

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.153.2

ЭВОЛЮЦИЯ ПОЛОС СДВИГА В СТРУКТУРЕ
АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ
ПРИ ПРОКАТКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2021 г. А. Г. Игревская^{а, *}, А. И. Базлов^б

^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: a.igrevskaya@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.

После доработки 17.08.2020 г.

Принята к публикации 23.09.2020 г.

Исследовано влияние прокатки с разной величиной относительной деформации при комнатной температуре, температуре 300°C и температуре кипения жидкого азота на структуру поверхности сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$, эволюцию полос сдвига, а также на микротвердость данного сплава. Для изучения изменений, происходящих в структуре в результате механической обработки, использовались методы сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Для исследования влияния прокатки на механические свойства лент была измерена микротвердость по Виккерсу. На основании полученных результатов сделаны выводы об изменении твердости в зависимости от режима прокатки лент сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$. Установлено, что с повышением степени деформации микротвердость лент уменьшается в результате прокатки как при комнатной, так и при повышенных и пониженных температурах, что связано с образованием полос сдвига в структуре и увеличением количества свободного объема тем больше, чем больше степень деформации. Наибольшее снижение микротвердости сплава достигается в результате прокатки при температуре жидкого азота.

Ключевые слова: аморфные сплавы, цирконий, прокатка, полосы сдвига, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323021020054

ВВЕДЕНИЕ

Металлические стекла на основе циркония обладают привлекательными механическими свойствами: высокой прочностью и твердостью. Однако они имеют достаточно низкую пластичность, с чем и связано их неширокое распространение в промышленности [1–8]. На сегодняшний день существуют разные способы повышения пластичности металлических стекол [5, 6], одним из наиболее эффективных является пластическая деформация [9–13] и криогенное воздействие [14–17].

Механические свойства аморфных металлов в значительной степени определяются их структурой, а именно отсутствием дефектов кристаллического строения, таких как дислокации и границы зерен. Известно, что для повышения пластичности металлического стекла необходимо добиться образования большого количества полос сдвига [18, 19], их равномерного распределения по поперечному сечению материала и предотвращения развития одной главной полосы сдвига [20–24].

Максимальное зарегистрированное уменьшение толщины металлических стекол после холодной деформации составляет 92% [25]. В металлических стеклах, подвергнутых холодной деформации [26, 27], неизбежно образуются внутренние напряжения. Эти напряжения могут быть использованы для повышения пластичности образцов из металлического стекла [28, 29] и оказывают заметное влияние на такие свойства, как твердость и пластичность [21]. Из литературных данных известно, что при деформации происходит увеличение “беспорядка” или “омоложение” в металлических стеклах, что связано с уменьшением координационного числа атомов и увеличением “свободного объема” [30]. Данный эффект может достигаться за счет различных внешних воздействий на металлическое стекло. В том числе известно, что полоса сдвига является областью с повышенной относительно матрицы величиной свободного объема [31], при этом область с увеличенным свободным объемом локализуется не строго в полосе сдвига, а распространяется на некоторое расстояние вокруг полосы сдвига.

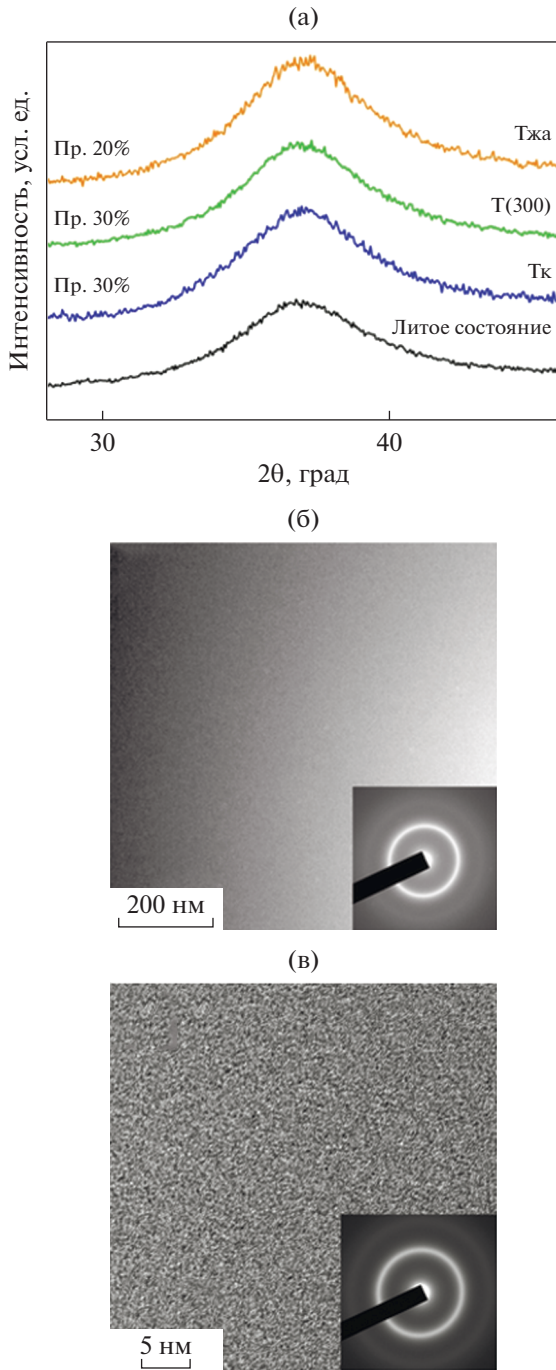


Рис. 1. Дифрактограммы лент до и после прокатки при различных температурах (а). Микроструктура лент (ПЭМ) в исходном состоянии (б) и после прокатки при повышенной температуре со степенью деформации 30%. Вставки на (б) и (в) – дифракционная картина от выбранной области.

Таким образом, холодная деформация может являться одним из способов повышения пластичности металлических стекол, равно как и криогенная обработка. При этом основным фактором,

определяющим величину свободного объема в материале, является удельное число полос сдвига. Данная работа посвящена исследованию влияния степени и температуры деформации на эволюцию полос сдвига в сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$, а также на его механические свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Приготовление сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ (ат. %) осуществляли в индукционной вакуумной печи в атмосфере аргона (давление 10^{-3} Па) путем сплавления циркония, алюминия и меди (чистотой 99.99%), железа (99.9%). Ленты толщиной 40 мкм получали в результате быстрого охлаждения (заковки) расплава (БЗР) на вращающемся со скоростью 42 м/с (тангенциальная скорость поверхности) медном диске. Толщину лент измеряли цифровым микрометром с точностью ± 1 мкм. Структуру образцов исследовали методами рентгеновской дифрактометрии в монохроматическом $CuK\alpha$ -излучении на дифрактометре Bruker D8 Advance, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega LMN и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы для ПЭМ готовили методом ионного утонения. Деформацию образцов сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ проводили методом многопроходной прокатки, предварительно зажав ленты между двумя стальными листами толщиной 1 мм. При деформации при повышенной ($\sim 300^\circ C$) и криогенной температуре (температуре кипения жидкого азота), нагревали и охлаждали только пакет, состоящий из обкладок и образцов. Микротвердость лент измеряли на микротвердомере марки Wilson & Wolpert 402 MVD с использованием нагрузки, равной 245 мН. Линейную плотность полос сдвига определяли как количество пересечений со ступенями сдвига на единицу длины: в направлении, параллельном прокатке, выбирали единый масштаб, и определяли количество пересечений со следами выхода полос сдвига.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1а представлены дифрактограммы лент сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ в БЗР и прокатанном состоянии. На всех дифрактограммах наблюдается широкий диффузный максимум, свидетельствующий об образовании аморфной структуры. Формирование такой структуры при БЗР подтверждается электронно-микроскопическим исследованием микроструктуры (рис. 1б), в которой наблюдается равномерный контраст, характерный

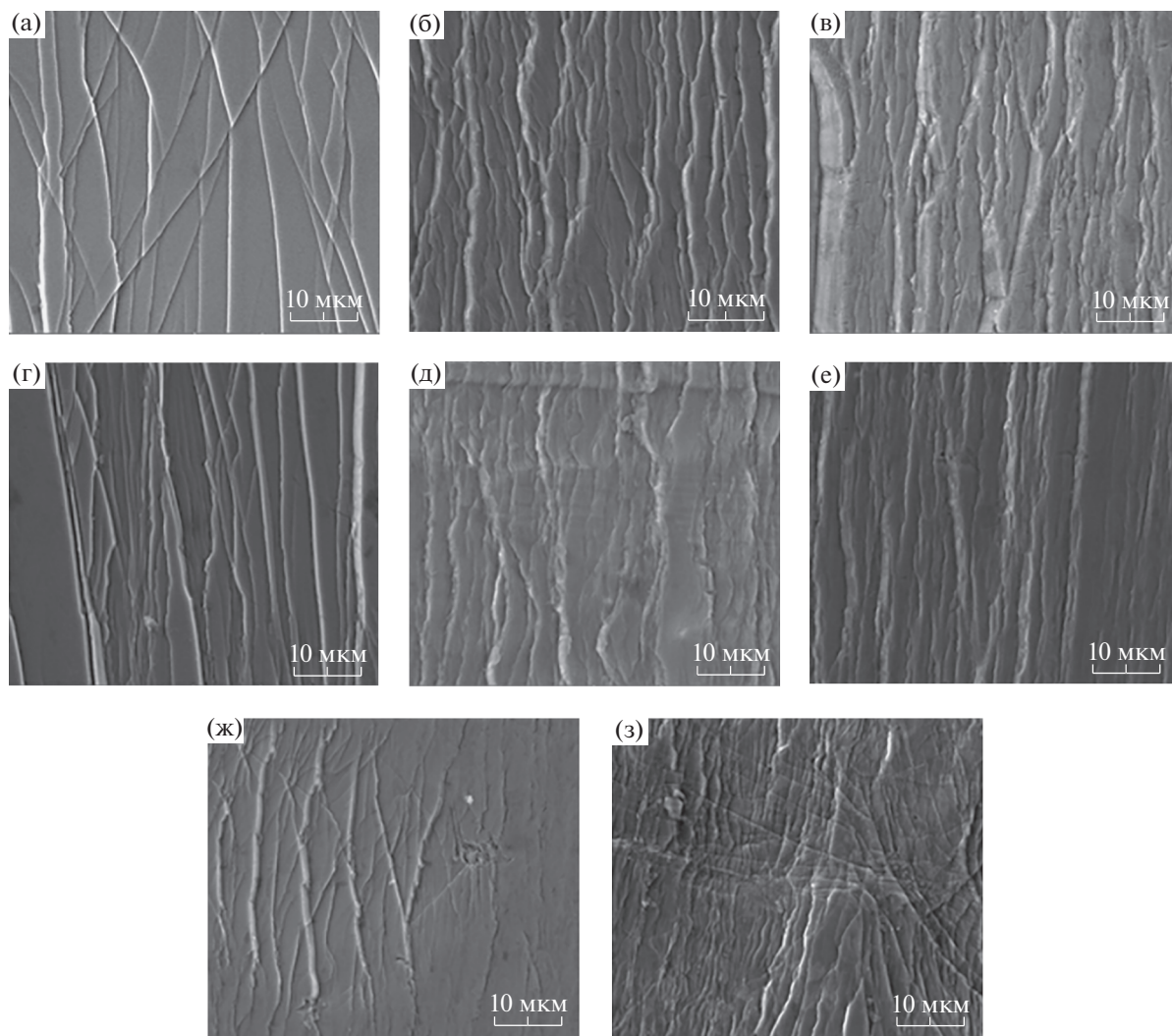


Рис. 2. Поверхность лент после прокатки с разной степенью деформации: при комнатной температуре (а – 5% деформации; б – 15% деформации; в – 30% деформации), при температуре 300°C (г – 5% деформации; д – 15% деформации; е – 30% деформации), при температуре жидкого азота (ж – 5% деформации; з – 20% деформации).

для аморфного состояния, а на дифракционной картине – широкое аморфное гало.

После прокатки при различных температурах структура лент остается полностью аморфной, что подтверждается наличием широких диффузных максимумов на дифрактограммах (рис. 1а) и микроструктурой после прокатки при 300°C (рис. 1в). Образование кристаллических фаз при прокатке не наблюдается.

Для анализа влияния степени и температуры деформации на структуру полос сдвига, поверхность лент была исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2 представлены микрофотографии поверхностей лент после прокатки. На поверхности лент наблюдается большое число ступенек, образованных полосами сдвига при выходе на поверхность. Данные сту-

пеньки расположены под углом около 45° относительно плоскости ленты и перпендикулярны направлению прокатки. Схема, иллюстрирующая распространение полос сдвига, приведена на рис. 3.

При этом вне зависимости от температуры прокатки при увеличении относительной деформации наблюдается увеличение числа полос сдвига и изменение их морфологии с преимущественно линейной на искривленную, с большим количеством мелких ступенек. При малой относительной деформации выходы полос сдвига распределены равномерно по длине ленты, однако расстояние между ними достаточно велико. С увеличением степени деформации наблюдается образование большого числа мелких выходов полос сдвига между ступеньками, образованными на начальных стадиях деформации.

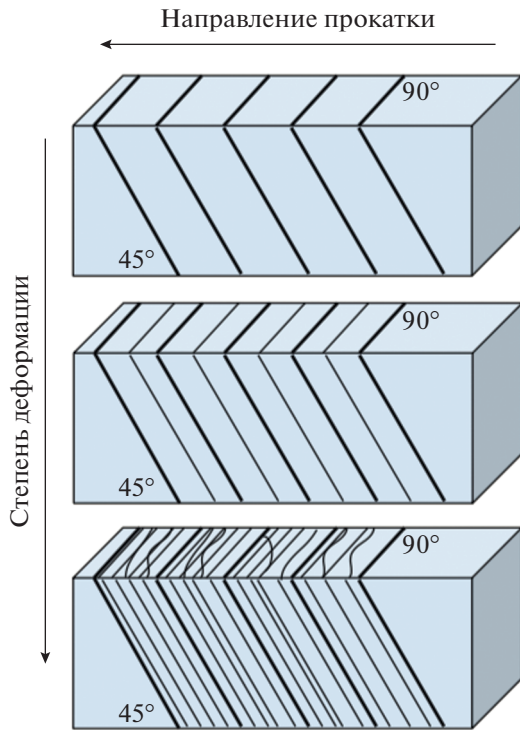


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая распространение полос сдвига при прокатке с разной степенью деформации.

Деформация при комнатной и повышенной температурах не приводит к изменению направления полос сдвига в независимости от степени деформации, в то время как при прокатке при температуре кипения жидкого азота с увеличением степени деформации наблюдаются не только локальные изгибы полос сдвига, но и изменение кардинального направления их распространения относительно направления прокатки. Формируются полосы сдвига под различным углом к направлению прокатки, наблюдается формирование “узлов” из ступенек на поверхности ленты.

Для оценки влияния деформации на количество полос сдвига, была измерена линейная плотность полос сдвига. На рис. 4 представлены результаты измерения линейной плотности полос сдвига и микротвердости лент в зависимости от вида обработки.

Плотность полос сдвига в материале после прокатки при комнатной и повышенной температурах примерно равна. Наблюдается близкий к линейному рост плотности полос сдвига с увеличением величины деформации. В тоже время после прокатки при криогенной температуре плотность полос сдвига уже после 5% деформации сопоставима с плотностью полос сдвига при деформации 15% при комнатной температуре.

При дальнейшем увеличении величины деформации, наблюдается сильный рост числа полос сдвига в материале.

Можно выделить критическую плотность полос сдвига, после достижения которой наблюдается искривление ступенек полос сдвига на поверхности. При всех вариантах обработки она составила около 1 мкм^{-1} . С увеличением относительной деформации при прокатке при криогенной температуре наблюдается не только увеличение числа параллельных полос сдвига и их локальное искривление, но и их разветвление и изменение направления движения. Это означает, что при достижении определенной плотности полос сдвига величина свободного объема увеличивается настолько, что становится возможным формирование полос сдвига не только в направлении максимальных касательных напряжений, но и в других направлениях. Такое возможно только при существенном облегчении зарождения и продвижения полос.

После деформации в материале наблюдается снижение микротвердости сплава при всех исследованных режимах прокатки (рис. 4б). При этом вне зависимости от режима величина снижения микротвердости пропорциональна степени деформации и, соответственно, плотности полос сдвига (рис. 5).

Снижение микротвердости сплава в результате деформации, объясняется формированием в его структуре большого числа полос сдвига и сопутствующим повышением величины свободного объема [32]. Так как плотность полос сдвига достаточно большая, а свободный объем распространяется на расстояние вплоть до нескольких микрометров [33], то можно утверждать, что прокатка лент сплава $\text{Zr}_{62.5}\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$ приводит к его макроскопическому омоложению [34]. Под омоложением подразумевается процесс обратный структурной релаксации, т.е. восстановление “утраченного” в процессе нагрева металлического стекла свободного объема. Так как ленты прокатывались в БЗР состоянии при комнатной температуре, то можно утверждать, что деформированное состояние является более неравновесным, относительно величины свободного объема, по сравнению с исходным состоянием. Этот процесс, в свою очередь, облегчает зарождение и продвижение новых полос сдвига при индентировании материала.

Наблюдаемые зависимости микротвердости от степени деформации при различных температурах позволяют предположить, что при деформации при повышенных температурах происходит не только процесс омоложения металлического стекла, посредством образования полос сдвига,

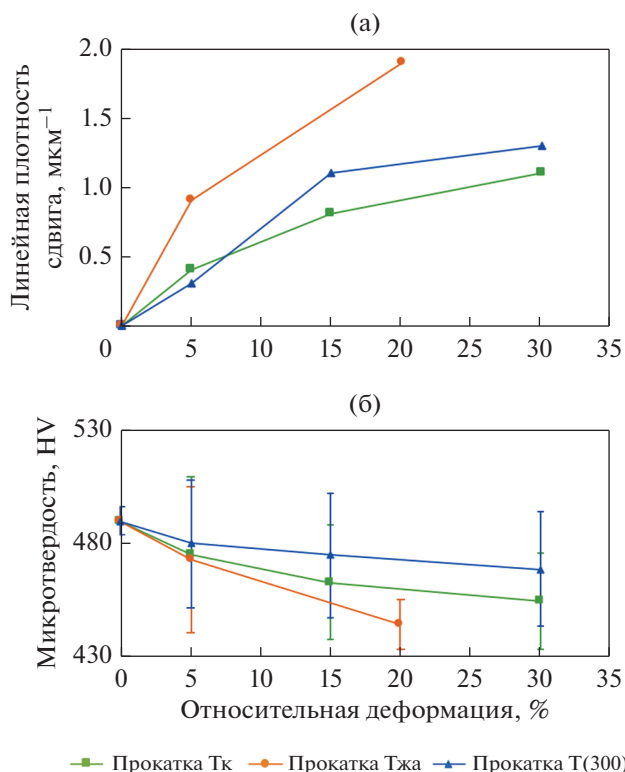


Рис. 4. Зависимость линейной плотности полос сдвига от величины относительной деформации (а), зависимость микротвердости лент от величины относительной деформации (б).

но и параллельный процесс структурной релаксации при термическом нагреве [35]. При этом данные процессы оказывают противоположное влияние на величину свободного объема. Однако, судя по снижению микротвердости при увеличении величины деформации, эффект, вносимый полосами сдвига, сильнее, чем от структурной релаксации. Вероятно, это объясняется сравнительно низкой температурой деформации ($T_g = -80^\circ\text{C}$), в то время как активные процессы структурной релаксации наблюдаются при температурах примерно на 20°C ниже температуры расстеклования (T_g) [16].

Наблюдаемое значительное снижение микротвердости после прокатки при температуре жидкого азота, объясняется крайне высокой плотностью полос сдвига после деформации, и соответственно сильнейшим эффектом омоложения металлического стекла. Такое сильное снижение микротвердости сплава, и соответствующее ему облегчение зарождения и продвижения полос сдвига объясняет формирование в структуре ленты полос сдвига не только в направлении максимальных касательных напряжений, что и приводит к их искривлению. И в свою очередь, большое число по-

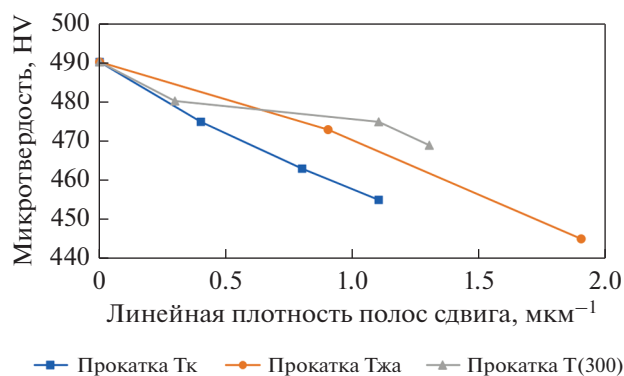


Рис. 5. Зависимость микротвердости от линейной плотности полос сдвига.

лос сдвига оказывает не только омолаживающий эффект на материал, но и является препятствием для развития одной доминантной полосы сдвига — способствующей разрушению материала [36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализировано влияние степени деформации при прокатке аморфных лент сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ при различной температуре на структуру и развитие полос сдвига, проведен анализ влияния плотности полос сдвига на микротвердость сплава. Показано, что плотность полос сдвига зависит не только от величины, но и от температуры деформации, причем наибольшая плотность полос сдвига наблюдается после деформации при температуре кипения жидкого азота. После достижения значений линейной плотности полос сдвига $\sim 1 \text{ мкм}^{-1}$ наблюдается локальное искривление ступенек, образованных полосами сдвига, при этом дальнейшее повышение плотности полос сдвига приводит к изменению кардинального направления их продвижения и образованию на поверхности ленты “узлов” из выходов полос сдвига. С увеличением плотности полос сдвига и величины деформации наблюдается сильное снижение микротвердости сплава вплоть до 20% от микротвердости БЗР сплава, что говорит о значительном эффекте омоложения сплава после деформации, связанного с формированием большого количества свободного объема, как в полосе сдвига, так и вокруг нее. Таким образом, деформационная обработка является одним из эффективных способов омоложения металлических стекол и, возможно, способна дать положительный эффект для снижения хрупкости данных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90224.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma E., Ding J.* Tailoring structural inhomogeneities in metallic glasses to enable tensile ductility at room temperature // *Mater. Today*. 2016. V. 19. P. 568–579.
2. *Wang W.H.* The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses // *Prog. Mater. Sci.* 2012. V. 57. P. 487–656.
3. *Sun Y., Concustell A., Greer A.L.* Thermomechanical processing of metallic glasses: extending the range of the glassy state // *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1. P. 16–39.
4. *Sun B.A., Wang W.H.* The fracture of bulk metallic glasses // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 74. P. 211–307.
5. *Kosilov A.T., Ozherelyev V.V., Kalinin R.B.* Plastic Properties of a Metallic Iron Glass Model under Uniaxial Tension // *Phys. Met. Metall.* 2019. V. 120. P. 95–100.
6. *Zhang A., Chen D., Chen Z. Long Y., Li Y., Wang S., Ma L., Zhang J.* Effect of Chemical Bonding on the Thermal Stability of Cu–Zr–Rich Cu–Zr–Al Bulk Metallic Glasses // *Phys. Metals Metallogr.* 2019. V. 120. P. 667–671.
7. *Churyumov A.Yu., Bazlov A.I., Solonin A.N. Zadorozhnyi V.Yu., Louzguine-Luzgin D.V., Xie G.Q., Li S.* Structure and mechanical properties of Ni–Cu–Ti–Zr composite materials with amorphous phase // *Phys. Metals Metallogr.* 2013. V. 114. P. 773–778.
8. *Korshunov L.G., Chernenko N.L. & Goikhenberg Y.N.* Structural transformations and tribological properties of amorphous alloys upon wear at room and cryogenic temperatures // *Phys. Met. Metal.* 2009. V. 108. P. 310–320.
9. *Qiao J., Ji H., Liaw P.K.* Metallic glass matrix composites // *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 2016. V. 100. P. 1–69.
10. *Grell D., Dabrock F., Kerscher E.* Cyclic cryogenic pre-treatments influencing the mechanical properties of a bulk glassy Zr-based alloy *Fatigue Fract // Eng. Mater. Struct.* 2018. V. 41. P. 1330–1343.
11. *Lee J.I., Kim J.W., Oh H.S., Park J.S., Park E.S.* Abnormal devitrification behavior and mechanical response of cold-rolled Mg-rich Mg–Cu–Gd metallic glasses // *Acta Mater.* 2016. V. 116. P. 238–249.
12. *Stolpe M., Kruzic J.J., Busch R.* Evolution of shear bands, free volume and hardness during cold rolling of a Zr-based bulk metallic glass // *Acta. Mater.* 2014. V. 64. P. 231–240.
13. *Pan J., Wang Y.X., Guo Q., Zhang D., Greer A.L., Li Y.* Extreme rejuvenation and softening in a bulk metallic glass // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 560.
14. *Denis P., Meylan C.M., Ebner C., Greer A.L., Zehetbauer M., Fecht H.-J.* Rejuvenation decreases shear band sliding velocity in Pt-based metallic glasses // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. V. 684. P. 517–523.
15. *Yu J., Wang M., Lin S.* Slower icosahedral cluster rejuvenation drives the brittle-to-ductile transition in nanoscale metallic glasses // *Comput. Mater. Sci.* 2017. V. 140. P. 235–243.
16. *Ketov S.V., Sun Y.H., Nachum S., Lu Z., Checchi A., Beraldin A.R., Bai H.Y., Wan W.H., Louzguine D.V., Carpenter M.A., Greer A.L.* Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain // *Nature*. 2015. V. 524. P. 200–203.
17. *Hufnagel T.C.* Metallic glasses: cryogenic rejuvenation // *Nat. Mater.* 2015. V. 14. P. 867–868.
18. *Ketov S.V., Trifonov A.S., Ivanov Y.P., Churyumov A.Y., Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Jiang J., Louzguine-Luzgin D.V., Eckert J., Orava J., Greer A.L.* On cryothermal cycling as a method for inducing structural changes in metallic glasses // *NPG Asia Mater.* 2018. V. 10. P. 137–145.
19. *Guo W., Yamada R., Saida J.* Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment // *Intermetallics*. 2018. V. 93. P. 141–147.
20. *Das J., Tang M.B., Kim K.B., Theissmann R., Baier F., Wang W.H., Jürgen Eckert.* “Work-Hardenable” Ductile Bulk Metallic Glass // *Phys Rev Lett.* 2005. V.94. 205501.
21. *Scudino S., Jerliu B., Pauly S., Surreddi K.B., Kuhn U., Eckert J., Liu G.* Ductile bulk metallic glass by controlling structural heterogeneities // *Scripta Mater.* 2011. V. 65. P. 815.
22. *Conner R.D., Dandliker R.B., Johnson W.L.* Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ metallic glass matrix composites // *Acta Mater.* 1998. V. 46. P. 6089.
23. *Choi-Yim H., Busch R., Köster U., Johnson W.L.* Synthesis and characterization of particulate reinforced $Zr_{57}Nb_{5}Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic glass composites // *Acta Mater.* 1999. V. 47. P. 2455.
24. *Hays C.C., Kim C.P., Johnson W.L.* Microstructure Controlled Shear Band Pattern Formation and Enhanced Plasticity of Bulk Metallic Glasses Containing in situ Formed Ductile Phase Dendrite Dispersions // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 2901.
25. *Hofmann D.C., Suh J.Y., Wiest A., Duan G., Lind M.L., Demetriou M.D., Johnson W.L.* Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility // *Nature*. 2008. V. 451. P. 1085.
26. *Wu F.F., Zhang Z.F., Mao S.X.* Compressive properties of bulk metallic glass with small aspect ratio // *Acta Mater.* 2009. V. 57. P. 257.
27. *Cao Q.P., Liu J., Yang K., Xu F., Yao Z., Minkow A., Fecht H., Ivanisenko J., Chen L., Wang X., Qu S., Jiang Jiangsong* Effect of pre-existing shear bands on the tensile mechanical properties of a bulk metallic glass. // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 1276–1292.
28. *Song K.K., Pauly S., Zhang Y., Scudino S., Gargarella P., Surreddi K.B., Kuhn U., Eckert J.* Significant tensile ductility induced by cold rolling in $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ bulk metallic glass // *Intermetallics*. 2011. V. 19. P. 1394–1398.
29. *Lee M.H., Das J., Lee K.S., Kuhn U., Eckert J.* Effect of prestraining on the deformation and fracture behavior of $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{9.8}Ni_{10.2}Be_{25}$ // *Phys. Stat. Solidi RRL.* 2009. V. 3. P. 46–48.

30. *Zhang Y., Wang W.H. & Greer A.L.* Making metallic glasses plastic by control of residual stress // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P.857–860.
31. *Liu J.W., Cao Q.P., Chen L.Y., Wang X.D., Jiang J.Z.* Shear band evolution and hardness change in cold-rolled bulk metallic glasses // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 4827–4840.
32. *Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G.* Density changes in shear bands of a metallic glass determined by correlative analytical transmission electron microscopy // *Ultramicroscopy.* 2014. V. 142. P. 1–9.
33. *Lee M.H., Lee K.S., Das J., Thomasd J., Kühnd U., Eckert J.* Improved plasticity of bulk metallic glasses upon cold rolling // *Scripta Mater.* 2010. V. 62. P. 678–681.
34. *Scudino S.* Mechanism of shear banding during cold rolling of a bulk metallic glass // *J. Alloys Compounds.* 2019. V. 773. P. 883–889.
35. *Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E.* Shear bands in metallic glasses // *Mater. Sci. Eng.: R: Reports.* 2013. V. 74. P. 71–132.
36. *Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y.* Softening and dilatation in a single shear band // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 5146–5158.