

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Базлов Андрей Игоревич

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МЕХАНИЗМЫ
ДЕФОРМАЦИИ ОБЪЁМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА
ОСНОВЕ Ni, Fe, Zr**

Специальность 05.16.01
Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
К.т.н. Чурюмов Александр Юрьевич

Научный консультант
Д.т.н. Лузгин Дмитрий Валентинович

Москва - 2018

Содержание

Введение	3
Актуальность работы	3
Цель работы	4
Научная новизна	4
Практическая значимость	5
Апробация работы	5
1. Аналитический обзор литературы.....	7
1.1 Получение металлических стекол.....	7
1.2 Структура металлических стекол.....	9
1.3 Термическая стабильность металлических стекол.....	12
1.4 Деформация металлических стекол	19
1.5 Влияние структуры на свойства металлических стекол	22
Выводы из аналитического обзора литературы:	28
2. Методика проведения экспериментов.....	29
3. Исследование процессов деформации ОМС	31
Выводы из главы 3	53
4. Исследование влияния процесса кристаллизации на СОС аморфных сплавов.....	55
Выводы из главы 4	82
5. Формирование наноструктурированных ОМС в процессе циклической обработки в упругой области.....	85
Выводы по главе 5	105
Выводы	106
Список использованных источников.....	108

Введение

Актуальность работы

На сегодняшний день возможности упрочнения металлических сплавов с кристаллической структурой близки к исчерпанию. Значительные усилия исследователей дают лишь небольшой прирост прочностных свойств. Таким образом, требуется новый современный класс конструкционных и функциональных материалов, а также методы их получения и обработки.

Аморфные сплавы, благодаря наличию однородной структуры и отсутствию дефектов кристаллического строения, таких как дислокации и границы зерен, демонстрируют значительно более высокий уровень механических свойств, превосходящий уровень свойств, достигнутых на кристаллических сплавах, применяемых в настоящее время. Однако, данные материалы имеют серьезный недостаток, а именно отсутствие пластичности на растяжение и низкую пластическую деформацию при сжимающих нагрузках, что делает их склонными к хрупкому разрушению, и соответственно, сильно ограничивает их возможное применение.

Для решения данной проблемы, необходимо понимать механизмы деформации и кристаллизации металлических стекол (МС), а также влияние структуры МС на их свойства. На данный момент не существует однозначного понимания процесса деформации МС, существует несколько конкурирующих теорий зарождения и движения полос сдвига – основного механизма деформации МС. Формирование структуры в процессе кристаллизации является важнейшим аспектом исследований металлических стекол, так как одним из способов повышения пластичности МС является формирование композитной структуры стекло-кристалл.

Таким образом, перспективным направлением исследований в материаловедении является установление закономерностей деформации МС, формирования их структуры в процессе кристаллизации, а также ее влияния на механические свойства. Исследование процессов кристаллизации является наиболее актуальным на сегодняшний день направлением исследований в области МС, так как дает понимание о стабильности МС во времени и возможности формирования структуры композиционного материала. Получение такого материала, состоящего из аморфной и кристаллических фаз может решить проблему низкой пластичности аморфных сплавов с помощью использования положительных качеств обоих материалов – прочности металлического стекла и пластичности кристаллических структурных составляющих. Перспективным методом

получения таких композиционных материалов, является деформационная обработка сплавов с аморфной структурой, приводящая к частичной кристаллизации.

Цель работы

Цель работы - установление связи состава и структуры объемных металлических стекол (ОМС), содержащих наноразмерные частицы, с их стеклообразующей способностью и механическими свойствами.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить закономерности процесса деформации металлических стекол с высокой стеклообразующей способностью, а именно исследовать механизмы распространения полос сдвига при деформации ОМС.
2. Исследовать процессы формирования наноразмерных кристаллических частиц в объемных металлических стеклах при кристаллизации.
3. Исследовать возможность получения нанокристаллических частиц в аморфной матрице способами, отличными от отжига, а также установить влияние таких частиц на механические свойства ОМС.

Научная новизна

1. Показано, что единичный сброс напряжения в процессе деформации ОМС может проходить в одну или две стадии в зависимости от его величины. Большие сбросы напряжения происходят в две стадии, причем на второй стадии увеличивается скорость сброса напряжения, что может быть связано с повышением температуры в полосе сдвига вплоть до температуры расстекловывания, в результате действия сил трения при движении полосы сдвига
2. В работе показано, что на стеклообразующую способность (СОС) ОМС оказывают влияние не только состав сплава и, соответственно, характеристические температуры, но и механизм кристаллизации. Основным фактором увеличения СОС сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{RE}_2$ (где RE – Y, Tm) можно считать дестабилизацию конкурирующих фаз при кристаллизации. Низкая скорость диффузии Y и Tm при температуре кристаллизации не позволяет раствору или переохлажденной жидкости разделиться полностью и запустить эвтектическую кристаллизацию.
3. Показано, что неупругая деформация, аккумулируясь при комнатной температуре, вызывает кристаллизацию ОМС $\text{Zr}_{62.5}\text{Fe}_5\text{Cu}_{22.5}\text{Al}_{10}$, при этом наблюдается

предшествующее кристаллизации, образование предзародышей, стабилизированных Cu и Fe, и лишь затем образование кристаллической фазы. Наличие предзародышей в сплаве совместно с аморфной матрицей является состоянием с повышенной свободной энергией. Наличие в сплаве данных зародышей и частиц кристаллической фазы, увеличивает пластичность сплава при испытаниях на сжатие до 8%.

Практическая значимость

1. Получен сплав $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$, обладающий высокой СОС и высоким комплексом механических свойств при сжатии: предел текучести 1900 МПа, пластическая деформация до разрушения 7%.

2. Разработана методика, позволяющая с высокой точностью измерять разогрев ОМС в процессе прохождения полос сдвига, и на основании полученных данных рассчитывать температуру внутри полосы сдвига.

3. Показано, что увеличение СОС сплавов на основе железа может быть достигнуто не только снижением температуры ликвидуса, но и введением в его состав небольших добавок элементов с низким коэффициентом диффузии, дестабилизирующих кристаллизующиеся эвтектические фазы, тем самым затрудняя начало эвтектической кристаллизации.

4. Показано, что циклической обработкой ОМС $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$ в упругой области можно добиться увеличения пластичности сплава до 10%, что связано с тем, что накопившаяся неупругая деформация, приводит к частичной кристаллизации сплава, с образованием частиц ГЦК-фазы, которые затрудняют распространение полос сдвига в материале и препятствуют локализации деформации в одной – главной полосе сдвига.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены:

- На VII-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2014. А.И. Базлов, А.Ю. Чурюмов, А.А. Царьков, Д.В. Лузгин. Исследование влияния обработки флюсом на стеклообразующую способность и механические свойства объемных металлических стекол на основе Ni и Fe. Москва, 2014.
- На 68-х Днях науки студентов МИСиС. А.И. Базлов. Исследование композиционных материалов на основе металлических стекол с повышенной пластичностью, полученных методом циклического нагружения в упругой области. Москва, 2013.

- На международной конференции The 12 International Conference on Nanostructured materials (NANO 2014), D. V. Louzguine-Luzgin, S. V. Ketov, V. Yu. Zadorozhnyy, A. I. Bazlov, D. M. Packwood, G. Q. Xie Investigation of the Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Bulk Metallic Glassy and Mixed - Phase Nanostructured Alloys, Москва, 2014.
- На международной конференции ISMANAM-2016 International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials 2016, On temperature rise within the shear bands in bulk metallic glasses, Nara, Japan 2016.

Результаты диссертационной работы отражены в 8 публикациях.

1. Аналитический обзор литературы

1.1 Получение металлических стекол

Впервые аморфные сплавы были получены закалкой из пара и электроосаждением ещё в 30-е годы прошлого века, а в 1960 г. Клемент, Уилленс и Дувез сообщили о получении аморфного металла закалкой из жидкости. Путём быстрой закалки расплава Au-Si до температуры жидкого азота, они получили аморфное твёрдое тело. Первоначально аморфные металлические сплавы были предметом лишь научного интереса, как новое, необычное состояние металлического твёрдого тела [1].

Первые образцы аморфных/стекловидных металлических сплавов, или металлических стекол, были получены на рубеже 60-х годов прошлого века быстрым охлаждением расплава Au—Si эвтектического состава [2]. Это стало возможным благодаря разработке методов очень быстрого (со скоростями порядка 10^6 К/с) охлаждения жидких растворов, к которым можно отнести, например, спиннингование, заключающееся в скоростном (по сравнению с обычными металлургическими способами) затвердевании расплава на вращающемся медном диске/барабане или при сжатии капли расплава между двумя металлическими пластинами.

Металлическое стекло является метастабильным состоянием сплава. В связи с чем является неустойчивым относительно процесса кристаллизации [3]. Получение аморфного состояния возможно благодаря замедленности кинетических процессов при низких температурах. Начиная с 1970-х годов в течение долгого времени сплавы Pd—Cu—Si и Pd—Ni—P были известны как образцы металлических стекол с наибольшей на то время стеклообразующей способностью (СОС) и критическим размером, как правило, диаметром цилиндрической отливки (максимальный диаметр, при котором формируется однородная аморфная структура), составляющим 1—2 мм [4].

Более массивные образцы были получены в 1980-х годах после обработки расплава флюсом B_2O_3 , которая позволила подавить гетерогенное зарождение кристаллов [5], но ввиду исключительной дороговизны основного компонента (палладия) долгое время не представляли особого интереса для ученых и инженеров. Впоследствии высокая склонность некоторых сплавов к стеклованию при использовании различных приемов затвердевания позволила получить объемные металлические стекла (ОМС) с минимальным размером порядка 10^0 — 10^2 мм в каждом из 3 пространственных измерений [6,7].

Другой важной характеристикой, связанной с диаметром образца, является критическая скорость охлаждения, при которой еще не начинается кристаллизация. Она связана с положением минимума изотермической диаграммы фазового превращения (ТТТ, С-кривая) по времени, а точнее, «носа» диаграммы фазового превращения при непрерывном охлаждении.

Существует три основных метода получения аморфной структуры:

- осаждение металлов из газовой фазы;
- затвердевание жидкого металла;
- введение дефектов в металлический кристалл.

В зависимости от стеклообразующей способности металлические стекла могут быть изготовлены с использованием различных методов. Материалы, имеющие очень низкую СОС, в том числе и некоторые чистые металлы, могут быть получены в аморфном состоянии путем конденсации из газовой фазы на подложку при комнатной или криогенной температуре [1], что неэффективно для изготовления макроскопических образцов. Некоторые сплавы в аморфном состоянии получают механическим истиранием, например размолотом в шаровой мельнице [8] или путем интенсивной пластической деформации [9]. Возможно также использование электролитического осаждения из растворов [10]. Эти методы более эффективны, но требуют больших энергетических затрат, и возможно загрязнение сплава материалом сосуда, в котором проводилось истирание, в первом случае или примесями из раствора во втором.

Намного более производительным является литье расплава в медную изложницу под действием гравитации при наклоне пода печи или путем впрыска под избыточным давлением в атмосфере инертного газа, что обеспечивает охлаждение со скоростью 10^2 — 10^3 К/с. Сплавы с более низкой СОС производятся в виде тонких лент охлаждением на быстровращающийся медный диск или другими способами быстрого охлаждения со скоростью 10^5 — 10^6 К/с.

Следует отметить, что переход металлических сплавов в аморфное состояние возможен лишь при достижении некоторой критической скорости охлаждения расплава, которая является достаточной для подавления процессов зарождения и роста равновесных или метастабильных кристаллических фаз [11].

Статистический анализ имеющейся информации по ОМС показал рост их стеклообразующей способности от двойных к тройным и четверным сплавам. При анализе базы данных из 95 тройных сплавов с известной стеклообразующей способностью в виде критического диаметра объёмных металлических стекол (ОМС) (сплавы, обработанные

флюсом, не учитывались) была обнаружена статистическая закономерность в распределении составов ОМС (рисунок 1) [12]. Локальные максимумы критического диаметра расположились вблизи составов $A_{70}B_{20}C_{10}$, $A_{65}B_{25}C_{10}$, $A_{65}B_{20}C_{15}$, $A_{56}B_{32}C_{12}$, $A_{55}B_{28}C_{17}$, $A_{44}B_{43}C_{13}$ и $A_{44}B_{38}C_{18}$, а локальные минимумы вблизи составов $A_{75}B_{20}C_5$, $A_{75}B_{15}C_{10}$, $A_{60}B_{35}C_5$, $A_{55}B_{35}C_{10}$, $A_{55}B_{30}C_{15}$, $A_{50}B_{25}C_{25}$, $A_{48}B_{32}C_{20}$ и $A_{47}B_{46}C_7$. Это свидетельствует о закономерностях в составах ОМС и неслучайности атомных соотношений. Сплав $A_{50}B_{25}C_{25}$ соответствует соединению A_2BC , $A_{60}B_{35}C_5$ соединению $A_3(B+C)_2$, а $A_{75}B_{20}C_5$ и $A_{75}B_{15}C_{10}$ близки к псевдо-двойному соединению $A_3(B+C)$

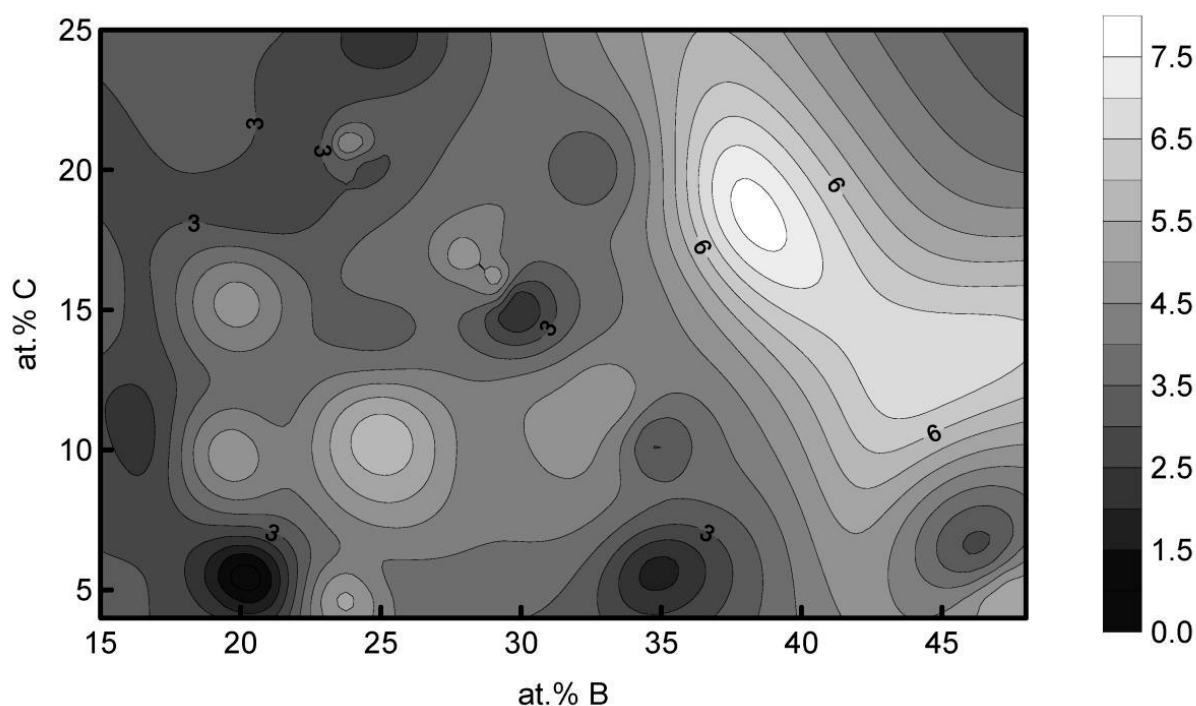


Рисунок 1 - Зависимость критического диаметра ОМС от состава тройных сплавов (95 точек из литературных источников) [12]

1.2 Структура металлических стекол

По внешнему виду МС и обычный металл неразличимы. Термин "стекло" в своем первоначальном смысле означает аморфное (т. е. некристаллическое твердое тело, в котором отсутствует дальний порядок в расположении атомов), получаемое охлаждением соответствующей жидкости. В отличие от кристаллизации жидкости (превращения I рода), когда твердый кристалл сосуществует с жидкой фазой и прорастает в нее, образование стекла из жидкости происходит гомогенно и в интервале температур.

Структура МС аналогична структуре жидких металлических расплавов. Это подтверждается тем, что некоторые физические свойства МС, например, электропроводность и теплоемкость, близки по своим численным значениям к свойствам жидких расплавов.

Различие структур МС и жидких расплавов состоит в том, что ближний порядок в МС имеет большую упорядоченность, чем в жидкости. Полагают, что это различие, с одной стороны, обусловлено различием интенсивности тепловых колебаний атомов, а с другой стороны, – большей упорядоченностью в твердых аморфных сплавах по сравнению с жидкими [13]. А также наличием среднего порядка, затрагивающего расположение атомов во второй и нескольких последующих КС. Кроме того, различают топологический (геометрическое расположение атомов) и химический (расположение атомов, связанное с тенденцией образовывать химические связи между элементами) ближние порядки.

Для описания структуры МС были предложены их различные модельные представления. Структурные модели служат для определения пространственного расположения атомов в твердых телах. Модели, составленные из шариков, обычно используются для иллюстрации расположения атомов в различных типах кристаллов, структуру которых можно построить путем пространственного повторения в трех направлениях элементарной единичной ячейки, характеризующей однозначное расположение атомов внутри нее. Модельные представления элементарных ячеек кристаллов обычно очень просты и играют роль визуальных наглядных пособий. Структурным моделям в аморфных твердых телах отводится более существенная роль: они служат основой для понимания физических свойств МС и получения МС с определенными свойствами. Трудности создания модельных представлений связаны с тем, что в аморфных твердых телах отсутствует периодичность в расположении атомов и не разработаны корректные математические методы описания структур с хаотическим расположением атомов в пространстве. Большинство структурных моделей построено на использовании физической интуиции в сочетании с определенной информацией о структурном состоянии МС. По построенным моделям рассчитывают плотность, функцию радиального распределения и другие характеристики МС, а затем сравнивают с аналогичными значениями из эксперимента. Следует, однако, отметить, что связь между модельными представлениями и истинной структурой аморфных твердых тел остается неопределенной. Некоторые из этих моделей приведены ниже [14]:

- 1) Модель случайной плотной упаковки жестких сфер (относится к непрерывным хаотичным моделям);
- 2) Микрористаллические модели;
- 3) Случайная упаковка мягких сфер;
- 4) Некристаллографические кластерные модели;
- 5) Полимерная структурная модель МС.

Структура ОМС изначально была описана на основе случайной плотной упаковки атомов [15], которая, однако, не позволяет достичь реальных значений плотности металлических стекол, очень близкой по величине к их плотности в кристаллическом состоянии. Кроме того, эта модель не описывает структуру сплавов с сильно выраженным химическим ближним порядком.

Высокая степень среднего порядка хорошо согласуется с моделями, которые предсказывают, что структура ОМС является не случайной упаковкой атомов, а плотной упаковкой атомных кластеров [16, 17].

Эксперименты по рентгеновской [18], нейтронной и электронной дифракции показали [19, 20], что в МС имеется более или менее четко определяемый на расстоянии двух–трех соседних атомов ближний порядок. Однако корреляция между атомами по их расположению быстро затухает с увеличением расстояния от выбранного за точку отсчета атома. Несмотря на отсутствие пространственного порядка, измерения плотности МС показали, что атомы упакованы достаточно плотно, их плотность меньше плотности кристаллических аналогов не более чем на 1-2 %. Эти результаты привели к тому, что исследователи взялись за изучение плотноупакованных моделей с корреляцией затухания в пространстве без резкого структурного изменения.

Атомные кластеры наблюдались с помощью сканирующей туннельной микроскопии [21], методами электронной дифракции от наноразмерной области (вставка на рисунке 2) и от областей размером в несколько ангстрем [22]. Металлические стекла на основе Cu, Zr и Pd обладают плотной структурой с высокой степенью ближнего и среднего порядков, которые поддерживаются приблизительно до расстояния 2 нм [23]. Показано также, что ближний и средний порядки некоторых кристаллических структур могут служить основой для структуры соответствующих ОМС [24].

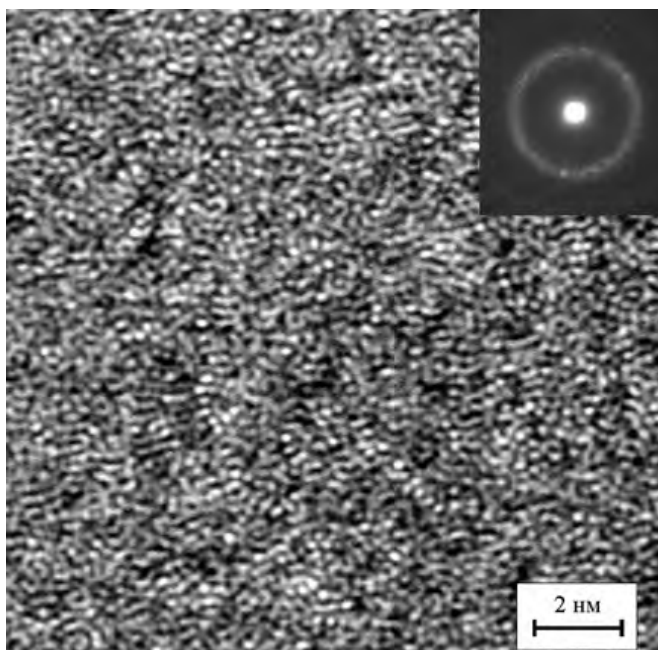


Рисунок 2 - Типичное изображение структуры МС ПЭМ высокого разрешения. На вставке представлена картина нанолучевой дифракции с размером зонда ~ 1 нм

Метод рентгеновской дифракции *in situ* в синхротронном излучении при съемке на просвет позволил выявить структурные изменения в атомной структуре сплава $\text{Pd}_{42,5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7,5}\text{P}_{20}$ в области переохлажденной жидкости и интервале стеклования [18]. По значениям функции радиального распределения, при охлаждении между температурами ликвидуса (T_l) и стеклования (T_g) наблюдаются увеличение межатомного расстояния в первой КС (что довольно неожиданно, и говорит об активной структурной перестройке в жидкости) и его уменьшение во второй КС, как и следовало ожидать, от теплового сжатия. Ниже T_g металлический стеклообразный сплав сжимается (или расширяется при нагреве) в соответствии с тепловыми колебаниями.

Явления полиморфизма в жидкости [13] и металлических стеклах [25] при увеличении давления показали некоторые различия структуры жидкости и стекла в определенном интервале термодинамических величин.

1.3 Термическая стабильность металлических стекол

Термическая стабильность металлических стекол является одним из наиболее важных свойств, влияющих на их применение [26]. Металлические стекла метастабильны при комнатной температуре и расстекловываются при нагреве, то есть имеют место такие фазовые превращения, при которых взаимное расположение атомов приводит к

образованию кристаллических или квазикристаллических фаз. Фазовые превращения первого рода, такие как зарождение и рост новых зерен, являются процессами, активируемыми временем и температурой. Последний фактор более эффективен, то есть повышение температуры существенно сокращает инкубационный период фазового превращения. Следует отметить, что металлические стекла не содержат зародышей фаз и абсолютно гомогенны. В некоторых случаях расстеклование, особенно нанокристаллизация, полезна для улучшения механических, магнитных и некоторых других свойств. Диаграммы время-температура-превращение, построенные в изотермическом режиме или при постоянном нагреве, можно использовать для сравнения термической стабильности различных металлических стекол, а также для выбора режимов термообработки

Явление стеклования связано с переходом сплава из жидкости в стекло в некотором диапазоне температур (рисунок 3), отвечающем перегибу на кривой зависимости удельного объема или энтальпии сплава от температуры. Точка перегиба соответствует температуре стеклования (T_g), которая увеличивается с ростом скорости охлаждения. Она же определяется по температуре обратного перехода в жидкое состояние (расстекловывании) при нагреве.

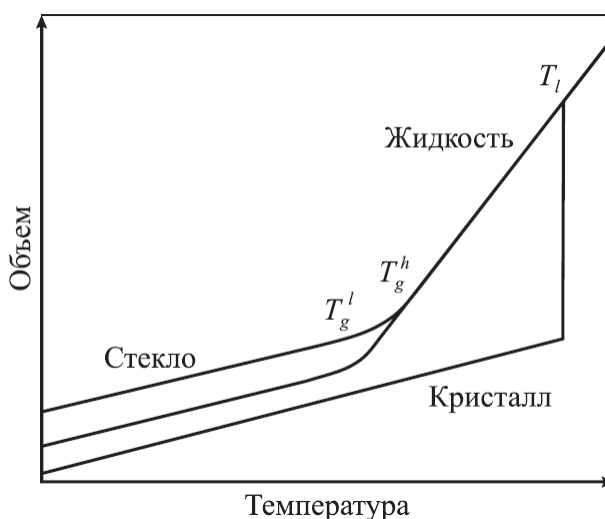


Рисунок 3 - Схематичная зависимость удельного (или абсолютного) объема сплава от температуры при кристаллизации несколько ниже температуры ликвидуса T_l , обуславливающей скачкообразное изменение объема, а также при стекловании с высокой и низкой скоростями охлаждения, что приводит к соответствующим перегибам на графике, обозначенным как T_g^h и T_g^l

Стеклование имеет место в пределах узкого температурного интервала вблизи T_g , которая определяется как одна из точек перегиба, где вязкость меняется на 2 порядка, например с 10^{10} до 10^{12} Па·с, как в сплаве $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ [27]. Более того, величина T_g зависит от скорости охлаждения или нагрева. Однако пошаговое сканирование в калориметре выявляет наличие более одного процесса расстекловывания при нагреве 4-компонентного ОМС Zr—Cu—Ni—Al [28].

Важный вопрос остается пока до конца не решенным, а именно: являются ли металлическое стекло и жидкость по сути одной и той же фазой, только наблюдаемой при разных температурах, или же имеет место фазовый переход из жидкого состояния в стекло, и наоборот, и если это так, то какого рода этот переход? Были предложены по меньшей мере три объяснения (см., например, [29,30]):

1) стекловидная фаза представляет собой переохлажденную («замороженную») жидкость, и стеклование — кинетическое явление, а не термодинамический фазовый переход (эта точка зрения является наиболее популярной);

2) стеклование может быть фазовым переходом 2-го рода, как следует из формы температурных зависимостей термодинамических параметров: удельный объем или энтальпия непрерывны при температуре стеклования, в то время как их первые производные по температуре претерпевают (в некотором приближении) разрыв при T_g ;

3) стеклование может быть фазовым переходом 1-го рода, связанным с изменением энтропии жидкости, когда ее значение становится меньше энтропии соответствующего кристалла [31].

При фазовом переходе 1-го рода в реальных сплавах необязательно наблюдается резкое изменение термодинамических параметров, если постепенно изменяется локальный химический состав или фазовый переход протекает по сдвиговому механизму [32].

Объемные металлические стекла получены в двойных, тройных, четверных и многокомпонентных сплавах [6,33]. Двойные ОМС формируются в очень узком диапазоне составов, и их СОС невелика, однако введение определенного третьего компонента значительно увеличивает этот показатель [34].

Все металлические стекла, полученные в виде тонких пленок, лент или макроскопических образцов, обладают повышенной свободной энергией и подвержены структурной релаксации [35,36], приводящей к их уплотнению при нагреве до температур ниже T_g , что не является фазовым превращением. Процесс структурной релаксации

приводит к повышению плотности и вязкости металлического стекла [37,38], его охрупчиванию (с некоторыми исключениями [39]) и изменению многих других свойств.

ОМС можно считать метастабильными материалами, поскольку для перехода в стабильное кристаллическое состояние требуется преодоление энергетического барьера при нагреве выше температуры кристаллизации (T_x), которая так же, как и T_g , зависит от скорости нагрева образца. При этом могут фиксироваться появление нескольких метастабильных состояний как кристаллических (пики на рисунке 4), так и квазикристаллических фаз.

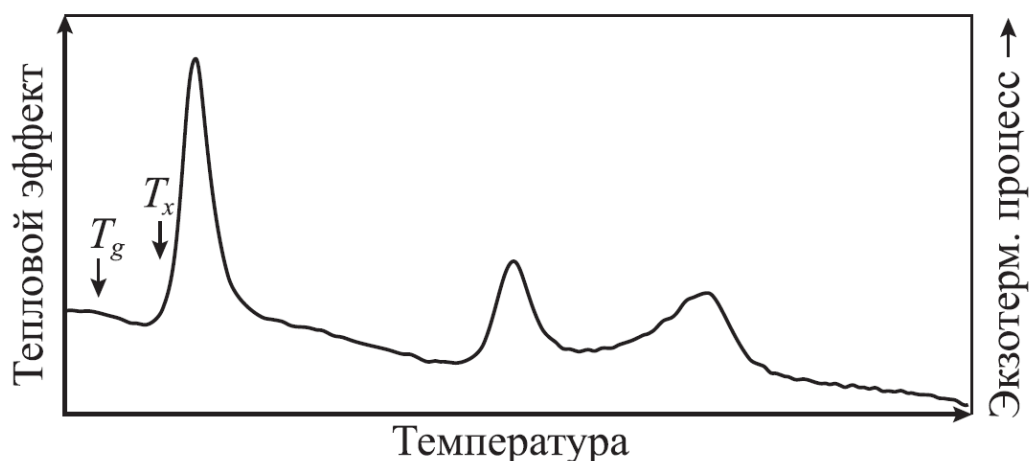


Рисунок 4 – Типичная кривая ДСК аморфного сплава

Изменение фазового состояния при кристаллизации выявляется рентгеноструктурным анализом (рисунок 5). Рентгенограмма металлического стекла не содержит четких дифракционных максимумов, кроме пиков с шириной на полувысоте первого из них около 5—6 градусов (рисунок 5, а), в то время как менее размытые, но достаточно широкие максимумы соответствуют формированию наноструктурной квазикристаллической фазы (рисунок 5, б), а узкие пики отвечают фазам микроскопического размера, образующимся на поздних стадиях кристаллизации (рисунок 5 в, г) [40].

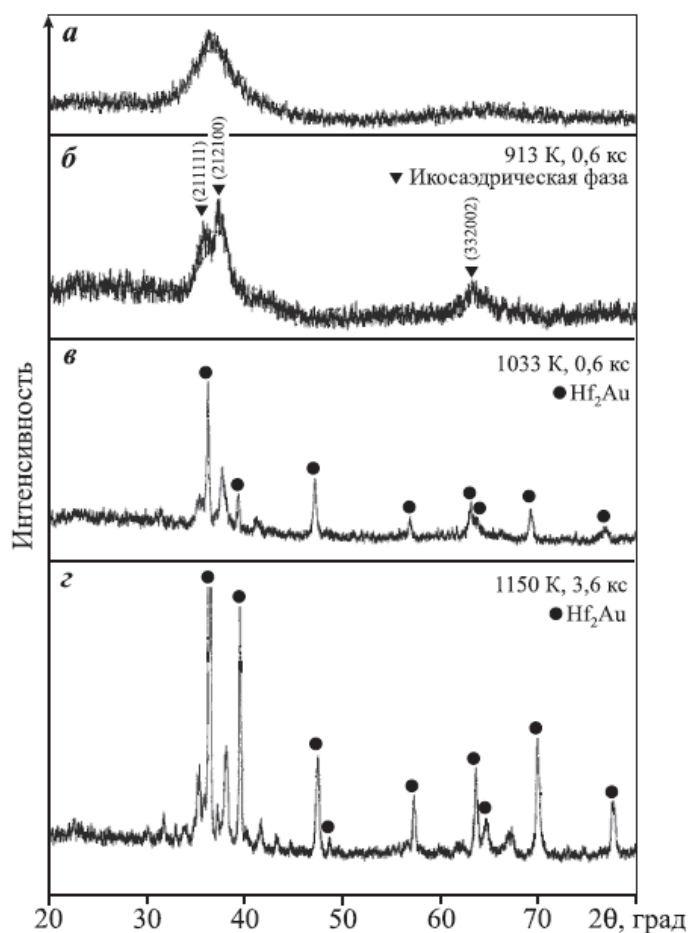


Рисунок 5 – Рентгенограммы, полученные от образцов металлического стекла системы Hf–Au–Ni–Al в исходном состоянии (а) и термообработанных при разных температурах и выдержках (б–г) [40]

Метод кристаллизации ОМС широко используется для получения наноматериалов с малыми размерами зерен (частиц) — от 1 до 100 нм (рисунок 6). Наноструктурные сплавы наиболее часто получают в ходе первичной кристаллизации стекол [41, 42], в которых рост наночастиц контролируется диффузией. Такой способ позволяет достичь очень однородного распределения наночастиц в остаточной стекловидной матрице.

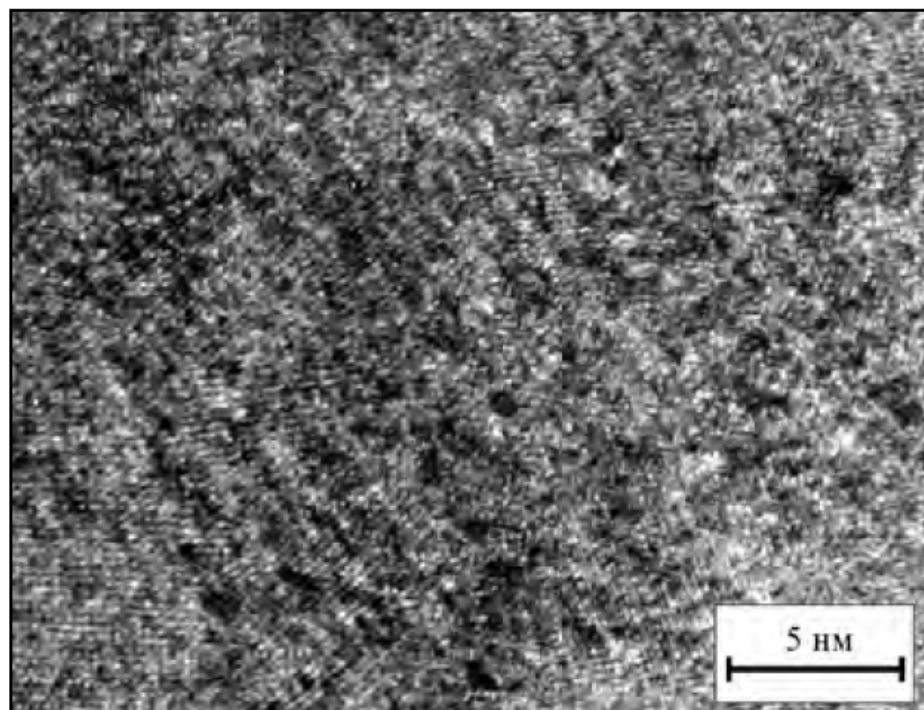


Рисунок 6 – Изображение ПЭМ высокого разрешения сплава Ni–Pd–Nb–Ti–Zr после частичной кристаллизации

Наноструктурные материалы имеют нечто общее со «стареющими» кристаллическими сплавами, в которых матричной фазой является пересыщенный твердый раствор, в то время как в наноструктурно-аморфных (стекловидных) материалах матрицей служит аморфная/стекловидная фаза, и они могут обладать улучшенными механическими свойствами по сравнению с однофазными металлическими стеклами, так как наночастицы препятствуют распространению полос сдвиговой деформации. Наноструктуру можно получить и непосредственно при литье с определенной скоростью охлаждения, которую, однако, необходимо тщательно контролировать.

Формирование переохлажденной жидкости существенным образом влияет на процесс кристаллизации в ОМС [43]. Это может быть связано с изменением локального атомного строения в области переохлажденной жидкости из-за более высокой подвижности атомов по сравнению со стекловидной фазой [44].

При кристаллизации ОМС были обнаружены три типа фазовых превращений, проходящих по следующим механизмам:

- полиморфному (выделяющаяся фаза имеет тот же самый состав, что и исходная) [45];
- первичному (выделяющаяся фаза имеет состав, отличный от состава изначальной стекловидной фазы) [46];

— эвтектическому (зарождаются две или более фазы, которые затем растут совместно) [47].

Кроме того, обнаружены и перитектические реакции в сплавах типа стекло—кристалл [48], а при наличии в них элементов с положительной теплотой смешения возможен спинодальный [49] или бинадальный распад переохлажденной жидкости, предшествующий кристаллизации [50].

Если кристаллизация происходит по механизму образования и роста зародышей, то для получения наноструктуры требуются значительная скорость зарождения центров кристаллизации, приводящая к высокой концентрации зародышей, превышающей 10^{21} м^{-3} , и низкая скорость роста частиц кристаллической фазы [51].

При анализе кристаллизации металлических стекол можно использовать общее экспоненциальное уравнение Колмогорова [52], Джонсона—Мела [53] и Авраами [54] для объемной доли превращенного вещества при зарождении и трехмерном росте зародышей с ограничением скорости роста через переход атомов через межфазную границу:

$$x(t) = \frac{4\pi}{3V_0} \int_0^t I(\tau) \left[\int_{\tau}^t u(t') dt' \right]^3 d\tau$$

где V_0 — объем образца, а $I(\tau)$ и $u(t')$ — зависящие от времени скорости образования и роста зародышей соответственно. Показатель степени может быть отличен от 3, если рост зародышей контролируется диффузией или он не трехмерный.

Гетерогенное образование зародышей наблюдалось в сплаве $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, который изначально имел изотропную стекловидную структуру. Исследования показали, что Cu формирует нанокластеры в его стекловидной матрице, которые становятся источниками гетерогенного зародышеобразования частиц $\alpha\text{-Fe}$ с плотностью выделений порядка 10^{24} м^{-3} при среднем размере 2—3 нм [55].

Наночастицы могут быть получены не только в виде чистых металлов и твердых растворов, но и в виде интерметаллических соединений. Так, кристаллизация ОМС состава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{23}\text{Sn}_7$ начинается с выделения первичных наночастиц твердого раствора фазы Ti_2Ni со структурой cF96 [56, 57]. Чрезвычайно небольшой размер и низкая скорость роста кристаллов cF96 Hf_2Co наблюдались в сплаве $\text{Hf}_{55}\text{Co}_{25}\text{Al}_{20}$ [58]. А процесс кристаллизации $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ оказался весьма чувствителен к наличию примесей [59].

Во многих случаях кристаллизации предшествует перераспределение легирующих элементов на близких расстояниях, например с образования зон, обогащенных магнием, в ОМС на его основе [60].

Икосаэдрическая квазикристаллическая фаза с квазипериодическим дальним порядком, но без трехмерной трансляционной симметрии, была первоначально обнаружена в сплавах Al—Mn [61], а затем во многих других, в частности при кристаллизации ОМС (см. рисунок 5, б) [62]. В этой связи выявлено, что при кристаллизации расплава Ti—Zr—Ni наименьшее переохлаждение требуется для формирования квазикристаллов, чуть большее — для кристаллических фаз со структурой, близкой к квазикристаллам, а максимальное — для обычных кристаллических фаз [63]. Низкий энергетический барьер образования зародышей икосаэдрической фазы также может объяснить то, что образец ОМС $Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Pd_{17,5}$ при нагреве показал рост уже существующих икосаэдрических частиц [64].

1.4 Деформация металлических стекол

Промышленные сплавы, как правило, пластичны, и пластическая деформация используется для придания им необходимой формы и изменения свойств. Одним из важных явлений при деформационной обработке классических сплавов - это деформационное упрочнение, являющееся следствием накопления дислокаций. Отжиг деформированного металла приводит к частичному или полному восстановлению его свойств. Возможность вызывать положительные изменения в структуре и свойствах вызвала развитие термомеханической обработки металлов. Существует возможность применения термомеханической обработки и к металлическим стеклам благодаря наличию в них пластичности.

Модуль упругости металлических стекол, который ниже, чем у своих кристаллических аналогов [65], может быть объяснен локальными атомными перестройками, даже в номинально упругой области [66]. На атомном уровне упругая деформация в стеклообразной матрице неоднородна [67], потому что атомы никогда не занимают эквивалентных положений, как это происходит в кристалле [68]. Даже при очень низких макроскопических деформациях, могут быть местные деформации, которые достаточно высоки для триггерных перестроек топологически неустойчивых конфигураций атомов [69].

Хотя подобные перестановки происходят в обратном направлении при разгрузке, способствуя видимому упругому поведению, атомы не возвращаются на исходные позиции [68], и происходит структурное изменение. По сравнению с кристаллическими металлами, металлические стекла показывают необычно большую неупругую (зависящую от времени, но полностью восстанавливающуюся) деформацию [68, 70]. Вплоть до ~24%

восстанавливаемой деформации может быть неупругой [68,71]. Стекло с неупругим напряжением анизотропно и показывает эффект Баушингера [72].

Для металлического стекла и соответствующих ему жидкостей, может быть использована схематичная универсальная карта [73] (рисунок 7а) для отображения скорости течения (в частности, скорости сдвига $\dot{\gamma}$), как функции напряжения сдвига (τ) и температуры деформации. При температурах, значительно превышающих температуру стеклования, T_g , релаксация проходит быстро и структура жидкости остается в равновесии и не подвергается сдвигу. Переохлажденная жидкость ведет себя как ньютоновская: при данной температуре вязкость постоянна (не зависит от $\dot{\gamma}$), и τ не зависит от деформации (рисунок 7б). При охлаждении вязкость резко возрастает при приближении к температуре расстекловывания. Ниже T_g гомогенный поток при заданной $\dot{\gamma}$ увеличивает разупорядоченность стекловидной структуры, уменьшая вязкость и снижая τ (рисунок 7б). В неравновесном устойчивом состоянии вязкость зависит от $\dot{\gamma}$, поток является неньютоновским. При более высоких τ и $\dot{\gamma}$, вызванное потоком разупорядочение приводит к нестабильности (красная линия на рисунке 7с), в которой поток уже не является гомогенным и концентрируется в одну или несколько полос сдвига. Наблюдается начало течения и вскоре происходит моментальное разрушение (рисунок 7б). Природа такой нестабильности такова, что полоса очень тонкая 10-20 нм [74], и τ почти не зависит от $\dot{\gamma}$ (рисунок 7а).

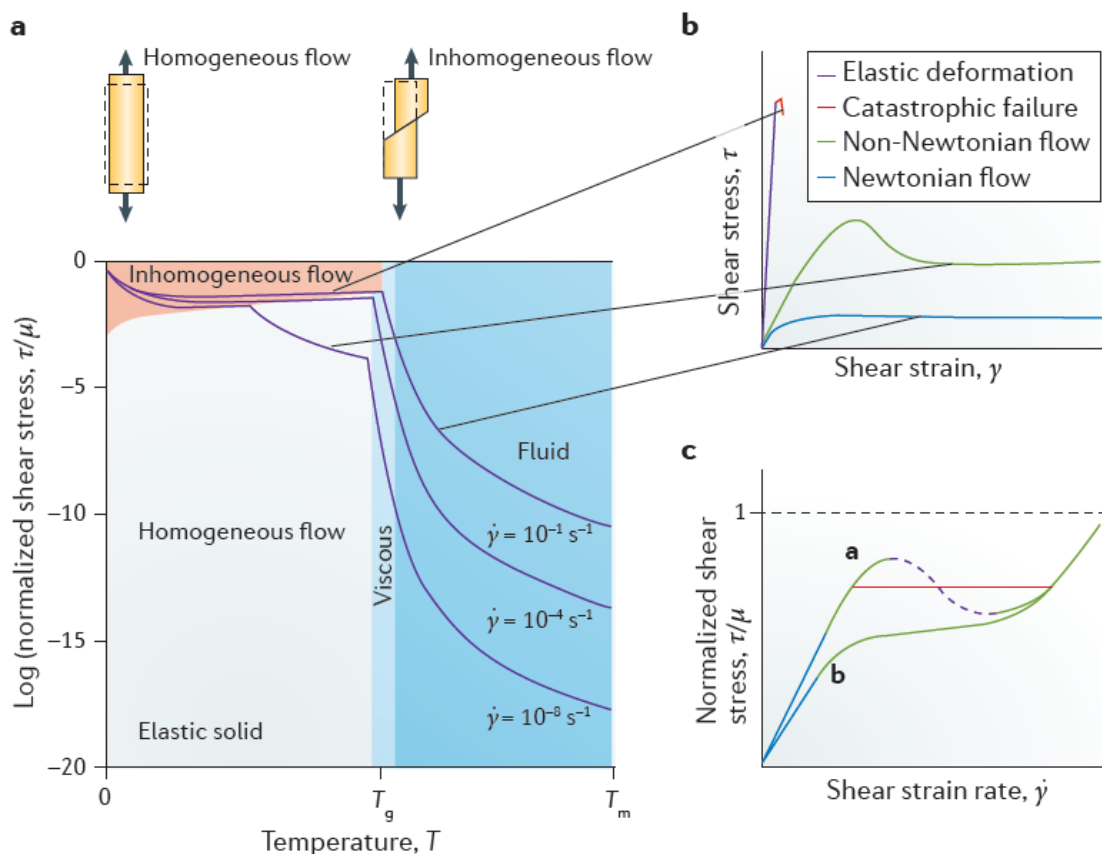


Рисунок 7 – а) Схема механизма деформации металлического стекла и жидкости. Линии показывают скорость сдвига, б) схематичные кривые нагрузка-деформация для одноосного сжатия металлического стекла при постоянной температуре, в) схемы зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига

Таким образом, для металлических стекол характерно два типа деформации [73]. При низких напряжениях, наблюдается гомогенное вязкое течение, в котором каждый элемент объема стекла ведет себя одинаково. Ниже температуры расстеклования этот поток крайне медленный, и может быть описан как ползучесть. Выше T_g этот поток может быть быстрым, что делает возможным придавать форму металлическому стеклу аналогично полимерам и оксидным стеклам. При высоких напряжениях, в широком диапазоне температур, включая комнатную, пластическая деформация металлических стекол негомогенна и локализуется в полосах сдвига. При таком режиме деформации напряжение сдвига при комнатной температуре сопоставимо с модулем сдвига, в связи с чем деформация сдвига составляет в среднем $2,67 \pm 0,02\%$. Такое поведение было проанализировано с точки зрения теории кооперативного сдвига, разработанной для бездислокационных кристаллов [75]. Наличие большого количества полос сдвига может привести к высокому значению пластичности. Несмотря на это полосы сдвига являются

основным аспектом, ограничивающим широкое применение металлических стекол, так как они приводят к хрупкому разрушению при растяжении [74].

Невозможно описать течение аморфных сплавов, теми же механизмами, что и для кристаллических материалов. Из исследований движения 2D шаров выяснилось, что соответствующей единицей движения потока в неупорядоченных системах, являются зоны сдвиговых преобразований [76]. Данные зоны представляют собой небольшие сфероидальные области, в которых происходит локальный сдвиг в ответ на приложенное напряжение. В отличие от дислокаций в кристаллах, зоны сдвиговой трансформации не могут быть отображены на микроскопическом уровне, но их обнаружение и обнаружение их полей деформаций возможно в коллоидных стеклах [77]. В связи с этим коллоидные стекла могут быть полезным аналогом металлических стекол. Поведение зон сдвиговой трансформации широко изучалось путем сдвигового моделирования [78, 79, 80, 81]. Эти зоны имеют распределение по размерам и энергиям активации, и их присутствие приводит к перераспределению локальных напряжений и перестройкам, которые могут привести к общей релаксации или омоложению. Если приложенное напряжение достаточно велико, то поведение таких зон становится кооперативным и приводит к лавинообразному эффекту, выраженному в образовании полосы сдвига [82].

1.5 Влияние структуры на свойства металлических стекол

По сравнению с кристаллическими сплавами объемные металлические стекла обладают высокой прочностью и большим пределом упругости, однако они склонны к хрупкому разрушению при комнатной температуре даже при испытаниях на сжатие. Для примера, массивные металлические стекла, имеющие условный предел текучести близкий к 2, 3, 4 и 5 ГПа, были получены на сплавах на основе (Cu-,Ti-,Zr-), Ni-, Fe- и Co, соответственно. Металлические стекла обладают не только большой прочностью, но и высокими показателями твердости, износостойкости и упругой деформации до 2%, что вместе с повышенным условным пределом текучести приводит к высоким значениям запасенной энергии упругой деформации. Однако отсутствие традиционных механизмов пластической деформации, например дислокационного или двойникового типа, присущих кристаллическим сплавам, обуславливает низкую пластичность аморфных сплавов.

Природа увеличения пластичности металлических стекол путем введения вторичных фаз в матрице из металлического стекла заключается в том, что вторичные фазы могут препятствовать быстрому распространению полос сдвига, инициированных в

матрице, и способствовать формированию множественных полос сдвига. Кроме того, локализованные полосы сдвига могут увеличивать пластичность. Кроме вторичных фаз, добавленных в расплав, кристаллические фазы, образовавшиеся в процессе кристаллизации расплава, могут не только обеспечить пластическую деформацию внутри них, но и замедлить скорость движения полосы сдвига [83]. Обычно кристаллические фазы представляют собой нанокристаллы, дендриты или кристаллические фазы, которые претерпевают мартенситное превращение при пластической деформации (TRIP эффект). Кроме того, только несколько специальных хрупких интерметаллических фаз [84, 85] или наличие двух аморфных фаз, в результате фазового расслоения [86, 87], могут упрочнить ОМС. Увеличение пластичности объясняется уникальной стекловидной структурой с химической неоднородностью на микронном уровне, твердыми фазами, окруженными мягкими фазами, ведущими активное образование полос сдвига, взаимодействия с ними и размножения [86].

Fan и др. обнаружили, что ОМС $Zr_{53}Ti_5Ni_{10}Cu_{20}Al_{12}$ и $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ в литом состоянии имеют высокие значения пластической деформации [88, 89]. Электронная микроскопия высокого разрешения показала, что в аморфной матрице имеются нанокристаллы со средним размером зерен около 2 нм. Повышенная пластичность объясняется увеличением количества полос сдвига из-за концентрации напряжений вблизи нанокристаллов [88,89]. Xing и др. обнаружили, что аморфные сплавы $Zr_{62-x}Ti_xCu_{20}Ni_8Al_{10}$ ($3 < x < 5$) кристаллизуются путем зарождения икосаэдрических квазикристаллов на стадии первичной кристаллизации, что приводит к наличию наноразмерных квазикристаллов, встроенных в аморфную матрицу [90]. Kim и др. обнаружили, что сплав $Ti_{40}Zr_{29}Cu_8Ni_7Be_{16}$ кристаллизуются путем образования небольшого количества 3-5-нм квазикристаллов с объемной долей около 7% в аморфной матрице, что позволяет изготавливать упрочненные квазикристаллами композиты с аморфной матрицей. Устойчивая поверхность раздела между аморфной матрицей и квазикристаллами, может являться источником развития множественных полос сдвига, что соотносится с пластической деформацией более 6% при комнатной температуре [91]. Inoue и др. обнаружили, что ОМС $Cu_{50}Zr_{50}$ в литом состоянии может выдерживать сжатие более, чем на 50% при комнатной температуре, объясняя это тем, что любой сдвиг смягчается за счет коалесцентной нанокристаллизации и закреплением полос сдвига [92].

Одним словом, увеличение пластичности МС достигается армированием их нанокристаллическими частицами. Экспериментально было установлено, что эффект увеличения пластичности при нанокристаллизации стекол обусловлен сильным

взаимодействием между нанокристаллами и локальными полосами сдвига в процессе деформации [93]. С использованием ПЭМ анализа in-situ было показано, что нанокристаллы могут расти в полосах сдвига, способствовать делокализации сдвига, отклонять и затуплять трещины [94]. Моделирование показало [95], что особенности деформационных морфологий композитов схожи с теми, что наблюдаются в процессе эксперимента, включая (1) деформацию, инициированную на границах раздела; (2) изгиб полос сдвига вокруг кристаллов, что приводит к распространению полос в направлениях от максимального напряжения сдвига; а также (3) блокирование полос сдвига кристаллами. На общее механическое поведение влияет несколько факторов. Доминирующим эффектом является наличие слабых границ, которые играют двойную роль в том, что они ослабляют весь образец, а также обеспечивают множественные участки для зарождения полос сдвига. Вторым фактором – сопротивление пластической деформации нанокристалла, когда полоса сдвига пытается распространиться через него. Третий фактор – вызванный сдвигом рост нанокристаллов. Новообразовавшаяся кристаллическая фаза гораздо реже участвует в дальнейшей деформации, тем самым влияя на активность полосы сдвига. Такое участие не является результатом нагрева из-за совершенной механической работы или результатом наличия сжимающих напряжений. На самом деле, не только нанокристаллит может выступать препятствием для быстрого распространения полос сдвига [88-96], но и наноразмерная неоднородность в аморфных сплавах может выступать в качестве прекурсоров для образования множественных полос сдвига [97,98,99].

В сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{30}\text{P}_{20}$ [100], содержащем наноразмерные частицы с кристаллической структурой, образованной при литье, получены большие значения пластической деформации (около 7,6 %) при испытаниях на одноосное сжатие. Зоны с кристаллической структурой могут выступать в качестве барьеров для распространения сдвиговых полос при деформации, что приводит к изменению их ориентировки и ветвлению. В то же время распространение нанометровых трещин вызывает динамическое образование нанокристаллов. Блокируя движение острия трещины, они могут приводить к стабилизации деформации. На рисунке 8 показана область вершины трещины.

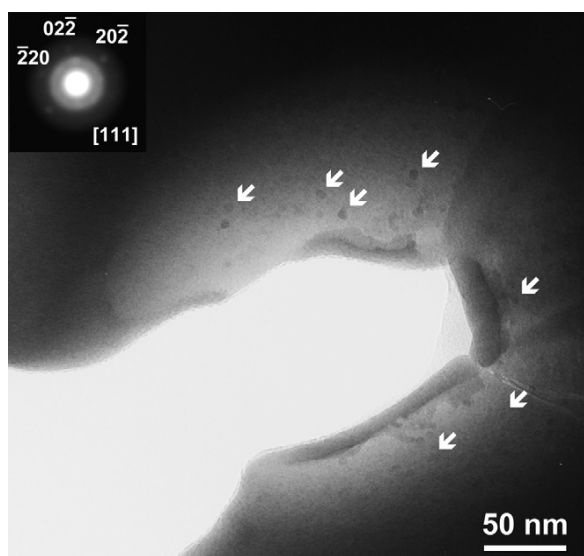


Рисунок 8 – Фотография области вокруг вершины трещины. Стрелками показаны частицы фазы $\text{Ni}_2\text{Pd}_2\text{P}$. ПЭМ [100]

В 2000 году Naus и др [101], успешно разработали первый в своем роде пластичный композит на основе МС системы Zr-Ti-Cu-Ni-Be , армированный дендритами. Первичный рост дендритов и расслоение растворенных веществ в расплаве, образовали микроструктуру, состоящую из пластичной кристаллической β фазы Ti-Zr-Nb с ОЦК структурой в массивной Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Be аморфной матрице, что привело к резкому увеличению пластической деформации, сопротивлению ударным нагрузкам и вязкости разрушения. Это открытие дало толчок к развитию нового класса высокопрочных, твердых, ударопрочных и стойких к хрупкому разрушению металлических материалов, сочетающих высокую прочность аморфной матрицы с возможностью пластической деформации.

В работе [102] были исследованы механические свойства объемных металлических стекол системы Cu-Ti-Zr-Ni . При испытаниях на сжатие сплавы данной системы показали высокие значения предела прочности (больше 2 ГПа). Разрушение образцов происходит при общей деформации около 2 %, но практически вся она соответствует упругой области. Отсутствие макропластической деформации связывают с локализацией деформации в полосе сдвига. Такая локализация сильно повышает температуру в области полосы сдвига, вплоть до температур расстекловывания.

Результаты механических испытаний проведенных в работе [103] на объемных металлических стеклах системы Zr-Al-Ti-Cu-Ni-Be , также показывают высокие значения предела прочности (около 2 ГПа). При испытаниях на сжатие присутствует небольшая пластическая деформация (около 0,5 %). При растяжении данному сплаву присуще

хрупкое разрушение, без какой-либо остаточной деформации. На рисунке 9 представлены полученные в работе кривые растяжения и сжатия сплава $Zr_{37}Al_{10}Ti_{12.5}Cu_{11.25}Ni_9Be_{20.25}$

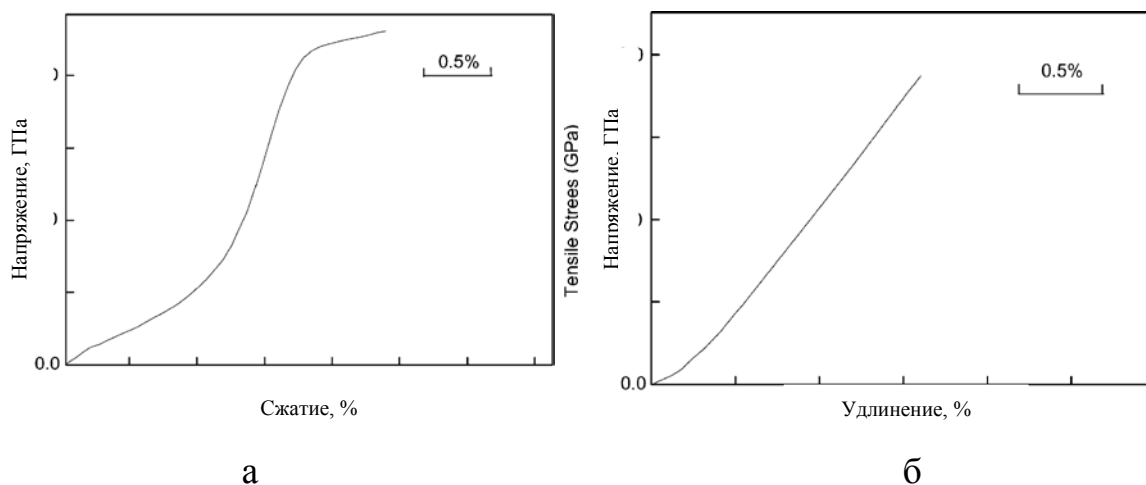


Рисунок 9 – Кривые а) сжатия и б) растяжения сплава $Zr_{37}Al_{10}Ti_{12.5}Cu_{11.25}Ni_9Be_{20.25}$ [103]

В работе [104] исследовано влияние легирования лантаном сплавов на основе системы Zr-Cu-Ni-Al, и цирконием – сплавов на основе системы La-Al-Cu-Ni. Сплавы на основе циркония при сжатии показывают уменьшения предела прочности, от 1860 МПа при полном отсутствии в сплаве La до 1300 МПа с увеличением атомной доли La до 9 %, и значений упругой деформации от 2 до 1,5 %. В отличие от сплавов на основе циркония, сплавы на основе лантана с увеличением атомной доли циркония до 13,3 % показывают увеличение предела прочности с 750 МПа до 900 МПа, а также рост пластичности с 1,5 до 2 %. На рисунке 10 приведены фрактограммы поверхности разрушения испытанных образцов. Поверхность скола сплавов на основе циркония представлена двумя регионами. На рисунке 10 б представлено увеличенное изображение области X, на ней полосы сдвига образуют ручьиистый узор. На рисунке 10 d представлено увеличенное изображение области Y, как видно полосы сдвига перерезают частицы на основе лантана. На рисунке 10 g представлена фрактограмма поверхности разрушения сплавов на основе лантана. Полосы сдвига изгибаются и обходят частицы фаз на основе циркония.

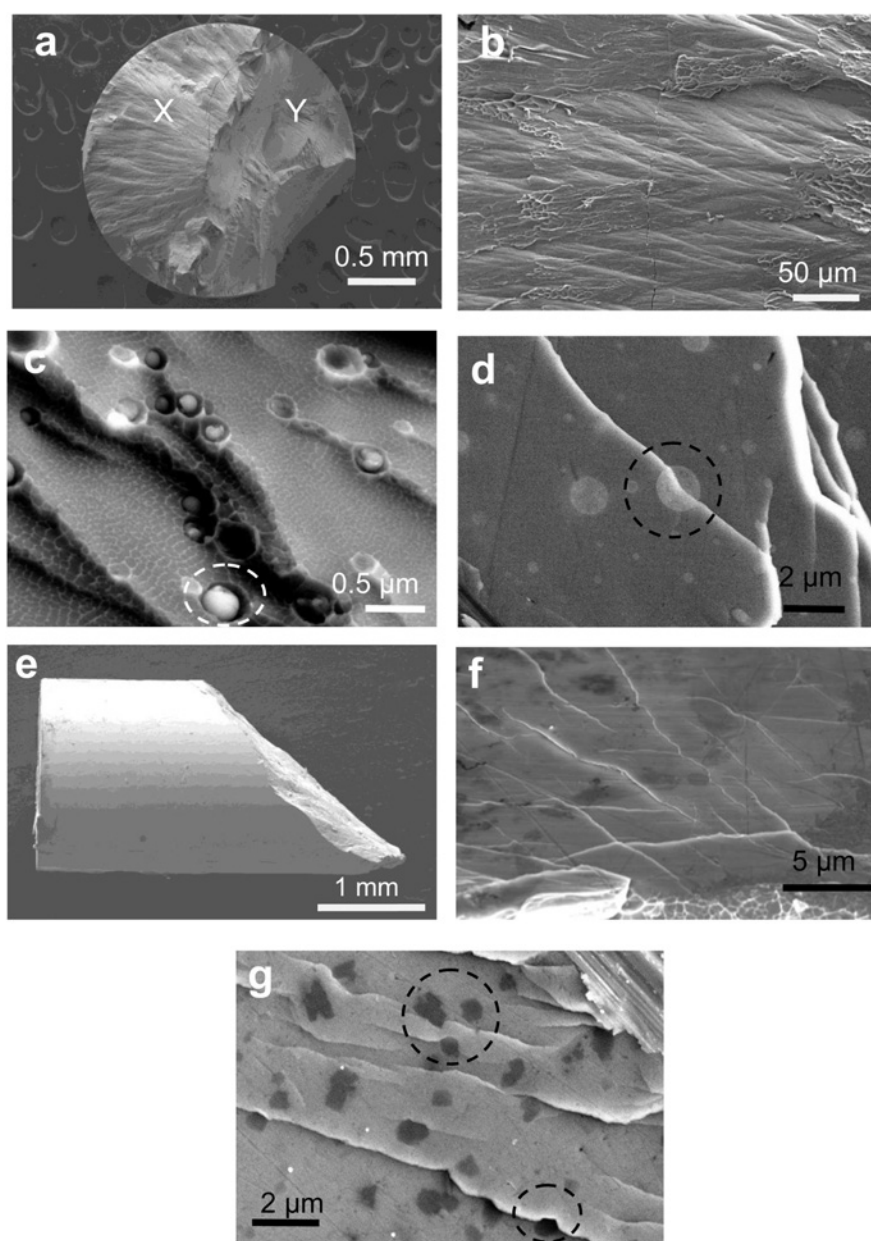


Рисунок 10 – Фрактограммы поверхности разрушения сплавов на основе циркония и лантана [104]

Ранее было показано, что бездиффузионное фазовое превращение в процессе пластической деформации может значительно увеличить пластичность различных кристаллических материалов [105], этот эффект носит название пластичности наведенной деформацией (TRIP). Недавно такой тип композитов и значительное деформационное упрочнение вне зависимости от типа нагрузок (сжимающих или растягивающих) были успешно получен различными группами исследователей, [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116].

Выводы из аналитического обзора литературы:

1. ОМС являются перспективным конструкционным материалом благодаря уникальному сочетанию высокой прочности, высокой способности к заполнению формы, однако низкие значения пластичности и сильная ограниченность в размерах на сегодняшний день затрудняют их массовое использование.
2. Несмотря на большое количество работ и теорий на сегодняшний день не существует четкого понимания процесса деформации ОМС.
3. Формирование композитной структуры, представляющей собой аморфную матрицу с кристаллическими частицами, является эффективным способом увеличения пластичности МС. Однако получение равномерного распределения кристаллических частиц в аморфной матрице вызывает затруднение.
4. Частичная кристаллизация стекол из аморфного состояния является одним из наиболее перспективных методов формирования композиционного материала на основе МС.
5. Перспективным направлением исследований является установление закономерностей деформации МС, формирования их структуры в процессе кристаллизации, а также установление закономерностей влияния структуры на механические свойства МС.

2. Методика проведения экспериментов

На основании обзора литературы и поставленных задач были выбраны сплавы и методики исследования. Составы исследуемых сплавов представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1 – Составы исследуемых сплавов на основе Ni

Содержание элементов, ат. %			
Ni	Pd	P	B
65	15	20	-
52	26	20	2

Таблица 2 – Состав исследуемого сплава на основе Zr

Содержание элементов, ат. %			
Zr	Cu	Fe	Al
62.5	22.5	5	10

Таблица 3 – Составы исследуемых сплавов на основе Fe и Co

Содержание элементов, ат. %							
Fe	Co	Cr	Mo	C	B	Tm	Y
50	-	15	14	15	6	-	-
48	-	15	14	15	6	2	-
48	-	15	14	15	6	-	2
-	48	15	14	15	6	-	2
50	-	15	14	6	15	-	-
48	-	15	14	6	15	2	-

Сплавы выплавляли в электродуговой вакуумной печи с неплавящимся электродом в атмосфере аргона марки 5.5 (ТУ 20.11.11.121-006-45905715-2017) (99,9995%), после вакуумирования камеры до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Ленты исследуемых сплавов получали методом заковки расплава на вращающемся медном диске, скорость вращения диска составляла ~45 м/с. Объемные образцы исследуемых сплавов получали методом впрыскивания расплава в массивную медную изложницу.

Термическую обработку исследуемых сплавов проводили в муфельных печах с точностью поддержания температуры 2 К, в атмосфере аргона или при постоянной откачке вакуума при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Механические свойства при испытании на сжатие определяли на универсальной испытательной машине Zwick Z250 со скоростью деформации $1 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Циклическую обработку сплавов проводили на гидравлической машине малоциклового усталости Zwick Amsler HB250. Деформацию образцов для определения разогрева проводили на комплексе физического моделирования термомеханических процессов Gleeble 3800.

Структурные исследования проводили с помощью электронных сканирующих JSM-35CF и JSM-7610F, а также просвечивающих JEM2100 и JEM2100F микроскопов. Микрорентгеноспектральный анализ проводили с использованием энергодисперсионных приставок к микроскопам. Рентгеноструктурный анализ сплавов в литом состоянии и после обработок проводили на установке Bruker D8 Advance с монохроматическим CuK α излучении.

Плотность сплавов определяли гидростатическим взвешиванием на аналитических весах Vibra AF с точностью 0,00001 г. Дифференциальную сканирующую и изотермическую калориметрию проводили на калориметрах Setaram Labsys DSC-1600, Seiko DSC 6200, Perkin Elmer DSC 8000.

3. Исследование процессов деформации ОМС

Методом литья в медную изложницу, после обработки расплава флюсом были получены аморфные сплавы составов $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$ и $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$, на рисунке 11 представлены рентгенограммы, снятые с поперечного сечения полученных образцов. Путем очистки расплава от примесей с использованием флюса B_2O_3 удалось получить аморфные образцы сплава $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}\text{B}_2$ до 5 мм в диаметре. Максимальный диаметр аморфных образцов, полученных из сплава $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$ составил 1 мм. Все сплавы имеют широкий диффузный пик на рентгенограмме, что подтверждает наличие только аморфной фазы.

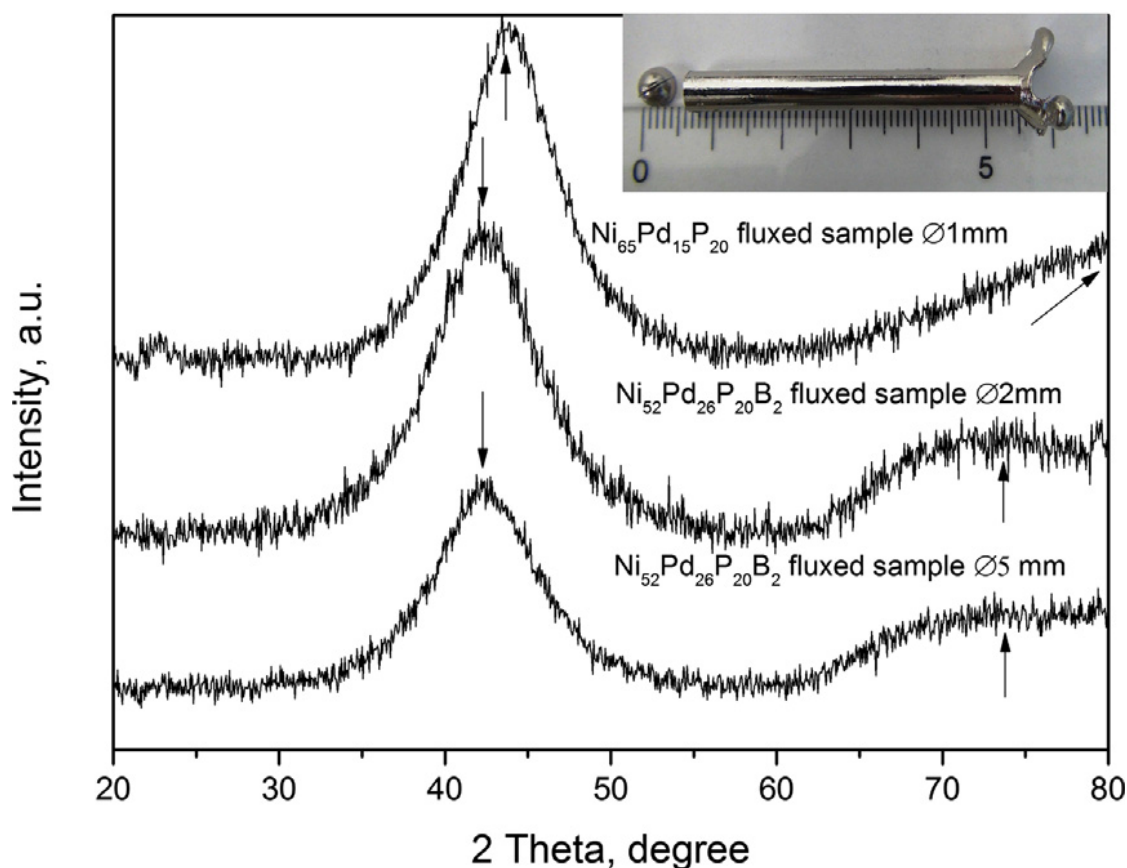


Рисунок 11 – Рентгенограммы сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$ и $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$, полученных после флюсования

Анализ рентгенограмм сплавов показал, что полуширина главного дифракционного максимума сплава $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ больше чем у сплава $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$. Относительная интенсивность второго дифракционного максимума к первому больше у сплава $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$. Эти результаты позволяют говорить о «более разориентированной»

структуре аморфной фазы сплава $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$, разница в полуширине составляет ~ 0.7 градусов (20). Этот факт подтверждается результатами ДСК анализа.

Кривые ДСК исследуемых сплавов приведены на рисунке 12. Интервал переохлажденной жидкости сплава $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ гораздо больше, чем у сплава $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$. Также у сплава с бором интервал кристаллизации гораздо меньше, что говорит о том, что сплав $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ имеет большую стеклообразующую способность, чем сплав $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$. Значения характеристических температур, полученные при ДСК эксперименте, приведены в таблице 4.

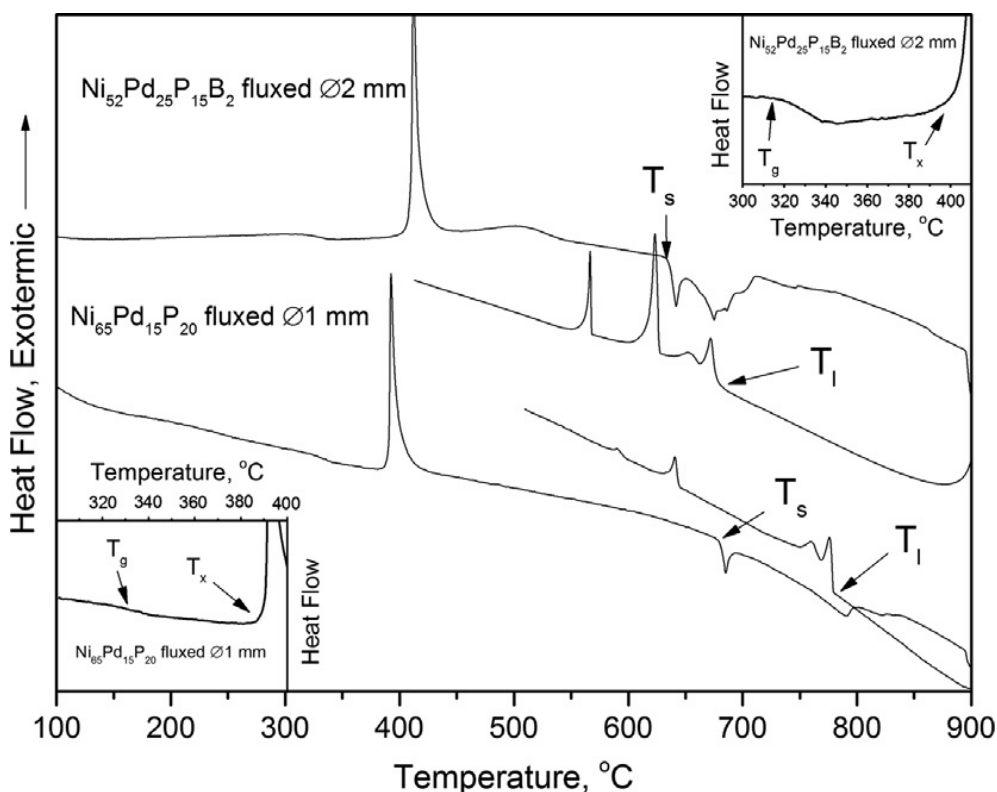


Рисунок 12 – ДСК кривые сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$ и $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$, полученных при нагреве и охлаждении со скоростью 0,33 К/с

Таблица 4 – Характеристические температуры и критерии СОС $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$ и $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ и ранее исследованных сплавов

Сплав	$T_g(\text{K})$	$T_x(\text{K})$	$T_s(\text{K})$	$T_l(\text{K})$	$\Delta T_x(\text{K})$	T_{rg}	γ	α
$\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$	599	662	952	1052	63	0.57	0.40	0.78
$\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$	588	678	909	949	90	0.62	0.44	0.89
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ [117]	590	650	880	985	60	0.60	0.41	0.73
$\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{30}\text{P}_{20}$ [118]	594	668	890	1051	74	0.57	0.40	0.65

Pd _{40.5} Ni _{40.5} Si ₅ P ₁₄ [119]	590	709	-	950	119	0.62	0.46	-
Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₇ B ₃ [120]	605	683	930	1073	78	0.56	0.41	0.69

Критерии стеклообразующей способности, такие как α , γ , ΔT_x , T_{rg} должны быть лучше у сплава с бором, так как он имеет более высокую СОС. Данные критерии были рассчитаны по формулам:

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{T_s - T_g}{T_l - T_g} \quad (2)$$

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad (3)$$

$$\Delta T_x = T_g - T_x \quad (4)$$

Результаты расчетов критериев СОС также представлены в таблице 4. Можно видеть, что у сплава с бором, все критерии СОС имеют большие значения, что также подтверждает тезис о более стабильной аморфной структуре сплава с бором. Как можно увидеть, что значения параметров α , γ , T_{rg} и T_x сплава Ni₅₂Pd₂₆P₂₀B₂ превышают значения хорошо известных ОМС. Интервал переохлажденной жидкости равный 90 К очень велик и близок к величине интервала многокомпонентного сплава с высокой СОС Ni–Nb–Zr–Ti–Pt–Cu [121].

В дополнение к высокой стеклообразующей способности, сплав Ni₅₂Pd₂₆P₂₀B₂ имеет привлекательные механические свойства. Различные ОМС на основе Ni имеют высокую прочность, но довольно низкую пластичность при сжатии. Сплав Ni₅₂Pd₂₆P₂₀B₂ имеет высокое значение предела прочности – 1900 МПа, а также истинное укорочение равное 0.07 (рисунок 13). Как и в работе [122], после примерно 0.06 равномерной макроскопической деформации с относительно постоянной величиной напряжения течения, начинается другая стадия деформации, с быстрым снижением напряжения течения. На данной стадии величина падений нагрузки быстро нарастает до 100 МПа.

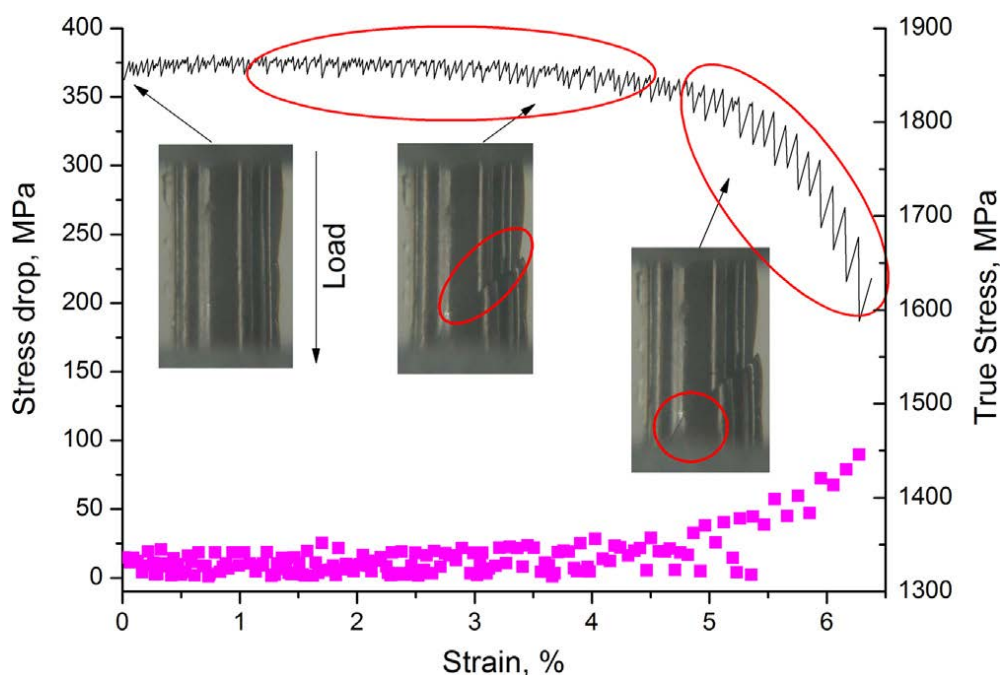


Рисунок 13 – Кривая сжатия ОМС $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ и величины падения нагрузки на разных стадиях деформации.

Изображение наружной поверхности образца после сжатия представлено на рисунке 14. Можно различить две области с разными полосами сдвига, без учета главной полосы сдвига. Первая область содержит прямые пересеченные полосы сдвига, в то время как во второй области присутствуют искривленные полосы сдвига. Их наличие показывает, что деформация образца происходила не только при помощи сдвигового механизма.

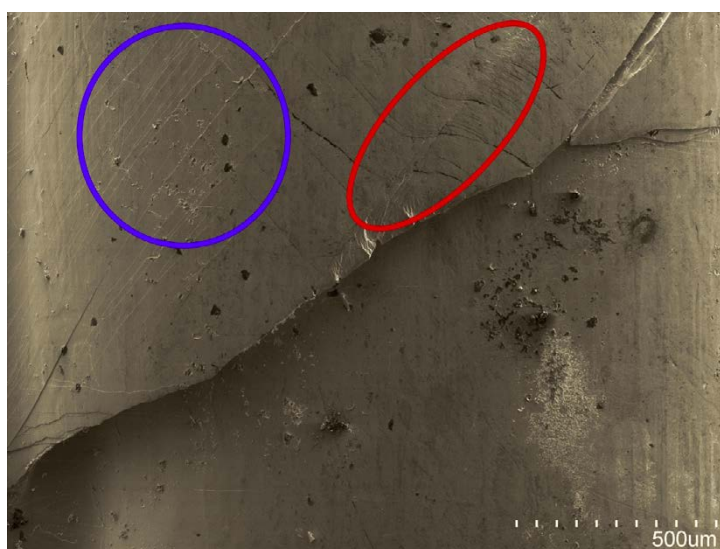


Рисунок 14 – Фотография СЭМ боковой поверхности деформированного образца $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$.

Деформация всего образца была исследована с использованием видеозаписи процесса сжатия. Рисунок 15 (а и б) содержит два видеокadra, показывающих распространение главной полосы сдвига на поздней стадии деформации. Как было описано ранее, до 0.06 деформация образца происходит без прохождения полосы сдвига сквозь образец (овал на рисунке 15а). Возможно, ее продвижение было заблокировано внутренним дефектом, например порой. На второй стадии деформации (больше 0.06), полоса сдвига нашла путь к другой стороне образца, и механизм деформации изменился на пошаговый сдвиг (slip-stick), что и приводит к резкому увеличению величины падений нагрузки (овал на рисунке 15б).

Боковая поверхность образца, фотографии которой представлены на рисунке 15 (в и г), содержит две большие ступеньки, образованные прохождением главной полосы сдвига. На поверхности сдвига, образованного полосой, можно увидеть две области с разными структурами излома. Первый тип – зеркальная поверхность, типичная для холодных полос сдвига, она соответствует начальному этапу образования главной полосы сдвига. Второй тип представляет собой смесь зеркальных участков с участками венозной структуры. Данный участок образовался на поздней стадии деформации, когда увеличивалась величина сбросов напряжения, и наблюдалось снижение напряжения течения.

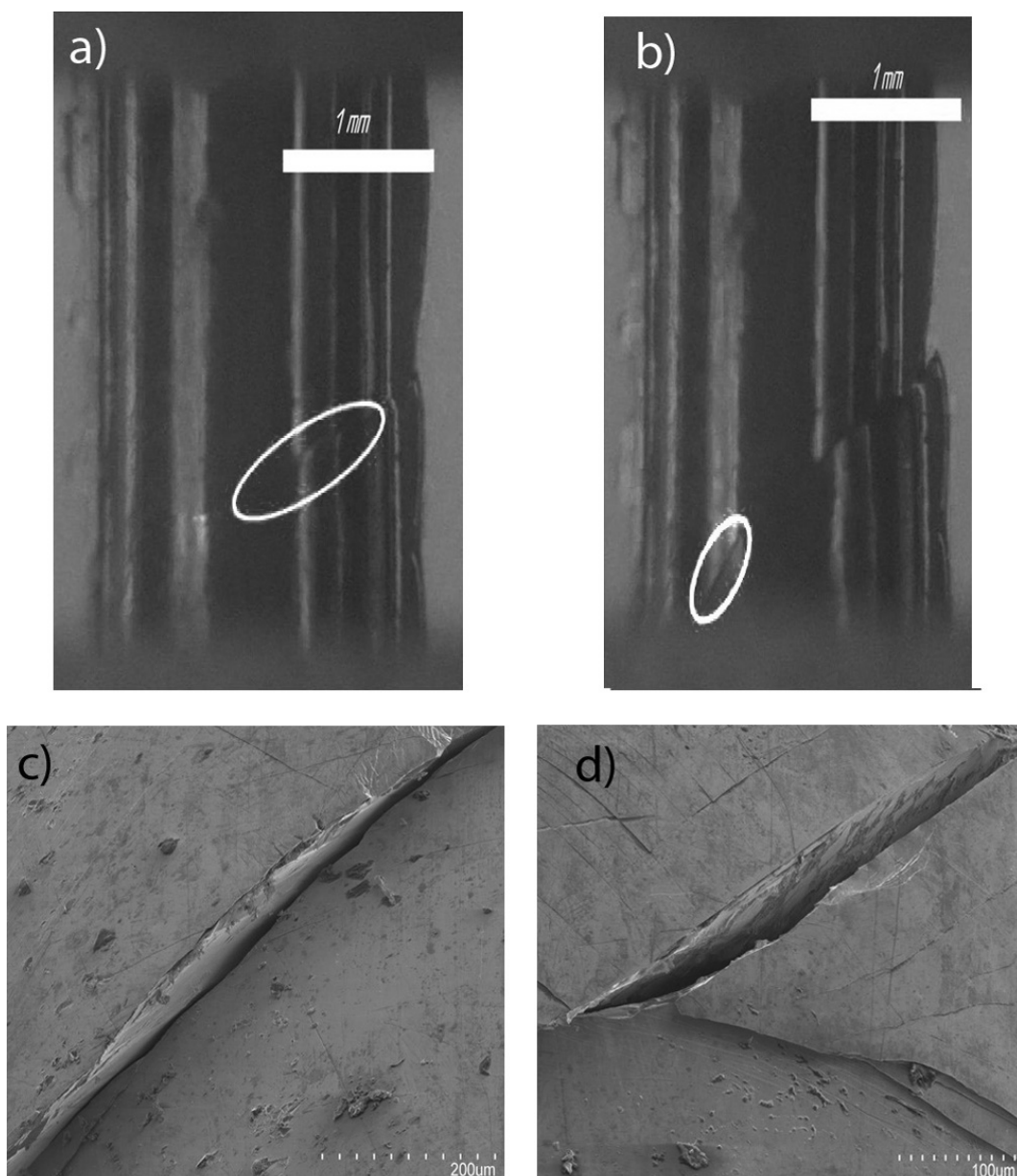


Рисунок 15 – Оптические фотографии образца $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ в процессе сжатия (а и б). Фотографии СЭМ поверхностей ступенек сдвига, образованные продвижением полосы сдвига: зеркальная поверхность (в) и зеркальная поверхность с наличием венообразных элементов (г).

Основываясь на результатах сжатия и анализа СЭМ, можно предположить, что существует два механизма продвижения полосы сдвига. Первый механизм основан на холодном сдвиге, и в ходе этого процесса температура полосы сдвига не превышает температуру расстеклования образца. При реализации второго механизма температура полосы превышает температуру стеклования сплава, в связи с этим структура полосы сдвига представляет собой полосу переохлажденной жидкости. Это приводит к образованию на поверхности ступеньки сдвига, а также на поверхности разрушения смеси

зеркальных участков с венозной поверхностью. Данные результаты хорошо соотносятся с результатами более ранних работ, в которых значительный нагрев металлического стекла наблюдался только около микротрещин, в то время как одиночные полосы сдвига оставались холодными [123]. Результаты также соответствуют расчетам сделанным Miracle и др. [124], показывающим, что содержание энергии в полосе сдвига пропорционально напряжению сдвига и его величине. Скорость движения полосы, также коррелирует с величиной сдвига [125]. При увеличении скорости движения полосы возрастают и силы трения между движущимися частями образца. В какой-то момент при большой величине сдвига происходит превышение температуры T_g , и материал внутри полосы становится жидким (с высокой вязкостью) [123].

Предположив, что сдвиг происходит одновременно по всей полосе и что перенос тепла из жидкой фазы в твердую происходит быстро, так как толщина жидкого слоя крайне мала (около 20 нм), можно вычислить выделение тепла (H) (Дж/м²), используя следующую формулу:

$$H = \frac{F \cdot \delta}{S} \quad (5)$$

где F - сила трения в жидкости;

δ – величина сдвига;

S – площадь сдвига.

Выразив силу трения (F), через вязкость жидкости (η) получим следующее выражение:

$$F = \eta \cdot \frac{v \cdot S}{h} \quad (6)$$

где η – вязкость жидкости;

v – скорость полосы сдвига;

h – толщина жидкой зоны.

Подставив уравнение (6) в уравнение (5), получим следующее:

$$H = \frac{\eta \cdot v \cdot \delta}{h} \quad (7)$$

Возрастание температуры в образце увеличивается с ростом скорости деформации [126]. С увеличением величины сдвига, скорость полосы также увеличивается, соответственно растет и температура внутри полосы. Локальный нагрев в области полосы

сдвига был зафиксирован с использованием инфракрасных камер [127, 128]. При возрастании температуры из-за сил трения, происходит выделение энергии, толщина прослойки с низкой вязкостью увеличивается и при достижении критического размера происходит разрушение образца. Данный процесс зависит от внутренней структуры образца и индивидуальных дефектов [129]. Случайное формирование главной полосы сдвига приводит к резкому превышению критической температуры в полосе, что, в конечном счете, и приводит к его разрушению.

Для исследования процесса деформации ОМС был поставлен эксперимент с фиксацией напряжения течения и температуры в процессе деформации. В качестве образцов был выбран сплав с высокой стеклообразующей способностью и пластичностью при сжатии на основе циркония. Схема эксперимента представлена на рисунке 16 (вставка). Синусоидальная форма кривой нагрузка-время (рисунок 16) является артефактом гидравлической испытательной машины. Это типичное поведение гидравлических машин не оказывает влияние на результаты эксперимента, так как частота колебаний нагрузки гораздо ниже частоты дискретизации сбора данных. Так как установка Gleeble 3800 имеет очень высокую жесткость, величина сбросов напряжения довольно мала. Подъем температуры происходит взрывообразно, сразу после прохождения полосы сдвига. Этот факт позволяет сделать предположение, что возрастание температуры начинается внутри полосы сдвига и теплопередача между полосой сдвига и образцом крайне велика.

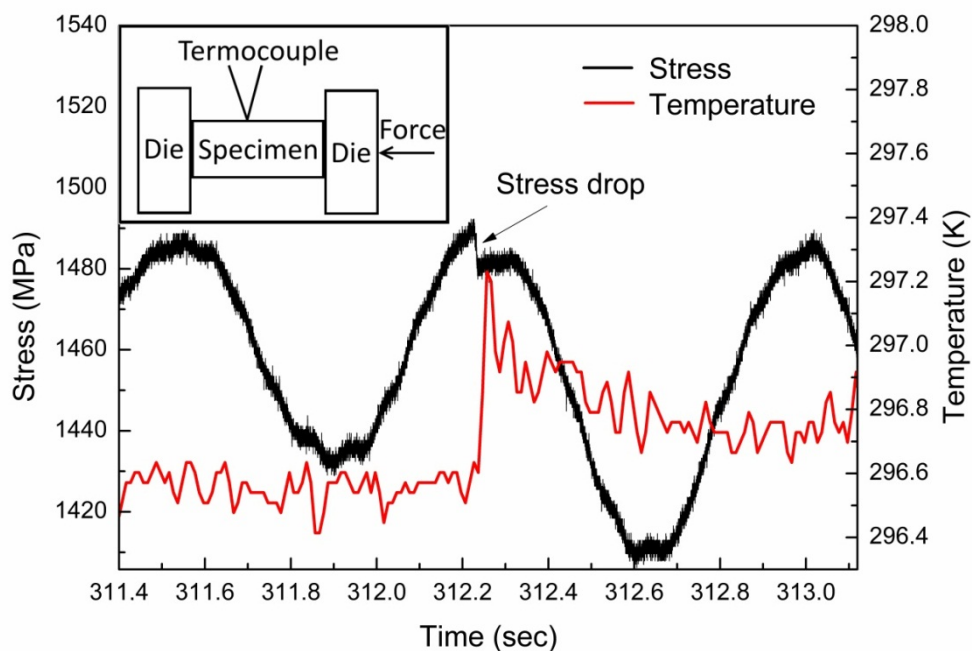
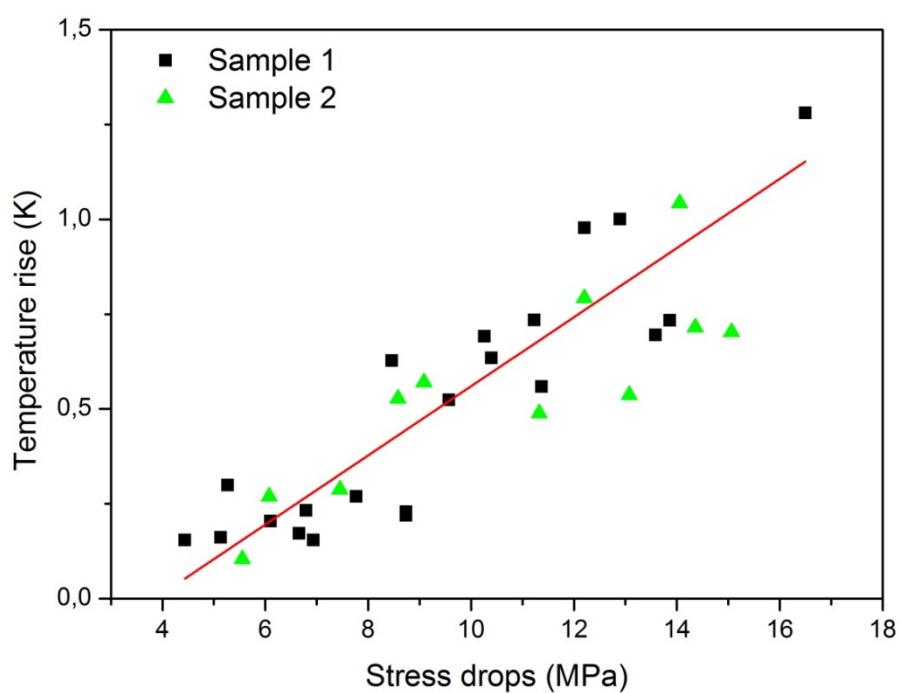


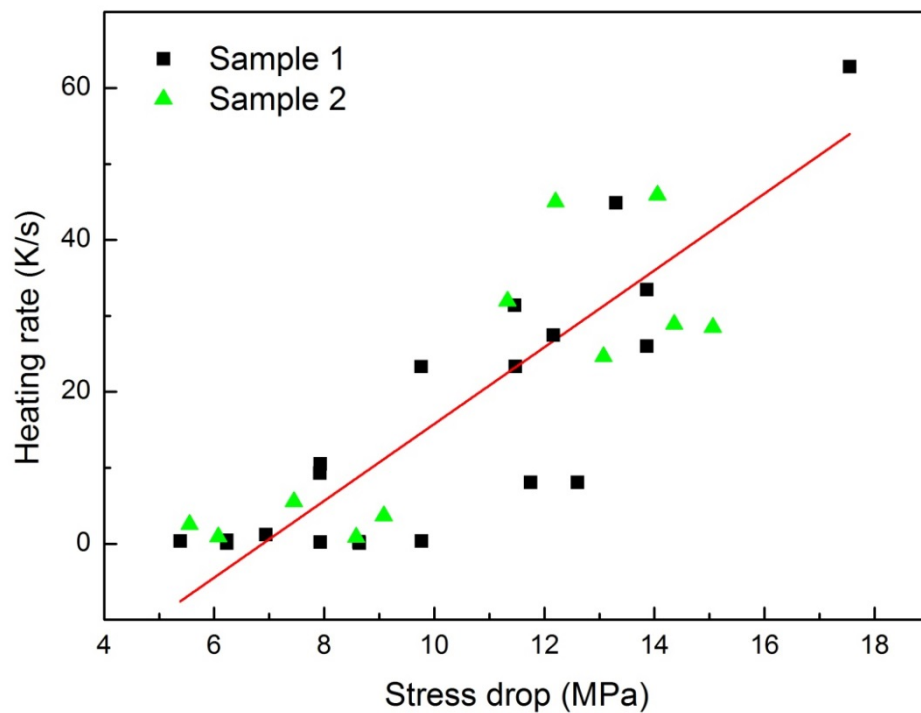
Рисунок 16 – Кривые напряжение – время и температура – время. Вставка: схема эксперимента

Зависимость между величиной падения нагрузки и последующим повышением температуры представлена на рисунке 17а. Возрастание температуры зависит линейно от падения нагрузки. Значение коэффициента детерминации (R^2) составляет 0,99. Различия между величинами роста температуры может быть объяснено тем, что разные полосы сдвига производят сдвиг различной величины. Два разных образца были испытаны и результаты, представленные на рисунке 17 выглядят примерно одинаково, что подтверждает, что полученные результаты не являются случайными выбросами в процессе эксперимента.

Линейная зависимость наблюдается между величиной сброса напряжения и скоростью нагрева образца (рисунок 17б). Эти результаты позволяют говорить о том, что расстояние от полосы сдвига до термопары оказывает гораздо меньшее влияние на результаты эксперимента, чем величина падения нагрузки. Так как время между падением нагрузки и началом нагрева практически одинаково для всех падений нагрузки, можно считать, что расстояние между полосами сдвига и термопарой практически одинаково. В таком случае, можно принять для дальнейших вычислений величину среднего расстояния между полосой и термопарой равное 2 мм.



a



б

Рисунок 17 – Зависимости роста температуры (а) и скорости нагрева (б) от величины сброса напряжения.

Такое изменение температуры образца возможно только в том случае, если температура в полосе сдвига достаточно высока и способна распространиться на большой объем за малое время, т.е. фактически отсутствует граница для теплопереноса между полосой сдвига и телом образца. Несмотря на свою простоту и очевидность, предложенный метод дает возможность измерить температуру не локально, как это было сделано другими методами (например, инфракрасными камерами), а на довольно большом объеме материала. К сожалению, невозможно ожидать высокой точности определения температуры из-за низкой разрешающей способности термопары. Приварка термопары к образцу, позволяет избежать границы теплопереноса между образцом и спаем термопары, а также при таком методе, отсутствует массивный спай, что в свою очередь повышает точность измерений.

Если предположить, что вся энергия, выделившаяся в процессе прохождения полосы сдвига, была затрачена на нагрев образца (адиабатические условия нагрева), тогда используя уравнение (8) можно определить количество тепла (Q) затраченного на нагрев.

$$Q = C_p m \Delta T \quad (8)$$

где C_p – удельная теплоемкость равная 390 Дж/кг·К; ΔT – возрастание температуры, К; $m = \rho V$ масса образца, кг; $V = \pi d^2 h / 4$ – объем образца, м³; ρ – плотность равная 6847 кг/м³; d – диаметр образца, м; h – высота образца, м.

Так как толщина полосы сдвига крайне мала, по сравнению с размерами образца (около 20 нм), мы можем считать ее планарным источником тепла. В этом случае количество тепла выделяемого планарным источником может быть вычислено с использованием уравнения (9):

$$H = \frac{Q}{S} \quad (9)$$

где H – количество тепла, выделяемое планарным источником, Дж/м²; S – площадь планарного источника тепла, м², если полоса сдвига проходит под углом 45° к оси сжатия, то $S = \pi d^2 / (\sin(45^\circ) \cdot 4)$.

Вычисления, произведенные с использованием данных уравнений, показывают, что количество тепла, выделяемое планарным источником, составляет 2-8 кДж/м². Это

примерно в 4 раза больше, чем в работе J. J. Lewandowski и A. L. Greer [130] ($0.4\text{--}2.2 \text{ кДж/м}^2$).

Пластическая деформация ОМС проходит в две стадии [131]: новые полосы сдвига образуются на первой стадии, в то время как на второй стадии деформация сосредоточена в одной, доминантной полосе сдвига. Если на начальной стадии деформации полосы сдвига случайно (стохастический процесс) [132,133], то можно предположить, что среднее расстояние между полосой сдвига и спаем термопары составляет около 2 мм. Вторая стадия деформации в нашем эксперименте не наблюдалась, и величина падений нагрузок не возрастала с увеличением деформации (рисунок 18). Также на этом рисунке видно, что множественные полосы сдвига формировались в различных частях образца, каждая из которых могла быть источником тепла.

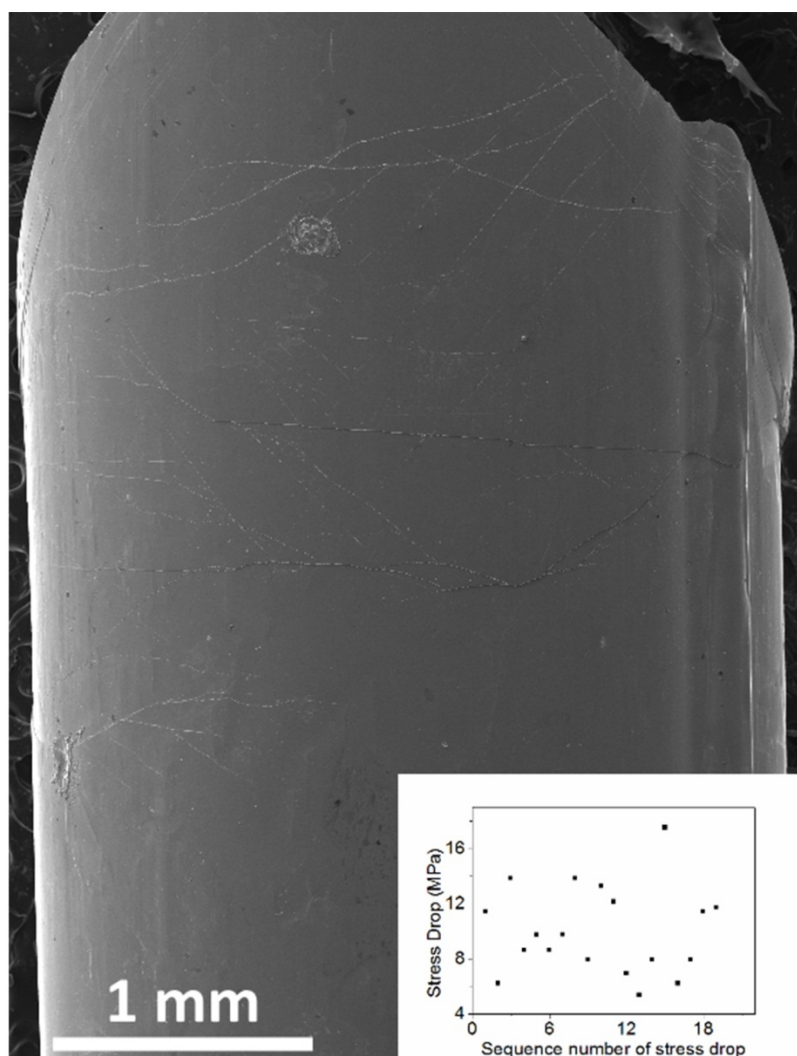


Рисунок 18 – Боковая поверхность образца СЭМ. Вставка зависимость величины сброса напряжения от ее порядкового номера

Можно вычислить H , используя уравнение (10), предложенное Lewandowski и Greer:

$$\Delta T_{max} = a \left(\frac{H}{C\rho} \right) \frac{1}{x} \quad (10)$$

где $a = (2\pi e)^{-1/2}$; x – расстояние от планарного источника, м.

Величина H рассчитанная по данному уравнению составляет 3-12 кДж/м². Различия в значениях количества тепла, выделяемого планарным источником, рассчитанные разными методами, можно объяснить тем, что в предыдущей работе не учитывались потери тепла через боковую поверхность образца и бойки.

Тем не менее, для расчета температуры внутри полосы сдвига, необходимо знать время работы планарного источника. В нашем случае время работы планарного источника тепла равно времени движения полосы сдвига. Также необходимо знать скорость полосы и величину сдвига (размер ступеньки, образовавшейся на поверхности образца). На сегодняшний день, существует большое количество мнений, относительно скорости движения полосы сдвига. Взяв среднее значение величины сдвига равное 1 мкм, измеренное с использованием СЭМ, и зная время действия полосы сдвига, можно вычислить скорость ее движения.

Если базироваться на результатах прямых измерений времени падения нагрузки (~6 мс), то в таком случае скорость полосы сдвига будет равна $\sim 1.5 \cdot 10^{-4}$ м/с. Это может быть возможным только в том случае если движение полосы происходит одновременно через весь образец – рывком [133]. Это значение очень низкое, и легко должно быть замечено высокоскоростными камерами. Однако в большинстве работ такого типа, измерения, проведенные с использованием высокоскоростной камеры, дают результаты близки к границе ее разрешающей способности [134,135]

Основываясь на результатах предыдущей работы [130], температура внутри полосы сдвига была вычислена, основываясь на измеренной температуре и предполагаемой скорости полосы. Вычисление температуры внутри полосы с использованием формулы 11 дает изменение температуры внутри полосы 1-4 К. Так как близкие значения температуры были измерены на поверхности образца, то логично предположить, что скорость полосы сдвига гораздо выше, так как источник тепла действует в течение очень короткого времени и нельзя ожидать большого и равномерного нагрева всего образца.

$$\Delta T_{center} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{H}{\rho C} \right) \sqrt{\frac{v}{\alpha \gamma}} \quad (11)$$

где V – скорость движения полосы, м/с; γ – величина сдвига, м; α – коэффициент температуропроводности, м²/с.

В работе [130] было предположено, что максимальная скорость движения полосы сдвига может быть близка к скорости поперечной звуковой волны c_t , $V=0.9c_t \approx 2.47 \cdot 10^3$ м/с. В таком случае время движения полосы будет близко к 0,5 нс. Однако в данном случае температура внутри полосы сдвига ΔT_{center} будет изменяться на 3700-15000 К. Это очень высокое значение. Если данная температура верна, то почему не происходит мгновенного разрушения образца? Так как в полосе должен образовываться тонкий слой жидкости (не переохлажденной жидкости), что в свою очередь должно приводить к разрушению образца под действием сжимающих напряжений.

Логично предположить, что температура внутри полосы сдвига не может быть значительно выше, чем температура расстеклования. Если взять скорость распространения полосы сдвига равную 10 м/с, что соответствует волновому распространению полосы через образец, то время движения полосы составит 0,1 мкс. В таком случае рост температуры в центре полосы составит 270-1300 К. Так как толщина полосы составляет 10-20 нм, то температура должна распространяться на гораздо более широкую область. Как известно, в ранних работах [136] не наблюдалось плавления покрытий из Sn, In или сплава Розе, около выходов полос сдвига на поверхность образца. Это может быть связано с недостаточным временем для расплавления покрытия, т.е. даже если температура локально поднимается выше температуры плавления покрытия, но она быстро распространяется по всему образцу, тем самым плавление покрытия не успевает произойти, так как для плавления покрытия, должно быть нагрето все зерно выше температуры ликвидуса и должна быть обеспечена скрытая теплота плавления). Расплавление покрытия было обнаружено только рядом с агломерациями полос сдвига, что логично, так как одновременно действовало сразу несколько источников тепла, и рассеивание тепла замедлялось [130] (из-за снижения температурного градиента).

Увеличение температуры в полосе сдвига на 25 К было рассчитано в работах . Flores и R. Dauskardt [137] и M. Zhao и M. Li [138]. В работе [137] скорость движения полосы сдвига была измерена при помощи высокоскоростной камеры с довольно низким разрешением по сравнению с толщиной полосы сдвига, и температура внутри полосы вычислялась исходя из полученных данных. Как показано в данной работе, скорость движения полосы и скорость теплопередачи имеют очень важное значение. В связи с этим температура, полученная в данных работах, может быть гораздо ниже реальной

температуры в полосе сдвига. В работе [139] получены результаты, находящиеся в хорошем соответствии с полученными нами результатами.

Было обнаружено, что наблюдаемые сбросы напряжения различаются по величине и скорости. При большой величине падения напряжения, скорость его снижения также высока, в то время как у маленьких сбросов напряжения – скорость ниже (Рисунок 19). В то время как поведения малых сбросов напряжения можно описать сигмоидальной функцией (12) с положительным значением экспоненты, поведение больших сбросов напряжения не поддаются описанию одной сигмоидальной функцией (20)

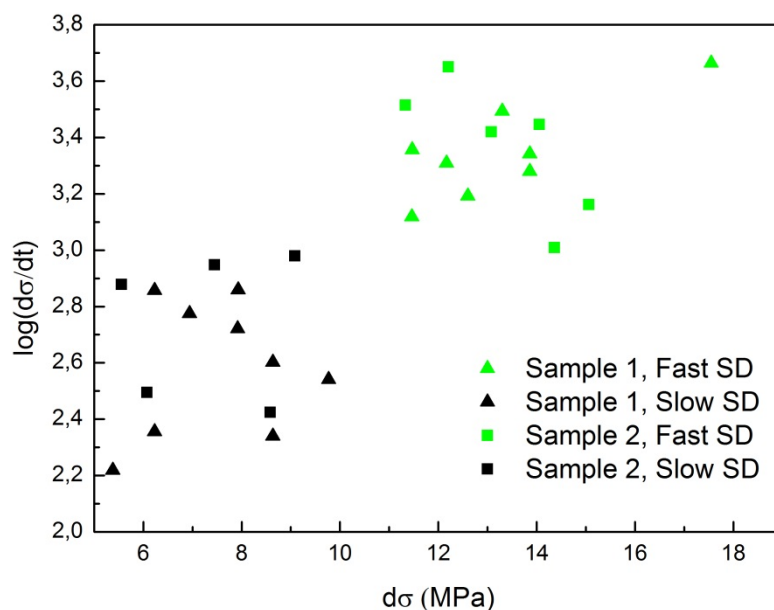
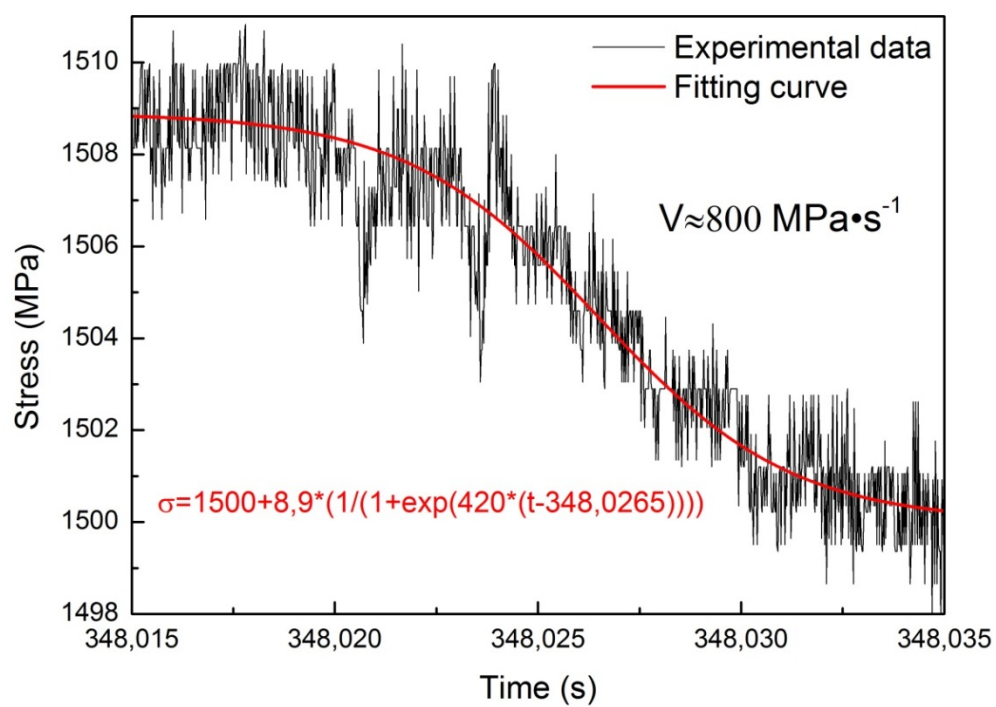
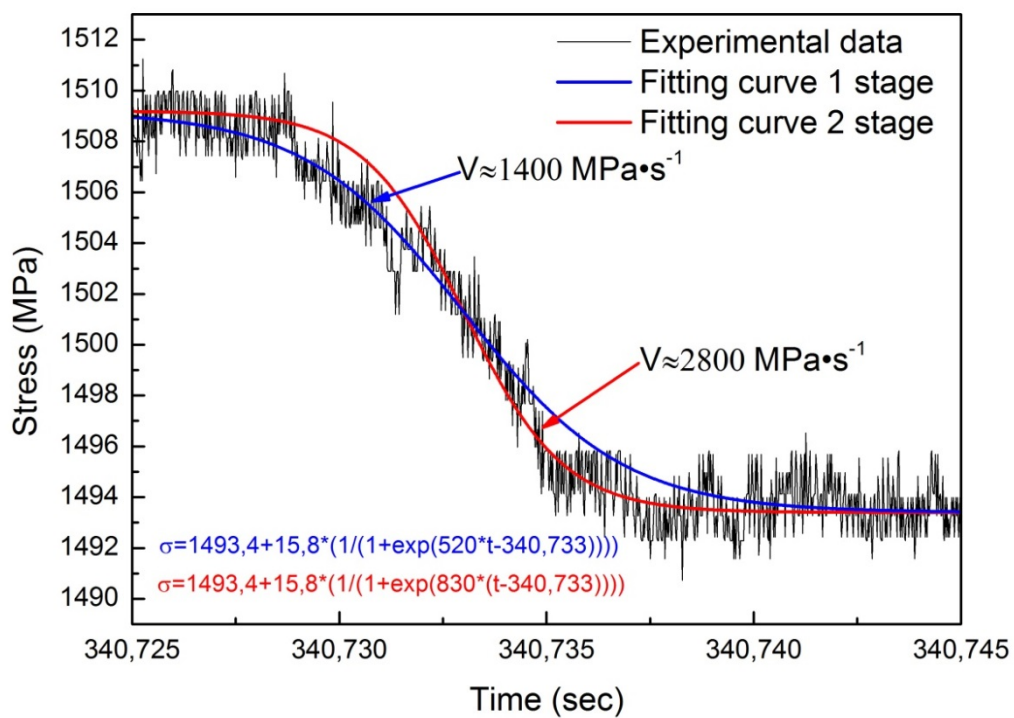


Рисунок 19 – Диаграмма зависимости скорости сброса напряжения от его величины



a



б

Рисунок 20 – Одностадийный (а) и двухстадийный (б) сбросы напряжения

$$\sigma = a + b \cdot \left(\frac{1}{1 + \exp(c \cdot (t - d))} \right) \quad (12)$$

где - a, b, c и d – параметры уравнения), σ – напряжение, МПа, t – время, с

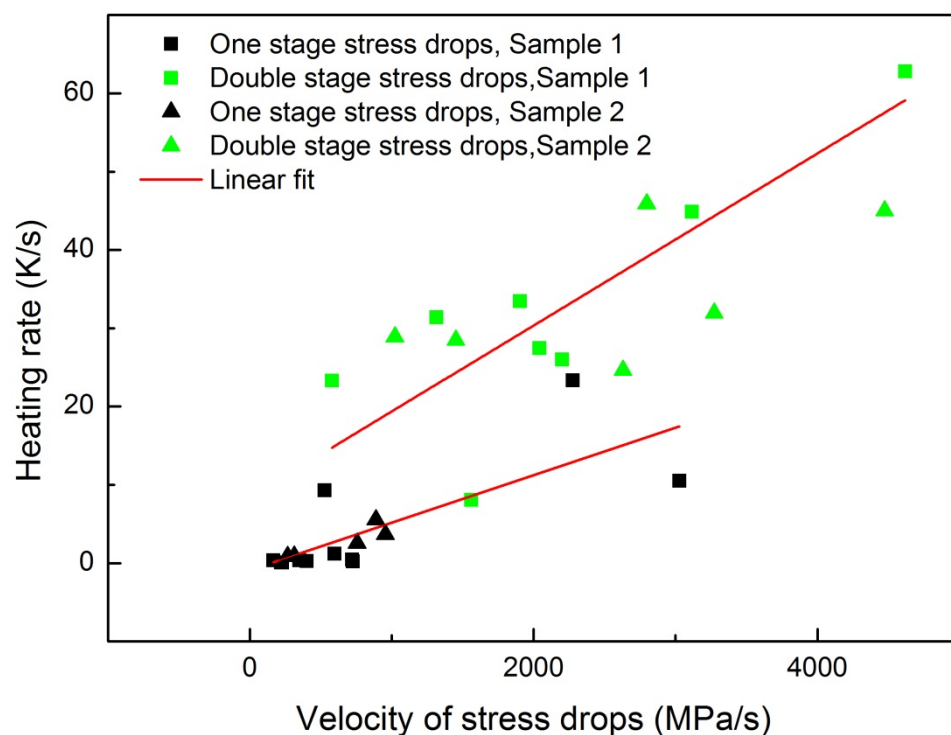
Различие между одноэтапными и двухэтапными событиями подтверждается при рассмотрении соотношения между величиной падения и его скоростью. При рассмотрении амплитуды сброса в зависимости от логарифма скорости, отчетливо различимы два кластера, соответствующие соответственно одностадийным и двустадийным сбросам (рисунок 19). Это подтверждается при выполнении теста силуэта [140], который дает результат 0,85. Тест на силуэт оценивает качество кластеризации и дает результат между -1 и 1, при этом 1 является наилучшим возможным результатом.

Кривые сброса напряжения состоят из трех стадий: разгонная, стадия установившегося движения и стадия торможения. Различия в кривых наблюдаются на стадии стабильного движения: наблюдается очевидное увеличение скорости в случае двустадийного сброса. Средний коэффициент регрессии (R^2) при описании двустадийных кривых двумя функциями равен 0.99, что выше, чем при описании одной 0,97. В этом случае можно утверждать, что кривые имеют двустадийный характер. Измерения показывают, что скорость падения нагрузки на первой стадии составляет 1000-1300 МПа/с, а на второй стадии 2800-3100 МПа/с. Увеличение скорости падения нагрузки может быть объяснено увеличением температуры в полосе сдвига вплоть до температуры расстекловывания и ее ускоренным распространением [141], что скорее всего будет причиной сброса напряжения. В то же время разогрев полосы сдвига происходит посредством сил трения, действующих в образце [138]. Можно предположить, что на второй стадии деформация образца происходит скольжением двух частей образца по тонкому слою переохлажденной жидкости с меньшей вязкостью. Однако, может возникнуть вопрос: почему действие полосы сдвига остановилось при данном значении (в нашем случае 1493 МПа, рисунок 20). Это может быть связано со структурными изменениями в образце, приводящими к фазовому расслоению или кристаллизации [142,143], или с тем фактом, что сниженного напряжения недостаточно для дальнейшего движения полосы.

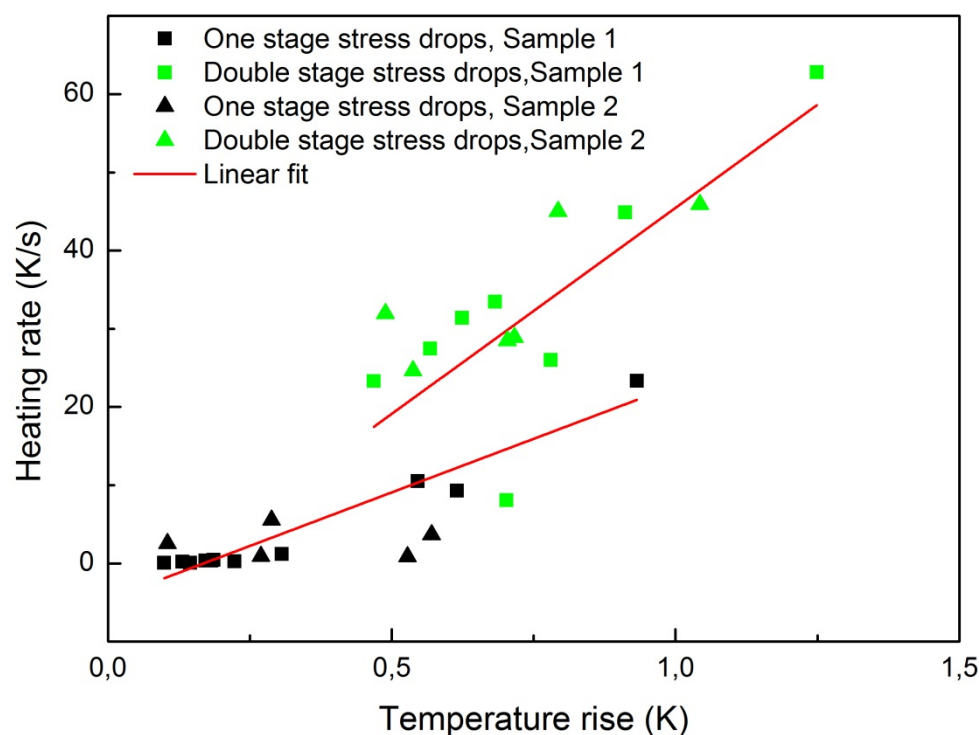
Малые по величине сбросы на напряжения имеют одностадийный характер, который аналогичен первой стадии двустадийного сброса. Такое поведение может быть объяснено тем, что на этой стадии в полосе не достигается температура расстекловывания и, соответственно, отсутствует вторая стадия, облегченного скольжения, по слою

переохлажденной жидкости. Можно предположить, что малые по значению сбросы напряжения являются результатом образования полос сдвига в исходной матрице, в то время как большие сбросы являются результатом развития уже существующих полос сдвига.

На рисунке 21 представлены зависимости скорости нагрева от скорости сброса напряжения и увеличения температуры. Легко заметить, что нагрев быстрее при большей величине сброса напряжения. Это может быть связано с тем, что время действия источника тепла при двустадийном сбросе напряжения меньше, чем при одностадийном.



a



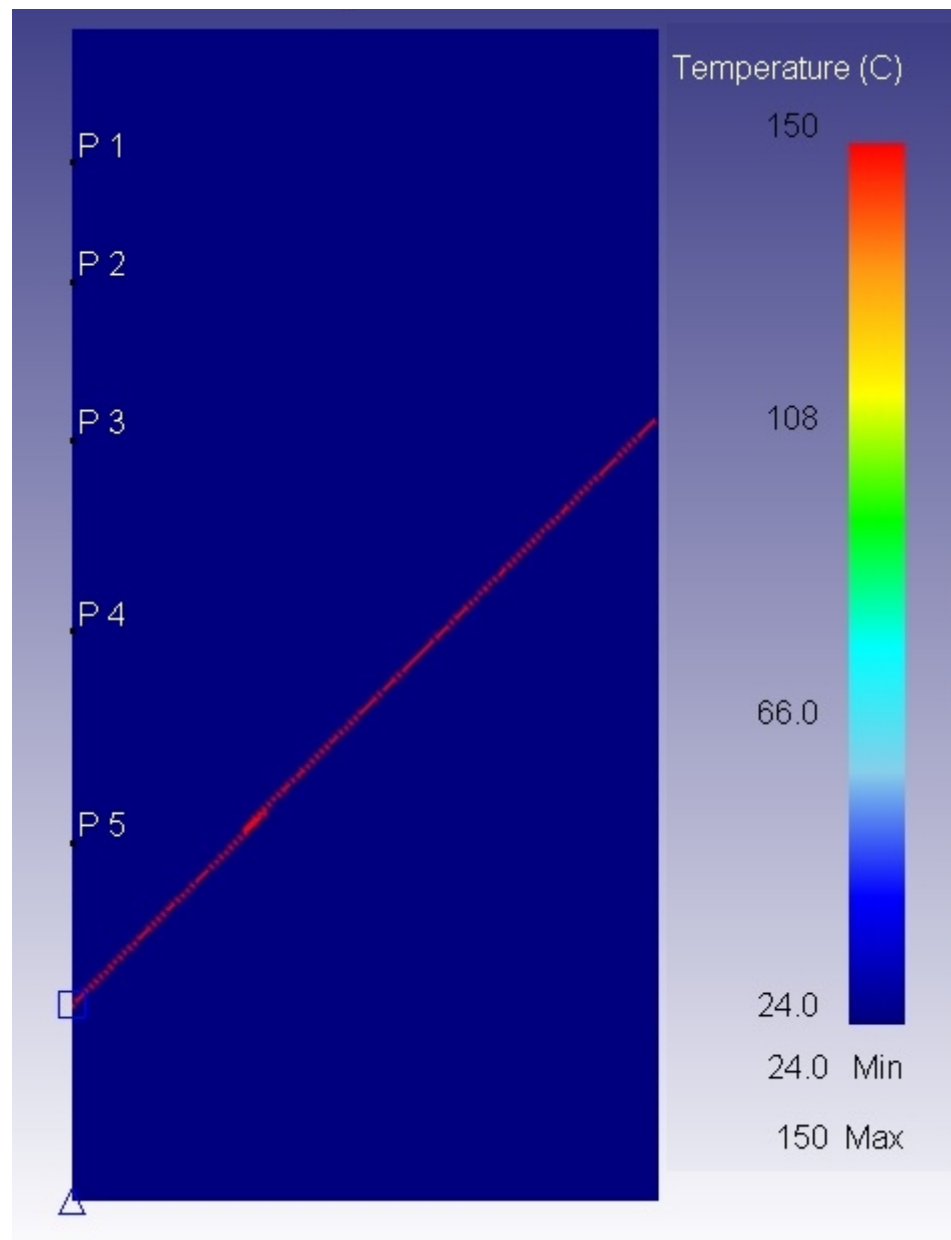
б

Рисунок 21 – Средняя скорость нагрева образца в зависимости от скорости сброса напряжения (а) и величины нагрева образца (б)

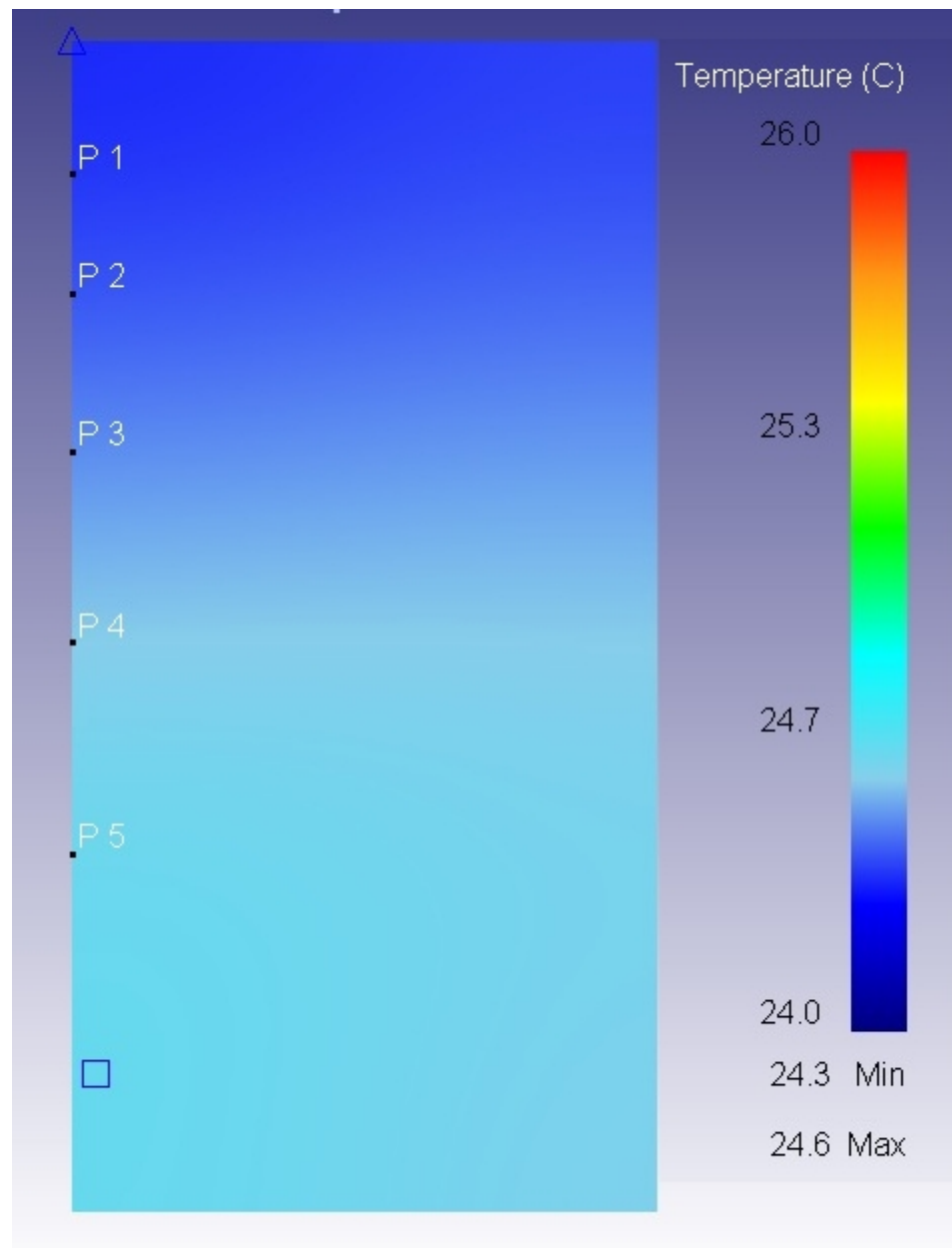
С целью определения распределения температуры по образцу после прохождения полосы сдвига, а также для подтверждения наших допущений, было проведено моделирование методом конечных элементов процесса распространения тепла при наличии в образце полосы сдвига с повышенной температурой. Некоторым элементам, составляющим полосу сдвига, проходящую через образец под углом 45° к направлению сжимающего напряжения, была задана температура 150°C (рисунок 22а). Температура всех остальных элементов была задана равной комнатной 24°C . Теплопередача от образца была задана только через бойки. Внутреннее распределение температуры в течение заданного времени рассчитывалось по закону Фурье (уравнение 13):

$$d^2Q_\tau = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial n} \cdot dF \cdot d\tau \quad (13)$$

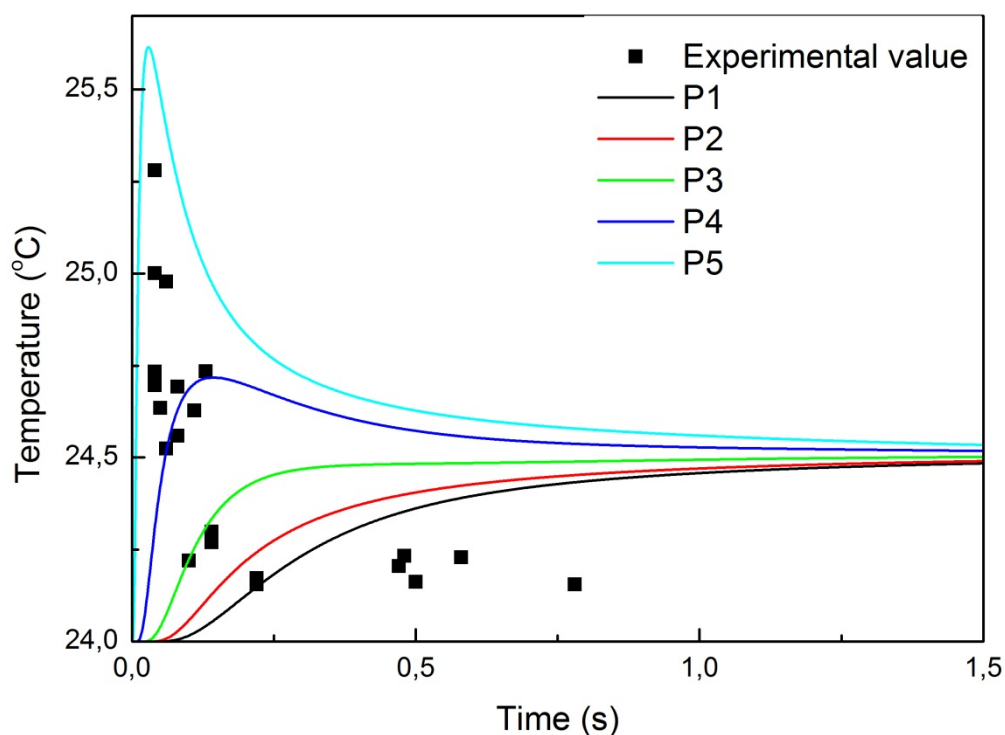
где Q_τ – количество тепла, Вт; F – площадь изотермической поверхности, м^2 ; τ – время, с; λ коэффициент теплопроводности равный $5.34 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$



a



6



с

Рисунок 22 – Распределение температуры по образцу в начальный момент времени (а) и через 0,5 с после прохождения полосы сдвига (б). Зависимость температуры от времени в точках P1 – P5 (с).

Как указано на рисунке 22б, градиент температуры распространяется на большую площадь образца уже через 0,5 секунды после прохождения полосы сдвига, в то время как абсолютные значения температуры находятся в хорошем соответствии с экспериментально полученными данными. Была исследована зависимость температуры от времени в пяти точках на боковой поверхности образца (P1-P5 на рисунке 22а), и расположенных на различном расстоянии от полосы сдвига. Зависимость температуры от времени для пяти точек представлена на рисунке 22с. Также на этом рисунке приведены экспериментальные данные. Как можно заметить экспериментальные и расчетные значения имеют небольшие различия в абсолютных значениях. Такие различия могут быть объяснены несколькими факторами, не принятыми при моделировании: потери на нагрев термопары, потери через боковую поверхность образца (несмотря на то, что они были минимизированы, проведением эксперимента в вакууме). Также толщина полосы сдвига при моделировании была задана несколько больше, чем есть на самом деле [130,

136], что позволяет утверждать, что температура в полосе сдвига может быть несколько выше, чем 150 °С. Несмотря на эти различия, можно с уверенностью утверждать, что температура внутри полосы сдвига достигает нескольких сотен градусов.

Выводы из главы 3

1. Методом обработки расплава флюсом получены образцы ОМС на основе никеля $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$, обладающий высокими механическими свойствами: предел прочности – 1900 МПа и укорочение до разрушения 7 %.

2. Показано, что деформация образцов ОМС $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ происходит в два этапа. После 6 % макроскопически однородной деформации с относительно постоянным напряжением течения, наблюдался этап деформации, сопровождающийся уменьшением напряжения течения и большими значениями сбросов напряжения (порядка 100 МПа), что связано с локализацией деформации в одной – главной полосе сдвига. Первый этап деформации идет по механизму холодного сдвига, когда температура в полосе ниже, чем температура расстеклования. Второй этап, начинается, когда температура в полосе сдвига достигает температуры образования переохлажденной жидкости, что в итоге приводит к образованию на поверхности разрушения характерной для металлических стекол зеркальной поверхности с венообразной структурой.

3. Процесс деформации ОМС на основе Zr был изучен с использованием комплекса физического моделирования термомеханических процессов Gleeble 3800. Измерением температуры при прохождении полосы сдвига, с использованием, термопары приваренной к образцу, показано, что рост температуры внутри полосы составляет несколько сотен градусов.

4. Наблюдается два типа сбросов напряжения: одно- и двустадийный. Тип сброса напряжения зависит от его величины: большие сбросы напряжения происходят в две стадии. Такое поведение вероятно связано с появлением в полосе сдвига слоя переохлажденной жидкости.

5. Скорость полосы сдвига играет важнейшую роль при вычислении температуры внутри полосы сдвига. В соответствии с измеренной температурой образца, наиболее вероятно, что скорость полосы сдвига составляет около 10 м/с. В данном случае наблюдается корреляция между расчетной температурой в полосе сдвига и двойным характером сброса напряжения.

6. Повышение скорости сброса напряжения и двустадийный характер сброса напряжения могут быть связаны с повышением температуры в полосе сдвига в результате сил трения при движении полосы сдвига.

7. Моделирование, методом конечных элементов процессов нагрева и охлаждения после прохождения полосы сдвига, показывает хорошую сходимость с расчетами на основе экспериментальных результатов

4. Исследование влияния процесса кристаллизации на СОС аморфных сплавов

В качестве объектов исследования была выбрана группа сплавов на основе железа с большим соотношением С/В – 5/2, два сплава на основе железа с низким отношением С/В – 2/5 и один сплав на основе кобальта, в качестве сплава сравнения. Характеристические температуры исследуемых сплавов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Фазы первичной кристаллизации, характеристические температуры, термодинамические параметры и критический диаметр исследуемых сплавов

Сплав	Фазы образующиеся, на первой стадии кристаллизации	$n^{T,K}$	T_g, K	T_x, K	T_l, K	$\Delta T_x, K$	T_{rg}	γ	D_{crit}, mm
$Fe_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$	$Fe_3B+Fe_{22}Mo_{12}Co_{10}$	3.1^{848}	825	874	1493	49	0.553	0.377	$<2[144]$
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$	$\chi-Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	-	855	901	1438	46	0.595	0.393	13[144]
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	$\chi-Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	-	860	904	1462	44	0.588	0.389	3.2[145]
$Co_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$	$(Cr,Mo)_{23}C_6+Co_6Mo_6$ C	4.3^{903}	839	923	1390	84	0.604	0.414	11[145]
$Fe_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_6B_{15}$	$Fe_{23}(C,B)_6+Fe$	2.4^{883}	863	895	1653	32	0.522	0.356	<1
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_6B_{15}Tm_2$	$Fe_{23}(C,B)_6+Fe$	3.0^{908}	868	924	1484	56	0.585	0.393	1.5

Структура всех исследованных сплавов после быстрой закалки с получением тонкой ленты была полностью аморфная, что видно из полученных дифрактограмм (рисунок 23). Из объемных пирамидальных образцов, полученных литьем в медную массивную изложницу, только образец сплава $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$ был полностью аморфным, а образец состава $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ – частично. Критический диаметр аморфных сплавов представлен в таблице 5.

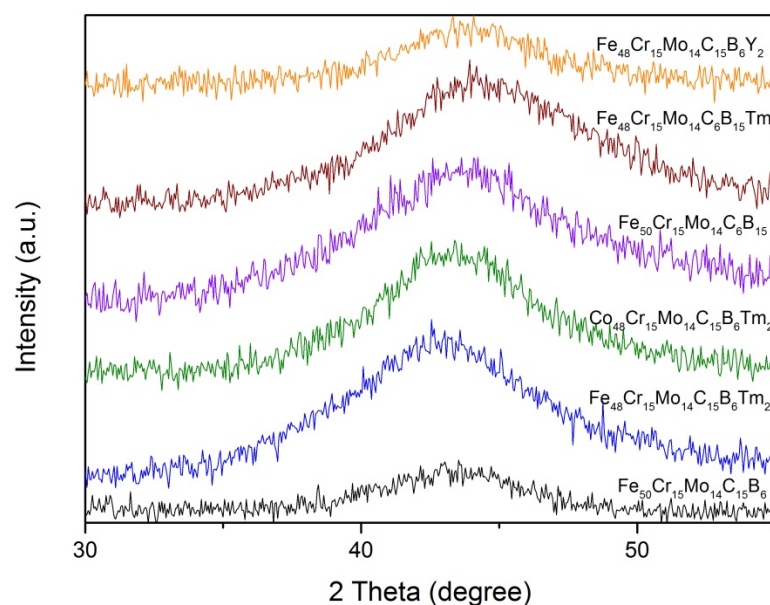


Рисунок 23 - Диффрактограммы исследуемых сплавов в литом состоянии.

Как видно из рисунка 24 кристаллизация всех сплавов начинается с интервала переохлажденной жидкости, при этом сплав на основе кобальта имеет наибольший интервал переохлажденной жидкости равный 84 К. Сплавы на основе железа не содержащие РЗМ, а также сплав на основе кобальта и сплав $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$ имеют сильный экзотермический пик, в то время как сплавы с высоким отношением C/B, содержащие РЗМ показывают на кривой ДСК два перекрывающихся широких экзотермических пика.

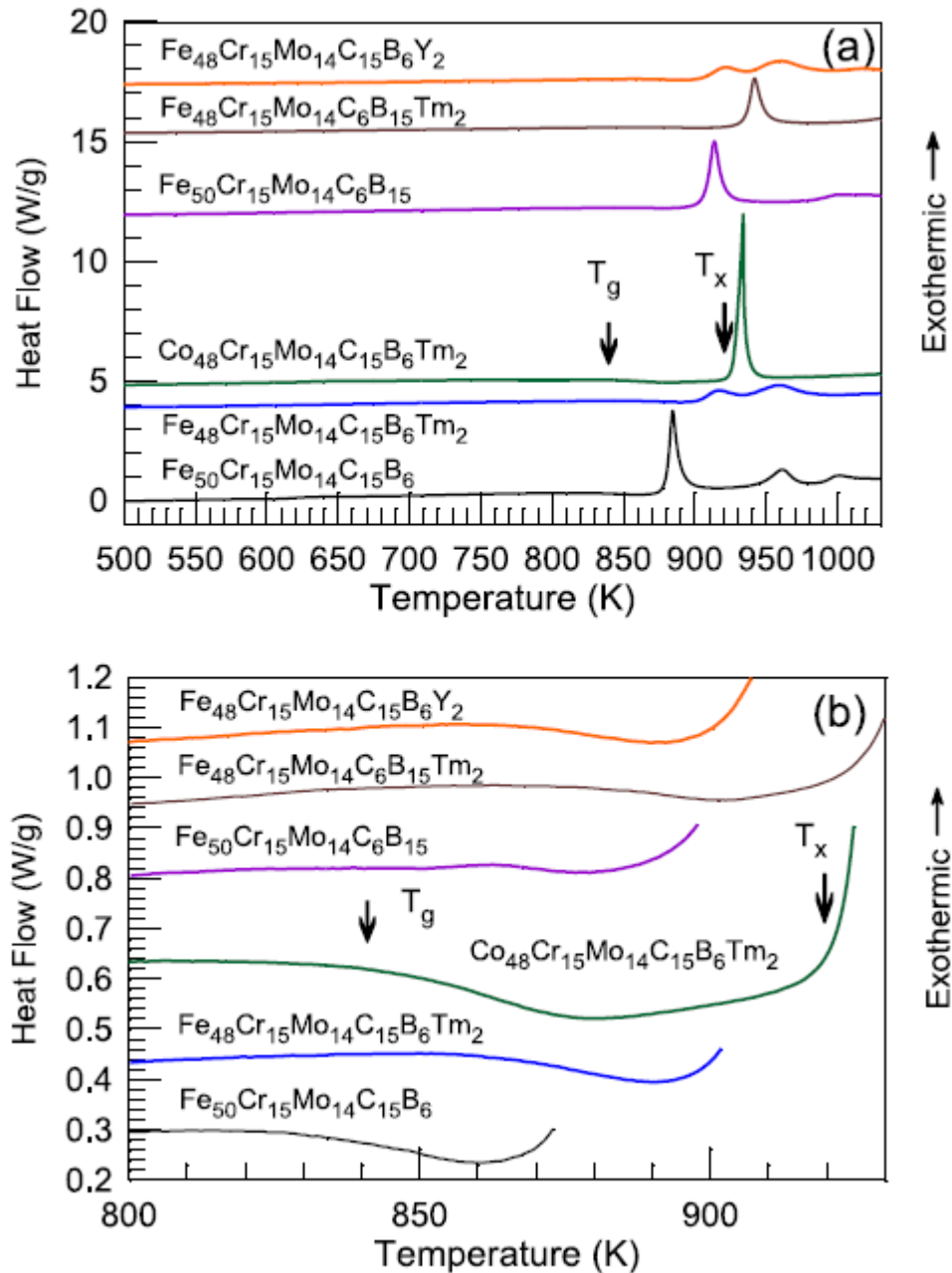


Рисунок 24 - ДСК кривые исследуемых сплавов, полученные при скорости нагрева 0,33 К/с (а) увеличенное изображение интервала переохлажденной жидкости (б).

Кривые ДТА исследуемых сплавов приведены на рисунке 25. Хотя температура начала кристаллизации жидкости при охлаждении (отмеченная как T_1) не соответствует равновесной температуре ликвидуса, но так как все сплавы были охлаждены с одинаковой скоростью 0,17 К/с, то полученные относительные характеристические значения могут использоваться для сравнения. ДСК и ДТА кривые, представленные на рисунках 24 и 25,

позволяют определить характеристические температуры и их производные параметры, такие как T_{rg} и γ , представленные в таблице 5.

Исследуемые сплавы были отожжены при температуре начала кристаллизации (T_x). Как можно заметить из рисунка 26, дифракционные пики у сплавов на основе железа с высоким отношением C/B очень широкие, что соответствует образованию наноразмерной первичной фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ в сплавах Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂ и Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂. Ранее эта фаза была обнаружена в тулий-содержащих сплавах [146], и что довольно неожиданно, в сплавах без хрома и молибдена [147]. Структура этой фазы – cI58 (α -Mn), она имеет номинальный химический состав Fe₆₂Cr₂₁Mo₁₇.

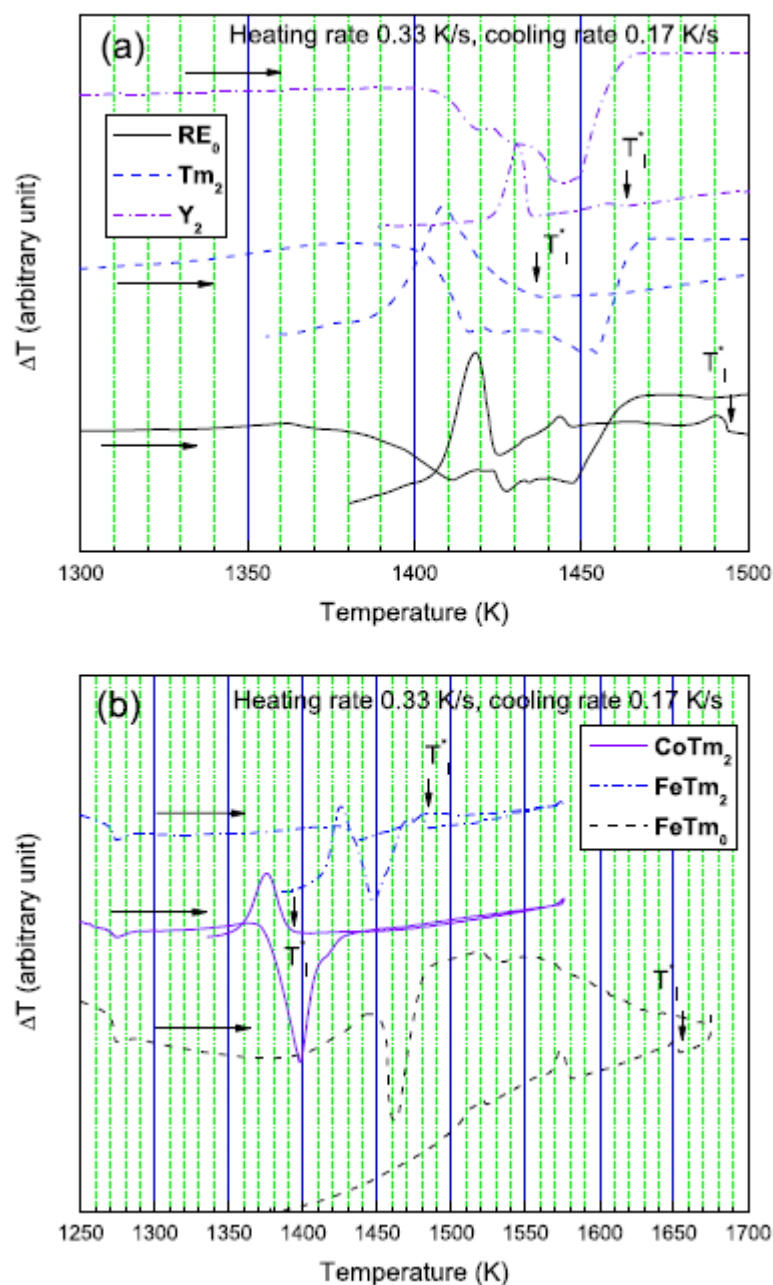


Рисунок 25- ДТА кривые исследуемых сплавов (а) $\text{Fe}_{50-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Re}_x$ ($x=0$ или 2 % Тм или Y), (б) $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ (CoTm2), $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}$ (FeTm0) и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$ (FeTm2).

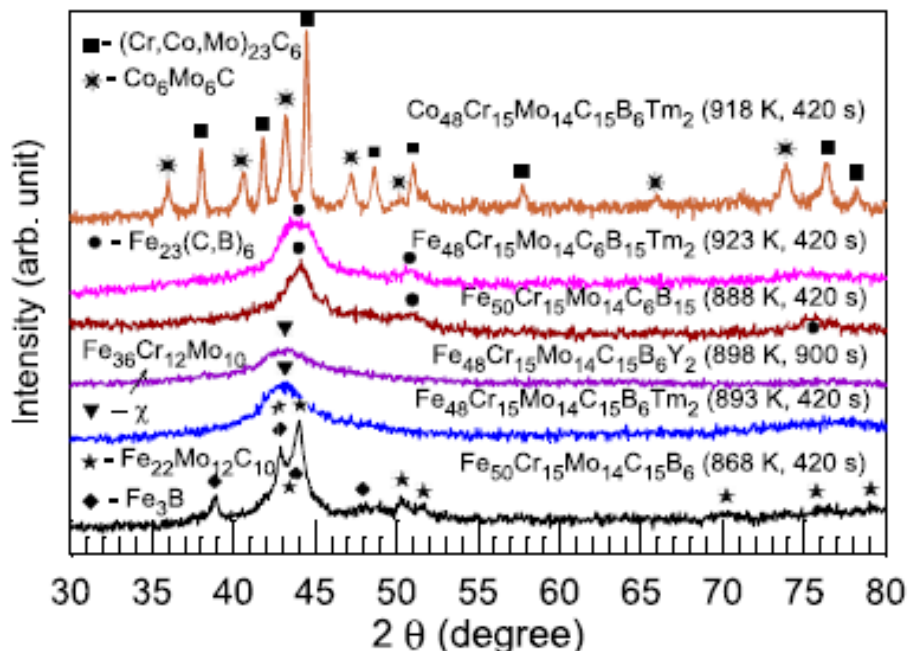


Рисунок 26 – Диффрактограммы исследуемых сплавов после отжига при температуре начала кристаллизации

Сплав $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ кристаллизуется, образуя смесь фаз Fe_3B (тип tP32 $a=868.9$ пм, $c=431.8$ пм) [148] и $\text{Fe}_{22}\text{Mo}_{12}\text{C}_{10}$ ($a=946.2$ пм, $b=776.7$ пм, $c=431.8$ пм, $\beta=96.71$) [149]. На диффрактограммах сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$ отмечена фаза $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ (тип cF116 $a=1059.1$ пм) [150], образующаяся в процессе первичной кристаллизации. Так как фаза $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ структурно идентична фазе $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$, можно предположить возможное растворение молибдена и хрома в фазе $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$. Ширина отражения (511) в сплавах $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$ составляет 2 и 2,4 градуса соответственно. Так как высокоугловые дифракционные пики сильно размыты, представляется невозможным точно определить параметр решетки, в связи с чем, и представлены литературные данные. Стоит отметить, что в сплавах возможно присутствие небольшого количества других фаз, не определяющихся методом рентгеновской дифракции.

В сплаве $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ образуются фазы $(\text{Cr,Co})_{23}\text{C}_6$ (тип cF116 $a=1066.0$ пм, по нашим данным $a=1058\pm 1$ пм, возможно из-за содержания молибдена [151]) и $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ (тип cF104 $a=1090,2$ пм [152], по нашим данным $a=1088\pm 1$ пм). Сплав

$\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ демонстрирует сильные отличия в процессе кристаллизации по сравнению со сплавом $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$.

На рисунке 27 можно наблюдать наночастицы, образовавшиеся в процессе начальной кристаллизации сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$. Маленькие частицы представляют собой фазу Fe_3B (тип tP32), в то время как большие частицы – фаза $\text{Fe}_{22}\text{Mo}_{12}\text{C}_{10}$ (тип mC44).

На рисунке 28 представлены результаты исследования ПЭМ сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$ отожжённого в течение 420 с при температуре 923 К, в котором образуются наноразмерные частицы ОЦК железа в небольшом количестве в дополнение к фазе $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, которая была обнаружена при проведении рентгеноструктурного анализа. Средний размер частиц составляет 10 нм. Дифракционная картина выделенной области получена с использованием диафрагмы маленького размера для разрешения отдельных колец (рисунок 28а, вставка). За исключением четвертого кольца, относящегося к твердому раствору на основе ОЦК железа (200), остальные кольца принадлежат фазе $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$. А первое кольцо является суперпозицией колец (511) $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ фазы и (110) ОЦК железа. Данные кристаллические фазы также образовались после первой экзотермической реакции в сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}$.

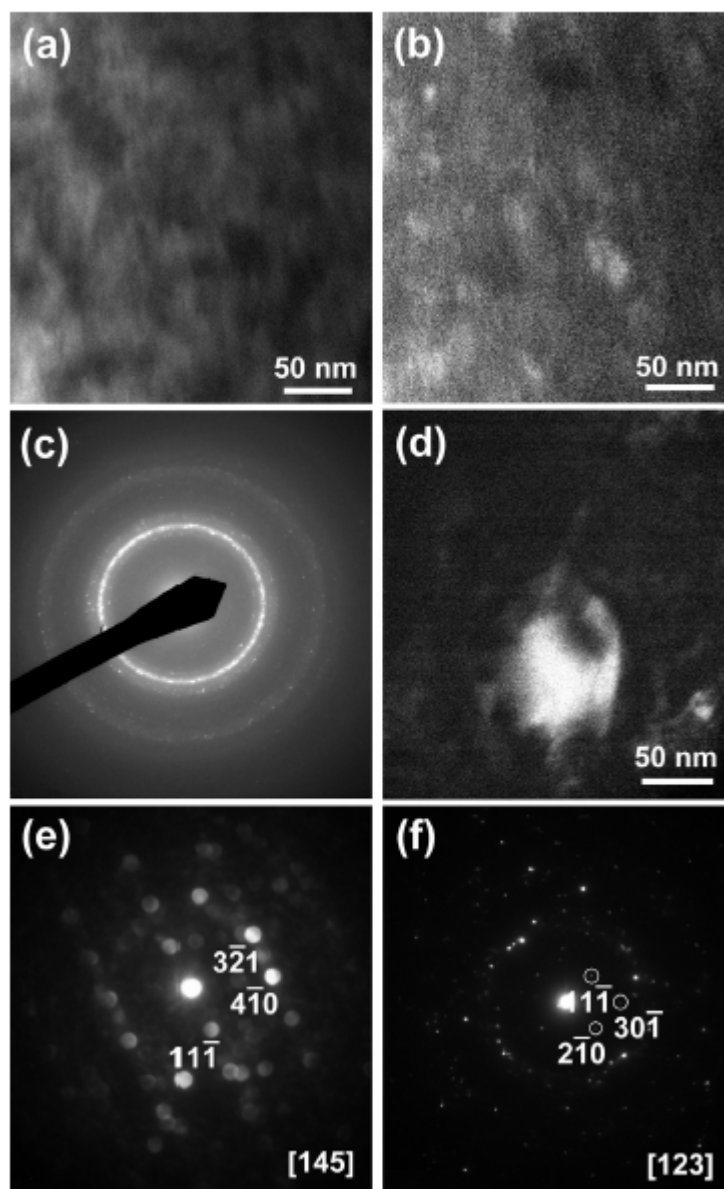


Рисунок 27 - Светло-(a) и темнопольные (b) изображения микроструктуры сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}$ после отжига при температуре 868 К в течение 420 с, (c) дифракционная картина, полученная при наибольшей величине диафрагмы, (d) темнопольное изображение частицы размером более 50 нм, (e) нанолучевая диффракция, индексы соответствуют фазе Fe_3V и (f) диффракционная картина частицы (d) при наименьшей величине диафрагмы, индексы соответствуют фазе $\text{Fe}_{22}\text{Mo}_{12}\text{C}_{10}$

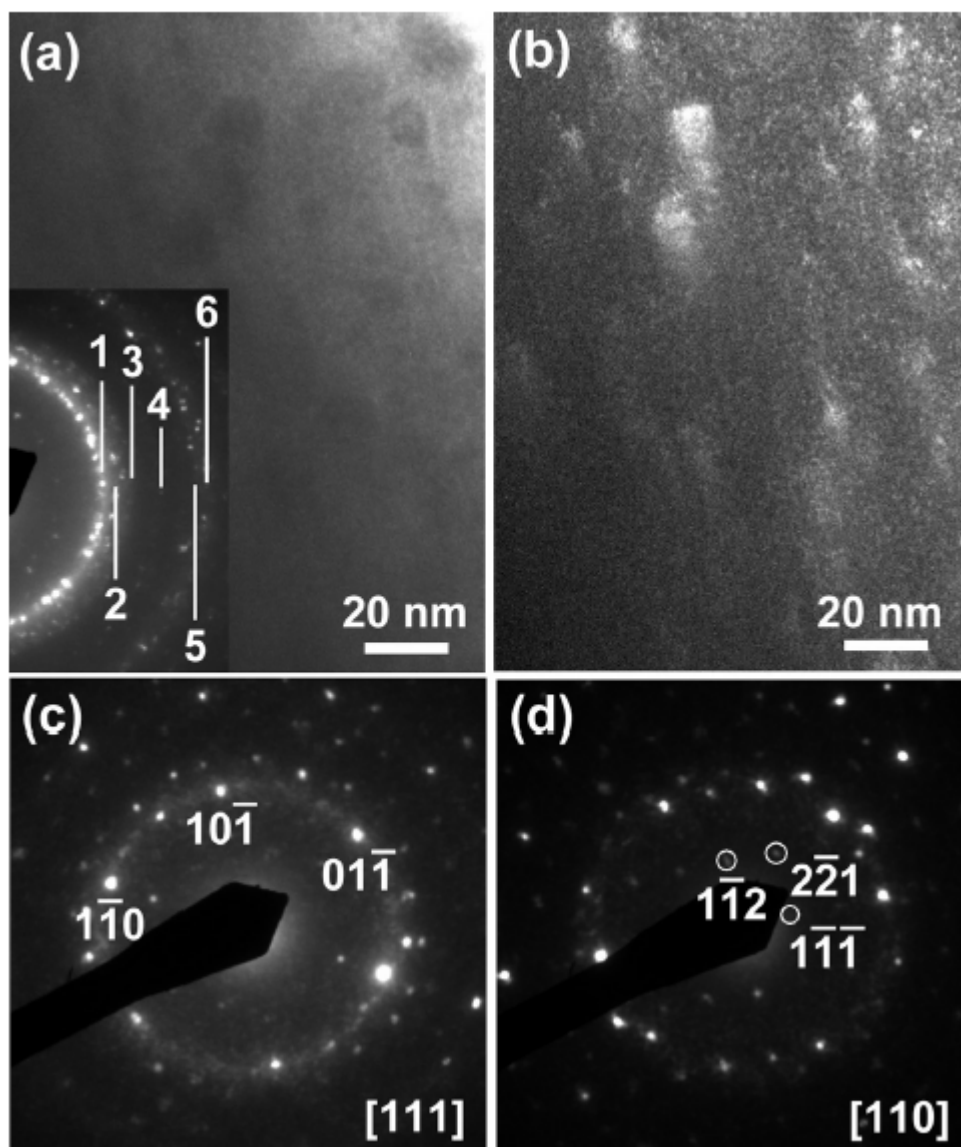


Рисунок 28 - Светло-(а) и темнопольные (б) изображения микроструктуры сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$ после отжига при температуре 923 К в течение 420 с, вставка на рисунке (а) – дифракционная картина, (с) и (д) – нанолучевая диффракция твердого раствора железа и фазы $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$

Исследования методом дифференциальной изотермической калориметрии (ДИК) (рисунок 29а) были проведены при температурах ниже температуры T_x . Кристаллизация сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{RE}_2$ начинается без инкубационного периода. Например, эксперимент ДИК, проведенный на сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ при температурах 863, 868, 873 и 883 К показал отсутствие инкубационного периода у сплава, при этом образовывалась фаза $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$. Ранее было обнаружено образование кристаллоподобных кластеров в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$, которые могут играть роль зародышей [153]. В противоположность этому сплавы $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$,

(рисунок 29а), $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$ показывают зарождение и рост зародышей, а кристаллизация начинается после инкубационного периода.

Построенные с использованием изотермических кривых зависимости Аврами сплавов $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ (рисунок 29b), $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ (Рисунок 29с), $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$, были использованы для вычисления показателя степени в уравнении Аврами. Значения полученных коэффициентов представлены в таблице 5.

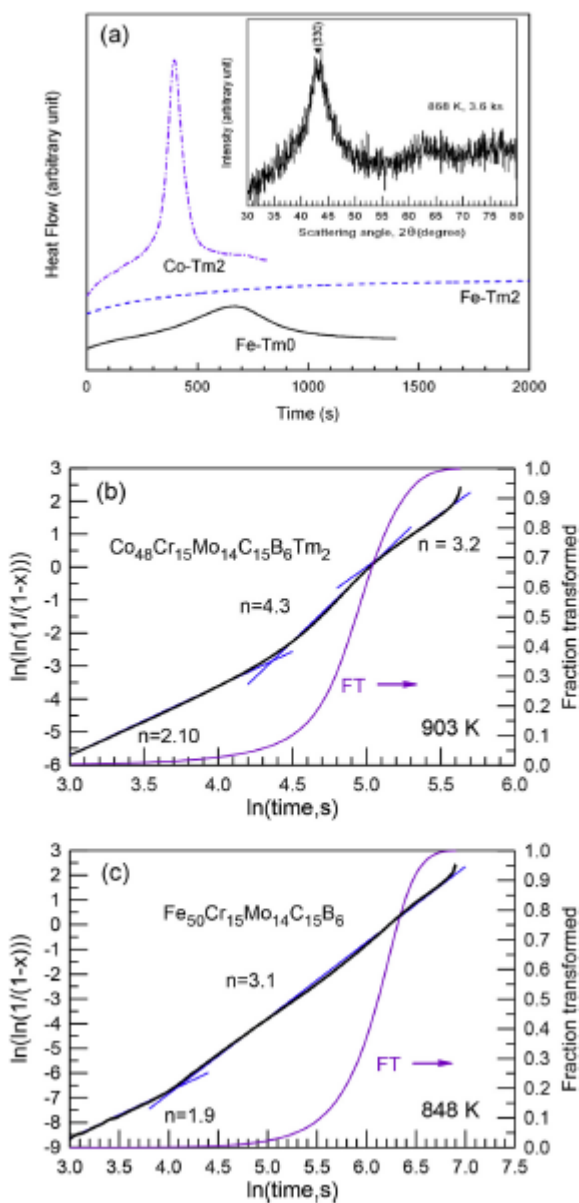


Рисунок 29 - (а) Кривые ДИК сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ (Fe-Tm0), $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ (Fe-Tm2), $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ (Co-Tm2) при температурах 848 К, 868 К и 903 К, соответственно, вставка – дифрактограмма сплава

$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ после отжига при температуре 868 К в течение 3600 с. (б) и (с) кривые Аврами и доля превращенной фазы сплавов $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ и $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$, соответственно. FT – доля превращенной фазы.

СОС исследуемых сплавов коррелирует как с параметром T_{rg} , так и с параметром γ (рисунок 30а). Коэффициент регрессии (R^2) составляет 0,75 и 0,7 соответственно, при описании зависимости степенной функцией. Главным образом это происходит за счет снижения T_1 , в то время как T_g практически одинакова в исследуемых сплавах (рисунок 30б).

Первичная кристаллизация была обнаружена только в сплавах $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, в то время как сплавы $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ и $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ кристаллизуются по эвтектической реакции, образуя как минимум две фазы (рисунок 26). Также кривые ДСК двух последних сплавов существенно отличаются от предыдущих (рисунок 24).

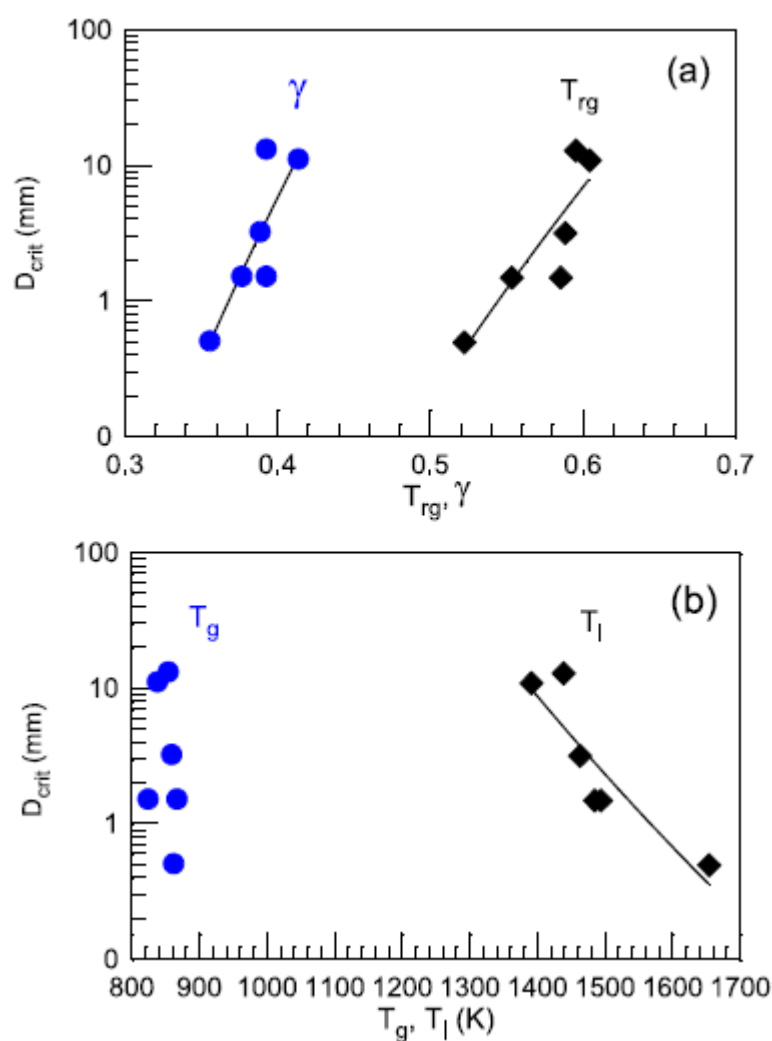


Рисунок 30 - Зависимость критического диаметра D_{crit} от T_{rg} (а) и от T_g и T_l (б).

Для сплавов с обратным отношением C/B, исследование ПЭМ показало формирование твердого раствора на основе ОЦК железа, как в сплаве $Fe_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_6B_{15}$, так и в сплаве $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_6B_{15}Tm_2$ (рисунок 27), в то время как определить это рентгеновской дифракцией было довольно сложно. Появление небольшой доли ОЦК железа в сочетании с основной фазой $Fe_{23}(C,B)_6$ с одной стороны говорит об эвтектическом типе кристаллизации сплавов, так же как и в сплавах $Fe_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$ и $Co_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$. Это также коррелирует с сильным и острым экзотермическим пиком на ДСК кривой, наблюдаемым у этих сплавов (рисунок 24). С другой стороны довольно низкое значение показателя степени в уравнении Аврами, а также отсутствие четкой границы между фазами, может говорить о гетерогенном зарождении одной фазы относительно другой, и в данном случае вопрос об эвтектической кристаллизации остается открытым.

Образование фаз cF116 $Fe_{23}(B,C)_6$ и cF112 $h-Fe_3Mo_3C$ в сплаве $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$ следует сразу же после первичной кристаллизации фазы $\chi-Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ в процессе второго этапа кристаллизации. Несмотря на то что при превышении критического диаметра в сплаве $Fe_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$ [154] при литье образуется фаза cF116 $Fe_{23}(B,C)_6$ [166], ее образование при нагреве из аморфного состояния не было обнаружено.

Кристаллизация сплава $Co_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$ проходит скорее по эвтектической реакции, что абсолютно не схоже со сплавом $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$ в котором происходит первичная кристаллизация. Фаза $\chi-Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ не образуется в данном сплаве. По сравнению с системой Fe-Cr-Mo [155] в системе Co-Cr-Mo не существует аналогичной стабильной фазы, однако существует другая тройная фаза $Co_{49}Cr_{21}Mo_{30}$ со структурой hR53 [156]. Однако данная фаза не образуется при кристаллизации аморфного сплава на основе кобальта.

При изотермической кристаллизации сплава следующей за начальной областью гетерогенного зарождения (инкубационный период) [157,158], сплав $Co_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$ имеет значения показателя экспоненты в уравнении Аврами близкое к 4, что типично для эвтектической кристаллизации с гомогенным зарождением и трехмерным ростом кристаллов. Сплавы $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6RE_2$ кристаллизуются без инкубационного периода, что поддерживает идею наличия предзародышей фазы $\chi-Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ в этих сплавах, определение значения степени в уравнении Аврами не представляется возможным, так как не возможно отследить изменение теплового потока

при изотермической кристаллизации. Низкие показатели степени 2.4 в уравнении Аврами в сплавах с низким соотношением C/B 2/5 не совсем ясны. Если анализ Аврами применим к этим сплавам, это может означать первичную кристаллизацию и трехмерный рост частиц, что не является нашим случаем, потому что как минимум две кристаллические фазы зарождаются одновременно, либо эвтектическую кристаллизацию, заключающуюся в росте предзародышей, что противоречит, наблюдаемому в них инкубационному периоду. В то же время, как видно на рисунках 27 и 28, структура сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$ представляет собой сферические наночастицы, что не соответствует классической эвтектике. Это может являться причиной низкого значения показателя экспоненты в уравнении Аврами, наблюдаемого на установившейся стадии. Аналогичный вопрос был поставлен в бинарном сплаве Fe-B [159], и других сплавах, даже в тех, где было четко обнаружено формирование эвтектических колоний [160]. Возможное объяснение может быть связано с концентрационно-зависимым неслучайным зарождением [161] или гетерогенным зарождением одной фазы и гомогенным зарождением другой.

На рисунке 31 показаны крупным планом диффрактограммы сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ в литом и отожженном состоянии. Можно наблюдать образование широкого (около 3 градусов) пика (330), относящегося к кристаллизации фазы χ - $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ [162] после отжига в течение 420 секунд при 893 К. Наноразмерные частицы данной фазы были также обнаружены в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ при нагреве до температур существования переохлажденной жидкости. Эта фаза имеет структуру cI58 α -Mn и номинальный химический состав $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_{17}$.

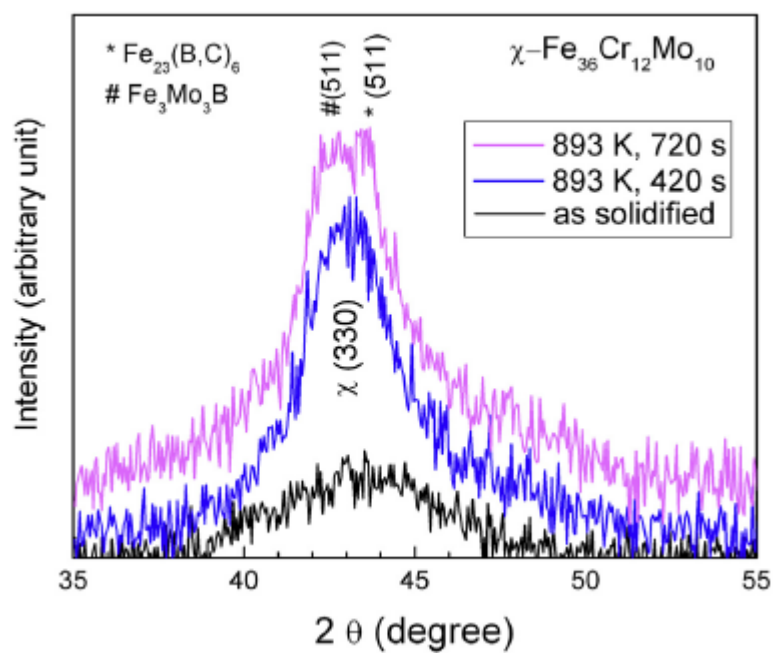


Рисунок 31- Дифрактограммы сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Ti}_2$ в литом и отожженном состоянии

После отжига в течение 720 секунд при температуре 893 К происходит разделение пика от фазы $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ на два отдельных пика соответствующих фазам $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ и $\eta\text{-Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ [163, 164]. Процесс превращения фазы χ соотносится с началом второго экзотермического пика на ДСК кривой (рисунок 24). Схожие результаты были получены и для сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ (Рисунок 32).

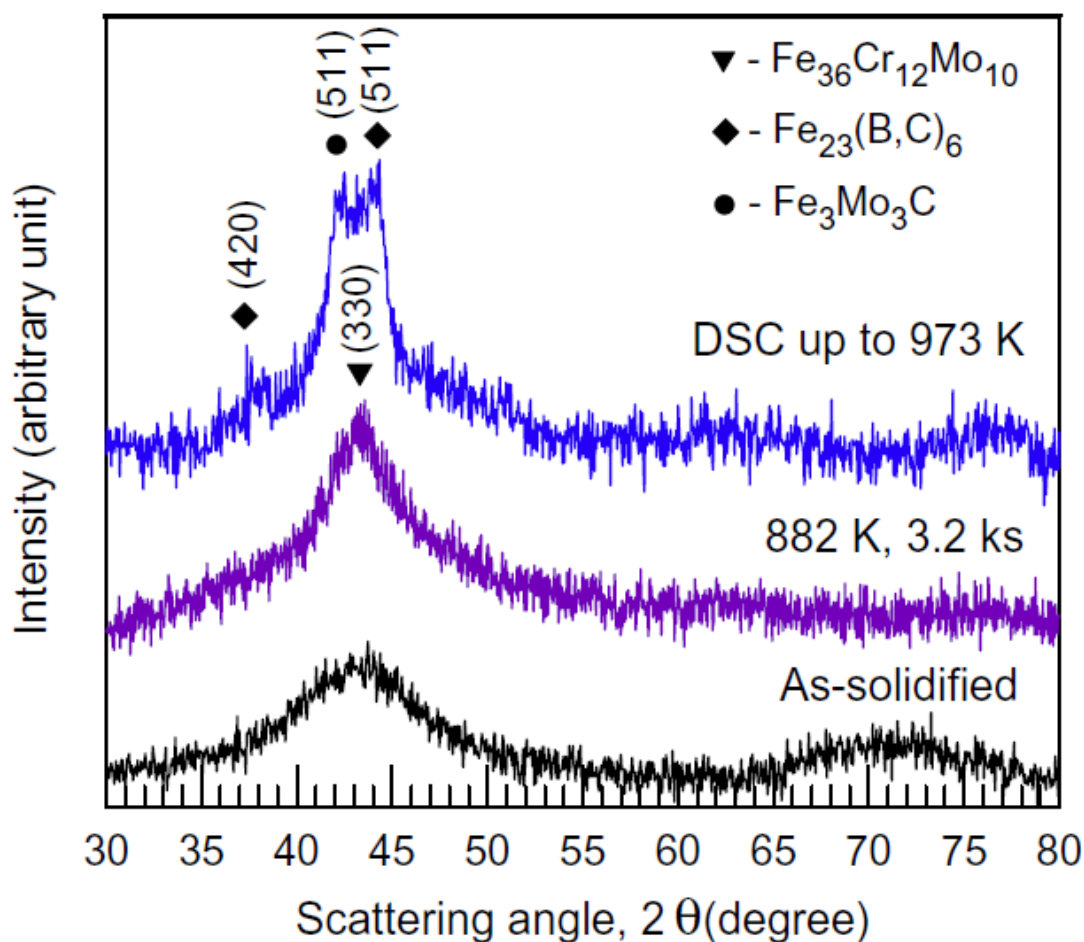


Рисунок 32 – Диффрактограмма сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ в литом и отожженном состояниях

Светло и темнопольные изображения ПЭМ сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ после отжига при температуре 893 K в течение 420 секунд представлены на рисунке 33. Хотя размер видимых частиц в светлом поле составляет около 10 нм, и несколько больше в темном поле, было сложно получить чистую одноосную картинку нанодифракции. Размер небольших частиц может быть также вычислен исходя из полуширины главного пика на диффрактограмме. Ширина пика соответствует значительно меньшему размеру частиц – 3,1 нм (с учетом инструментального уширения), что говорит об очень высоких внутренних напряжениях в данной фазе. Частично высокие напряжения ожидались из-за сильного различия в составе между аморфной матрицей и фазой $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$.

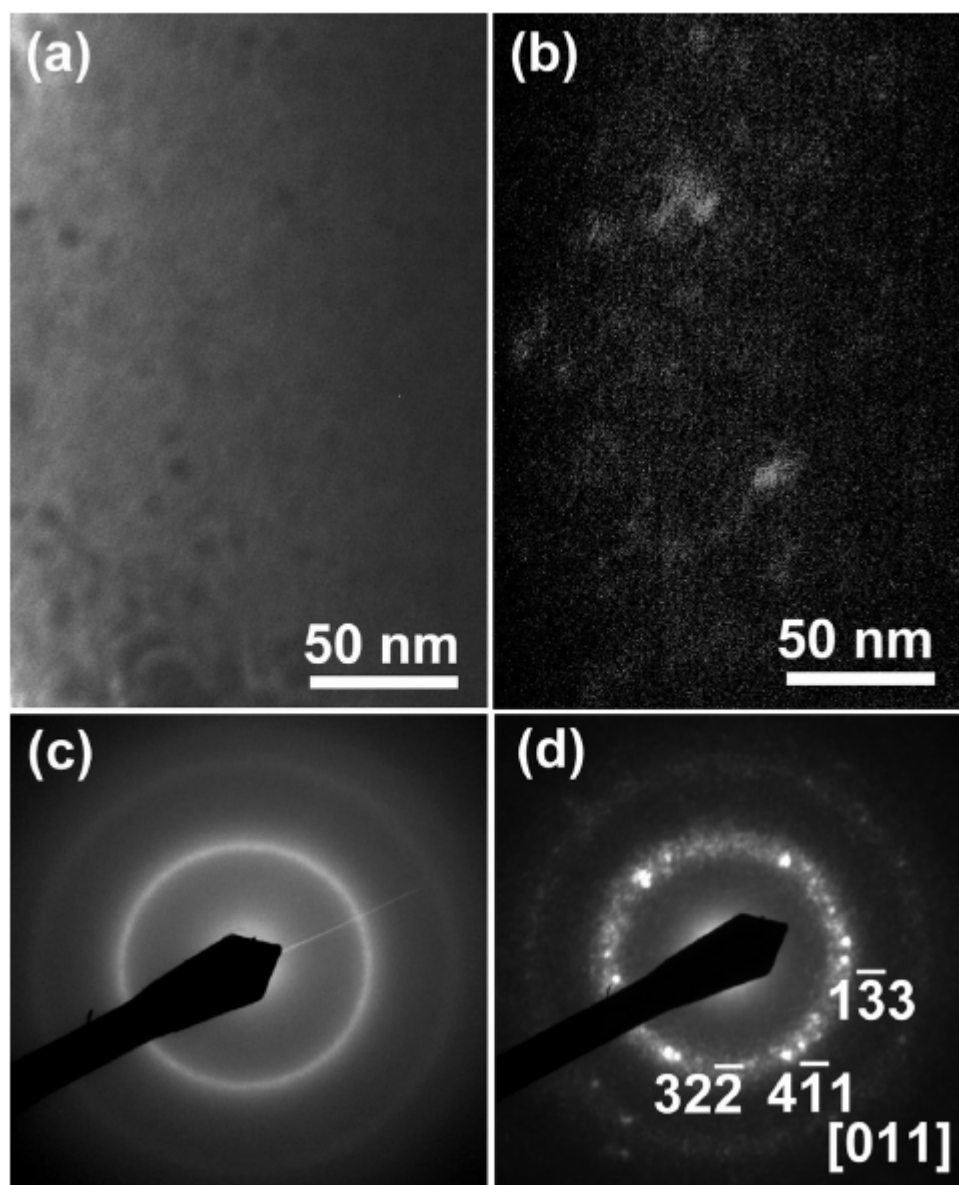


Рисунок 33 - Светло- (а) и темнопольные (б) изображения сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ после отжига при температуре 893 К в течение 420 с, (в) – дифракционная картина, (г) – нанолучевая диффракция.

Микрорентгеноспектральный анализ был проведен в 13 случайно выбранных точках, размер зонда составлял около 5 нм. Результат анализа представлен в таблице 6, за исключением легких элементов – бора и углерода, содержание которых не может быть точно определено.

Таблица 6 - Химический состав сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ после отжига при температуре 893 К в течении 420 с, за исключением В и С. Результат 13 независимых измерений

Номер измерения	Содержание элемента, ат. %			
	Cr	Fe	Mo	Tm
1	19.2	61.3	15.7	3.8
2	20.4	57.2	15.8	6.6
3	20.6	54.2	21.1	4.1
4	17.6	59.9	17.8	4.7
5	20.6	61.7	14.5	3.2
6	20.6	59.1	14.9	5.4
7	19.4	60.1	14.7	5.8
8	21.0	58.7	13.2	7.1
9	19.4	60.5	15.2	4.8
10	21.4	56.5	16.1	5.9
11	20.8	61.9	11.4	5.8
12	20.9	61.3	10.9	6.8
13	21.1	58.7	15.1	5.0

Частота распределения количества железа и тулия представлена на рисунке 34. Распределение тулия близко к нормальному, в то время как распределение железа – нет. Это позволяет нам предположить, что тулий, как и иттрий [165] примерно равномерно распределены, как в аморфной матрице, так и в фазе $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$. Фаза $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ имеет более высокое содержание железа, чем аморфная матрица. Так как фаза $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ образуется только в сплавах содержащих РЗМ и не образуется в сплавах без РЗМ, то можно предположить, что данная фаза стабилизируется РЗМ в сплавах с высоким соотношением С/В и что РЗМ не оказывают такого влияния в сплавах с обратным соотношением С/В.

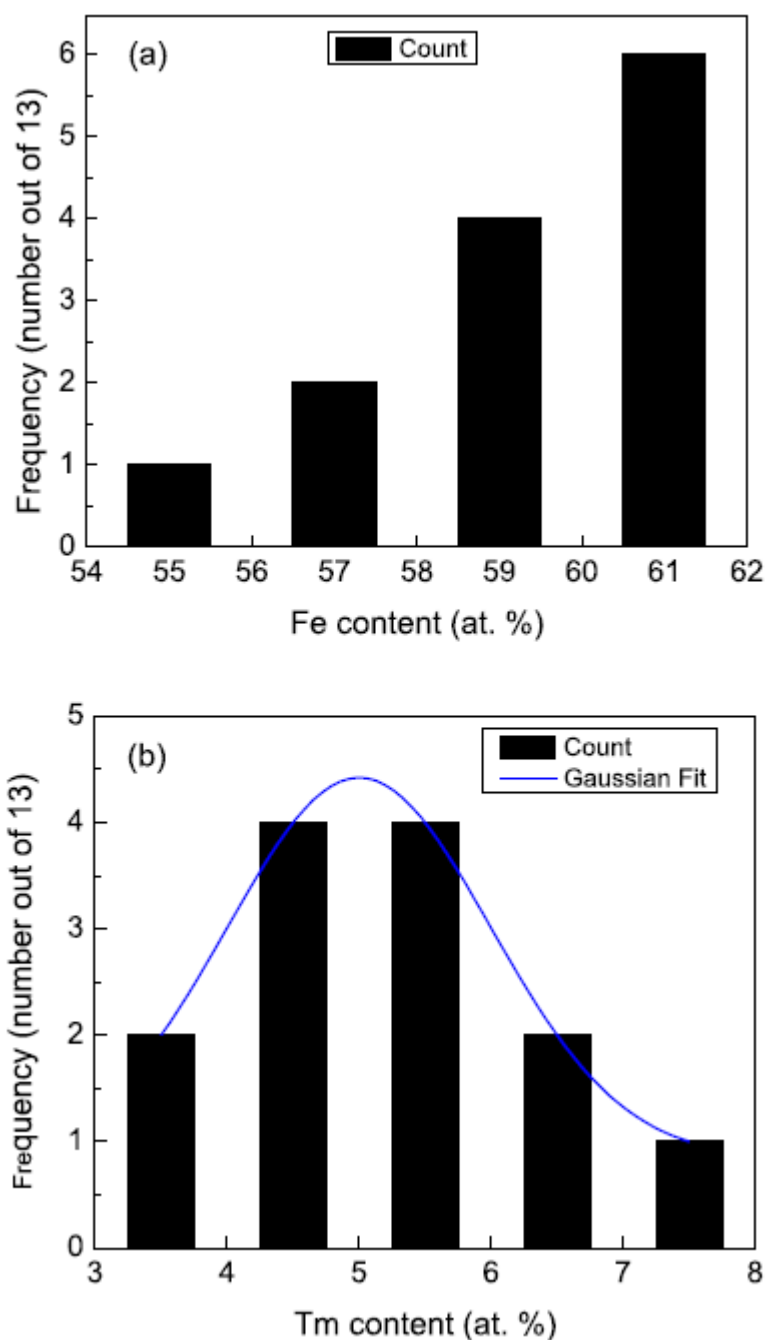


Рисунок 34 - Частота распределения содержания железа (а) и тулия (б) по результатам МРСА

Микроструктура ПЭМ образца $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ после отжига в течение 900 секунд при температуре 898 К в светлом и темном поле представлена на рисунке 35 а,б. На дифракционной картине выбранной области (рисунок 35с) видны широкие кольца относящиеся к фазе $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ и остаточной аморфной матрице, находившейся в состоянии переохлажденной жидкости при температуре отжига. Из-за высокой плотности наночастиц сложно получить одноосную картину нанодифракции от частицы, в связи с этим на рисунке 35д представлена нанодифракция с двумя осями зоны. Наибольшие частицы достигают 20 нм в диаметре, и, так как в литом состоянии не было обнаружено

зародышей кристаллизации, то можно рассчитать, что скорость роста частиц равна ~ 11 пм/с. Стоит отметить, что данное значение будет уменьшаться при увеличении выдержки, что связано с замедлением первичной кристаллизации. Это согласуется с тем фактом, что полуширина главного пика при длительном отжиге, долгое время остается неизменной. Распределение размеров частиц (светлопольное изображение) соответствует логарифмическому (рисунок 36), в связи с этим средний размер кристаллов в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ может быть оценен в ~ 10 нм. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) может быть несколько меньше, но это трудно установить используя ПЭМ.

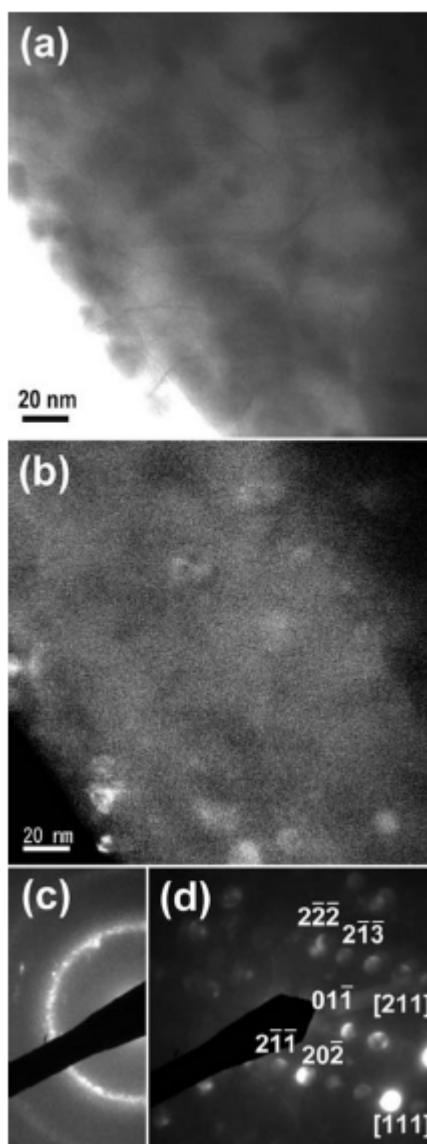


Рисунок 35 - Светло- (а) и темнопольные (б) изображения, дифракционная картина (в) и нанолучевая дифракция (г) сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ после отжига при 898 К в течение 900 секунд

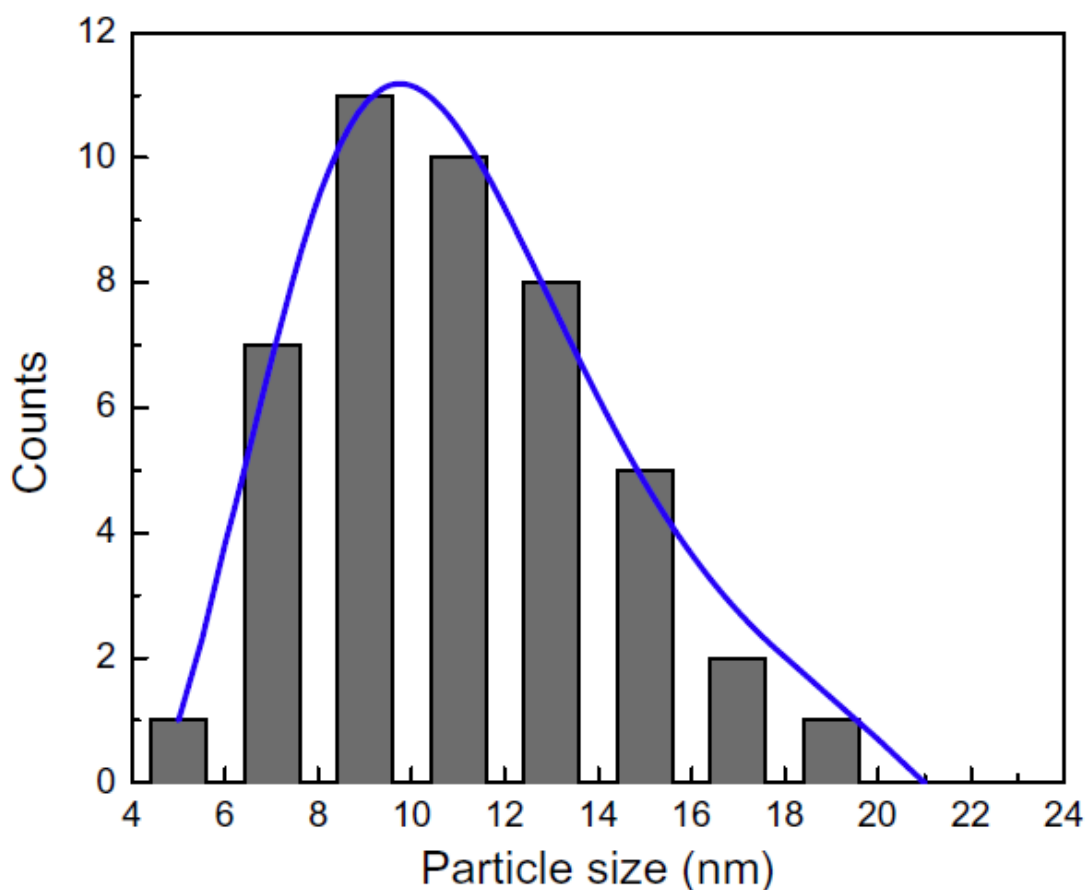


Рисунок 36 - Распределение размеров частиц и аппроксимация логарифмической функцией

Распределение элементов в наночастицах и аморфной матрице, было получено с использованием ПЭМ с приставкой энергодисперсионного анализа, размер проб составлял ~ 5 нм. Распределение железа и иттрия представлены на рисунке 37. Распределение иттрия в сплаве можно описать функцией нормального распределения Гаусса, в то время как распределение железа – нет. В связи с этим можно сказать, что иттрий равномерно распределен как в наночастицах фазы $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$, так и в аморфной матрице.

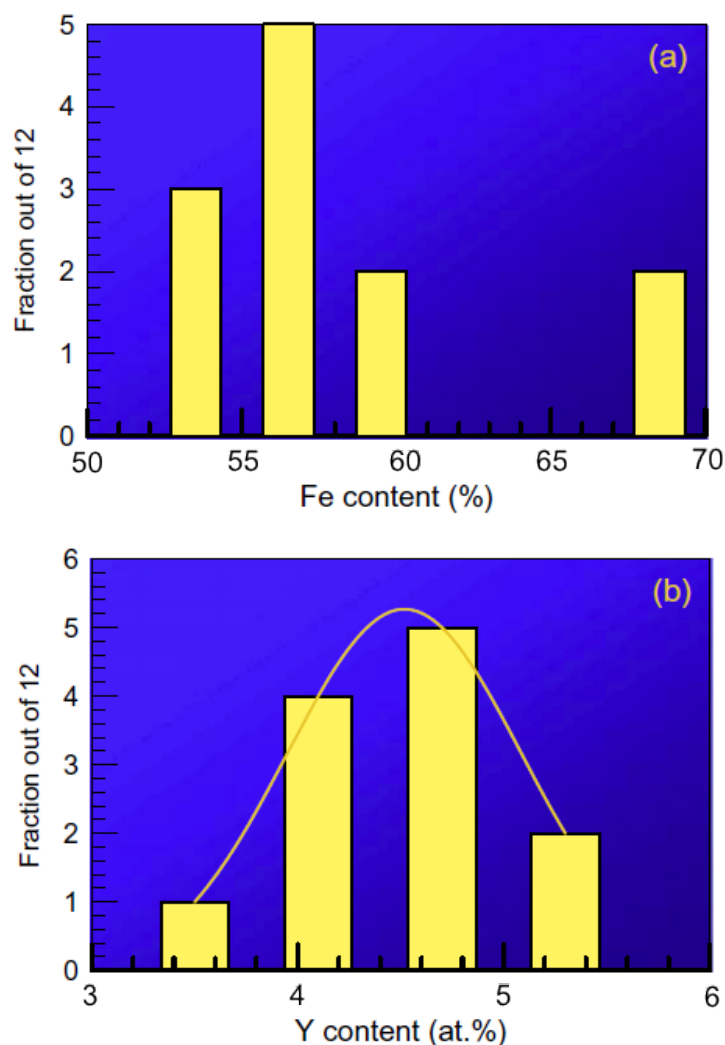


Рисунок 37 – Распределение содержания железа и иттрия в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ после отжига при температуре 898 К в течение 900 секунд

С другой стороны, фаза $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ содержит большее количество железа, чем аморфная матрица, что и отражено в неравномерном распределении железа. $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ фаза образуется в сплавах на основе железа содержащих РЗМ, в то время как в сплавах без РЗМ ее образование не было обнаружено [166], соответственно можно предположить, что РЗМ стабилизируют данную фазу в этих сплавах. Иттрий и тулий имеет больший размер атома, по сравнению с другими элементами в данных сплавах, соответственно растворение этих элементов в χ -фазе приводит к образованию твердого раствора замещения, и как следствию увеличению параметра решетки. Это приводит к снижению гидростатических растягивающих напряжений, но, что важно, может являться причиной неравномерного удлинения, отраженного в уширении пиков на дифрактограмме.

Размер кристаллов может быть вычислен исходя из полуширины главного пика (330) нанокристаллической фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀. В соответствии со стандартной процедурой, после исключения инструментального уширения [167] и учитывая рассеяние только от дисперсных кристаллических блоков, прямое применение формулы Шеррера позволяет предположить, что размер области ОКР составляет ~3 нм. Разделяя уширение, вызванное малым размером кристаллов и неоднородными внутренними напряжениями [168], и учитывая размер кристаллов определенных на ПЭМ, величина внутренних микродеформаций составляет 0,021, что является очень высоким значением, характерным для интенсивной пластической деформации и размолла в шаровой мельнице [169]. Большие неравномерные напряжения вероятно связаны с наблюдаемой низкой скоростью роста частиц по сравнению с относительно большим размером частиц χ -фазы, обнаруженной в сплавах без Cr, Mo и PЗМ [170].

Появляется вполне закономерный вопрос: откуда появляются такие большие значения внутренних напряжений? В первую очередь была исследована роль изменения плотности в процессе кристаллизации. Средневзвешенные плотности сплавов Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂ и Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂, вычисленные исходя из молярных объемов элементов, равны 8195 и 7995 кг/м³, в то время как плотность, измеренная гидростатическим взвешиванием, составляет 8065±8 и 7855±5 кг/м³, соответственно. Атомная конфигурация этих сплавов позволяет им быть частично плотнее, что согласуется с высокой стабильностью сплавов в интервале переохлажденной жидкости, а также высокой СОС. Существует большая разница в плотностях аморфной матрицы и фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀, имеющей плотность 8408 кг/м³ (вычислена используя элементарную ячейку с периодом $a=0.892$ нм и 58 атомами на ячейку). Известно, что данная фаза может растворять углерод [171,172], образуя раствор внедрения, что увеличивает плотность. Большая разница в плотностях между фазой χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ и аморфной матрицей, позволяет говорить о больших различиях в удельных объемах фаз (около 4,2 и 6,5% для сплавов Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂ и Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂, соответственно), что в свою очередь может привести к высоким растягивающим, гидростатическим напряжениям в фазе χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀. Эти напряжения могут значительно ограничивать скорость роста данной фазы. С другой стороны эти напряжения должны быть неравномерны, чтобы создать сильную искаженность решетки, наблюдаемую на дифракционной картине.

Термические свойства и СОС исследуемых сплавов приведены в таблице 5. Максимальные значения параметров T_{lg} и γ имеет сплав Co₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂, имеющий самую низкую температуру ликвидуса и большой интервал переохлажденной

жидкости. Однако, исходя из литературных данных [166], этот сплав имеет критический диаметр несколько меньше, чем сплав $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$. Это может быть связано с тем, что эвтектическая реакция, имеющая место в сплаве на основе кобальта, затруднена в сплаве на основе железа, а средняя скорость роста фазы $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ крайне низка - 24 нм/с при температуре 893 К (определено по размеру наибольшей частицы на рисунке 32). Добавка РЗМ с низким коэффициентом диффузии в железе, замедляет кристаллизацию аморфной фазы, образуя две или более фаз, путем переноса вещества через границу. Это позволяет зародиться наноразмерной фазе $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$, скорость роста которой крайне невелика. Сплавы $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{RE}_2$ отличаются от обычных ОМС. Их СОС ограничивается скоростью роста фазы $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$. Первичная кристаллизация этой фазы контролируется диффузией и не позволяет начаться реакции кристаллизации контролируемой переносом через границу.

В дополнение к этому эффект РЗМ на повышение СОС также связан с резким снижением T_1 при добавлении небольшого количества этих элементов. Это видно в обеих сериях сплавов с различным соотношением С/В 5/2 и 2/5 и прямо отражено в СОС исследуемых сплавов, а именно в критическом диаметре образцов. Это согласуется с формой двойной диаграммы состояния Fe-Y [173], в которой температура ликвидуса снижается со стороны железа со скоростью 23К/ат.% Y. В данных многокомпонентных сплавах снижение T_1 в зависимости от состава еще более выражено (таблица 5). Добавка тулия гораздо более эффективна в увеличении СОС сплавов на основе железа, чем добавка иттрия, так как приводит к большему снижению температуры ликвидуса и соответственно повышению параметров T_{rg} и γ . Сплавы $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ имеют значения параметров T_{rg} и γ , соответственно, 0,595 и 0,588, и 0,393 и 0,389 (Таблица 5). Несмотря на то, что сплавы с соотношением С/В 2/5 имеют более высокие температуры T_g и T_x , чем сплавы с соотношением 5/2, их температуры ликвидуса значительно выше, что приводит к снижению значений параметров T_{rg} и T_x и уменьшению критического диаметра в случае сплава без тулия. С другой стороны понижение СОС сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$ по сравнению со сплавом $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ не так однозначно. Это может быть объяснено различием в кристаллизации данных сплавов. Образование первичных кристаллов фазы $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ с низкой скоростью роста, контролируемой диффузией, в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$, может приводить к существенному увеличению СОС по сравнению со сплавом $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$, который кристаллизуется по реакции контролируемой массопереносом через границу, и протекающую гораздо быстрее. Так как

зародыши фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ существуют в структуре сплава Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂, а также в сплаве содержащем иттрий, эти сплавы могут быть отнесены к редкому типу ОМС, в которых образование стекловидной фазы контролируется не зарождением новых кристаллов, а медленным ростом существующих.

Несомненно, фаза χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ образуется при кристаллизации аморфной фазы. На рисунке 38 показано, что в объемных пирамидальных образцах также возможно образование фазы χ , при охлаждении расплава состава Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂. Сплав Fe₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆ обладает гораздо более низкой СОС (максимальный размер аморфного сплава, составил меньше 1 мм), в случае же сплава Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂ весь отлитый образец был аморфный. В случае сплава Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ наноразмерная фаза χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ образуется из расплава при скорости охлаждения соответствующей размеру образца 3.5 мм, в то время как другие кристаллические фазы образуются при большем размере образца (более низкой скорости охлаждения). Образец размером 2.7 мм был полностью аморфным. При большой толщине образца, снижается скорость охлаждения и происходит совместное образование фаз Fe₂₃(B,C)₆ и Fe₃Mo₃C, похожее на эвтектическую кристаллизацию. Образование этих фаз также наблюдалось и при нагреве через интервал переохлажденной жидкости до 973 К (рисунок 32) и выше. Низкая скорость роста фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ является следствием того, что в процессе кристаллизации сплава Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ при нагреве, происходят те же процессы, что и при охлаждении расплава.

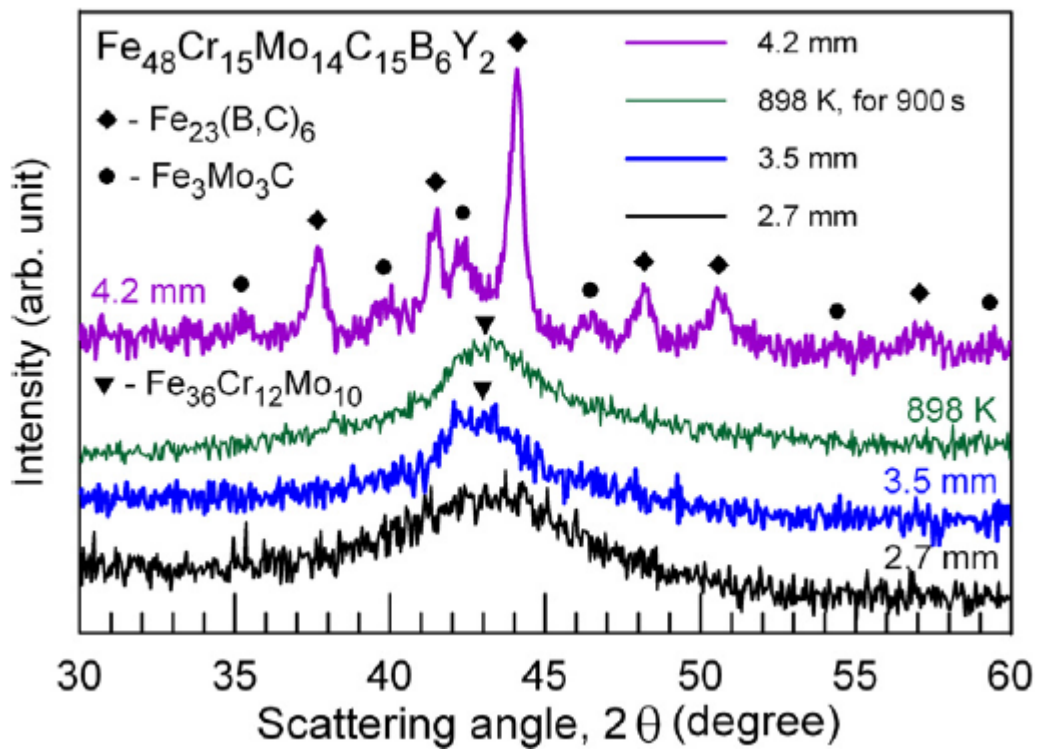


Рисунок 38 - Диффрактограммы полученные с поперечного сечения пирамидальных образцов сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ и диффрактограмма аморфного сплава после отжига при температуре 898 K в течении 900 с.

На одну элементарную ячейку фазы $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ приходится около одного атома иттрия. Молярный объем (V_m) сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ вычисленный в соответствии с уравнением 14 составляет $6,65 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

$$V_m = M/\rho \quad (14)$$

Где M – средняя молярная масса сплава, равная 52,23 г/моль;

ρ – плотность сплава, равная $7,855 \text{ г/см}^3$.

Принимая в расчет число Авогадро и объем сферической наночастицы диаметром 10 нм, каждая частица должна содержать $4,7 \cdot 10^4$ атомов всего, из которых атомов иттрия около 960. Количество атомов иттрия в одной элементарной ячейке достаточно большое для обеспечения низкой скорости роста частиц.

На рисунке 39 схематично представлена диаграмма превращений для сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Re}_2$ (Fe-RE2) и $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ (Fe-RE0), основанная на результатах дифференциальных сканирующей и изотермической калориметрии (рисунок 40). ТТТ,

ССТ и СНТ соответствуют превращениям при изотермической выдержке, при охлаждении и нагреве, соответственно. На схеме отображены режимы охлаждения и нагрева, соответствующие образованию: 1) лент с аморфной структурой во всех образцах (с возможностью образования областей зарождения χ -фазы в сплавах $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{RE}_2$); 2) объемных образцов толщиной 2,7 мм (аморфных в случае сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{RE}_2$, и кристаллических для сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$); 3) объемные образцы толщиной 3,5 мм (образование наноразмерной χ -фазы в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$); 4) объемный образец толщиной 4,2 мм (образование кристаллических фаз в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, полностью аморфный образец сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$). Режимы 5 и 6 соответствуют проведенному ДСК эксперименту и изотермическому нагреву, соответственно.

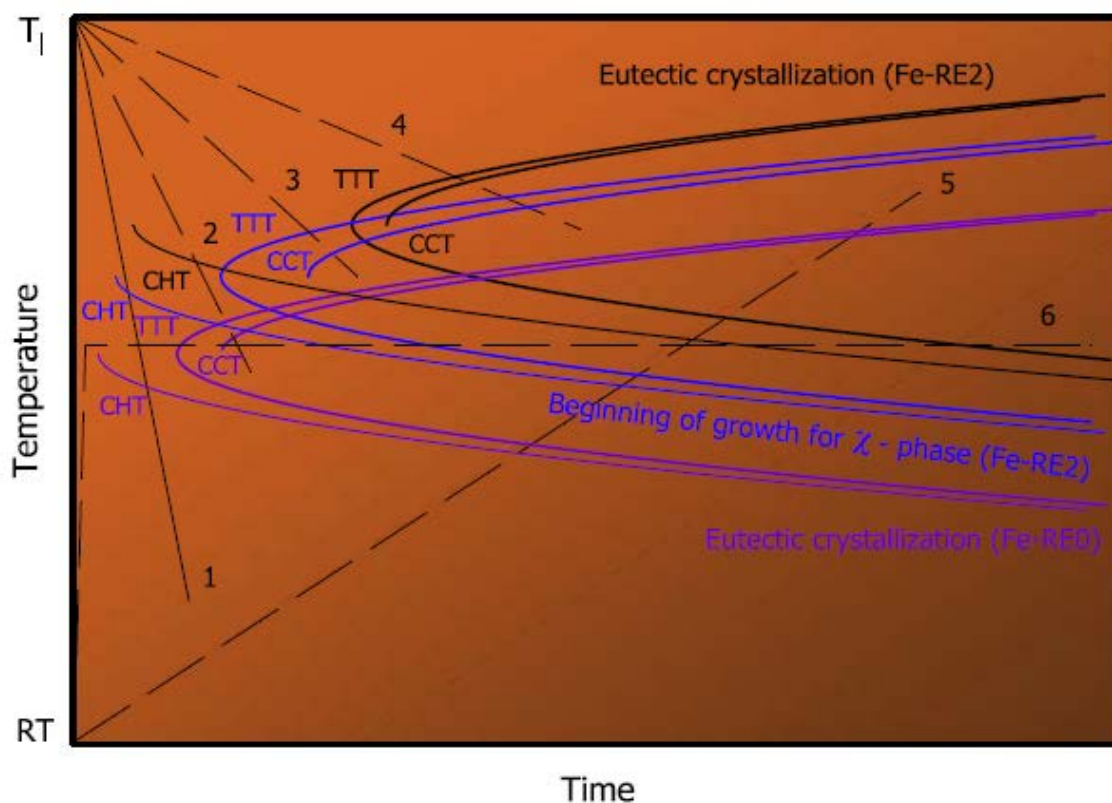


Рисунок 39- Схематичные ТТТ диаграммы сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{RE}_2$ (Fe-RE2) и $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ (Fe-RE0). T_l и RT – обозначают температуры ликвидуса и комнатную температуру. Пронумерованные пунктирные линии показывают эксперименты по нагреву и охлаждению. ТТТ – кривые время температура – превращение, ССТ – превращение при охлаждении, СНТ – превращение при нагреве.

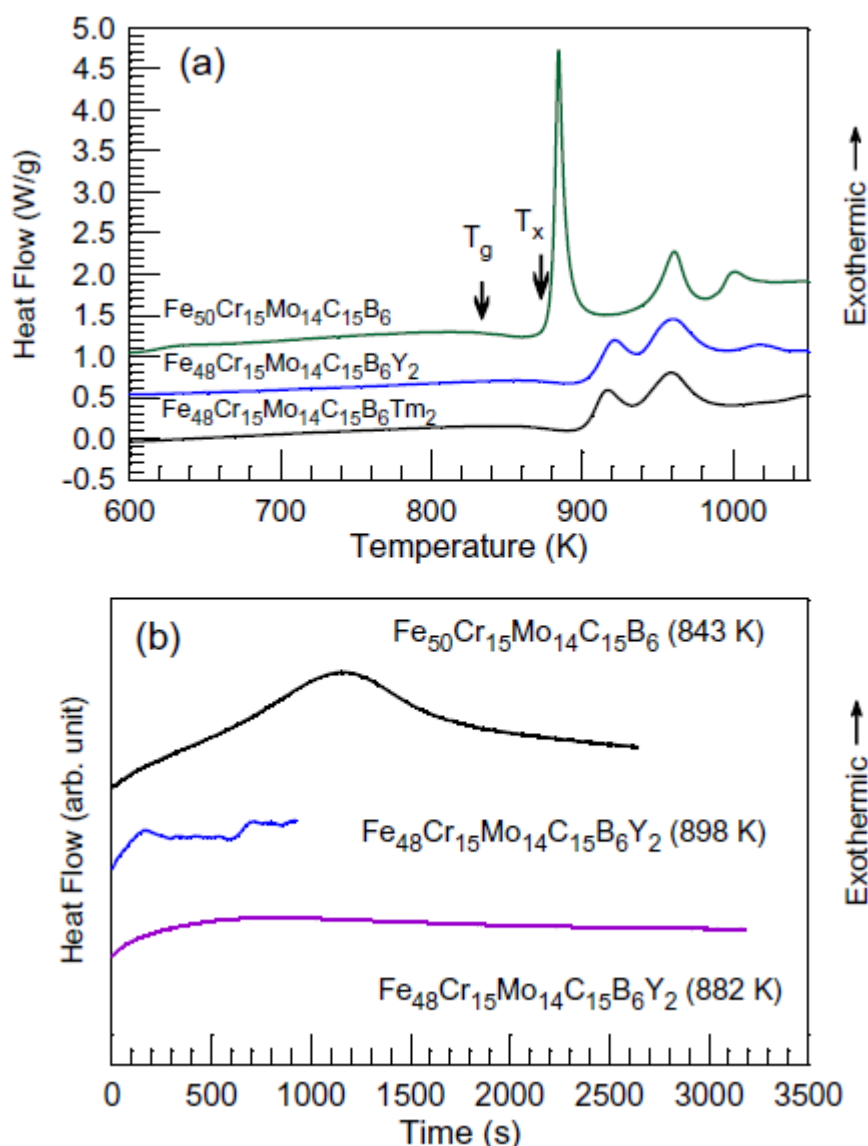


Рисунок 40 - (а) кривые ДСК сплавов $\text{Fe}_{(50-x)}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{RE}_x$, (б) – ДСК лент сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ при температурах 882 К и 898 К в сравнении со сплавом $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ при 843 К.

Как показано на рисунке 40а оба сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{RE}_2$ имеют схожие ДСК кривые. В то время как кривая ДСК сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ характерна для эвтектической кристаллизации. В сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ при кристаллизации образуется в первую очередь эвтектическая смесь фаз tP32 Fe_3B + mC44 $\text{Fe}_{22}\text{Mo}_{12}\text{C}_{10}$. Дестабилизация конкурирующих кристаллических фаз, что было обнаружено для сплавов в низкой СОС [174,175], является основной причиной увеличения СОС данных ОМС при добавлении РЗМ. С другой стороны необходимо обеспечивать достаточно низкий уровень РЗМ, чтобы подавить образование фазы Fe_{17}Y_2 или других многокомпонентных составляющих богатых иттрием, образующихся по другим эвтектическим реакциям [176]. Таким образом, важно контролировать необходимое количество РЗМ в этих сплавах.

Прогнозирование фазового состава многокомпонентных сплавов возможно полуэмпирическим методом, если известны термодинамические данные фазовых диаграмм более простых систем.

Исследования дифференциальной изотермической калориметрией проводились ниже температуры начала кристаллизации – T_x , определенной при проведении ДСК (рисунок 40б). По сравнению со сплавом $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$, в котором наблюдается инкубационный период начала кристаллизации, кристаллизация сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{RE}_2$ начинается немедленно. Это отсутствие инкубационного периода было обнаружено в обоих сплавах содержащих РЗМ, при температуре ниже T_x , как у лент, так и в массивных образцах. Например, изотермическая выдержка при температурах 882 К и 898 К сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ вызывает выпадение фазы χ (рисунок 32 и 38). При скорости нагрева равной 0,67К/с температура начала кристаллизации составляет 920К. Схожие результаты были получены и для сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$, в то время как в сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ происходит зарождение и рост кристаллов с инкубационным периодом 250 с (определено после удаления базовой линии) (рисунок 40б) и фаза χ не образуется в данном сплаве.

У ОМС $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$ [177] и $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.3}$ [178] существуют некоторые различия при кристаллизации выше и ниже температуры носа ТТТ диаграммы и при переходе от контроля зарождения частиц к контролю их роста. Тем не менее, эти стекла и другие ОМС, как например сплавы системы Pd-Ni-Cu-P [179] и сплавы на основе Zr, при изотермической кристаллизации, имеют инкубационный период во всем диапазоне от высоких до низких температур. Это классическое поведение ОМС находится в контрасте со случаем, обнаруженным нами.

Образование кристаллоподобных кластеров, которые могут играть роль зародышей кристаллизации, было обнаружено ранее, в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ [180,181] и хорошо коррелируют с наблюдаемым нами поведением. В общем и целом, можно ожидать, что сплав $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ является типичным ОМС, где СОС лимитируется скоростью зарождения кристаллов [182,183], в то время как в сплавах $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{RE}_2$ СОС лимитируется скоростью роста кристаллов.

Известны температурные зависимости коэффициентов диффузии (D) хрома, молибдена и иттрия в ОЦК решетке α -Fe. Коэффициенты диффузии (D_{Mo}) молибдена при температурах 873 и 903 К $2,0 \cdot 10^{-20}$ и $1 \cdot 10^{-19}$ м²/с, очень близки к коэффициенту самодиффузии Fe (D_{Fe}) $1,9 \cdot 10^{-20}$ и $1,1 \cdot 10^{-19}$ м²/с [184]. Хром имеет близкие значения коэффициента диффузии в этом температурном интервале [185]. С другой стороны иттрий

(как и другие РЗМ) имеет гораздо более низкий коэффициент диффузии $\sim 4.2 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$ при 900 К [186]. Что соответствует длине диффузии (L), вычисленной по формуле (15), 0,4 нм за 900 с.

$$L = 2\sqrt{Dt} \quad (15)$$

Где t- время диффузии, с

Такой низкий коэффициент диффузии иттрия в α -железе связан с большим размером атома. Атомные радиусы иттрия и железа равны 181 и 126 пм соответственно [187]. Такая низкая диффузия может объяснить гомогенное распределение иттрия в частично превращенном образце. При повышении температуры коэффициент диффузии иттрия также возрастает и при 960К, соответствующей температуре второго кристаллизационного пика (рисунок 8а), достигает значения $5,3 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{с}$. Однако, в течение времени нагрева с 900 до 960 К в ДСК (181 секунда), длина диффузии атомов Y составит лишь 0,6 нм, чего явно недостаточно для перераспределения в процессе диффузионного роста, и поэтому иттрий остается растворенным в кристаллических фазах. Однако, указанные выше вычисления объясняют только относительный эффект различных легирующих элементов, так как в аморфном состоянии коэффициент диффузии обычно выше и зависит от состава. Коэффициент самодиффузии железа при температуре 900 К в сплаве $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ составляет $\sim 2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ [188], что на четыре порядка выше, чем в α -железе, и таким образом экстраполируя значения для кристалла, получается что атомам железа, хрома и молибдена достаточно времени для перераспределения при кристаллизации. Если применить этот аргумент для иттрия, то для того чтобы продиффундировать на 10 нм за 900 с, иттрий должен иметь коэффициент диффузии порядка $10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$, что является разумным значением учитывая значения коэффициента самодиффузии для α -железа. Иттрий является самым медленно диффундирующим элементом в этом сплаве. Эти рассуждения объясняют, почему добавка иттрия и тулия увеличивает температуру эвтектического превращения с 879 К в сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$, до $\sim 920 \text{ К}$ в сплавах $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{RE}_2$ (второй пик на ДСК кривых).

Выводы из главы 4

1. На стеклообразующую способность исследованных сплавов оказывают влияние как механизм кристаллизации, так и изменение характеристических температур

данных сплавов. Причины значительного увеличения стеклообразующей способности связаны с низкой скоростью роста фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀, а также с сильным снижением температуры ликвидуса сплавов Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₆B₁₅RE₂ по сравнению со сплавом Fe₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆, что приводит к увеличению значений $T_{\text{г}}$ и γ .

2. Сплавы Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₆B₁₅RE₂ кристаллизуются без инкубационного периода, что подтверждает идею наличия зародышей фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ после литья. Реакция первичной кристаллизации наблюдалась в сплавах Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂ и Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂, в то время как в сплавах Fe₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆ и Co₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂ кристаллизация происходит по эвтектической реакции. Экспонента в уравнении Аврами для сплава Co₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂ равна 4, что типично для эвтектической кристаллизации с гомогенным зарождением, где рост кристаллов ограничивается диффузией элементов через межфазную границу.

3. В сплавах Fe₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₆B₁₅ и Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₆B₁₅Tm₂ с низким соотношением C/B присутствует небольшое количество фазы ОЦК Fe вместе с основной фазой cF116 Fe₂₃(C,B)₆, что подтверждает эвтектическую кристаллизацию в данном сплаве, хотя кинетика процесса не совсем соответствует эвтектической реакции, из-за гетерогенного зарождения одной из фаз и гомогенного - другой.

4. Низкая стеклообразующая способность сплавов с малым соотношением C/B, по сравнению со сплавами с большим соотношением связана со значительным повышением температуры ликвидуса.

5. Высокая СОС сплавов Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₆B₁₅RE₂ связана с тем, что кристаллизация данного сплава контролируется скоростью роста кристаллов, и тем, что в закаленном образце содержатся предзародыши фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀, образовавшиеся из-за медленного перераспределения атомов РЗМ, необходимого для формирования эвтектики из переохлажденной жидкости. Наличие таких предзародышей позволяет сплавам кристаллизоваться при изотермической выдержке без инкубационного периода, что не характерно для ОМС.

6. Одной из основных причин сильного увеличения СОС сплавов Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₆B₁₅RE₂ можно считать дестабилизацию конкурирующих фаз при кристаллизации. Низкая скорость диффузии РЗМ при температуре кристаллизации не позволяет раствору разделиться полностью и запустить эвтектическую кристаллизацию.

7. Низкая скорость роста фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ может быть связана с большими, неравномерными внутренними напряжениями в нанокристаллах из-за большой разницы в объемах кристаллической и аморфной фаз.

5. Формирование наноструктурированных ОМС в процессе циклической обработки в упругой области

Сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ был получен литьем впрыскиванием в медную изложницу, диаметр образцов составлял 3 мм. Структура сплава в литом состоянии была полностью аморфна, на рисунке 1 представлена дифрактограмма сплава после литья.

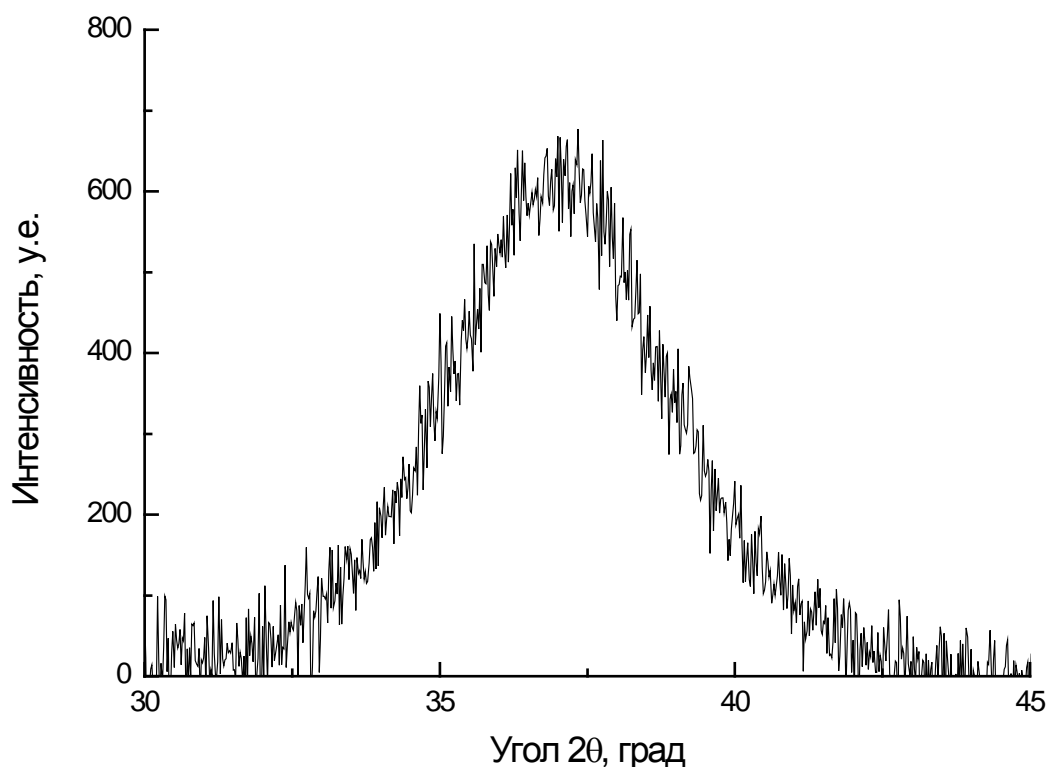
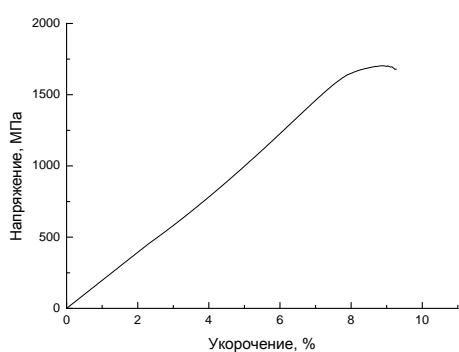
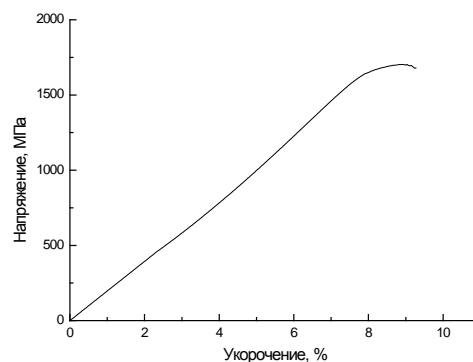


Рисунок 41 – Рентгенограмма сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ в литом состоянии

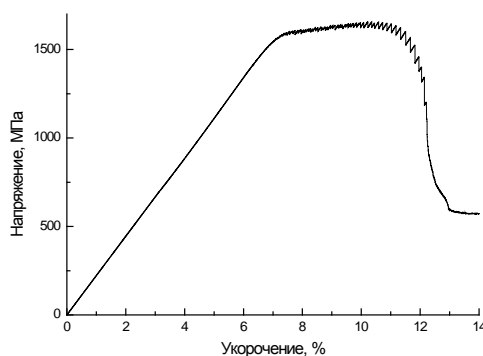
Для определения пластичности сплава в литом состоянии, были проведены механические испытания на сжатие, на рисунке 42 представлены кривые сжатия образцов в литом состоянии с разной скоростью деформации.



а



б



в

Рисунок 42 – Кривые сжатия сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Fe_5Al_{10}$ в литом состоянии со скоростями
а) 10^{-2} c^{-1} , б) 10^{-3} c^{-1} , в) 10^{-4} c^{-1}

Из представленных кривых видно, что скорость деформации оказывает большое влияние на пластичность сплава. При деформации со скоростями 10^{-2} c^{-1} , и 10^{-3} c^{-1} , остаточная пластическая деформация сплава составляет не более 1%, в то время как при деформации со скоростью 10^{-4} c^{-1} наблюдается наличие остаточной деформации, составляющей около 5 %. Такое поведение материала может быть связано с тем, что при низкой скорости деформации, облегчено зарождение и развитие полос сдвига, а также не происходит локализации деформации в одной главной полосе сдвига на начальной стадии деформации.

Как известно из литературы [189] одним из способов формирования композиционной структуры в аморфных металлах является воздействие на материал циклической сжимающей нагрузкой. Образцы, имеющие аморфную структуру, были подвергнуты данным испытаниям по режимам, приведенным в таблице 7.

Таблица 7 – Режимы деформационной обработки

Номер режима	Уровень напряжения, МПа	Частота нагружения, Гц	Количество циклов нагружения
1	800±200	1	100
2	800±200	0,1	100
3	1000±200	1	100
4	1000±200	0,1	100
5	1000±200	1	1000
6	1000±200	1	10000
7	800±300	1	1000
8	800±500	1	1000
9	1000±300	1	1000
10	1000±400	1	1000
11	1000±500	1	1000

Образцы, обработанные по режимам 9 – 11, разрушились в процессе испытаний, в связи с этим дальнейшие данные по ним не приводятся.

На рисунке 43 приведена кривая изменения нагрузки в процессе деформации по режиму 4.

Для определения влияния циклического нагружения на структуру образцов были проведены рентгенографические исследования сплавов. Рентгенограммы сплавов после испытания представлены на рисунках 44 и 45.

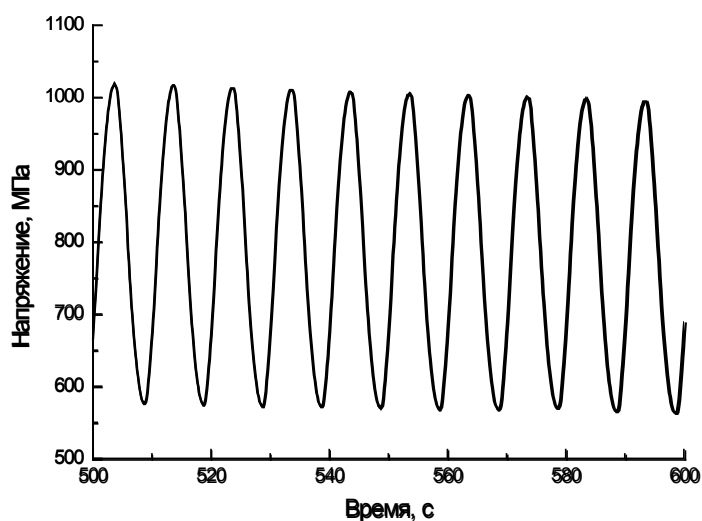
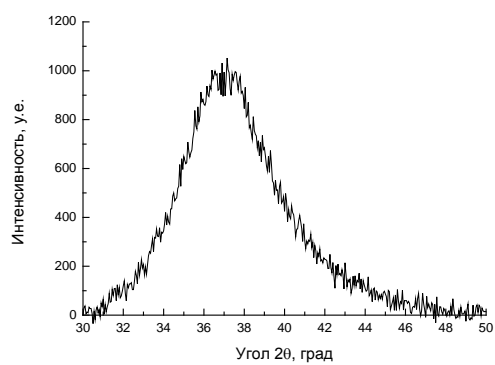
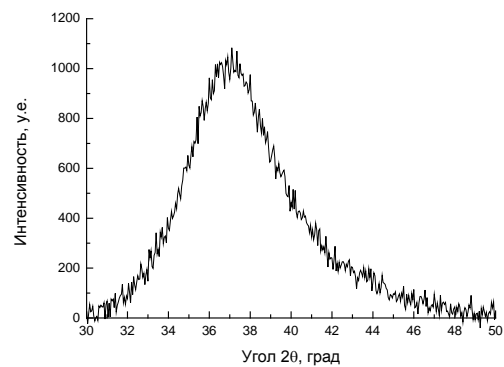


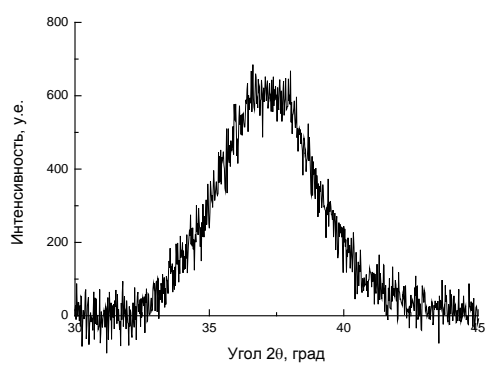
Рисунок 43 – Кривая изменения нагрузки при циклических испытаниях



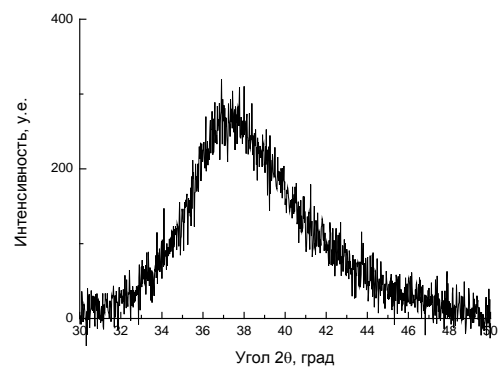
а



б

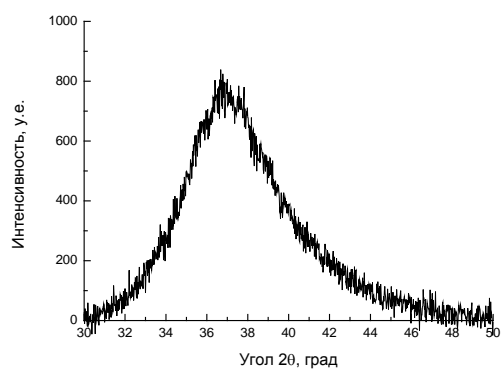


в

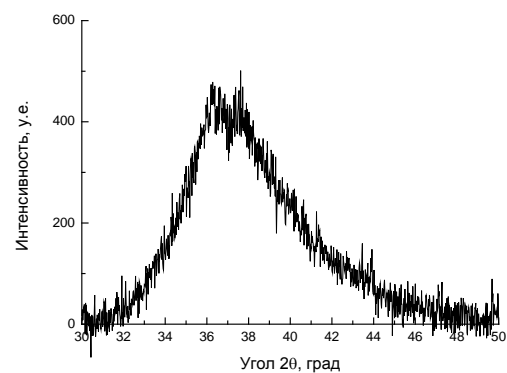


г

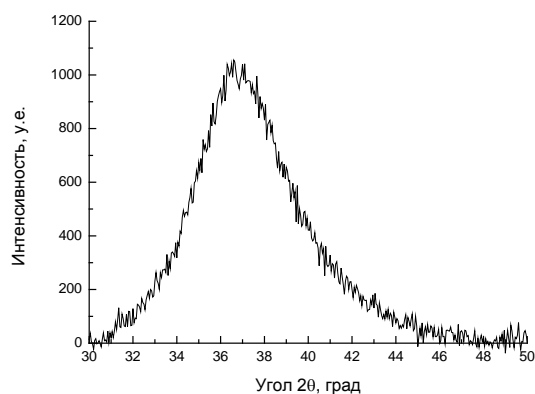
Рисунок 44 – Рентгенограммы сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Fe_5Al_{10}$ после обработки по режимам
а) режим 1, б) режим 2, в) режим 3, г) режим 4



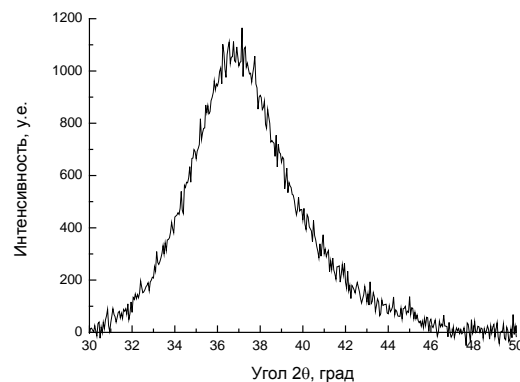
а



б



В



Г

Рисунок 45– Рентгенограммы сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Fe_5Al_{10}$ после обработки по режимам а) режим 5, б) режим 6, в) режим 7, г) режим 8

На приведенных рентгенограммах видно, что обработка по режимам 2 и 4 не приводит к изменению структуры образца настолько, чтобы это можно было определить методами рентгеноструктурного анализа. При обработке по остальным режимам видно изменение геометрии гало: появление кристаллических пиков на углах 36° и 38° . На рисунках 44в, 45а и 45б видно, что с увеличением числа циклов нагружения увеличивается интенсивность кристаллических пиков по сравнению с аморфным, это связано с увеличением объемной доли кристаллических частиц. Также из приведенных данных можно сделать вывод о влиянии частоты нагружения на кристаллизацию сплава, при увеличении частоты нагружения, и соответственно скорости изменения нагрузки увеличивается интенсивность образования кристаллических частиц. Обработка при низкой частоте не оказывает видимого влияния на микроструктуру. Это можно объяснить тем, что при низкой частоте не успевают накапливаться микродеформации, приводящие к искажению структуры и конечном счете к выделению кристаллических частиц, успевает проходить их релаксация.

Изменения положения главного максимума на дифрактограммах после циклической обработки могут быть связаны со структурной релаксацией, способствующей уплотнению структуры либо с анизотропными структурными изменениями (рисунок 46)

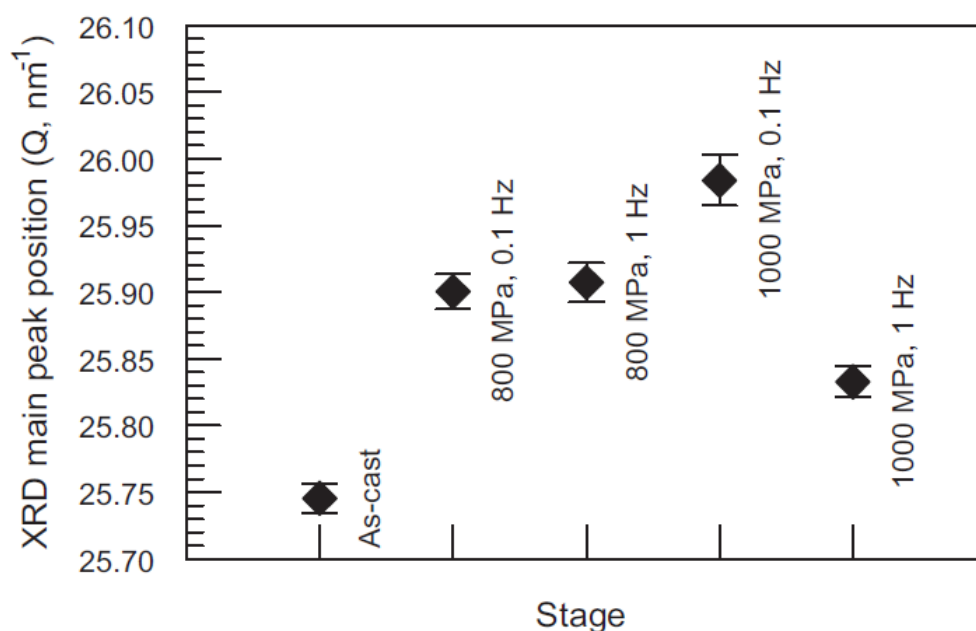


Рисунок 46 – Зависимость положения дифракционных максимумов в обратном пространстве (Q – вектор рассеяния) от режима механической обработки в течение 100 циклов.

Положение центра масс первого максимума рассеяния в обратном пространстве связано со средней длиной линией связи d , соотношением Эренфеста (16)

$$d = 2\pi k/Q \quad (16)$$

где – Q – вектор рассеяния, nm^{-1} ;
 k - константа, зависящая от атомной структуры.

Несмотря на то, что значение константы k может изменяться при релаксации, сдвиг положения максимума в сторону увеличения Q связано с уменьшением среднего межатомного расстояния в результате структурной релаксации и атомной кластеризации в образце. Ранее сообщалось о потере пластичности в металле, предварительно циклически нагруженном до напряжения течения, что связывалось со структурной релаксацией [190].

Исследования методом ПЭМ показали, что образцы, подвергнутые циклической обработке по режиму 3, остаются практически аморфными с возможными областями зарождения кристаллических фаз (рисунок 47). В то время как образцы, обработанные по режиму 5, претерпели нанокристаллизацию, образовав частицы с ГЦК-структурой и параметром ячейки равным 0,415 нм (рисунок 48). Исходя из больших размеров кристаллических частиц и их объемной доли по сравнению с результатами

рентгеноструктурного анализа можно предположить, что они выросли из меньших частиц, полученных при циклической обработке, в результате пробоподготовки, несмотря на пониженные значения напряжения при ионном утонении (2 кэВ). Этот факт подтверждается также отсутствием сильных пиков на дифрактограмме, соответствующей рассматриваемому режиму обработки (рисунок 45а), и присутствием дифракционных колец на рисунке 48а.

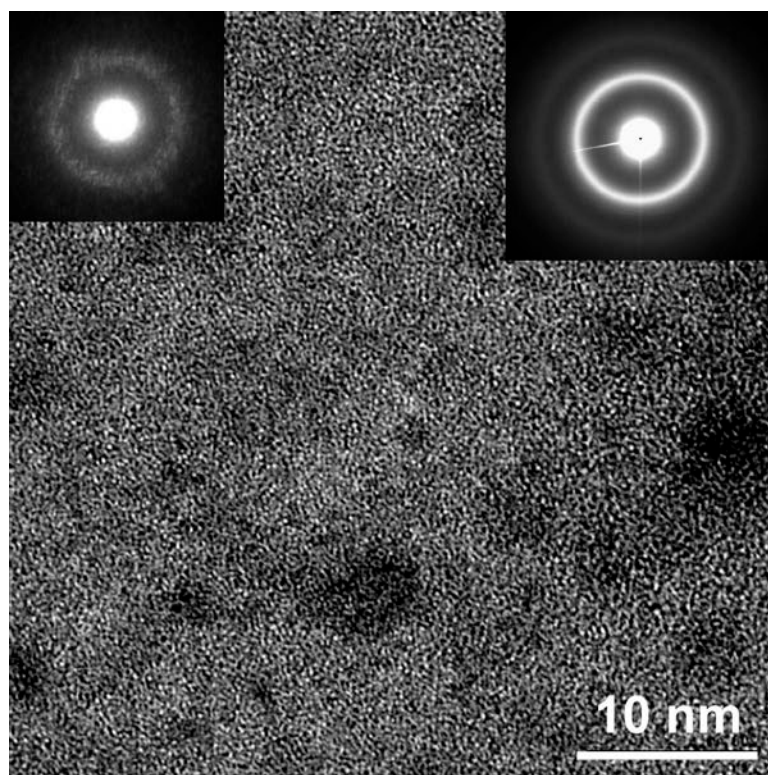
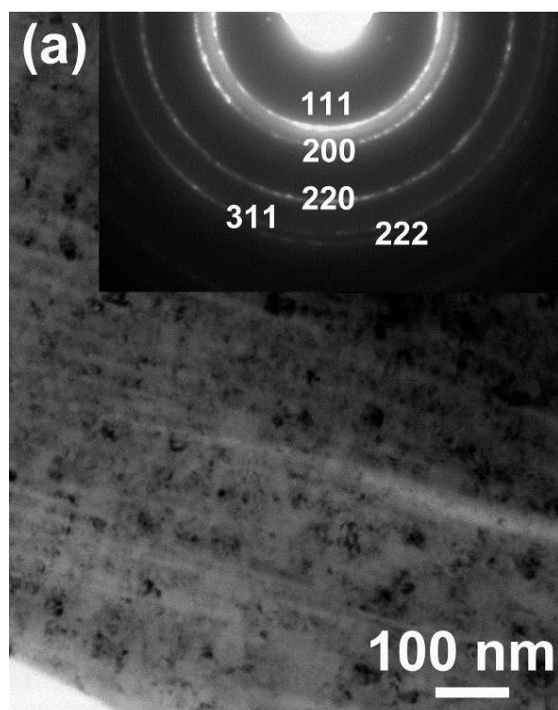
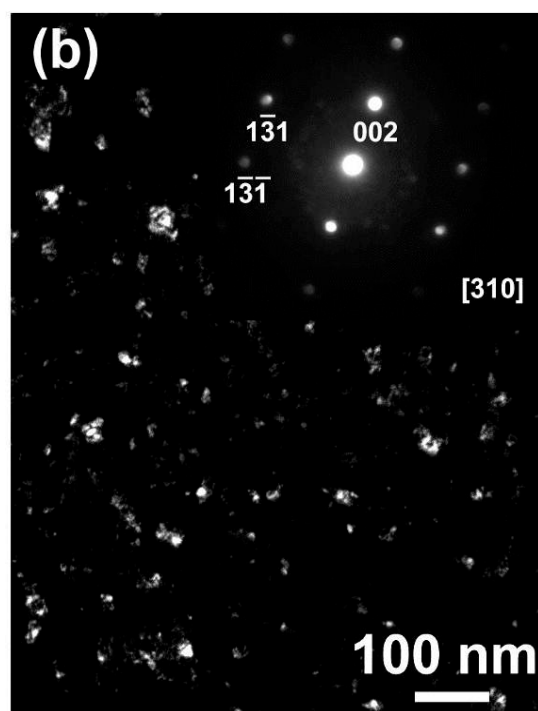


Рисунок 47 – ПЭМ высокого разрешения образца после механической обработки по режиму 3. Вставки: нанолучевая дифракция (размер пробы 0,5 нм); дифракционная картина выбранной области



а



б

а – светлое поле; б – темное поле

Рисунок 48 – Тонкая структура образца, подвергнутого обработке по режиму 5:.. Вставки: дифракционная картина выбранной области и нанолучевая дифракция, индексируемые в соответствии с ГЦК-решеткой

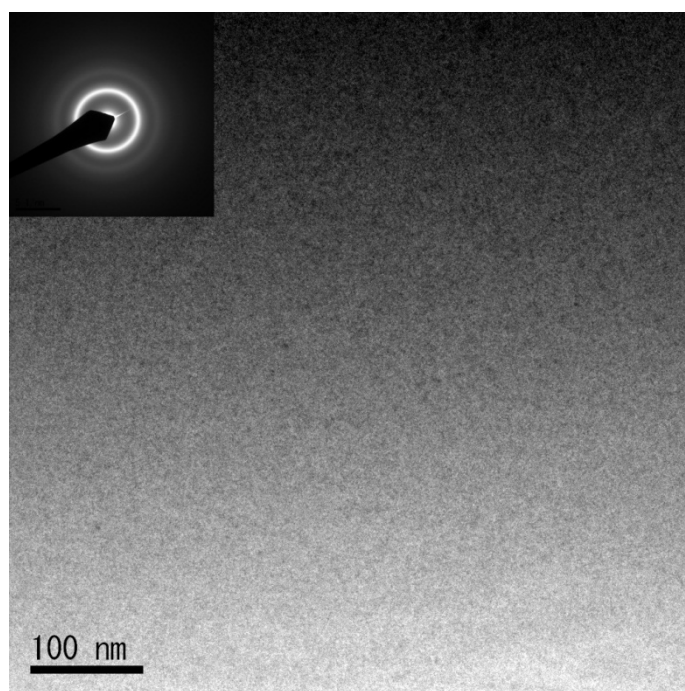


Рисунок 49 – ПЭМ высокого разрешения образца после механической обработки по режиму 8. Вставка: дифракционная картина выбранной области

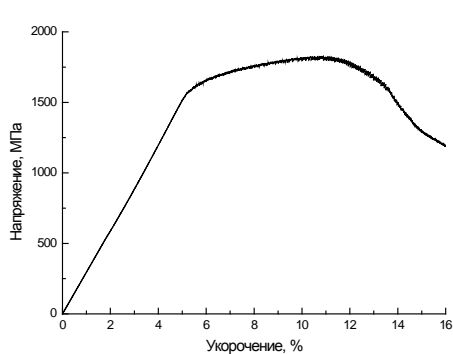
Более того, после обработки по режиму 1000 ± 200 МПа при 1 Гц в течение 1000 циклов произошло изменение плотности с 6872 ± 25 кг/м³ в исходном состоянии до 6836 ± 25 кг/м³. Уменьшение плотности обработанного образца может быть связано с большим удельным объемом образовавшейся нанокристаллической фазы увеличению свободного объема.

Данные частицы гипотетически могут соответствовать твердому раствору всех легирующих элементов в ГЦК фазе. Также это может быть разупорядоченная метастабильная форма ГЦК фазы Zr_3Al (структура типа cF4). Ее расчетный параметр 437 пм [191], может быть заметно уменьшен за счет растворения в ней малых атомов Cu и Fe. Стоит отметить, что наноразмерные ГЦК фазы были обнаружены в сплаве $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ после размолла в шаровой мельнице [192], в сплавах $Zr_{66.7}Pd_{33.3}$ и $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ в процессе облучения электронами [193] и в сплаве $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ после пластической деформации [194].

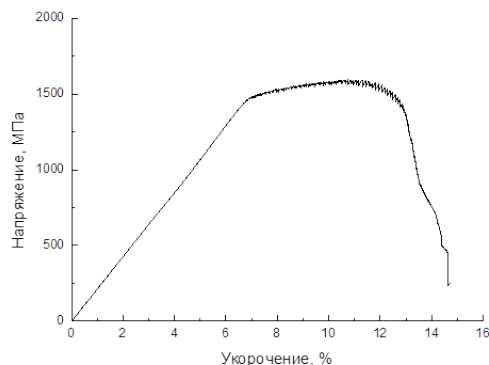
Известно, что модуль сдвига G , в аморфном состоянии меньше, чем в кристаллическом, в то время как модуль объемной деформации, одинаков в обоих случаях. Это является следствием неупругой деформации, которая присутствует в области где макроскопическая деформация является полностью обратимой [195]. В таком случае нанокристаллизация может рассматриваться как следствие неупругих эффектов, связанных с работой областей локализованной вязкоупругой деформации [196,197], таких

как зоны сдвиговой трансформации, которые присутствуют даже на участке упругой макроскопической деформации. То, что мы наблюдаем в данной работе, позволяет нам сделать предположение, что такие зоны имеют размеры в несколько нанометров и они гомогенно расположены в образце.

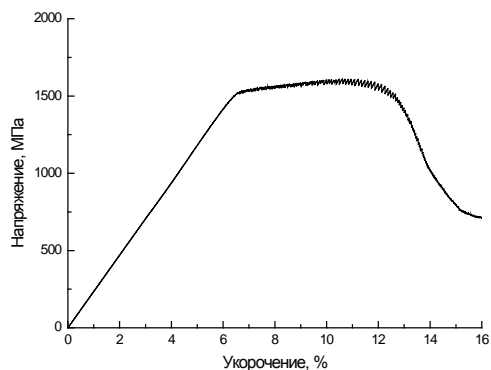
Для определения влияния циклических нагружений на пластичность сплава были проведены механические испытания на сжатие. Обработка по режимам 1, 2, 4, 7 и 8 не оказывает влияния на пластичность сплава, в то время как обработка по остальным режимам увеличивает ее. Кривые сжатия представлены на рисунке 50.



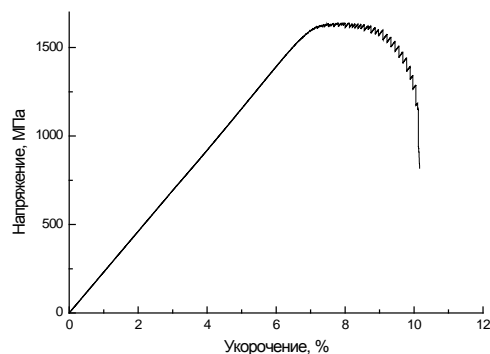
а



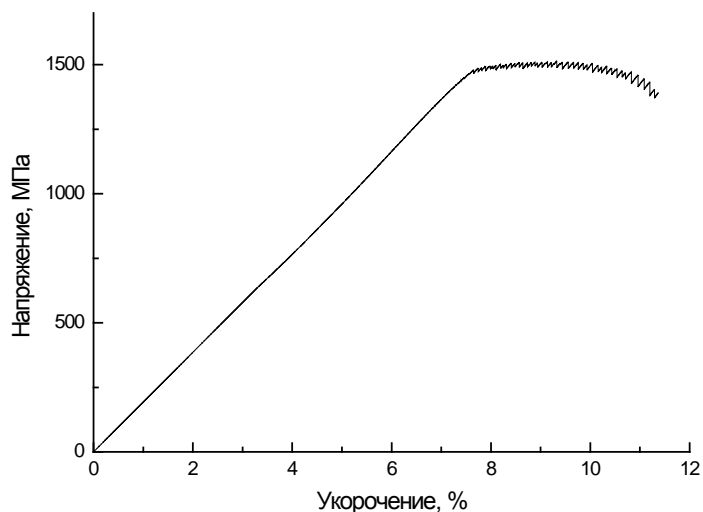
б



в



г



д

Рисунок 50 – Кривые сжатия сплава $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Fe_5Al_{10}$, после обработки по режимам: а) режим 3, б) режим 5, в) режим 6, г) режим 7, д) режим 8

Как видно из представленных кривых сжатия, пластичность сплавов после обработки по режимам 5 и 6 составляет около 7 %. Исходя из этого можно сделать вывод о нецелесообразности увеличения количества циклов нагружения, так как повышения пластичности при этом не происходит. Это может быть связано с тем, что увеличение количества циклов не увеличивает количество кристаллических частиц в аморфной матрице, а лишь укрупняет их. В свою очередь для увеличения пластичности важно именно количество частиц и равномерность их распределения, так как наличие кристаллических частиц в аморфной матрице затрудняет продвижение полосы сдвига, тем самым активизируя движение новых полос, и замедляя локализацию деформации в одной полосе сдвига. Стоит отметить, что наилучшие механические свойства наблюдается у материала, обработанного по режиму 3, в то время как в его структуре отсутствуют кристаллические частицы, а имеются лишь области вероятного зарождения кристаллов.

На сканирующем электронном микроскопе были исследованы поверхности разрушения образцов после литья и подверженных циклическому нагружению. Фрактограммы изломов представлены на рисунках 51-52.

Анализ фрактограмм образцов после сжатия (рисунки 51 и 52) показал, что имеется большое различие в структуре изломов в обоих состояниях. В первом случае распространение трещины проходит в одном направлении. В случае, когда в структуре присутствуют кристаллические частицы, трещина начинает их обходить, образуя при этом

«ступеньки» (представлены в структуре на рисунке 52). В данном случае имеется корреляция структуры излома с некоторым увеличением пластичности при испытании на сжатие.

На фрактограмме исходного образца четко наблюдается «вено-образная» структура, характерная для хрупкого разрушения металлических стекол. Такая структура практически отсутствует после обработки образца.

Для анализа влияния деформационной обработки на тепловой эффект кристаллизации, были получены данные от образца, имеющего чисто аморфную структуру, а также от образцов, подверженных циклическим нагружениям.

В образцах, подверженных деформационной обработке по режиму 4, тепловой эффект кристаллизации повышается примерно на 9 % с 44 Дж/г до 48 Дж/г. Это связано, скорее всего, с тем, что образовавшиеся зародыши неравновесной фазы совместно с оставшейся аморфной фазой могут представлять состояние с повышенной свободной энергией. На рисунке 53 приведены кривые ДСК в литом состоянии и после обработки по режиму 3.

Можно оценить долю энергии запасаемой за 1 цикл нагрузки. Используя формулу (17) можно оценить величину работы совершаемой за один цикл.

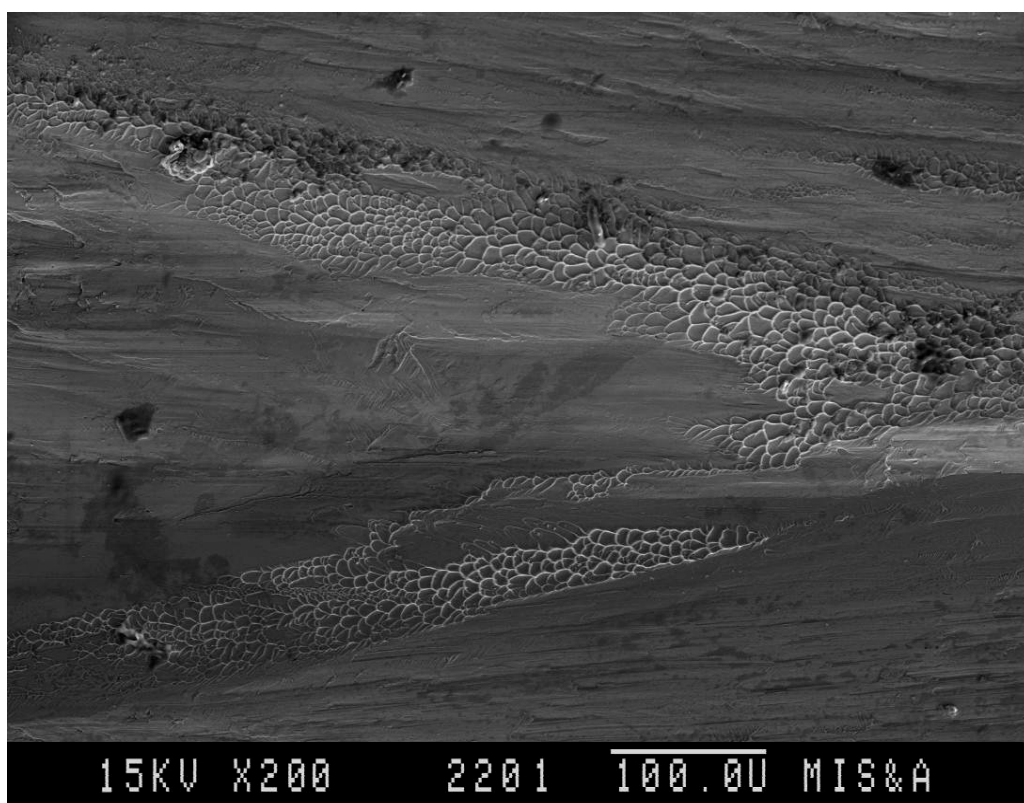
$$A = \int F \cdot ds \quad (17)$$

где A – работа, Дж

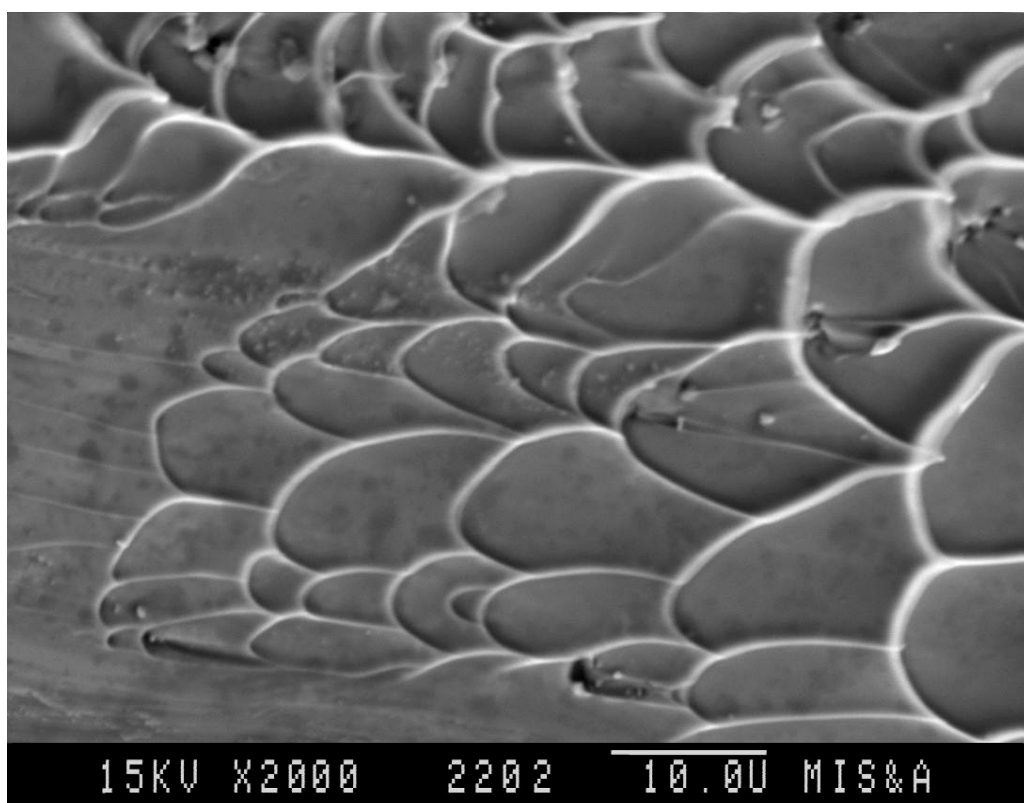
F – сила, Н;

s – перемещение, м;

В таком случае работа, совершаемая за 1 цикл составляет 0,09 Дж. Если предположить, что вся запасенная энергия переходит в энергию кристаллизации, и переходит равномерно при каждом цикле, то за один цикл запасается 0,006 Дж, что составляет 6,5% от затраченной энергии.

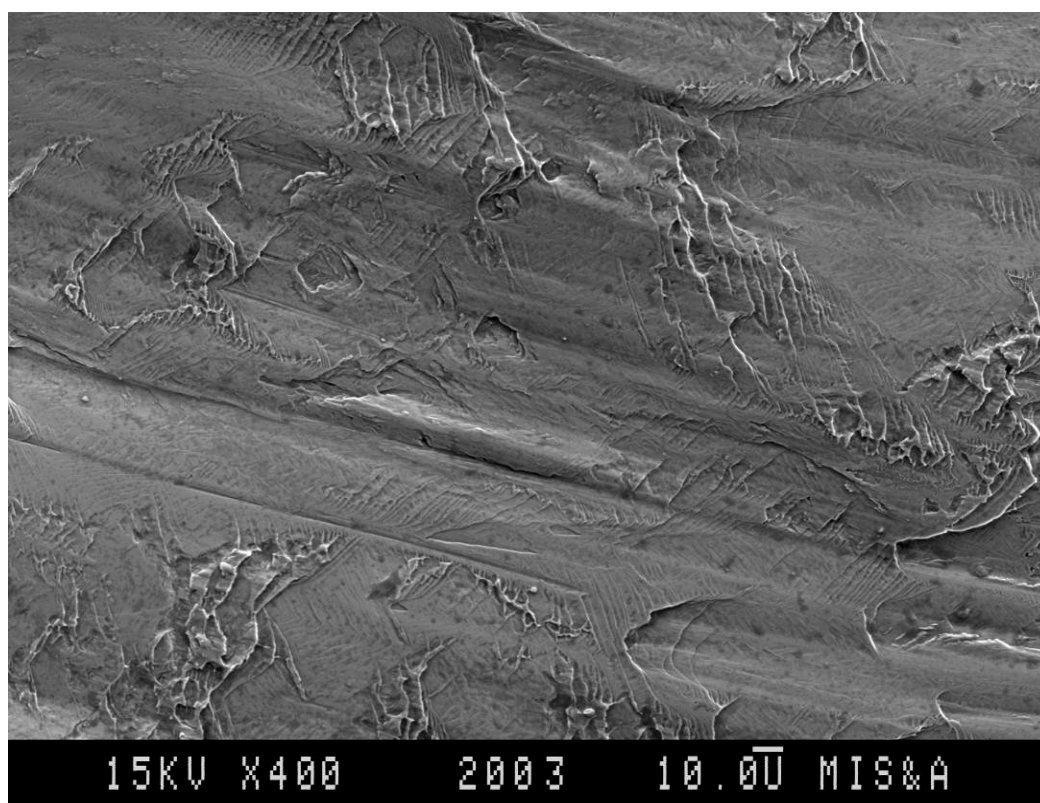


а

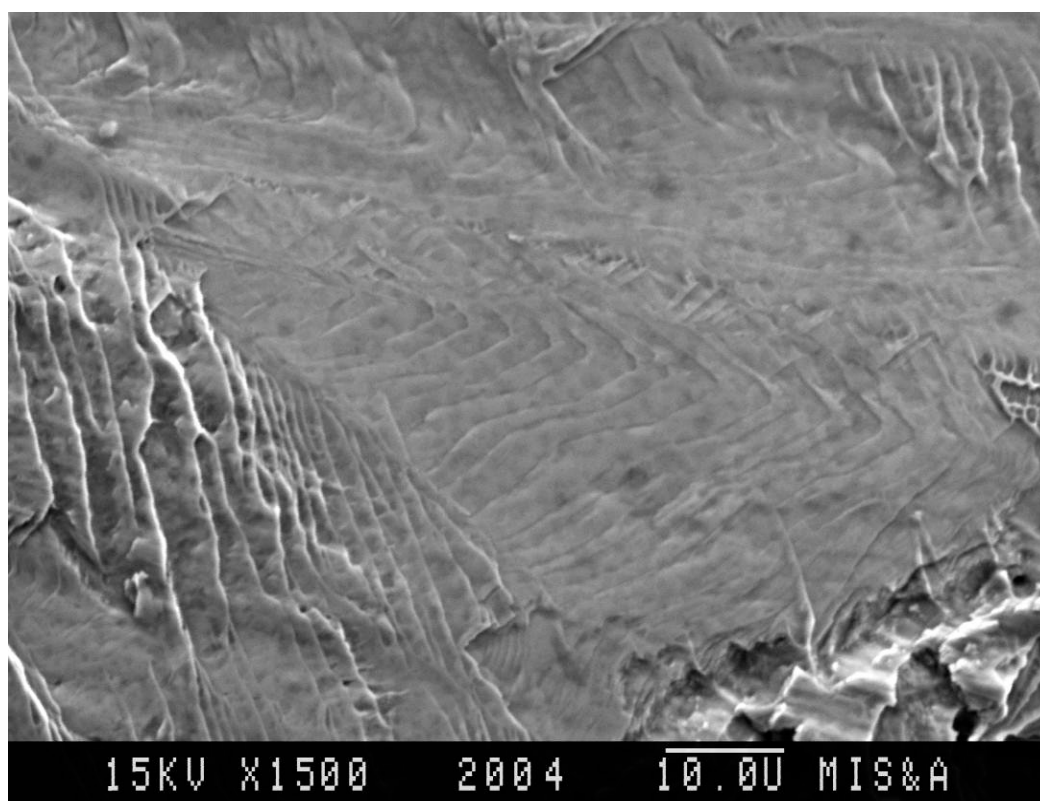


б

Рисунок 51 – Фрактограмма образца в исходном состоянии: а – общий вид; б – увеличенный участок «венообразной» структуры



а



б

Рисунок 52 - Фрактограмма образца после обработки по режиму 4: а – общий вид; б-увеличенный участок, показывающий образование ступенек на пути распространения трещины

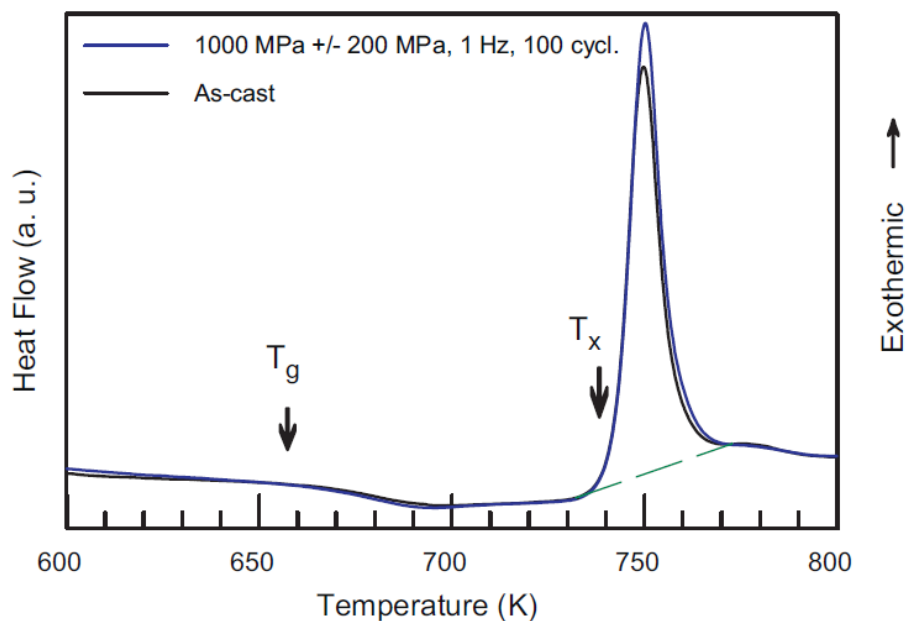


Рисунок 53 – ДСК кривые сплава $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$ в литом состоянии и после обработки по режиму 3

Было проведено исследование кинетики кристаллизации сплава до механической обработки и после нее. Полученные результаты могут обеспечить более глубокое понимание механизма кристаллизации объемных металлических стекол и способствовать научно обоснованному выбору режимов обработки для формирования желаемой структуры и свойств композиционных материалов на основе металлических стекол.

Чаще всего кинетику кристаллизации аморфной фазы описывают уравнением Колмогорова–Джонсона–Мел–Аврами [198, 199, 200]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-(K(t - t_0))^n], \quad (1)$$

где n – кинетическая экспонента (показатель Аврами);

t – время, с;

t_0 – инкубационный период, с;

K – константа, подчиняющаяся закону Аррениуса, с^{-1} :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где K_0 – константа, с^{-1} ;

E – эффективная энергия активации кристаллизации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К.

Для получения кинетических параметров кристаллизации в изотермических условиях проводили нагрев с максимальной скоростью (40 К/мин) до температуры выдержки (410-435 °С, с интервалом 5°С) и отслеживали изменение теплового потока во времени. Экспериментальные ДСК кривые, полученные в изотермических условиях для сплава в исходном состоянии, показаны на рисунке 54, в деформированном по режиму 5 – на рисунке 55. Видно, что кристаллизации предшествует инкубационный период, что обычно соответствует превращению типа зарождения и роста зародышей. При этом увеличение температуры изотермической выдержки приводит к увеличению высоты пика и сокращению времени кристаллизации.

Из представленных рисунков видно, что деформационная обработка сплава, не оказывает большого влияния на инкубационный период. Данное явление может быть связано с тем, что образовавшиеся в процессе деформации кристаллические частицы не являются центрами гетерогенного зарождения при кристаллизации. На рисунке 56 приведены зависимости изменения инкубационного периода от температуры выдержки.

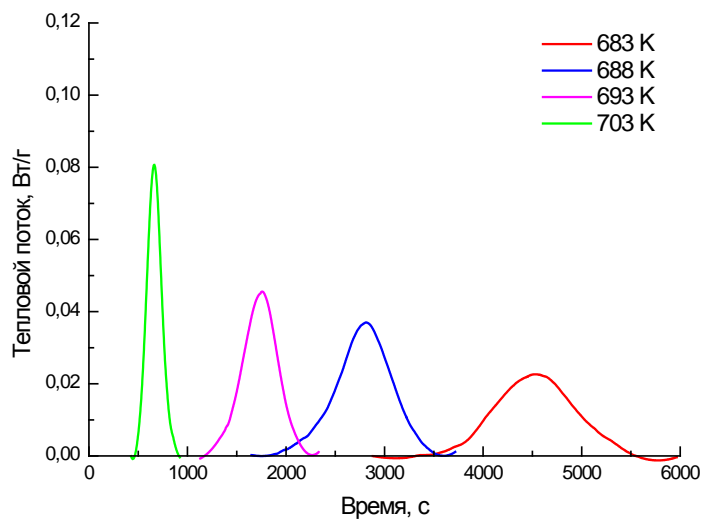


Рисунок 54 – Экспериментальные ДСК - кривые образцов в литом состоянии при изотермической выдержке

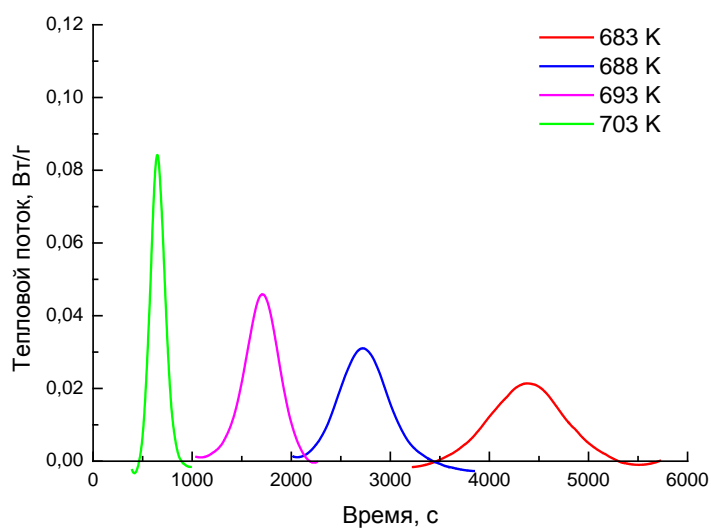


Рисунок 55 – Экспериментальные ДСК - кривые образцов после деформационной обработки по режиму 5 при изотермической выдержке

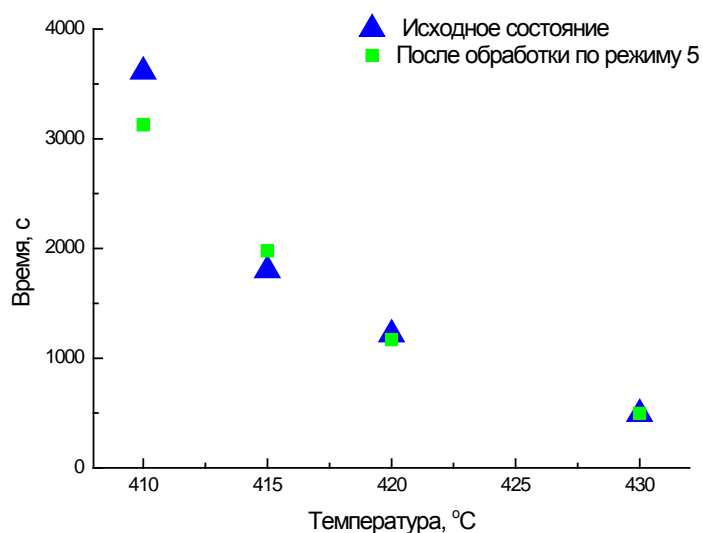


Рисунок 56 – Зависимость инкубационного периода от температуры выдержки

Полученные в результате изотермической выдержки ДСК кривые были проинтегрированы и аппроксимированы в соответствии с уравнением Колмогорова–Джонсона–Мел–Аврами (1). В результате аппроксимации были получены значения кинетических констант для каждой температуры отжига. Эти значения представлены в таблицах 8, 9.

Таблица 8 – Значения кинетических констант сплава в исходном состоянии при разных температурах выдержки

Параметры	Температура, °C			
	410	415	420	430
A, Вт	25,36	26,71	19,78	15,31
t_0 , с	3611,00	1802,00	1217,00	490,00
n	2,47	3,70	3,30	2,55
$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	9,10	9,23	17,40	50,50

Таблица 9 – Значения кинетических констант сплава после обработки при разных температурах выдержки

Параметры	Температура, °С			
	410	415	420	430
A, Вт	22,76	20,18	19,35	15,12
t ₀ , с	3125,00	1975,00	1166,00	495,00
n	3,46	3,34	3,60	2,48
k·10 ⁴ , с ⁻¹	7,30	11,81	16,50	54,70

Для получения значения энергии активации роста частиц был построен график зависимости $\ln(K)$ от $1/RT$ (рисунок 57).

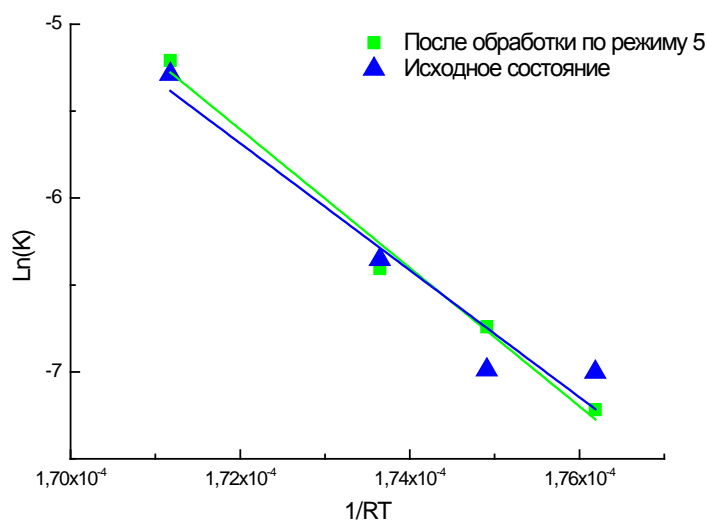


Рисунок 57 – Зависимость $\ln(K)$ от $1/RT$

Значение тангенса угла наклона прямой в данном случае является энергией активации E_a , ее значение в обработанном сплаве по сравнению с исходным незначительно увеличивается, и составляет 370 кДж/моль в исходном состоянии и 400 кДж/моль в обработанном.

Также была оценена энергия активации зарождения частиц в процессе нагрева. Для этого было предложено использовать уравнение Аррениуса (3):

$$t = t_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

где t – инкубационный период, с;

t_0 – константа, с;

E – эффективная энергия активации кристаллизации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К.

Аппроксимировав полученные значения инкубационного периода в соответствии с уравнением 3 (рисунок 58), получили значения энергии активации для исходного и деформированного состояния, которые составляют 390 кДж/моль и 370 кДж/моль соответственно. Данные значения находятся в пределах ошибки определения, которая составляет около 10 %.

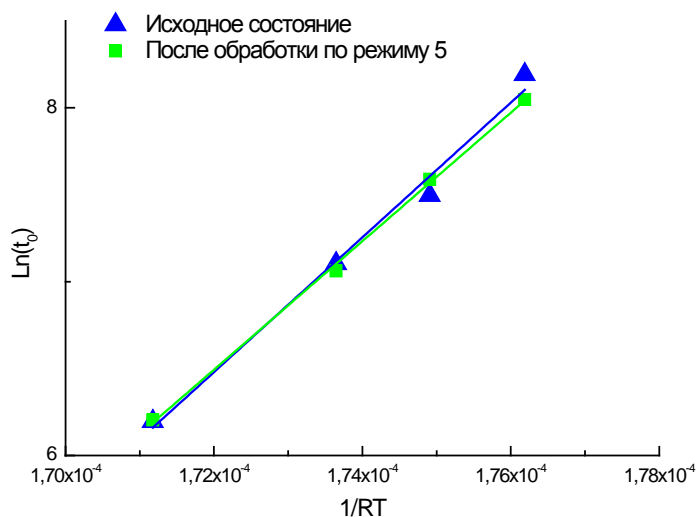


Рисунок 58 – Зависимость $\ln(t_0)$ от $1/RT$

Опираясь на полученные значения кинетических параметров и энергий активаций, можно сказать, что деформационная обработка слабо влияет на кинетику кристаллизации сплава. Что позволяет сделать вывод о том, что образовавшиеся в процессе деформационной обработки частицы не являются центрами гетерогенного зарождения, при последующем нагреве ОМС.

Выводы по главе 5

1. Обработка сплава по режимам (1000 ± 200) МПа с частотой 1 Гц в течение 100, 1000, и 10000 циклов увеличивает пластичность исходного материала до 8 %. Это связано с выделением частиц с ГЦК-структурой и параметром ячейки, равным 0,415 нм, которые затормаживают развитие одной полосы сдвига, активируя тем самым другие.
2. Большое различие наблюдается в структуре изломов сплава до и после обработки. В исходном состоянии распространение трещины происходит в одном направлении, и наблюдается характерная для аморфных металлов структура излома. В обработанном сплаве на изломе наблюдаются ступеньки, образовавшиеся при обходе полосой сдвига кристаллических частиц, замедляющих скорость ее распространения.
3. Структурные изменения, произошедшие в процессе нанокристаллизации, не оказывают существенного влияния на кристаллизацию сплава при нагреве.

Выводы

1. Установлены особенности деформации сплавов $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ и $\text{Zr}_{62.5}\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$. Показаны и предложены модели механизмов распространения полос сдвига, характера сброса напряжения в зависимости от температуры внутри полосы сдвига.

2. Установлены два этапа деформации ОМС. Первый этап деформации идет по механизму холодного сдвига, когда температура в полосе ниже, чем температура расстеклования. Второй этап начинается, когда температура в полосе сдвига достигает температуры образования переохлажденной жидкости, что в итоге приводит к образованию на поверхности разрушения характерной для металлических стекол зеркальной поверхности с венообразной структурой

3. Установлены два типа сброса напряжения: одно- и двустадийный. Тип сброса напряжения зависит от его величины: большие сбросы напряжения происходят в две стадии. Такое поведение вероятно связано с появлением в полосе сдвига слоя переохлажденной жидкости.

4. На стеклообразующую способность сплавов $\text{Fe-Cr-Mo-C-B-(Y,Tm)}$ оказывают влияние не только изменение состава и как следствие изменение характеристических температур данных сплавов, но и механизм кристаллизации. Причины значительного увеличения стеклообразующей способности связаны с низкой скоростью роста фазы $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$, а также с сильным снижением температуры ликвидуса сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{RE}_2$ (где $\text{RE}=\text{Y,Tm}$) по сравнению со сплавом $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$, что приводит к увеличению значений T_{rg} (отнесенная температура расстеклования) и критерия СОС γ .

5. Высокая СОС сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{RE}_2$ (где $\text{RE}=\text{Y,Tm}$) связана с тем, что кристаллизация данного сплава контролируется скоростью роста кристаллов, и тем, что в литом образце содержатся предзародыши фазы $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$, образовавшиеся из-за медленного перераспределения атомов Y и Tm, необходимого для формирования эвтектики из переохлажденной жидкости. Наличие таких предзародышей позволяет сплавам кристаллизоваться при изотермической выдержке без инкубационного периода, что не характерно для ОМС.

6. Одной из основных причин сильного увеличения СОС сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{RE}_2$ (где $\text{RE}=\text{Y,Tm}$) является дестабилизация конкурирующих фаз при

кристаллизации. Низкая скорость диффузии Y и Tm при температуре кристаллизации не позволяет раствору разделиться полностью и запустить эвтектическую кристаллизацию.

7. Низкая скорость роста фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ в процессе изотермической кристаллизации связана с большими неравномерными внутренними напряжениями в нанокристаллах из-за большой разницы в объемах кристаллической и аморфной фаз.

8. Деформационная обработка сплава Zr_{62,5}Cu_{22,5}Fe₅Al₁₀ в упругой области увеличивает пластичность исходного материала до 8 %. Это связано с выделением частиц с ГЦК-структурой и параметром ячейки, равным 0,415 нм, которые затормаживают развитие одной полосы сдвига, активируя тем самым другие.

9. Нанокристаллизация сплава Zr_{62,5}Cu_{22,5}Fe₅Al₁₀ в процессе деформационной обработки вызвана тем, что в сплаве появляются зоны неупругой деформации нанометрового размера.

10. Показано, что образовавшиеся в процессе деформационной обработки наночастицы не оказывают влияния на кинетику кристаллизации при нагреве, так как они не являются центрами гетерогенного зарождения.

Список использованных источников

- 1 Buckel W., Hilsch R. Einflub der Kondensation bei tiefen temperaturen auf den elektrischen widerstand und die supraleitung für verschiedene metalle. Z. Phys. 1954. Bd. 138. S. 109—120.
- 2 Klement W., Willens R. H., Duwez P. Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys. Nature. 1967. Vol. 187. P. 869.
- 3 Angell C.A. Structural instability and relaxation in liquidand glassy phases near the fragile liquid limit. J. Non-Cryst. Solids. 1988. Vol. 102. P. 205.
- 4 Chen H.S. Thermodynamic consideration on the formation and stability of metallic glass. Acta Metall. 1974. Vol. 22. P. 1505.
- 5 Kui H. W., Greer A. L., Turnbull D. Formation of Bulk Metallic Glass by Fluxing. Appl. Phys. Lett. 1984. Vol. 45. P. 615.
- 6 Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 279.
- 7 Johnson W.L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. MRS Bull. 1999. Vol. 24. P. 42.
- 8 Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Томилин И.А. Взаимодействие порошка железа с кислородом воздуха при механоактивации // ФММ. 1998. Т. 86. No. 6. С. 84—89; Cherdynceev V.V., Kaloshkin S.D., Tomilin I.A. Vzaimodejstvie poroshka zheleza s kislorodom vozduha pri mehanoaktivacii [Iron powder interaction with air oxygen at mechanoactivation]. Fizika metallov i metallovedenie. 1998. Vol. 86. No. 6. P. 84—89.
- 9 Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В. Склонность металлических кристаллов к аморфизации в процессе мегапластической (интенсивной) деформации // Доклады Академии наук. 2012. Т. 447. No. 2. P. 158—161; Glezer A.M., Sundeev R.V., Shalimova A.V. Sklonnost' metallicheskih kristallov k amorfizatsii v protsesse megaplasticheskoi (intensivnoi) deformatsii [The tendency of metal crystals to amorphization in megaplastic (intensive) strain]. Doklady Akademii nauk. 2012. Vol. 447. No. 2. P. 158—161.
- 10 Yamasaki T., Schlossmacher P., Ehrlich K., Ogino Y. Formation of amorphous electrodeposited Ni—W alloys and their nanocrystallization. Nanostruct. Mater. 1998. Vol. 10. P. 375.
- 11 Лысенко А. Б. Якунин А.А, Ткач В.И. Борисова Г. В. «Кинетический анализ условий образования металлических стекол» // В сб. «Аморфные металлические сплавы» М.: Металлургия 1983 (МИСиС, Науч. тр. №147) с. 18-24
- 12 D. V. Louzguine-Luzgin, D. B. Miracle, L. Louzguina-Luzgina, and A. Inoue, Journal of Applied Physics, 108, (2010) 103511.

-
- 13 Бразжкин В.В., Волошин Р.Н., Ляпин А.Г., Попова С.В. Квазипереходы в простых жидкостях при высоких давлениях // УФН. 1999. Т. 169. С. 1035—1039; Brazhkin V.V., Voloshin R.N., Ljapin A.G., Popova S.V. Kvaziperehody v prostykh zhidkostyah pri vysokih davlenijah [Quasitransitions in simple liquids with high pressures]. Uspehi fiz. nauk. 1999. Vol. 169. P. 1035—1039.
- 14 Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Аморфные металлические сплавы. Успехи физических наук – 1990.
- 15 Bernal J.D. Geometry of the Structure of Monoatomic Liquids. Nature. 1960. Vol. 185. P. 68.
- 16 Miracle D.B. The efficient cluster packing model — An atomic structural model for metallic glasses. Acta Mater. 2006. Vol. 54. P. 4317.
- 17 Sheng H.W., Luo W.K., Alamgir F.M., Bai J.M., Ma E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. Nature. 2006. Vol. 439. P. 419.
- 18 Louzguine-Luzgin D.V., Belosludov R., Yavari A.R., Georgarakis K., Vaughan G., Kawazoe Y., Egami T., Inoue A. Structural basis for supercooled liquid fragility established by synchrotron-radiation method and computer simulation. J. Appl. Phys. 2011. Vol. 110 . P. 043519
- 19 Matsubara E., Waseda Y. Structural studies of new metallic amorphous alloys with wide supercooled liquid region. Mater. Trans. JIM. 1995. Vol. 36. P. 883.
- 20 Louzguine-Luzgin D.V., Antonowicz J., Georgarakis K., Vaughan G., Yavari A. R., Inoue A. Real-space structural studies of Cu—Zr—Ti glassy alloy. J. Alloys Comp. 2008. Vol. 466. P. 106
- 21 Oreshkin A.I., Mantsevich V.N., Savinov S.V., Oreshkin S.I., Panov V.I., Maslova N.S., Louzguine-Luzgin D.V. Direct visualization of Ni—Nb bulk metallic glasses surface: From initial nucleation to full crystallization. Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101. No. 18. P. 181601.
- 22 Hirata A., Kang L.J., Fujita T., Klumov B., Matsue K., Kotani M., Yavari A.R., Chen M.W. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. Science. 2013. Vol. 341. P. 376—379
- 23 Hirata A., Hirotsu Y., Ohkubo T., Tanaka N., Nieh T.G. Local atomic structure of Pd—Ni—P bulk metallic glass investigated by high-resolution electron microscopy and electron diffraction. Intermetallics. 2006. Vol. 14. No.8-9. P. 903.
- 24 Louzguine-Luzgin D.V., Yavari A.R., Vaughan G., Inoue A. Clustered crystalline structures as glassy phase approximants. Intermetallics. 2009. Vol. 17. No. 7. P. 477—480.
- 25 Sheng H., Liu H., Cheng Y., Wen J., Lee P.L, Luo W., Shastri S.D., Ma E. Polyamorphism in a metallic glass. Nat.Mater. 2007. Vol. 6. P. 192 .

-
- 26 Louzguine D.V., Inoue A. Comparison of the long-term thermal stability of various metallic glasses under continuous heating//Scripta Materialia – 2002. №47
- 27 Louzguine-Luzgin D.V., Wada T., Kato H., Perepezko J., Inoue A. In situ phase separation and flow behavior in the glass transition region. Intermetallics. 2010 . Vol. 18. No. 6. P. 1235—1239.
- 28 Louzguine-Luzgin D.V., Seki I., Yamamoto T., Kawaji H., Suryanarayana C., Inoue A. Double-stage glass transition in a metallic glass. Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 144202.
- 29 Cohen M.H., Grest G.S. Liquid-glass transition: a free volume approach. Phys. Rev. 1979. Vol. 20. P. 1077.
- 30 Beukel A. Van Den, Sietsma J. The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon. Acta Metall. Mater. 1990. Vol. 38. P. 383.
- 31 Kauzmann W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. Chem. Rev. 1948. Vol. 43. P. 219.
- 32 Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. The outline of glass transition phenomenon derived from the viewpoint of devitrification process. Physics and Chemistry of Glasses: Eur. J. Glass. Sci. Technol. Pt. B. 2009. Vol. 50. No. 1. P. 27—30.
- 33 Molokanov V.V., Petrzhik M.I., Mikhailova T.N., Sviridova T.A., Djakonova N.P. Formation of bulk (Zr,Ti)-based metallic glasses. J. Non-Cryst. Solids. 1999. Vol. 250—252. P. 560—565.
- 34 Louzguine-Luzgin D.V., Miracle D.B., Louzguina-Luzgina L., Inoue A. Comparative analysis of glass-formation in binary, ternary, and multicomponent alloys. J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. P. 103511
- 35 Debenedetti P.G., Stillinger F.H. Supercooled liquids and the glass transition. Nature. 2001. Vol. 410. P. 259.
- 36 Louzguine D.V., Inoue A., Saito M., Waseda Y. Structural relaxation in Ge—Cr—Al—Nd amorphous alloy. Scripta Mater. 2000. Vol. 42. No. 3. P. 289—294.
- 37 Busch R. The thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids. JOM. 2000. Vol. 52. P. 39.
- 38 Лысенко А.В., Ляхов С.А., Хоник В.А., Язвический М.Ю. Сдвиговая вязкость металлического стекла Pd40Cu40P20 в условиях изохронного нагрева ниже температуры стеклования // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. С. 209; Lysenko A.V., Ljahov S.A., Honik V.A., Jazvickij M.Ju. Sdvigovaja vjazkost' metallicheskogo stekla Pd40Cu40P20 v uslovijah izohronnogo nagreva nizhe temperatury steklovanija [Shift viscosity of metal Pd40Cu40P20 glass in the conditions of isochronous heating is lower than vitrification temperature]. Fizika tverdogo tela. 2009. Vol. 51. P. 209.

-
- 39 Aljerf M., Georgarakisa K., Yavari A.R. Shaping of metallic glasses by stress-annealing without thermal embrittlement. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 3817.
- 40 Louzguine D.V., Ko M.S., Inoue A. Nanoscale icosahedral phase produced by devitrification of Hf—Au—Ni—Al and Hf—Au—Cu—Al metallic glasses. *Scripta Mater.* 2001. Vol. 44. P. 637—642.
- 41 Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Зверькова И.И. Фазовые превращения при кристаллизации аморфных сплавов Al—Ni—Re // ФММ. 2002. Т. 94. С. 1—6; Abrosimova G.E., Aronin A.S., Zver'kova I.I. Fazovye prevrashcheniya pri kristallizatsii amorfnykh splavov Al—Ni—Re [Phase transformations at crystallization of amorphous alloys of Al—Ni—Re]. *Fizika metallov i metallovedenie.* 2002. Vol. 94. P.1—6.
- 42 Greer A.L. Metallic glasses. *Science.* 1995. Vol. 267. P. 1947.
- 43 Louzguine D.V., Inoue A. Influence of a supercooled liquid on devitrification of Cu-, Hf- and Ni- based metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 375—377. P. 346.
- 44 Louzguine D.V., Inoue A. Crystallization behaviour of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature. *J. Non-Cryst. Solids.* 2002. Vol. 311. No. 3. P. 281—293.
- 45 Louzguine D.V., Inoue A. Crystallization behavior of Ti50Ni25Cu25 amorphous alloy. *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 35. No. 16. P. 4159—4164.
- 46 Louzguine D.V., Inoue A. Nanoparticles with icosahedral symmetry in Cu-based bulk glass former induced by Pd addition. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. P. 1325.
- 47 Louzguine-Luzgin D.V., Xie G., Zhang Q., Inoue A. Effect of Fe on the glass-forming ability, structure and devitrification behavior of Zr—Cu—Al bulk glass-forming alloys. *Philosoph. Magazine.* 2010. Vol. 90. No. 14. P. 1955—1968.
- 48 Louzguine-Luzgin D.V., Kaloshkin S.D., Inoue A. Peritectic-Like Reactions Involving Glassy Phase. *Rev. Advan. Mater. Sci.* 2008. Vol. 18. P. 653—659.
- 49 Kim D.H., Kim W.T., Park E.S., Mattern N., Eckert J. Phase separation in metallic glasses. *Progr. Mater. Sci.* 2013. Vol. 58. P. 1103—1172.
- 50 Louzguine-Luzgin D.V., Wada T., Kato H., Perepezko J., Inoue A. In situ phase separation and flow behavior in the glass transition region. *Intermetallics.* 2010. Vol. 18. No. 6. P. 1235—1239.
- 51 Perepezko J.H., Hebert R.J. Amorphous aluminum alloyssynthesis and stability. *J. Metall.* 2002. Vol. 54. P. 34.
- 52 Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. Матем. 1937. Т. 3. С. 355; Kolmogorov A.N. K statisticheskoi teorii kristallizatsii

металлов [On the statistical theory of crystallization of metals]. *Izv. Akad. Nauk. USSR. Ser. Matem.* 1937. Vol. 3. P. 355.

53 Johnson M.W.A., Mehl K.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Amer. Inst. Mining. Met. Eng.* 1939. Vol. 135. P. 416.

54 Avrami M. Kinetics of phase change III: granulation, phase change and microstructures. *J. Chem. Phys.* 1941. Vol. 9. P. 177.

55 Hono K., Hiraga K., Wang Q., Inoue A., Sakurai T. The microstructure evolution of a Fe₇₃,₅Si₁₃,₅B₉Nb₃Cu₁ nanocrystalline soft magnetic material. *Acta Metall. Mater.* 1992. Vol. 40. P. 2137

56 Louzguine D.V., Inoue A. Nanocrystallization of Ti—Ni—Cu—Sn amorphous alloy. *Scripta Mater.* 2000. Vol. 43. P. 371.

57 He G., Eckert J., Loser W. Stability, phase transformation and deformation behavior of Ti-base metallic glass and composites. *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. P. 1621.

58 Louzguine D.V., Kato H., Kim H.S., Inoue A. Formation of 2—5 nm size pre-precipitates of cF96 phase in a Hf—Co—Al glassy alloy. *J. Alloys Compoun.* 2003. Vol. 359. P. 198—201.

59 Louzguine-Luzgin D.V., Suryanarayana C., Saito T., Zhang Q., Chen N., Saida J., Inoue A. Unusual solidification behavior of a Zr—Cu—Ni—Al bulk glassy alloy made from low-purity Zr. *Intermetallics.* 2010. Vol. 18. No. 8. P. 1531.

60 Louzguine D.V., Louzguina L.V., Inoue A. Multistage devitrification of Mg—Ni—Mn and Mg—Ni—Y—Mn metallic glasses (Mn = mischmetal). *Philosoph. Magazine.* 2003. Vol. 83. P. 203.

61 Shechtman D., Blech L.A., Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53. P. 1951.

62 Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Formation and properties of quasicrystals. *Ann. Rev. Mater. Res.* 2008. Vol. 38. P. 403—423.

63 Kelton K.F., Gangopadhyay A.K., Lee G.W., Hannet L., Hyers R.W., Krishnan S., Robinson M.B., Rogers J., Rathz T.J. X-ray and electrostatic levitation undercooling studies in Ti—Zr—Ni quasicrystal forming alloys. *J. Non-Cryst. Solids.* 2002. Vol. 312—314. P. 305.

64 Louzguine-Luzgin D.V., Zeng Y., Setyawan A.D.H., Nishiyama N., Kato H., Saida J., Inoue A. Deformation behavior of Zr- and Ni-based bulk glassy alloys. *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. P. 1087.

65 Wang, W. H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Prog. Mater. Sci.* 57, 487—656 (2012).

-
- 66 Weaire, D., Ashby, M. F., Logan, J. & Weins, M. J. On the use of pair potentials to calculate the properties of amorphous metals. *Acta Metall.* 19, 779–788 (1971).
- 67 Wang, G., Mattern, N., Pauly, S., Bednarc̃ik, J. & Eckert, J. Atomic structure evolution in bulk metallic glass under compressive stress. *Appl. Phys. Lett.* 95, 251906 (2009).
- 68 Egami, T., Iwashita, T. & Dmowski, W. Mechanical properties of metallic glasses. *Metals* 3, 77–113 (2013).
- 69 Egami, T. Atomic level stresses. *Prog. Mater. Sci.* 56, 637–653 (2011).
- 70 Kuršumović, A. & Cantor, B. Anelastic crossover and creep recovery spectra in Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ metallic glass. *Scripta Mater.* 34, 1655–1660 (1996).
- 71 Dmowski, W., Iwashita, T., Chuang, A., Almer, J. & Egami, T. Elastic heterogeneity in metallic glasses. *Phys. Rev. Lett.* 105, 205502 (2010).
- 72 Sun, Y. H., Louzguine-Luzgin, D. V., Ketov, S. & Greer, A. L. Pure shear stress reversal on a Cu-based bulk metallic glass reveals a Bauschinger-type effect. *J. Alloys Comp.* 615, S75–S78 (2014).
- 73 Spaepen, F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall.* 25, 407–415 (1977).
- 74 Greer, A. L., Cheng, Y. Q. & Ma, E. Shear bands in metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. R* 74, 71–132 (2013).
- 75 Johnson, W. L. & Samwer, K. A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ temperature dependence. *Phys. Rev. Lett.* 95, 195501 (2005).
- 76 Argon, A. S. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall.* 27, 47–58 (1979).
- 77 Schall, P., Weitz, D. A. & Spaepen, F. Structural rearrangements that govern flow in colloidal glasses. *Science* 318, 1895–1899 (2007).
- 78 Falk, M. L. & Langer, J. S. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Phys. Rev. E* 57, 7192–7205 (1998).
- 79 Takeuchi, S. & Edagawa, K. Atomistic simulation and modeling of localized shear deformation in metallic glasses. *Prog. Mater. Sci.* 56, 785–816 (2011).
- 80 Falk, M. L. & Langer, J. S. Deformation and failure of amorphous, solidlike materials. *Annu. Rev. Cond. Matter Phys.* 2, 353–373 (2011).
- 81 Shang, B. S., Li, M. Z., Yao, Y. G., Lu, Y. J. & Wang, W. H. Evolution of atomic rearrangements in deformation in metallic glasses. *Phys. Rev. E* 90, 042303 (2014).
- 82 Krispnoneit, J.O. et al. Crossover from random three-dimensional avalanches to correlated nano shear bands in metallic glasses. *Nat. Commun.* 5, 3616 (2014).
- 83 J.W. Qiao, J. *Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 685–701.

-
- 84 X.L. Fu, Y. Li, C.A. Schuh, *Acta Mater.* 55 (2007) 3059–3071.
- 85 G. Chen, H. Bei, Y. Cao, A. Gali, C.T. Liu, E.P. George, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 081908.
- 86 X.H. Du, J.C. Huang, K.C. Hsieh, Y.H. Lai, H.M. Chen, J.S.C. Jang, P.K. Liaw, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 131901.
- 87 B.J. Park, H.J. Chang, D.H. Kim, W.T. Kim, K. Chattopadhyay, T.A. Abinandanan, S. Bhattacharyya, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 245503.
- 88 C. Fan, C. Li, A. Inoue, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 61 (2000) 3761–3763.
- 89 C. Fan, A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 46–48.
- 90 L.Q. Xing, J. Eckert, W. Loser, L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 664–666.
- 91 Y.C. Kim, J.H. Na, J.M. Park, D.H. Kim, J.K. Lee, W.T. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3093–3095.
- 92 A. Inoue, W. Zhang, T. Tsurui, A.R. Yavari, A.L. Greer, *Philos. Mag. Lett.* 85 (2005) 221–229.
- 93 M.W. Chen, A. Inoue, C. Fan, A. Sakai, T. Sakurai, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2131–2133.
- 94 K. Hajlaoui, A.R. Yavari, B. Doisneau, A. LeMoulec, W.J. Botta F., G. Vaughan, A.L. Greer, A. Inoue, W. Zhang, A. Kvik, *Scr. Mater.* 54 (2006) 1829–1834.
- 95 Y.F. Shi, M.L. Falk, *Acta Mater.* 56 (2008) 995–1000.
- 96 A. Inoue, C. Fan, J. Saida, T. Zhang, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2 (2000) 73–76.
- 97 K.F. Yao, F. Ruan, Y.Q. Yang, N. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 122106.
- 98 Y.H. Liu, G. Wang, R.J. Wang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, *Science* 315 (2007) 1385–1388.
- 99 D. Sopu, Y. Ritter, H. Gleiter, K. Albe, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 83 (2011) 100202.
- 100 Louzguine-Luzgin D.V., Nishiyama N., Inoue A. Role of nanocrystals in ductile Ni–Pd–P metallic glass// *Journal of Alloys and Compounds* – 2007. №441
- 101 C.C. Hays, C.P. Kim, W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 2901–2904.
- 102 Yang Ying-jun, Kang Fu-wei, Xing Da-we и др. Formation and mechanical properties of bulk Cu–Ti–Zr–Ni metallic glasses with high glass forming ability//*Transactions of Nonferrous Metals Society of China* – 2007. №17
- 103 P.C. Si, J.N. Wang, Z. Xu и др. Preparation and mechanical properties of a new Zr–Al–Ti–Cu–Ni–Be bulk metallic glass//*Materials Letters* – 2001. №50
- 104 Madge S.V., Sharma P., Louzguine-Luzgin D.V. и др. Mechanical behaviour of Zr–La–Cu–Ni–Al glass-based composites//*Intermetallics* – 2011. №19
- 105 M. Militzer, *Science* 298 (2002) 975–976.

-
- 106 Y.F. Sun, B.C. Wei, Y.R. Wang, W.H. Li, T.L. Cheung, C.H. Shek, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 051905.
- 107 S. Pauly, G. Liu, G. Wang, J. Das, K.B. Kim, U. Ku[¨]hn, D.H. Kim, J. Eckert, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 101906
- 108 J. Liu, X. Yuan, H. Zhang, H. Fu, Z. Hu, *Mater. Trans. JIM* 51 (2010) 1033–1037.
- 109 Y. Wu, Y.H. Xiao, G.L. Chen, C.T. Liu, Z.P. Lu, *Adv. Mater.* 22 (2010) 2770–2773.
- 110 S. Pauly, S. Gorantla, G. Wang, U. Ku[¨]hn, J. Eckert, *Nat. Mater.* 9 (2010) 473–477.
- 111 K.K. Song, S. Pauly, Y. Zhang, P. Gargarella, R. Li, N.S. Barekar, U. Ku[¨]hn, M. Stoica, J. Eckert, *Acta Mater.* 59 (2011) 6620–6630.
- 112 K.K. Song, S. Pauly, Y. Zhang, R. Li, S. Gorantla, N. Narayanan, U. Ku[¨]hn, T. Gemming, J. Eckert, *Acta Mater.* 60 (2012) 6000–6012.
- 113 Y. Wu, D.Q. Zhou, W.L. Song, H. Wang, Z.Y. Zhang, D. Ma, X.L. Wang, Z.P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 245506.
- 114 K.K. Song, S. Pauly, B.A. Sun, J. Tan, M. Stoica, U. Ku[¨]hn, J. Eckert, *AIP Adv.* 3 (2013) 012116.
- 115 Z.Q. Liu, G. Liu, R.T. Qu, Z.F. Zhang, S.J. Wu, T. Zhang, *Scr. Rep.* 4 (2014) 4167.
- 116 J. Chen, Y. Zhang, J.P. He, K.F. Yao, B.C. Wei, G.L. Chen, *Scr. Mater.* 54 (2006) 1351–1355.
- 117 A.R. Yavari, J.J. Lewandowski, J. Eckert, *MRS Bull.* 32 (2007) 635–638
- 118 R.D. Conner, Y. Li, W.D. Nix, W.L. Johnson, *Acta Mater.* 52 (2004) 2429–2434
- 119 P.E. Donovan, W.M. Stobbs, *Acta Metall.* 29 (1981) 1419–1436
- 120 Q. Wang, Y. Yang, H. Jiang, C.T. Liu, H.H. Ruan, J. Lu, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–8
- 121 D.V. Louzguine-Luzgin, T. Shimada, A. Inoue, *Intermetallics* 13 (2005) 1166–1171
- 122 D.V. Louzguine-Luzgin, V.Yu. Zadorozhnyy, N. Chen, S.V. Ketov, *J. Non-Cryst. Solids* 396–397 (2014) 20–24.
- 123 S.V. Ketov, D.V. Louzguine-Luzgin, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2798.
- 124 D.B. Miracle, A. Concustell, Y. Zhang, A.R. Yavari, A.L. Greer, *Acta Mater.* 59 (2011) 2831–2840.
- 125 Z.Y. Liu, Y. Yang, C.T. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 171904.
- 126 W.H. Jiang, H.H. Liao, F.X. Liu, H. Choo, P.K. Liaw, *Metall. Mater. Trans. A* 39A (2008) 1822–1830.
- 127 G. Wang, Q. Feng, B. Yang, W. Jiang, P.K. Liaw, C.T. Liu, *Intermetallics* 30 (2012) 1–11.
- 128 B. Yang, P.K. Liaw, G. Wang, M. Morrison, C.T. Liu, R.A. Buchanan, Y. Yokoyama, *Intermetallics* 12 (2004) 1265–1274.

-
- 129 D.V. Louzguine-Luzgin, D.M. Packwood, G. Xie, A.Yu Churyumov, J. Alloys Comp. 561 (2013) 241–246.
- 130 J.J. Lewandowski, A.L. Greer, Temperature rise at shear bands in metallic glasses, Nature Mater. 5 (2006) p.15-18
- 131 D.V. Louzguine-Luzgin, V.Yu.Zadorozhnyy, N. Chen, S.V. Ketov, Evidence of the existence of two deformation stages in bulk metallic glasses, J. Non-Cryst. Solids, 396–397 (2014) 20-24
- 132 D.V. Louzguine-Luzgin, D.M. Packwood, G. Xie, A.Yu.Churyumov, On deformation behavior of a Ni-based bulk metallic glass produced by flux treatment, J. Alloys Comp. 561 (2013) 241-246
- 133 D. Klaumünzer, R. Maaß, J.F. Löffler, Stick-slip dynamics and recent insights into shear banding in metallic glasses, J. Mater.Res. 26 (2011) 1453-1463
- 134 S. X. Song, X.-L. Wang and T.G. Nieh, Capturing shear band propagation in a Zr-based metallic glass using a high-speed camera, Scripta Mater. 62 (2010) 847-850
- 135 W. J. Wright, R. R. Byer, and X. Gu, High-speed imaging of a bulk metallic glass during uniaxial compression, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 241920
- 136 S. V. Ketov and D. V. Louzguine-Luzgin, Localized shear deformation and softening of bulk metallic glass: stress or temperature driven?, Sci. Rep. 3 (2013) 2798
- 137 K. M. Flores and R. H. Dauskardt, Local heating associated with crack tip plasticity in Zr–Ti–Ni–Cu–Be bulk amorphous metals, J. Mater. Res. 14 (1999) 638-643
- 138 M. Zhao and M. Li, Local heating in shear banding of bulk metallic glasses, Scr. Mater. 65 (2011) 493-496
- 139 W. J. Wright, R. B. Schwarz, W. D. Nix, Localized heating during serrated plastic flow in bulk metallic glasses, Mater. Sci. Eng. A 319–321 (2001) 229-232
- 140 P. J. Rousseeuw, Silhouettes: a graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis, J. Comput. Appl. Math. 20 (1987) 53-65
- 141 P. Guan, M. Chen, T. Egami, Stress-Temperature Scaling for Steady-State Flow in Metallic Glasses, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 205701
- 142 D. V. Louzguine-Luzgin, G. Xie, Q. Zhang and A. Inoue, Effect of Fe on the glass-forming ability, structure and devitrification behavior of Zr–Cu–Al bulk glass-forming alloys, Philos. Mag. 90 (2010) 1955-1968
- 143 D. V. Louzguine-Luzgin, T. Wada, H. Kato, J. Perepezko and A. Inoue, In situ phase separation and flow behavior in the glass transition region, Intermetallics, 18 (2010) 1235-1239
- 144 K. Amiya, A. Inoue, Fe-(Cr, Mo)-(C, B)-Tm, Bulk metallic glasses with high

-
- strength and high glass-forming ability, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18 (2008) 27e29.
- 145 D.V. Louzguine-Luzgin, A.I. Bazlov, S.V. Ketov, A.L. Greer, A. Inoue, Crystal growth limitation as a critical factor for formation of Fe-based bulk metallic glasses, *Acta Mater.* 82 (2015) 396e402.
- 146 T.A. Baser, M. Baricco, Fe-based bulk metallic glasses with Y addition, *J. Alloys Compd.* 434e435 (2007) 176-179.
- 147 M. Iqbal, J.I. Akhter, H.F. Zhang, Z.Q. Hu, Synthesis and characterization of bulk amorphous steels, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3284-3290.
- 148 The International Centre for Diffraction Data e ICDD PDF-2 database 039-1315.
- 149 The International Centre for Diffraction Data e ICDD PDF-2 database 078-0272.
- 150 K.G. Carroll, L.S. Darken, E.W. Filer, L. Zwell, A new iron boro-carbide, *Nature* 174 (1954) 978-979
- 151 Y. Liao, R. Pourzal, P. Stemmer, M.A. Wimmer, J.J. Jacobs, A. Fischer, L.D. Marks, New insights into hard phases of CoCrMo metal-on-metal Hip replacements, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 12 (2012) 39-49.
- 152 J.M. Newsam, A.J. Jacobson, L.E. McCandlish, R.S. Polizzotti, The structures of the h-carbides Ni₆Mo₆C, Co₆Mo₆C, and Co₆Mo₆C₂, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 296-304.
- 153 A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, A. Inoue, Crystallization process and glass stability of an Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂ bulk metallic glass, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 144205.
- 154 A. Bouchareb, B. Bendjemil, R. Piccin, M. Baricco, Formation and thermal properties of Fe-based BMG's with Y or Gd addition, *Int. J. Nanoelectron. Mater.* 3 (2010) 63e70.
- 155 V. Raghavan, Cr-Fe-Mo (chromium-iron-molybdenum), *J. Phase Equilib.* 15 (1994) 532e533.
- 156 K.P. Gupta, The Co-Cr-Mo (Cobalt-Chromium-Molybdenum), *J. Phase Equilibria Diffusion* 26 (2005) 87e89.
- 157 G. Partridge, A review of surface crystallization in vitreous systems, *Glass Tech.* 28 (1987) 9e18.
- 158 D.V. Louzguine-Luzgin, Early stage crystallization kinetics in metallic glass forming alloys, *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 216e219.
- 159 A.L. Greer, Crystallization kinetics of Fe₈₀B₂₀ glass, *Acta Metall.* 30 (1982) 171e192.
- 160 N. Chen, L. Gu, G.Q. Xie, D.V. Louzguine-Luzgin, A.R. Yavari, G. Vaughan, S.D. Imhoff, J.H. Perepezko, T. Abe, A. Inoue, Flux-induced structural modification and phase transformations in a Pd₄₀Ni₄₀Si₄P₁₆ bulk-glassy alloy, *Acta Mater.* 58 (2010) 5886e5897.

-
- 161 P. Bruna, D. Crespo, R. Gonz_alez-Cinca, E. Pineda, On the validity of Avrami formalism in primary crystallization, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 054907.
- 162 J.S. Kasper, The ordering of atoms in the chi-phase of the iron chromium molybdenum system, *Acta Metall.* 2 (1954) 456-459.
- 163 G.F. Vander Voort (Ed.), *ASM Handbook, Metallography and Microstructures, Crystal Structure*, vol. 9, 2004, pp. 29e43.
- 164 The International Centre for Diffraction Data e ICDD PDF-2 database 47-1191.
- 165 D.V. Louzguine-Luzgin, A.I. Bazlov, S.V. Ketov, A.L. Greer, A. Inoue, Crystal growth limitation as a critical factor for formation of Fe-based bulk metallic glasses, *Acta Mater.* 82 (2015) 396e402.
- 166 K. Amiya, A. Inoue, Fe-(Cr, Mo)-(C, B)-Tm bulk metallic glasses with high strength and high glass-forming ability, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18 (2008) 27-29.
- 167 H.H. Tian, M.M. Atzmon, Comparison of X-ray analysis methods used to determine the grain size and strain in nanocrystalline materials, *Philos. Mag. A* 79 (1999) 1769-1776.
- 168 E.J. Mittemeijer, U. Welzel, The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain, *Z.Kristallogr.* 223 (2008) 552-560.
- 169 E. Purushotham, N. Krishna, X-ray determination of crystallite size and effect of lattice strain on Debye-Waller factors of platinum nano powders, *Bull. Mater. Sci.* 36 (2013) 973-976.
- 170 I.V. Lyasotsky, N.B. Dyakonova, D.L. Dyakonov, Primary precipitation phase with b-Mn structure in FeSiBP base multicomponent metallic glasses, *J. Alloys Comp.* 586 (2014) S20-S23.
- 171 T. Sourmail, Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels, *Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 1-14.
- 172 J.K. Lai, J.R. Haigh, Delta-ferrite transformations in a type 316 weld metal, *Weld. Res.: Suppl. Weld. J.* 1 (1979) 1-6.
- 173 W.F. Gale, T.C. Totemeier (Eds.), *Smithells Metals Reference Book*, eight Ed., Elsevier Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford UK, 2004, 11e299.
- 174 D. Turnbull, Under what conditions can a glass be formed? *Contemp. Phys.* 10 (1969) 473-488.
- 175 F. Spaepen, D. Turnbull, Formation of metallic glasses, in: N.J. Grant, B.C. Giessen (Eds.), *Proceedings of 2nd International Conference on Rapidly Quenched Metals*, MIT Press, Cambridge, MA, 1976, pp. 205-227.
- 176 Z.P. Lu, C.T. Liu, W.D. Porter, Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2581-2589.

-
- 177 J. Schroers, Y. Wu, R. Busch, W.L. Johnson, Transition from nucleation controlled to growth controlled crystallization in Pd₄₃Ni₁₀Cu₂₇P₂₀ melts, *Acta Mater.* 49 (2001) 2773–2779.
- 178 W.L. Johnson, G. Kaltenboeck, M.D. Demetriou, J.P. Schramm, X. Liu, K. Samwer, C.P. Kim, D.C. Hofmann, Beating crystallization in glass-forming metals by millisecond heating and processing, *Science* 332 (2011) 828–833.
- 179 N. Nishiyama, A. Inoue, Supercooling investigation and critical cooling rate for glass formation in Pd–Cu–Ni–P alloy, *Acta Mater.* 47 (1999) 1487–1495.
- 180 K. Amiya, A. Inoue, Fe–(Cr, Mo)–(C, B)–Ti bulk metallic glasses with high strength and high glass-forming ability, *Mater. Trans.* 47 (2006) 1615–1618.
- 181 A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, A. Inoue, Crystallization process and glass stability of an Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Ti₂ bulk metallic glass, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 144205.
- 182 A.L. Greer, Crystallization kinetics of Fe₈₀B₂₀ glass, *Acta Metall.* 30 (1982) 171–192.
- 183 J.H. Perepezko, Nucleation-controlled reactions and metastable structures, *Prog. Mater. Sci.* 49 (2004) 263–284.
- 184 H. Nitta, K. Miura, Y. Iijima, Self-diffusion in iron-based Fe–Mo alloys, *Acta Mater.* 54 (2006) 2833–2847.
- 185 K. Takasawa, Y. Yamazaki, S. Takaki, K. Abiko, Y. Iijima, Diffusion of Cr and Fe in a high-purity- Fe-50 mass%Cr-8 mass%W alloy, *Mater. Trans.* 43 (2002) 178–181.
- 186 C. Hin, B.D. Wirth, J.B. Neaton, Formation of Y₂O₃ nanoclusters in nanostructured ferritic alloys during isothermal and anisothermal heat treatment: a kinetic Monte Carlo study, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 134118.
- 187 W.F. Gale, T.C. Totemeier (Eds.), *Smithells Metals Reference Book*, eighth ed., Elsevier Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, UK, 2004, pp. 4–44.
- 188 F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Raetzke, H.R. Schober, S.K. Sharma, H. Teichler, Diffusion in metallic glasses and supercooled melts, *Rev. Mod. Phys.* 75 (2003) 237–250.
- 189 Caron A., Kawashima A., Fecht H.J. и др. On the anelasticity and strain induced structural changes in a Zr-based bulk metallic glass//*Applied Physics Letters* – 2011. №99
- 190 C.E. Packard, E.R. Homer, N. Al-Aqeeli, C.A. Schuh, *Philos. Mag.* 90 (2010) 1373.
- 191 A.R. Yavari, S. Gialanella, T. Benamer, R.W. Cahn, B. Bochu, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 242–244.
- 192 J. Wu, T. Grosdidier, N. Allain-Bonasso, E. Gaffet, C. Dong, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 264–266.
- 193 T. Nagase, T. Hosokawa, Y. Umakoshi, *Scripta Mater.* 53 (2005) 1401–1405.

-
- 194 J.B. Qiang, W. Zhang, G.Q. Xie, A. Inoue, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 231907.
- 195 Y. Suzuki, T. Egami, J. Non-Cryst. Solids 75 (1985) 361
- 196 A.I. Taub, F. Spaepen, J. Mater. Sci. 16 (1981) 3087–3092.
- 197 D. Demetriou, W.L. Johnson, K. Samwer, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 191905.
- 198 J. C. Qiao, J. M. Pelletier // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2012.– № 22.– P. 577–584.
- 199 Qi Chen, Lin Liu, K.C. Chan // Journal of Alloys and Compounds.– 2006.– № 419.– P. 71–75.
- 200 J. C. Qiao, J. M. Pelletier // Trans. Nonferrous Met. Soc. China.– 2012.– № 22.– P. 577–584.