

# Получение монолитных образцов из быстрозакаленных сплавов на основе Ni путем компактирования на наковальнях Бриджмена

Корзникова Г.Ф.<sup>†</sup>, Корзникова Е.А.<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>korznikova@anrb.ru; <sup>‡</sup>helenne@yandex.ru

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

## Production of bulk samples from Ni based melt-spun ribbons by Bridgman anvil consolidation

G.F. Korznikova, E.A. Korznikova

Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

Исследованы структура и свойства быстрозакаленных аморфных сплавов на основе Ni в исходном состоянии и после деформации на наковальне Бриджмена. Показано, что в исходном состоянии все ленты аморфны. При отжиге аморфных сплавов при температурах, близких к температуре стеклования наблюдается нанокристаллизация. Установлено, что большие степени деформации кручением под высоким давлением могут вызывать частичную кристаллизацию аморфных сплавов. Фрактурграфические исследования показали, что при разрушении и исходных аморфных и компактированных образцов наблюдаются зоны как хрупкого, так и вязкого разрушения.

**Ключевые слова:** аморфные сплавы, компактирование, кручение под высоким давлением.

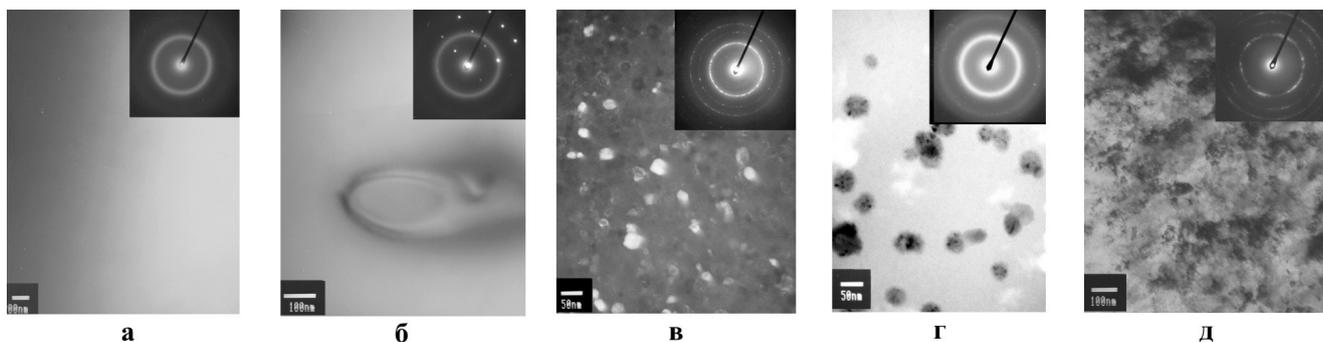
The structure and properties of Ni based melt-spun ribbons were studied in the initial as quenched state and after deformation on Bridgman anvils. It was shown, that the structure of as quenched ribbons is amorphous. Annealing at the temperatures close to the glass transition temperature leads to nanocrystallization of the ribbons. It was determined that severe plastic deformation by high pressure torsion can induce partial crystallization in the amorphous matrix. Microscopic study of the fracture surfaces showed that after the failure of both as quenched ribbons and consolidated samples the areas of brittle and ductile fracture were observed.

**Keywords:** amorphous alloys, consolidation, high pressure torsion.

### 1. Введение

Уникальные свойства аморфных материалов, такие как низкий модуль Юнга, высокая прочность, твердость, коррозионная стойкость привлекают внимание исследователей на протяжении нескольких последних десятилетий [1-3]. Однако возможность практического применения ограничена малой толщиной (обычно 10-50 мкм) и невысокой термостабильностью аморфных сплавов. Недавно удалось получить массивные слитки диаметром несколько мм методом высокоскоростной закалки из расплава с использованием левитации, однако этот метод применим лишь к сплавам в узком интервале составов, характеризующихся высокой способностью к стеклованию [2]. В то же время закалка расплава на

быстро вращающийся охлаждаемый барабан позволяет получать ленты сплавов в широком интервале составов [3]. Массивные образцы в этом случае могут быть получены последующей консолидацией лент методом, предотвращающим кристаллизацию. В частности, интенсивная пластическая деформация методом кручения на наковальнях Бриджмена позволяет успешно компактировать порошки при комнатной температуре [4]. Применение этого метода к аморфным лентам представляет особый интерес, поскольку получение аморфных лент закалкой на барабане проводится по отработанной технологии. Однако сохранение аморфной структуры при последующей деформации остается сложной задачей. Большие напряжения при деформации на наковальнях Бриджмена могут вызывать кристаллизацию аморфно-



**Рис. 1.** Тонкая структура сплава Ni-1 в исходном состоянии, светлое поле (а,б); сплава Ni-2 после отжига при 833 К в течение 30 минут, темное поле (в); сплава Ni-2 после кручения на  $\varphi=4\pi$  (г); Ni-1 после кручения на  $\varphi=8\pi$  (д).

го материала [5]. В настоящей работе исследовались аморфные сплавы системы Ni-Ti-Zr с добавлением Cu, Al, Si в закаленном состоянии и после деформации на наковальнях Бриджмена. Эти сплавы могут проявлять высокую прочность, твердость температурную стабильность и сопротивление коррозии в аморфном состоянии. Сплавы подобного состава, но с более высоким содержанием Ti, меньшим содержанием Si и без Al считаются потенциальными аморфными композитами.

## 2. Материал и методы исследования

Для исследований были выбраны аморфные ленты трех составов: Ni<sub>56</sub>Zr<sub>18</sub>Ti<sub>16</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub> (Ni-1), Ni<sub>56</sub>Zr<sub>18</sub>Ti<sub>13</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub> (Ni2A4) и Ni<sub>45</sub>Zr<sub>18</sub>Ti<sub>14</sub>Cu<sub>13</sub>Al<sub>5</sub>Si<sub>5</sub> (Ni-2). Ленты толщиной 0,03 мм разрезали на фрагменты размером 10–12 мм, складывали по 6 фрагментов и деформировали кручением на наковальне Бриджмена под давлением 6 ГПа до  $\varphi=8\pi$  оборотов. Консолидированные таким способом образцы имели толщину около 0,2 мм и диаметр около 6 мм. Степень деформации оценивали по формуле (1):

$$e = \ln (1 + (\varphi^*R / h_{IR})^2)^{1/2} \quad (1),$$

где  $\varphi$  – угол поворота подвижной наковальни,  $R$  – расстояние от оси вращения,  $h_{IR}$  – толщина образца после деформирования на расстоянии  $R$  от центра.

Анализ поперечного сечения образцов после кручения на наковальне Бриджмена осуществлялся с помощью оптического микроскопа «Axiovert». Исследования микроструктуры проводили на электронных микроскопах JEM - 2000EX и JXA-6400.

Механические испытания на растяжение и трехточечный изгиб проводили при комнатной температуре с помощью машины «Инстрон». Образцы размерами 1,5 × 0,2 × 6 мм для испытаний на изгиб вырезали из деформированных кручением дисков. Изгибные напряжения рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 1,5PL / bh^2 \quad (2),$$

где  $P$  – нагрузка;  $L$  – расстояние между опорами;  $b$  – ширина;  $h$  – толщина образца

Механические испытания на растяжение исходных аморфных образцов проводились на плоских микрообразцах, длиной 10 мм, шириной 4 мм, толщиной 40–80 мкм.

Дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на установках DSC Q1000 при непрерывном нагреве со скоростью 0,5 К/с.

## 3. Результаты и обсуждение

**Тонкая структура сплавов.** Как видно из фотографий просвечивающей электронной микроскопии, а также по гало на электронограммах, в исходном состоянии в целом все ленты аморфны (рис. 1а) за исключением состава Ni-1, где в аморфной матрице были обнаружены относительно крупные кристаллы (рис. 1б) размером порядка 1 мкм предположительно состава Ni<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si [2].

При деформировании на наковальнях Бриджмена кручением на  $\varphi=4\pi$  на краю образца, где истинная степень деформации максимальна, проходит частичная кристаллизация. На рис. 1г,д приведены снимки структуры и электронограммы образцов сплавов Ni-2 и Ni-1 после деформирования на  $\varphi=4\pi$  и  $\varphi=8\pi$  соответственно. Как видно в результате деформирования изменился характер электронограммы: первое кольцо, стало ярче, отчетливо стало видно второе и третье кольца и отдельные точечные рефлексы на них. С увеличением степени деформации увеличивается доля кристаллической фазы, электронограммы становятся все больше похожими на картины дифракции, характерные для поликристаллических ГЦК материалов (рис. 1д). Однако основная часть структуры остается аморфной во всех исследованных составах.

**Таблица 1**

Результаты термического анализа и вычисленные параметры, связанные со способностью к стеклованию.

	$T_g$ [К]	$T_x$ [К]	$\Delta H_c$ [Дж/г]	$\Delta T$ [К]	$\Delta G$ [Дж/ Кмоль]	$T_m$ [К]	$T_l$ [К]	$\Delta H_m$ [Дж/г]	$T_g/T_l$ / $T_g/T_m$	$T_x$ ( $T_g, T_l$ )
Ni-1	845	878,4	66,2	33,4	9,65	1244	1284	46,0	0,66 0,68	0,41
Ni-2	813	830,6	68,7	17,6	11,37	1241	1263	52,6	0,64 0,65	0,40

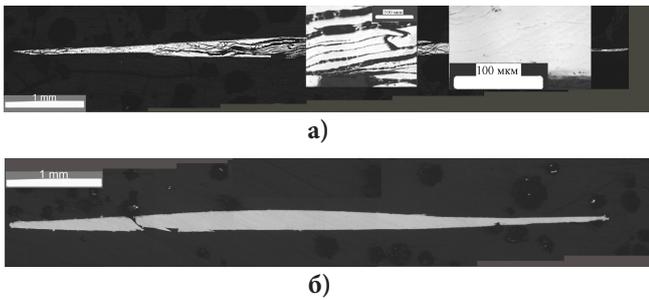


Рис. 2. Поперечное сечение ленты Ni2A4, деформированной на  $\varphi=4\pi$  (а) и на  $\varphi=7\pi$  (б).

Считают, что основными движущими силами нанокристаллизации при деформации являются локальный разогрев поверхности при кручении [3] и собственно пластическая деформация, повышающая внутреннюю энергию материала и генерирующая свободный объем, но конкретные механизмы кристаллизации при деформации остаются до конца не ясными и дискутируются.

**Термическая стабильность.** По данным дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры стеклования  $T_g$  (первая точка перегиба на кривой нагрева) и температура первичной кристаллизации  $T_x$  (см. Табл.1). Как показали измерения  $T_g$  и  $T_x$  в лентах сплава Ni-1 больше, чем в сплаве Ni-2, на 32 и 48 К соответственно. Температуры плавления ( $T_m$ ) и ликвидуса ( $T_l$ ) в обоих сплавах близки по значениям, но в сплаве Ni-1 несколько выше. Энтальпия кристаллизации ( $\Delta H_c$ ), составившая 68,7 Дж/г для состава Ni-2 незначительно выше энтальпии кристаллизации состава Ni-1 (66,2 Дж/г).

Для оценки стабильности данных сплавов была посчитана энергия активации кристаллизации  $\Delta G$  при  $T_g$  по методу Киссинджера  $\Delta G = 4\Delta H_m T^2(T_m - T) / [T_m(T - T_m)^2]$ . Подробные данные измеренных и вычисленных параметров представлены в таблице 1. Как видно, все параметры, связанные со способностью к стеклованию для сплава Ni-2 ниже, чем для сплава Ni-1. После деформации сплава Ni-1 температура стеклования изменилась незначительно, в то время как в образце Ni-2 температура стеклования понизилась на 10 К. Температура кристаллизации обоих составов понизилась не более чем на 2 К. В компактированных образцах по сравнению с исходными заметно уменьшается энтальпия кристаллизации, что можно объяснить двумя факторами: уменьшением свободного объема [4], а также протеканием индуцированной частичной кристаллизации.

В процессе отжига при температурах 833 К и 853 К в течение 30 минут идет полная нанокристаллизация сплавов Ni2A4 и Ni-2. Размер зерен составляет 20-30 нм (рис. 1в). Сплав Ni-1 при температуре 833 К кристаллизуется частично. Увеличение температуры отжига на 10-20 К влияет на размер зерен в сплавах не существенно.

**Анализ поперечного сечения компактированных образцов.** Было обнаружено, что при кручении на небольшие углы консолидация лент вблизи оси кручения проходит не полностью, отчетливо видно поры и несплошности, закручивающиеся исходные ленты. Аналогичные особенности вязкого течения аморфного материала при интенсивной пластической деформации

были выявлены в модельном эксперименте в работе [5]. На более отдаленных участках наблюдается ровная однородная структура преимущественно без пор (рис. 2а). Очевидно, это связано с зависимостью степени деформации от расстояния до оси деформации, как это следует из формулы (1). Увеличение угла кручения до  $\varphi=7\pi$  приводит к однородной структуре поперечного сечения (рис. 2б), поры и несплошности не наблюдаются как на краю, так и вблизи оси кручения, не видно следов исходных лент и, следовательно, консолидация лент сплава Ni2A4 в данном случае прошла полностью. Вариация углов кручения наковальни и исследование структуры поперечного сечения позволили оценить по формуле (1) минимальную деформацию, необходимую для полной консолидации, которая составила  $e=4,4$  при давлении 6 ГПа.

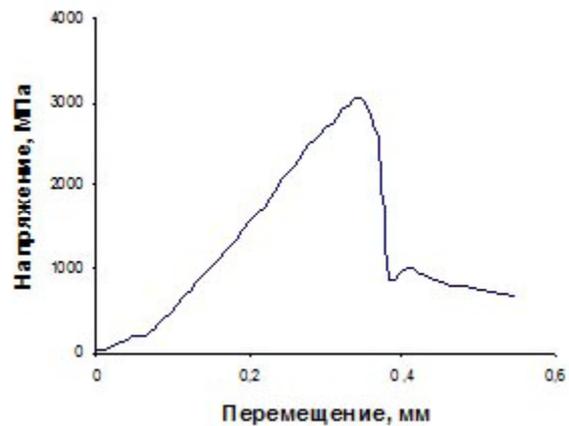
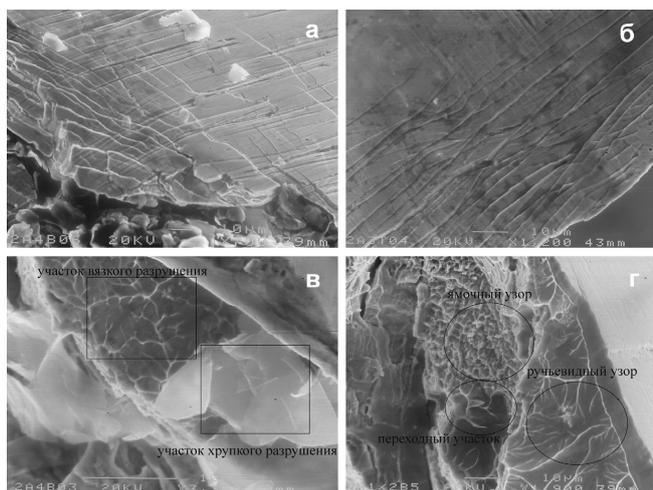


Рис. 3. Диаграмма напряжение – перемещение консолидированного образца Ni1 полученная при испытании на трехточечный изгиб.

**Механические свойства.** Консолидированные образцы подвергались испытаниям на трехточечный изгиб. Кривые изгиба имеют перевернутый V-образный вид (рис. 3) с максимумом, соответствующим пределу текучести ( $\sigma_T$ ). Максимальный предел текучести порядка 3 ГПа после трехточечного изгиба показал состав Ni-1, в остальных сплавах  $\sigma_T$  не превышал 1,2 ГПа. Следует отметить, что общий вид диаграмм коррелирует с теоретическими представлениями о механизмах деформации и разрушения, действующих в аморфных материалах [6]. По данным испытаний на растяжение были измерены модули упругости сплавов Ni-1 и Ni-2 в исходном состоянии, которые составили 120,38 МПа и 97,67 МПа соответственно.

**Фрактография.** Исследования деформационного рельефа поверхности и изломов образцов, полученных при механических испытаниях растяжением и трехточечным изгибом, показали, что деформация исходных и консолидированных образцов идет с образованием полос деформации. На рис. 4а,б видно, что деформационные полосы имеют некоторую периодичность и вероятно образуются из-за перемещения групп атомов в плоскости максимальных касательных напряжений. В работах [7,8] предполагается, что для образования полос деформации в аморфных материалах должно присутствовать некоторое количество свободного объема,



**Рис. 4.** Деформационный рельеф аморфного некомпактированного образца сплава Ni2A4 после испытания на растяжение (а). Деформационный рельеф (б) и изломы (в,г) консолидированных образцов после испытаний на трехточечный изгиб. б,в - Ni2A4; г - Ni-1.

и с увеличением доли свободного объема увеличивается диффузионная подвижность атомов и скорость деформации [2].

При анализе поверхности излома консолидированных образцов (рис. 4в,г) были обнаружены участки и хрупкого, и вязкого разрушения, что свидетельствует о сложном характере разрушения. На рис. 4г можно выделить так называемые «ручьевидные», характерные для хрупкого разрушения и «ямочные» узоры, которые наблюдают при вязком разрушении.

Такие картины фрактографии наблюдают, обычно, в структурах смешанного типа, содержащих относительно твердые и относительно мягкие компоненты, когда хрупкое разрушение по твердой составляющей структуры чередуется с вязким разрушением в мягкой составляющей, что обеспечивает максимальные значения прочности. В случае аморфных сплавов предполагается, что ручьевидные участки образуются в тех местах, где на материал действуют и нормальные и касательные напряжения [8]. Ямочный узор может сформироваться там, где идет локальный разогрев поверхности, который происходит из-за высвобождения накопленной энергии деформации во время образования и роста деформационных полос и может достигать температуры плавления стекла [2,8]. Следует заметить, что ручьевидные узоры наблюдались значительно чаще, к тому же на рис. 3г отчетливо видно, как ручьевидные участки переходят в ямочные. По-видимому, в основном происходит хрупкое разрушение, а вязкое разрушение является следствием развития хрупкого и наблюдается лишь вблизи структурных неоднородностей.

#### 4. Выводы

1. В исходном состоянии все исследованные быстро-закаленные ленты системы NiTiZr показывают в целом аморфное состояние, но в образцах Ni-1 методами ПЭМ были обнаружены отдельные кристаллы размером 300-500 нм, предположительно, фазы  $Ni_3Zr_2Si$ .

2. Сплав Ni-1, содержащий меньше Cu и Al, больше Ti чем сплав Ni-2, имеет более высокую термостабильность, твердость, модуль Юнга и способность к стеклованию.

3. Энтальпия кристаллизации меньше у консолидированных образцов по сравнению с исходными, что возможно связано с появлением зародышей кристаллической фазы и изменением структуры самой аморфной фазы в консолидированных образцах.

4. При консолидации кручением на наковальнях Бриджмена наблюдается частичная кристаллизация аморфных сплавов. С увеличением степени деформации объемная доля кристаллической фазы увеличивается, причем в сплаве Ni-2 с повышенным содержанием Cu кристаллизация начинается при больших степенях деформации. Это означает, что при деформации аморфная фаза максимально сохраняется в сплаве имеющем меньшую твердость и меньший модуль Юнга, что облегчает консолидацию материала.

5. Деформация аморфных лент идет с образованием деформационных полос. Разрушение консолидированных образцов происходит смешанным путем: как за счет хрупкого распространения трещин, так и за счет вязкого течения, что обеспечивает высокие прочностные характеристики консолидированных образцов.

*Авторы благодарят доктора Т. Чеппе за предоставленные аморфные сплавы и проведенные измерения термостабильности образцов*

#### Литература

1. J. Eckert, J.S. Pauly, C. Duhamel. *Adv. Eng. Mater.* **9**(6), 443 (2007).
2. T. Cheppe, E. Vassileva, J. Dutkevicz. *Solid State Phenom.* **101-102**, 241 (2005).
3. G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, S.V. Dobatkin, I.I. Zver'kova, D.V. Matveev, O.G. Rybchenko, and E.V. Tat'yanin. *Phys. Solid State* **49**, 1034 (2007) [Г.Е.Абросимова, А.С.Аронин, С.В. Добаткин и др. *ФТТ* **49**, 983 (2007)].
4. V.I. Betehtin, A.M. Glezer, A.G. Kadomtzev, A.Yu. Kipyatkova. *Fizika Tverdogo Tela* **40**, 85 (1998) (in Russian) [В.И. Бетехтин, А.М.Глезер, А.Г.Кадомцев, А.Ю. Кипяткова. *ФТТ* **40**, 85 (1998)].
5. A.V. Perig, N.N. Golodenko, I.G. Zhdankov, I.I. Boiko, A.A. Sitnik. *Letters on Materials* **1**(4), 217 (2011) (in Russian) [А.В. Периг, Н.Н. Голоденко, Я.Г. Жбанков, И.И. Бойко, А.А. Ситник *Письма о материалах* **1**(4), 217 (2011)].
6. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. *Аморфные металлы*. М.: *Металлургия* (1987) 328 с.
7. P.F. Steif, F. Spaepen, J.W. Hutchinson. *Acta Metall.* **30**, 447 (1982).
8. S. Pauly, J. Das. *Adv. Eng. Mater.* **9**, 487 (2007).