm [4]. Для решения этой проблемы (получения объемных образцов из дисперсных быстроохлажденных материа-

лов) были апробированы различные методы порошковой металлургии, основная трудность применения которых заключалась в выборе диапазонов температур и давлений, позволяющих сохранить в полностью консолидированных образцах высокопрочные наноструктурные состояния. Одним из перспективных подходов к решению этой задачи является использование современных методов интенсивной пластической деформации, которые обеспечивают консолидацию при относительно низких температурах. В частности, в работах [5] и [6] методами равноканальной угловой и винтовой экструзии соответственно из быстроохлажденных порошков  $Al_{89}Gd_7Ni_3Fe_1$  с частично кристаллической структурой и из аморфных лент сплава  $Al_{86}Gd_6Ni_6Co_2$  были получены объемные образцы с нанокompозитной структурой. При этом оказалось возможным подобрать термические и деформационные режимы таким образом, что в процессе консолидации в аморфной матрице происходило формирование нанокристаллов Al [6]. Полученные таким образом консолидированные образцы обладали высокой твердостью (3.6 и 5.5 GPa), но практически нулевой пластичностью [5], что является другой важной проблемой, тормозящей практическое применение Al сплавов с нанокompозитной структурой.

Следует отметить, что все известные аморфные сплавы на основе Al, получаемые в форме тонких (20–60  $\mu m$ ) лент, являются микроскопически пластичными, т.е. выдерживают без разрушения испытания на полный загиб, однако последующая термическая обработка (неизбежная при консолидации) приводит к резкому охрупчиванию [7–9]. Суть явления потери

пластичности аморфных сплавов состоит в том, что при достижении определенной температуры предварительного отжига или нагрева  $T_{te}$  образцы становятся хрупкими при комнатной температуре. Как установлено [10], пластическая деформация в металлических стеклах локализуется в зонах сдвига, а уровень их пластичности определяется общим числом зон сдвига, образующихся в процессе деформирования. Это означает, что причиной термически индуцированного охрупчивания аморфных сплавов являются структурные изменения, обуславливающие доминирование процесса распространения трещины над формированием новых зон сдвига. В работах [7–9] установлено, что потеря пластичности аморфных сплавов на основе Al происходит в процессе формирования нанокристаллов Al и, вероятнее всего, обусловлена обогащением остаточной аморфной матрицы легирующими элементами [7]. Однако проведенные недавно исследования влияния температуры непрерывного нагрева на пластичность группы аморфных сплавов  $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$  [11] показали, что в зависимости от химического состава сплавов охрупчивание может быть обусловлено как нанокристаллизацией, так и процессами структурной релаксации. В частности, как было установлено в работе [11], в процессе нанокристаллизации охрупчиваются аморфные сплавы, содержащие в качестве переходного элемента только никель, в то время как частичная замена никеля кобальтом приводила к снижению температуры  $T_{te}$  в диапазон релаксационных процессов.

Следует отметить, что охрупчивание, индуцированное процессами структурной релаксации, наблюдается в большинстве металлических стекол и является предметом исследований уже несколько десятилетий (см., например, [12–15]), однако физическая природа структурных перестроек, приводящих к потере пластичности, до сих пор остается предметом дискуссий [16]. По мнению ряда авторов, охрупчивание аморфной матрицы является следствием формирования в ней концентрационных неоднородностей с повышенной концентрацией атомов легирующих элементов (металлоидов) и сниженной пластичностью [12,14]. Согласно другому, более распространенному подходу, потеря пластичности обусловлена уменьшением концентрации избыточного свободного объема [13,15] или его перераспределением с образованием микропор [15].

Проведенные в последние годы исследования показали, что избыточный свободный объем относится к числу важнейших структурных параметров металлических стекол, определяющих не только характеристики переноса (диффузию и вязкость) [17], но и механические свойства [18]. В частности, как показано в работе [18], увеличение концентрации свободного объема в аморфном сплаве  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$  приводит к снижению твердости и упругих модулей и повышению пластичности и коэффициента Пуассона. С другой стороны, анализ, проведенный в работе [19], показал, что уровень пластичности металлических стекол существенно зависит

Химический состав, толщина лент, критические температуры охрупчивающего нагрева ( $T_{te}$ ), интервалы температур охрупчивающего нагрева ( $\Delta T_{te}$ ), температуры начала кристаллизации аморфных сплавов ( $T_{ons}$ ) и расчетные средние значения отношений модуля сдвига ( $\mu$ ) к объемному модулю упругости ( $B$ ) исследованных аморфных сплавов

Номер сплава	Химический состав	Толщина, $\mu m$	$T_{te}$ , К	$\Delta T_{te}$ , К	$T_{ons}$ , К	$\mu/B$
1	$Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$	$51 \pm 3$	425	21	496	0.2941
2	$Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$	$45 \pm 5$	430	42	545	0.2948
3	$Al_{87}Ni_8Gd_5$	$44 \pm 3$	445	36	440	0.291
4	$Al_{87}Ni_8Gd_1Y_4$	$45 \pm 5$	447	22	430	0.2927
5	$Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$	$56 \pm 6$	443	60	500	0.2924
6	$Al_{87}Ni_8La_5$	$39 \pm 7$	438	25	422	0.2921
7	$Al_{88}Ni_6Nd_6$	$21 \pm 3$	477	35	470	0.2893
8	$Al_{88}Ni_3Co_3Nd_6$	$47 \pm 5$	486	30	473	0.2898
9	$Al_{88}Ni_3Co_3Gd_6$	$43 \pm 6$	439	40	465	0.2931

от величины отношения модуля сдвига к объемному модулю упругости ( $\mu/B$ ), обратно пропорционального коэффициенту Пуассона; в частности, стекла с отношением  $\mu/B > 0.41-0.43$  являются хрупкими в исходном состоянии.

С учетом отмеченной корреляции между пластичностью металлических стекол и отношением упругих модулей в настоящей работе была предпринята попытка изучить связь между параметром  $\mu/B$  и температурой отжига, при которой в металлических стеклах происходят структурные изменения, приводящие к потере пластичности, а также установить возможную природу термически индуцированного охрупчивания аморфных сплавов. Объектом исследований и анализа была группа металлических стекол  $Al_{88-86}(Ni,Co,Fe)_{6-8}(Y,Gd,Nd,La)_{5-6}$  (at.%) на основе Al, легированных редкоземельными (РЗМ) и переходными металлами (ПМ) (см. таблицу), часть из которых (№ 1–4) изучалась в работе [11], а остальные были приготовлены в соответствии с задачами настоящей работы.

## 2. Методика эксперимента

Исходные сплавы готовились в два этапа дуговой плавкой в атмосфере аргона высокой чистоты из химически чистых элементов (Al — 99.99 wt%, Ni, Co, Fe —  $\geq 99.96$  wt%, Gd, Y, Nd, La —  $\geq 99.5$  wt%). На первом этапе выплавлялись обогащенные редкоземельными металлами лигатуры состава  $Al_3$ РЗМ, на втором кусочки лигатур сплавлялись с соответствующими количествами алюминия и ПМ. Полученные слитки массой около 40 g переплавлялись не менее трех раз для повышения однородности распределения легирующих элементов. Образцы с аморфной структурой в форме лент толщиной 21–56  $\mu m$  и шириной 9–15 mm получали методом спиннингования расплава на вращающийся медный валок

в защитной атмосфере He. Химический состав быстроохлажденных лент контролировался методом флуоресцентного рентгеновского анализа и находился в пределах  $\pm 0.3\%$  от номинального.

Структура быстроохлажденных лент в исходном и термообработанном состояниях изучалась методами рентгенографического анализа. Дифракционные картины образцов получались на автоматизированном стандартном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для анализа дифрактограмм использовались специальные программы, позволяющие вычитать фон, разделять сложные профили на аморфную и кристаллическую составляющие, определять их площади ( $A_{\text{ам}}$  и  $A_{\text{кр}}$  соответственно) и угловое положение максимумов ( $\theta_m$ ) по центру тяжести. В свою очередь эти параметры использовались для расчетов среднего размера нанокристаллов ( $L = \lambda/B \cos \theta_m$  [20]) и доли нанокристаллической фазы  $X = A_{\text{кр}}/(A_{\text{кр}} + A_{\text{ам}})$  [21].

Термическая обработка лент проводилась на стандартной установке ПРТ-1000 в условиях нагрева со скоростью 10 K/min до определенной температуры  $T_h$  с последующим охлаждением образца на воздухе со скоростью около 5 K/s. Температуры начала кристаллизации  $T_{\text{онс}}$  и диапазоны структурных превращений в аморфных лентах определялись по изменениям электросопротивления, которые, как показано в ряде работ (см., например, [22]), полностью коррелируют с данными дифференциальной сканирующей калориметрии.

Уровень пластичности лент оценивался по относительной деформации  $\varepsilon_f$ , при которой происходило разрушение образца U-образной формы, помещенного между двумя плоскими пластинами микрометра [12]. Значение  $\varepsilon_f$  определялось с помощью соотношения  $\varepsilon_f = t/(d - t)$ , где  $t$  — толщина ленты,  $d$  — расстояние между пластинами в момент разрушения. Отметим, что исходная форма лент, подвергнутых испытаниям, не восстанавливалась, а анализ схемы напряженного состояния и корректности метода изгибных испытаний, приведенный в работе [16], показал, что критический параметр относительной деформации в поверхностной зоне ленты в момент разрушения  $\varepsilon_f$  однозначно связан с макроскопической пластичностью исследуемых образцов. Ввиду того что все исследованные в работе ленты не разрушались при полном загибе ( $d = 2t$ ), а величина  $\varepsilon_f$  резко снижалась до значений, близких к нулевым, после нагрева в относительно узком диапазоне температур, в настоящей работе в качестве динамической критической температуры охрупчивающего отжига  $T_{\text{те}}$  была выбрана температура, нагрев до которой приводил к снижению  $\varepsilon_f$  от 1 до 0.5 [16].

Значения отношения модуля сдвига к объемному модулю оценивались расчетным путем по методике, предложенной в [23]. Как показано в этой работе, экспериментально измеренные отношения  $\mu/B$  для ряда объемных металлических стекол, не содержащих металловидов, удовлетворительно аппроксимируются соотношением  $0.78(\mu_c/B_c)$ , где  $\mu_c$  и  $B_c$  — значения модулей,

полученные усреднением расчетных оценок этих величин в приближениях однородных деформаций („сверху“)

$$M_{c1} = \sum_{i=1}^n M_i c_i V_i / V_m$$

и однородных напряжений („снизу“)

$$M_{c2} = \left[ \sum_{i=1}^n c_i V_i / (M_i V_m) \right]^{-1},$$

где  $M_i$ ,  $c_i$  и  $V_i$  — модуль ( $\mu$  или  $B$ ), атомная доля и объем атома  $i$ -го компонента,  $V_m$  и  $M_c$  — измеренный атомный объем и рассчитанный модуль металлического стекла. Величины атомных объемов компонентов рассчитывались как  $V_i = m_i / [\rho_i N_A]$ , где  $m_i$  и  $\rho_i$  — молярная масса и плотность соответствующего элемента, а  $N_A$  — число Авогадро. Как показано в работе [23], величина среднего атомного объема, в стеклах может быть рассчитана с помощью соотношения

$$V_m = 0.99 \sum_{i=1}^n V_i c_i.$$

Большинство данных для чистых металлов, входящих в приведенные выше соотношения, бралось из справочной литературы [24], за исключением упругих модулей для Gd и Y, значения которых взяты из [25].

### 3. Результаты и обсуждение

Проведенные в настоящей работе исследования процесса термически индуцированного охрупчивания аморфных сплавов Al–P3M–ПМ разделяются на два этапа. На первом этапе с целью проверки влияния природы легирующих элементов на процессы, приводящие к потере пластичности, были изучены сплавы номинального состава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ , первый из которых кроме Ni содержит Fe, а во втором вместо Gd и Y в качестве элемента-аморфизатора использовался La. Как показали рентгенографические исследования (рис. 1) быстроохлажденные ленты сплавов  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$  имели аморфную структуру без наличия заметных признаков кристаллическости. Полученные ленты были пластичными ( $\varepsilon_f = 1$ ) и сохраняли это состояние после нагревов со скоростью 10 K/min до температур 400 и 430 K соответственно. Нагрев до более высоких температур приводил к резкому снижению параметра  $\varepsilon_f$  до уровня примерно 0.01 (рис. 2), а оцененные по этим изменениям температуры  $T_{\text{те}}$  ( $\varepsilon_f = 0.5$ ) составили 443 K для сплава  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$  и 438 K для  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ . С другой стороны, из характера изменений производных электросопротивления при нагреве со скоростью 10 K/min быстроохлажденных лент этих сплавов, приведенных на рис. 2, следует, что процессы кристаллизации в них начинаются при температурах 500 и 422 K соответственно.

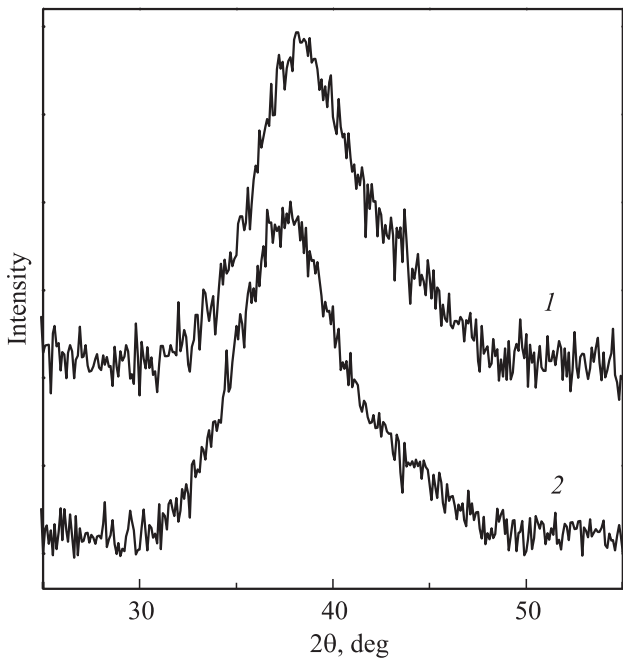


Рис. 1. Рентгенограммы быстроохлажденных лент сплавов  $Al_{87}Ni_8La_5$  (1) и  $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$  (2).

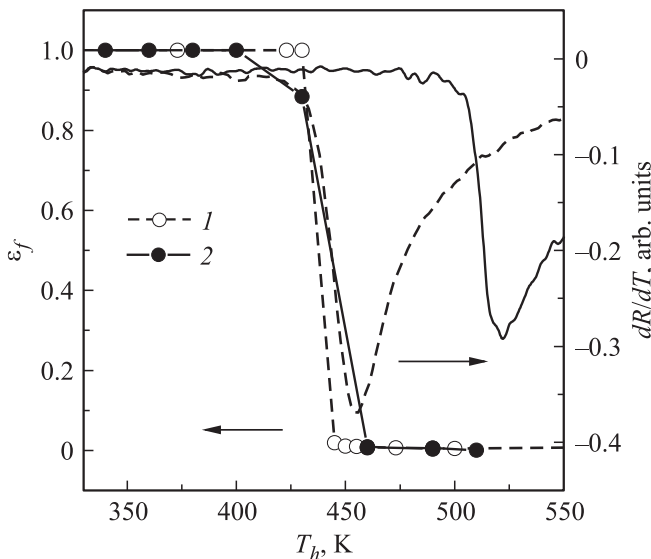


Рис. 2. Изменение относительной деформации разрушения  $\epsilon_f$  и производной изменения электросопротивления  $dR/dT$  при нагреве лент аморфных сплавов  $Al_{87}Ni_8La_5$  (точки 1 и штриховая линия) и  $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$  (точки 2 и сплошная линия) со скоростью 10 K/min до различных температур.

Это означает, что охрупчивание сплава  $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$  обусловлено процессами структурной релаксации, в то время как сплав  $Al_{87}Ni_8La_5$  теряет пластичность в процессе кристаллизации, которая, как и в большинстве аморфных сплавов на основе Al, протекает путем формирования нанокристаллов Al. Полученные результаты качественно согласуются с выводом работы [11], соглас-

но которому аморфные сплавы Al–PЗМ–Ni охрупчиваются в частично закристаллизованном состоянии, в то время как охрупчивание аморфных сплавов, содержащих переходные элементы с незаполненной 3d-оболочкой, обусловлено процессами структурной релаксации.

Оцененные по изменениям  $\epsilon_f$  значения критических температур нагрева, приводящих к охрупчиванию аморфных сплавов  $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$  и  $Al_{87}Ni_8La_5$  и исследованной ранее [11] группы металлических стекол Al–(Ni,Co)–(Gd,Y), приведены в таблице (сплавы 1–6). Как следует из этих данных, значения  $T_{te}$  лежат в интервале 425–447 K и корреляции между химическим составом и температурами охрупчивающего отжига не наблюдается. В то же время сопоставление экспериментально определенных динамических температур  $T_{te}$  и рассчитанных для исследованных сплавов значений отношений модуля сдвига к объемному модулю упругости (см. таблицу) показало, что аморфные сплавы с более низкими значениями  $\mu/B$  охрупчиваются при более высоких температурах (штриховая линия на рис. 3). Отметим, что расчетные значения  $\mu/B$  для всех исследованных сплавов не превышают 0,3, что существенно ниже установленных в работе [19] пороговых значений 0,41–0,43 для перехода металлических стекол от вязкого разрушения к хрупкому при комнатной температуре. Представленная на рис. 3 корреляция дала основания предположить, что отношение  $\mu/B$ , характеризующее пластичность аморфных сплавов [19], может быть также использовано в качестве характеристики сопротивле-

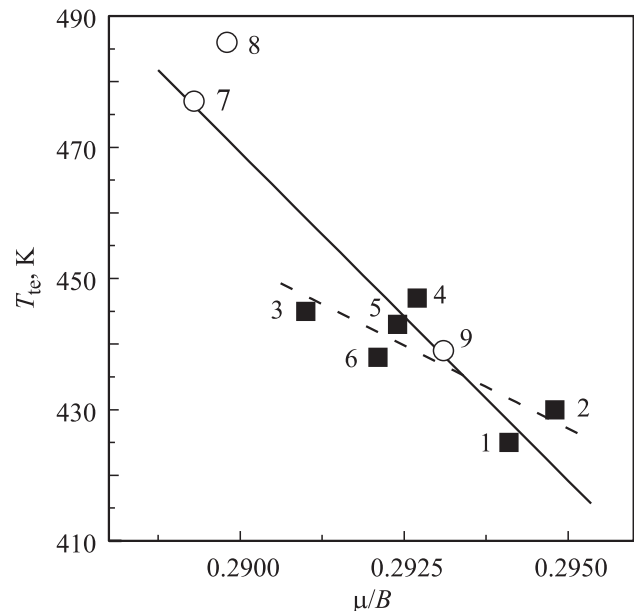


Рис. 3. Связь между критической температурой нагрева  $T_{te}$  термически индуцированного охрупчивания ( $\epsilon_f \sim 0.5$ ) аморфных сплавов на основе Al, приведенных в таблице, и отношением упругих модулей. Прямые линии построены с помощью метода наименьших квадратов (штриховая — сплавы № 1–6, сплошная — сплавы № 1–9) для наглядности.

ния металлических стекол термически индуцированному охрупчиванию.

Для проверки этого предположения на втором этапе работы были приготовлены три сплава системы Al–PM–PЗМ, выбор составов которых ( $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$ ,  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$  и  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ ) был сделан на основе следующих соображений. Как следует из рис. 3, более высокими значениями  $T_{ic}$  характеризуются сплавы с более низкими отношениями упругих модулей. Анализ справочных данных [24,25] показывает, что в сплавах этой системы наиболее низким значением  $\mu/B$  обладает Al (0.3484), среди переходных металлов (Fe, Co, Ni) наиболее низкое значение  $\mu/B$  имеет никель (0.4286), а наиболее высокое — Fe (0.4806), а в группе редкоземельных элементов, используемых в качестве аморфизаторов сплавов на основе Al, величина  $\mu/B$  лежит в более широких пределах от 0.50 для Nd до 0.6341 для Y. С другой стороны, для сохранения высокой склонности к аморфизации сплавов Al–PM–PЗМ суммарная концентрация легирующих элементов должна быть не ниже 10 at.%. Исходя из этого в качестве сплава с низким отношением  $\mu/B$  был выбран состав  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$  (0.2893); для проверки сделанного в работе [11] вывода, что сплавы, содержащие Co, охрупчиваются в процессе структурной релаксации, был выбран состав  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$  (0.2898), а состав  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$  с  $\mu/B = 0.2931$  был выбран для сравнительной оценки влияния на охрупчивание как замещения неодима гадолинием, так и пониженного (по сравнению со сплавами № 1–6 (см. таблицу) содержания легирующих элементов. Как видно из таблицы, отношения упругих модулей сплавов, легированных неодимом (№ 7 и 8), заметно ниже, чем для сплавов, содержащих другие PЗМ, что позволяет изучить склонность к термически индуцированному охрупчиванию в более широком интервале значений  $\mu/B$ .

Рентгенографические исследования показали (рис. 4), что быстроохлажденные ленты сплавов  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$  и  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$  имели аморфную структуру, в то время как анализ дифракционной картины ленты сплава  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$  показал, что кроме аморфной фазы в ее структуре присутствуют нанокристаллы Al, средний размер которых составляет 15 nm, а относительная доля ~ 8%. Ленты всех полученных сплавов, включая  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ , выдерживали испытания на полный загиб, что свидетельствует о том, что наличие нанокристаллов в аморфной матрице не является причиной охрупчивания.

Исследования термической устойчивости аморфных фаз в сплавах  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$ ,  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$  и  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$  показали, что температуры начала кристаллизации (при скорости нагрева 10 K/min) близки (470, 473 и 465 K соответственно), а переход в кристаллическое состояние осуществляется в три стадии, на первой из которых в аморфной матрице формируются нанокристаллы Al. Измерения относительной деформации разрушения этих лент, подвергнутых нагреву до

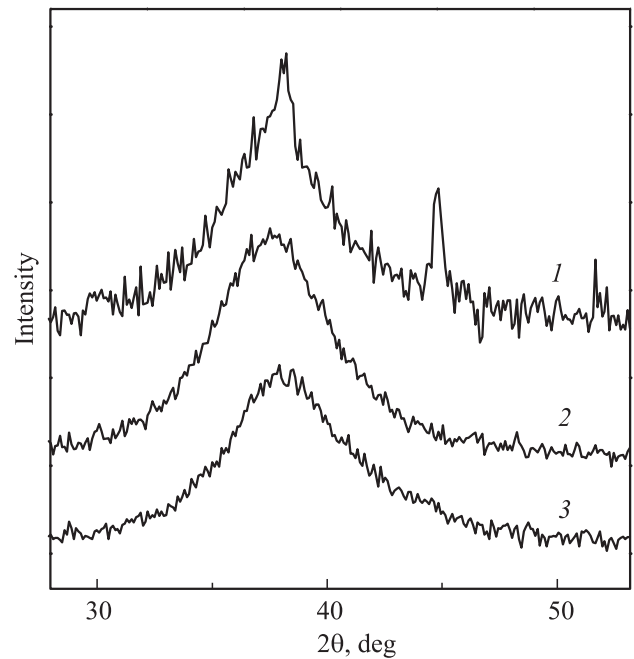


Рис. 4. Рентгенограммы быстроохлажденных лент сплавов  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$  (1),  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$  (2) и  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$  (3).

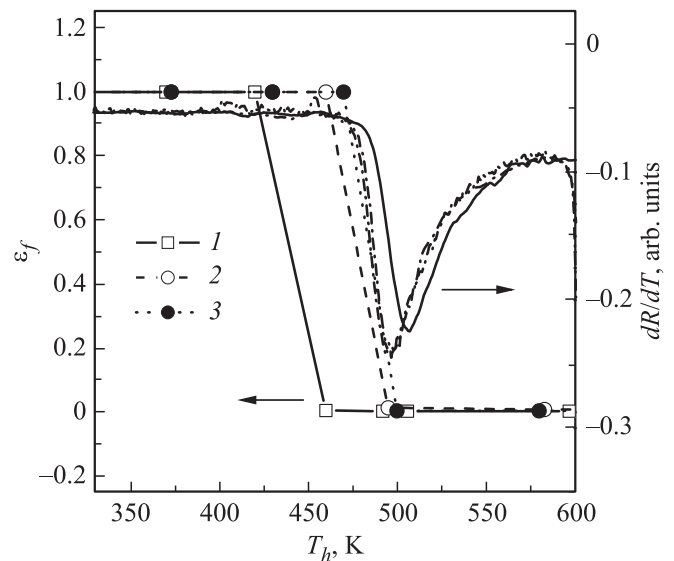


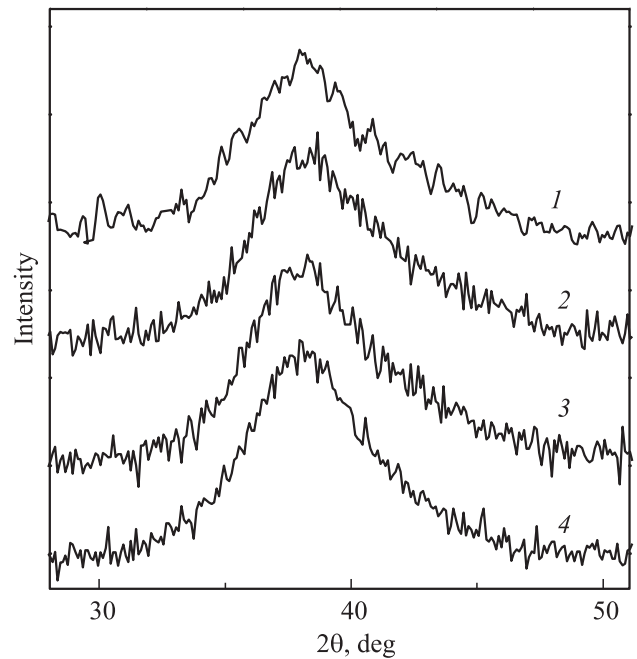
Рис. 5. Изменение относительной деформации разрушения  $\epsilon_f$  и производной изменения электросопротивления  $dR/dT$  при нагреве лент аморфных сплавов  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$  (точки 1 и сплошная линия),  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$  (точки 2 и штриховая линия) и  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$  (точки 3 и пунктирная линия) со скоростью 10 K/min до различных температур.

различных температур со скоростью 10 K/min, показали, что они, как и ранее исследованные сплавы [11], теряют свою пластичность после нагревов в относительно узких диапазонах температур (рис. 5, см. таблицу). Из сопоставления изменений  $\epsilon_f$  с производными электросопротивления по температуре, характеризующими кинетику

первой стадии кристаллизации, следует (рис. 5), что охрупчивание лент сплавов  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$  и  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$  происходит в процессе формирования нанокристаллов, в то время как аморфный сплав  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$  полностью теряет пластичность при температуре ниже начала кристаллизации.

Оцененные по изменениям  $\varepsilon_f$  значения критических температур  $T_{te}$  нагрева, до которых приводит к охрупчиванию быстроохлажденных лент сплавов  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$ ,  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$  и  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$ , приведены в таблице и показаны светлыми символами на рис. 3. Как видно, из приведенных данных температуры  $T_{te}$  сплавов, легированных неодимом (с более низкими значениями  $\mu/B$ ), заметно выше температур охрупчивания сплавов, содержащих Gd, Y и La, расчетные значения отношения упругих модулей которых выше. Полученный результат подтверждает высказанное выше предположение, что параметр  $\mu/B$  характеризует не только уровень пластичности аморфных сплавов [19], но и сопротивление термически индуцированному охрупчиванию. Дополнительным подтверждением важной роли параметра  $\mu/B$  является тот факт, что в отличие от результатов работ [11,26], в которых показано, что аморфные сплавы, содержащие Co и Fe, охрупчиваются до начала кристаллизации, исследованный в работе сплав  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$  теряет пластичность в процессе нанокристаллизации (рис. 5).

Установленная в работе корреляция между температурами нагрева, приводящего к потере пластичности аморфных сплавов на основе Al, и расчетными значениями отношения упругих модулей (рис. 3) и повышенные значения  $T_{te}$  аморфных сплавов  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$  и  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Nd}_6$ , выбранных на основании этой корреляции, открывают возможности для разработки новых металлических стекол с пониженной склонностью к термически индуцированному охрупчиванию. В частности, из анализа отношений упругих модулей элементов, входящих в состав аморфизирующихся сплавов на основе Al, можно ожидать, что частичная замена наиболее широко используемых переходных металлов Fe, Co и Ni медью ( $\mu/B = 0.35$ ) должна привести к дальнейшему повышению  $T_{te}$ . Косвенным подтверждением этого предположения могут служить результаты работы [27], в которой показано, что быстроохлажденные ленты сплава  $\text{Al}_{88}\text{Y}_3\text{Ni}_5\text{Cu}_4$  с аморфно-кристаллической структурой сохраняли пластичность при наличии до 40% нанокристаллов Al, в то время как в исследованных в работе сплавах, охрупчивающихся в процессе нанокристаллизации (№ 3, 4, 6–8 в таблице), полная потеря пластичности происходила при формировании в них от 21 ( $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Nd}_6$ ) до 28% ( $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ ) нанокристаллической фазы. Очевидно, что формирование нанокристаллов чистого Al с наименьшим значением  $\mu/B$  приводит к обогащению остаточной аморфной матрицы переходными и редкоземельными металлами и соответственно к увеличению отношения упругих модулей, что, вероятнее всего, и приводит к охрупчиванию образцов с нанокompозитными структурами.



**Рис. 6.** Рентгенограммы лент аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  (1),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$  (2),  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  (3) и  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$  (4) после нагрева с постоянной скоростью 10 K/min до температур перехода в хрупкое состояние.

В отличие от этой группы сплавов на дифракционных картинах образцов аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ ,  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{Gd}_6$  после нагрева до температур, приводящих к полной потере пластичности (рис. 6), не наблюдается заметных изменений по сравнению с дифрактограммами свежеприготовленных лент. Это означает, что охрупчивание лент этих сплавов не связано с формированием нанокристаллов Al, а обусловлено процессами структурной релаксации. Для более подробного анализа структурных изменений, вызванных нагревом этой группы сплавов, в работе в идентичных условиях была последовательно получена серия дифрактограмм образцов в исходном и термообработанном состояниях. Обработка полученных дифракционных картин показала, что угловые положения диффузных максимумов ( $\theta_m$ ) образцов, подвергнутых нагреву до температур верхней границы диапазона охрупчивания, несколько (на  $0.02$ – $0.05^\circ$ ) смещены в сторону меньших углов. Наблюдаемый эффект свидетельствует об уменьшении среднего кратчайшего межатомного расстояния, и, как экспериментально установлено в работе [28], изменения углового положения диффузного гало на дифрактограммах аморфных сплавов непосредственно связаны с изменениями среднего объема, приходящегося на атом, т. е.  $[q_m(V_1)/q_m(V_2)]^3 = V_2/V_1$  (где  $q_m = 4\pi \sin \theta_m/\lambda$ ). Подстановка в это соотношение экспериментально определенных значений  $\theta_m$  показала, что нагрев до температур верхней границы диапазонов охрупчивания приводит к уменьшению объема образцов от  $0.38$  до  $0.15(\pm 0.08)\%$ . Это означает, что изменение

характера разрушения от вязкого к хрупкому в образцах перечисленных выше аморфных сплавов обусловлено уменьшением концентрации свободного объема. Безусловно, диффузный характер дифракционных картин аморфных сплавов существенно ограничивает точность проведенного анализа, тем не менее оцененные в настоящей работе величины объемных изменений в аморфных сплавах на основе Al близки к проведенной аналогично оценке изменения свободного объема аморфных лент сплава  $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$  в процессе структурной релаксации (0.2%), корректность которой была подтверждена результатами дилатометрического анализа [28].

Таким образом, из данных рентгеноструктурных исследований следует, что причиной термически индуцированного охрупчивания чисто металлических аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ ,  $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$ ,  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  и  $Al_{88}Ni_3Co_3Gd_6$  является уменьшение концентрации избыточного свободного объема. Это согласуется с результатами работ [13,15] и подтверждает вывод об определяющем влиянии на механические свойства, характер деформации и разрушения металлических стекол концентрации свободного объема [18,29,30], значение которой, как отмечалось выше, непосредственно связано с уровнем пластичности и коэффициентом Пуассона (обратно пропорционального отношению  $\mu/V$ ) [18]. С другой стороны, концентрация свободного объема в стеклах (и, следовательно, величина  $\mu/V$ ) существенно зависит от условий их получения, главным образом от скорости охлаждения аморфизирующегося расплава [31]. В теоретической модели для расчета упругих модулей металлических стекол по характеристикам для чистых металлов [19], использованной в настоящей работе, влияние термической предыстории учитывается эмпирическими численными коэффициентами, подобранными путем сравнения расчетных данных с экспериментально измеренными модулями объемных металлических стекол, полученных при скоростях охлаждения порядка  $10^2$  K/s. Тем не менее разработанные на основе установленной в работе корреляции (рис. 3) аморфные сплавы на основе Al, легированные неодимом, с повышенным сопротивлением термически индуцированному охрупчиванию свидетельствуют о принципиальной возможности использованного в работе подхода для прогнозирования характеристик пластичности аморфных металлических сплавов, охлажденных со скоростями  $\geq 10^5$  K/s.

Следует отметить, что уменьшение концентрации (избыточного) свободного объема в процессе структурной релаксации (и, следовательно, снижение пластичности) является универсальным явлением в металлических стеклах [17,30], однако этот процесс завершается при температуре стеклообразного перехода, выше которой свободный объем начинает увеличиваться [32]. Поэтому тот факт, что многие аморфные сплавы (в том числе и ряд исследованных в настоящей работе) сохраняют пластичность в частично закристаллизованном состоянии [7–9,26], указывает на существование дополнительных процессов, изменяющих механизм разрушения

стекол от вязкого к хрупкому. Непосредственным доказательством этого могут служить результаты работы [33], в которой экспериментально показано, что при повышении температуры отжига процесс термически индуцированной потери пластичности металлического стекла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{20}$  происходит в две стадии, первая из которых обусловлена снижением концентрации свободного объема, а вторая — фазовым расслоением аморфной матрицы. Очевидно, что относительные вклады в процесс охрупчивания аморфных сплавов зависят от их химического состава (природы и концентрации легирующих элементов), и для разработки обоснованного научного подхода к созданию металлических сплавов с аморфной или нанокompозитной структурой с повышенной пластичностью необходимы дальнейшие исследования.

## 4. Выводы

1. Методами рентгеноструктурного анализа, измерения относительного электросопротивления и механических испытаний на изгиб исследован процесс термически индуцированного охрупчивания аморфных сплавов  $Al_{88-86}(Ni,Co,Fe)_{6-8}(Y,Gd,Nd,La)_{5-6}$  при нагреве с постоянной скоростью 10 K/min.

2. Показано, что практически полная потеря пластичности образцов происходит в относительно узком диапазоне (21–60 K) температур нагрева, при этом сплавы  $Al_{87}Ni_8Gd_5$ ,  $Al_{87}Ni_8Gd_1Y_4$ ,  $Al_{88}Ni_6Nd_6$ ,  $Al_{87}Ni_8La_5$  и  $Al_{88}Ni_3Co_3Nd_6$  охрупчиваются в частично кристаллическом (нанокompозитном состоянии), а сплавы  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ ,  $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$ ,  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  и  $Al_{88}Ni_3Co_3Gd_6$  — в процессе структурной релаксации.

3. Установлена эмпирическая корреляция между температурой нагрева  $T_{te}$ , при которой структурные изменения приводят к потере пластичности, и средним значением отношения модуля сдвига к объемному модулю упругости, рассчитанного по номинальному составу аморфных сплавов. Показано, что сплавы с меньшим значением отношения  $\mu/V$  имеют повышенное сопротивление термически индуцированному охрупчиванию (независимо от его механизма) и полученная корреляция может служить априорным критерием выбора составов аморфных сплавов с пониженной склонностью к охрупчиванию.

4. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов сплавов  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ ,  $Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$ ,  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  и  $Al_{88}Ni_3Co_3Gd_6$  в исходном пластичном и хрупком состояниях позволили установить, что процессом структурной релаксации, приводящим к потере пластичности, является снижение концентрации свободного объема аморфной фазы на 0.15–0.38%.

## Список литературы

- [1] Y.-H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto. Mater. Trans. JIM **31**, 8, 747 (1990).

- [2] H. Chen, Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon. *Scripta Met. Mater.* **25**, 6, 1421 (1991).
- [3] Y.-H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM* **32**, 4, 331 (1991).
- [4] B.J. Yang, J.H. Yao, J. Zhang, H.W. Yang, J.O. Wang, E. Ma. *Scripta. Mater.* **61**, 423 (2009).
- [5] O.N. Senkov, S.V. Senkova, J.M. Scott, D.B. Miracle. *Mater. Sci. Eng. A* **393**, 12 (2005).
- [6] A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov. *Mater. Sci. Eng. A* **425**, 172 (2006).
- [7] H.S. Kim, S.I. Hong. *Acta Mater.* **47**, 7, 2059 (1999).
- [8] M.A. Munoz-Morris, S. Surinach, L.K. Varga, M.D. Baro, D.G. Morris. *Scripta Mater.* **47**, 31 (2002).
- [9] L. Wang, L. Ma, M. Chen, H. Kimura, A. Inoue. *Mater. Sci. Eng. A* **325**, 182 (2002).
- [10] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty. *Acta Mater.* **55**, 4067 (2007).
- [11] В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, В.В. Максимов, Т.Н. Моисеева, Е.А. Свиридова, В.И. Крысов. *Физика и техника высоких давлений* **21**, 2, 28 (2011).
- [12] J.L. Walter, F.E. Luborsky. *J. Appl. Phys.* **47**, 3648 (1976).
- [13] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов, О.Л. Утевская. *ФММ* **58**, 5, 991 (1984).
- [14] Y.C. Niu, X.F. Bian, W.M. Wang. *J. Non-Cryst. Solids* **341**, 40 (2004).
- [15] P. Murali, U. Ramamurty. *Acta Mater.* **53**, 1467 (2005).
- [16] А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.Е. Громов, В.В. Коваленко. *Механическое поведение аморфных сплавов. СибГИУ, Новокузнецк* (2006). 416 с.
- [17] A.L. Greer. In: *Rapidly Solidified Alloys* / Ed. H.H. Liebermann. Marcel Decker, NY (1993). P. 269.
- [18] J. Tan, Y. Zhang, B.A. Sun, M. Stoica, C.L. Li, K.K. Song, U. Kuhn, F.S. Pan, J. Eckert. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 151906 (2011).
- [19] J.J. Lewandowski, W.H. Wang, A.L. Greer. *Phil. Mag. Lett.* **85**, 2, 77 (2005).
- [20] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М.* (1982). 632 с.
- [21] M. Kusy, P. Riello, L. Battezzati. *Acta Mater.* **52**, 5031 (2004).
- [22] J.O. Wang, H.W. Zhang, X.J. Gu, K. Lu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer. *Mater. Sci. Eng. A* **375–377**, 980 (2004).
- [23] Y. Zhang, A.L. Greer. *J. Alloys Comp.* **434–435**, 2 (2007).
- [24] *Smithells Metals Reference Book* / Ed. V.F. Gale, T.C. Totemeir. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, (2004). 2072 p.
- [25] <http://www.webelements.com>
- [26] H.S. Chen. *Mater. Sci. Eng.* **26**, 79 (1976).
- [27] J. Latuch, A. Kokoszkiewicz, H. Matyja. *Mater. Sci. Eng. A* **226–228**, 809 (1997).
- [28] A.R. Yavari, A.L. Moulec, A. Inoue, N. Nishiyama, N. Lupu, E. Matsubara, W.J. Botta, G. Vaughan, M.D. Michiel, A. Kvik. *Acta Mater.* **53**, 1611 (2005).
- [29] Г. Абросимова, А. Аронин, О. Баркалов, Д. Матвеев, О. Рыбченко, В. Маслов, В. Ткач. *ФТТ* **53**, 2, 215 (2011).
- [30] В.И. Бетехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова. *ФТТ* **40**, 1, 85 (1998).
- [31] L.Y. Chen, A.D. Setyawan, H. Kato, A. Inoue, G.Q. Zhang, J. Saida, X.D. Wang, Q.P. Cao, J.Z. Jiang. *Scripta Mater.* **59**, 43 (2008).
- [32] C. Nagel, K. Ratzke, E. Schmidtke, J. Wolff, U. Geyer, F. Faupel. *Phys. Rev. B* **57**, 17, 10224 (1998).
- [33] R. Gerling, F.P. Schimansky, R. Wagner. *Acta Metall.* **36**, 3, 575 (1988).