

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель

ЧУРЮМОВ Александр Юрьевич
кандидат технических наук,
доцент кафедры Металловедения
цветных металлов НИТУ «МИСиС»

Научный консультант

ЛУЗГИН Дмитрий Валентинович
доктор технических наук,
профессор, заведующий лабораторией
Университет Тохoku,
Advanced Institute for Materials Research

Официальные оппоненты:

ГУНДЕРОВ Дмитрий Валерьевич,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
(ФГБУН «Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН)

СУНДЕЕВ Роман Вячеславович,
кандидат физико-математических наук, доцент
(Московский государственный университет
приборостроения и информатики)

Ведущая организация

ФГБУН «Институт физики твердого тела РАН»

Защита состоится 31 мая 2018 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.6 стр.2 ауд. А-305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.4 ауд. Б-2 и на сайте www.misis.ru

Автореферат разослан «_____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.132.08
профессор,
доктор физико-математических наук

 С.И.Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Аморфные сплавы, благодаря наличию однородной структуры и отсутствию дефектов кристаллического строения, таких как дислокации и границы зерен, демонстрируют значительно более высокий уровень прочностных свойств, превосходящий уровень свойств, достигнутых на кристаллических сплавах, применяемых в настоящее время. Однако, данные материалы имеют серьезный недостаток, а именно отсутствие пластичности при растяжении 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 частичной кристаллизации. 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 обеих фаз, составляющих материал – 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:

Установить закономерности процесса деформации металлических стекол с высокой стеклообразующей способностью, а именно исследовать механизмы распространения полос сдвига при деформации ОМС.

Исследовать процессы формирования наноразмерных кристаллических частиц в объемных металлических стеклах при кристаллизации.

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 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. Увеличение СОС сплавов и критического диаметра, облегчает изготовление массивных образцов и дает возможность более широкого потенциального применения металлических стекол на основе железа.

4. Показано, что циклической обработкой ОМС $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Fe_5Al_{10}$ в упругой области можно добиться увеличения пластичности сплава до 8%, 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. Увеличение пластичности сплава препятствует хрупкому непредсказуемому разрушению материала, что в свою очередь расширяет круг областей применения металлических стекол, в том числе в качестве деталей ответственного назначения.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности процесса деформации металлических стекол с высокой стеклообразующей способностью.
2. Процессы формирования наноразмерных кристаллических частиц в аморфных сплавах системы Fe-Cr-Mo-C-B-PЗМ при кристаллизации.
3. Получение нанокристаллических частиц в аморфном сплаве методом циклического нагружения в упругой области. Влияние нанокристаллических частиц на механические свойства ОМС.

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 конференции ISMANAM-2016 International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials 2016, A.I. Bazlov, A.Yu.Churyumov, D.V. Louzguine-Luzgin, On temperature rise within the shear bands in bulk metallic glasses, Nara, Japan 2016.

Публикации

Результаты исследования изложены в 8-ми рецензируемых печатных изданиях, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, 10 выводов, библиографического списка из 199 наименований. Работа изложена на 114 страницах машинописного текста, содержит 58 иллюстраций и 9 таблиц.

Достоверность научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается использованием современных методик исследования, аттестованных измерительных установок и приборов, а также применением метода планирования эксперимента и статистической обработки экспериментальных данных. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен анализ литературы по основным свойствам и методам получения металлических стекол, а также композитов на их основе. Рассмотрены основные проблемы, затрудняющие массовое использование ОМС. Рассмотрены вопросы деформации и термической стабильности МС. Определены основные типы структур, позволяющие добиться увеличения пластичности МС. По обзору литературы были сделаны следующие выводы:

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 общепризнанного понимания ряда аспектов процесса деформации ОМС.

3. Формирование композитной структуры, представляющую собой аморфную матрицу с кристаллическими частицами, является эффективным способом увеличения пластичности МС. Однако получить равномерное распределение кристаллических частиц в аморфной матрице затруднительно.

4. Частичная кристаллизация аморфной матрицы является одним из наиболее перспективных методов формирования композиционного материала на основе МС.

5. Перспективными направлениями исследований являются установление закономерностей деформации МС, формирования их структуры в процессе кристаллизации, а также установление закономерностей влияния структуры на механические свойства МС.

Во второй главе описаны методики и объекты проведения экспериментов, выбранные на основании обзора литературы и поставленных задач. 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 закалки 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 в вакууме 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.

В третьей главе рассмотрены вопросы деформации МС на примере сплавов с высокой СОС Ni₅₂Pd₂₆P₂₀B₂ и Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀. В процессе эксперимента помимо указанных выше методик применялись видеосъемка процесса деформации ОМС на цифровую видео камеру.

Путем очистки расплава от примесей с использованием флюса В₂О₃ удалось получить аморфные образцы сплава Ni₆₅Pd₁₅P₂₀B₂ диаметром до 5 мм. Максимальный диаметр аморфных образцов, полученных из сплава Ni₆₅Pd₁₅P₂₀, составил 1 мм. Все сплавы имеют широкий диффузный пик на рентгенограмме, что подтверждает наличие только аморфной фазы.

Кривые ДСК исследуемых сплавов приведены на рисунке 2. 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.

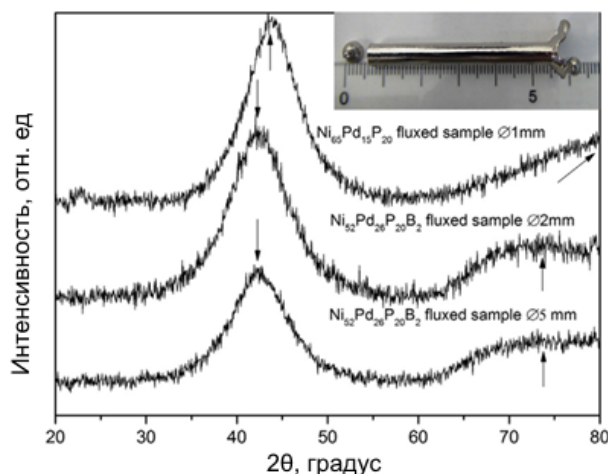


Рисунок 1 – Рентгенограммы сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$ и $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$, полученных после флюсования.

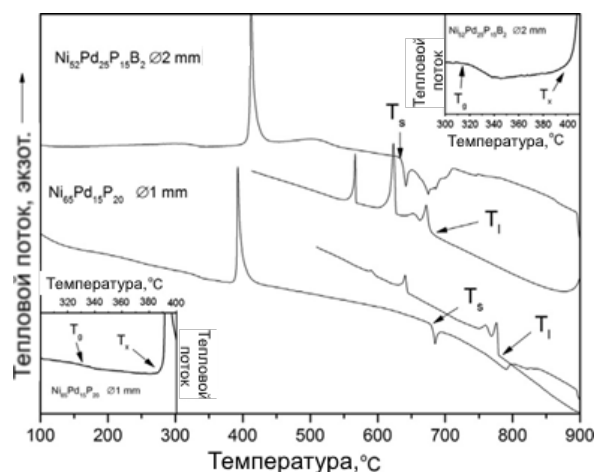


Рисунок 2 – ДСК кривые сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$ и $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$, полученных при нагреве и охлаждении со скоростью 0,33 К/с

Таблица 4 – Характеристические температуры (T_g - температура расстекловывания, T_x - температура кристаллизации, T_s - температура солидуса, T_l -температура ликвидуса) и критерии СОС сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$ и $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$.

Сплав	$T_g(\text{K})$	$T_x(\text{K})$	$T_s(\text{K})$	$T_l(\text{K})$	$\Delta T_x(\text{K})$	T_{fg}	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

Можно увидеть, что у сплава с бором, все критерии СОС имеют большие значения. Интервал переохлажденной жидкости, равный 90 К, очень велик и близок к величине интервала переохлажденной жидкости многокомпонентного сплава с высокой СОС Ni-Nb-Zr-Ti-Pt-Cu [1].

В дополнение к высокой стеклообразующей способности, сплав $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ обладает хорошим сочетанием механических свойств. Различные ОМС на основе Ni имеют высокую прочность, но довольно низкую пластичность при сжатии. Сплав $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ имеет высокое значение предела прочности – 1900 МПа, а также истинное укорочение, равное 0,07 (рисунок 3). После примерно 0,06 равномерной макроскопической деформации с относительно постоянной величиной напряжения течения, начинается другая стадия деформации - с быстрым снижением напряжения

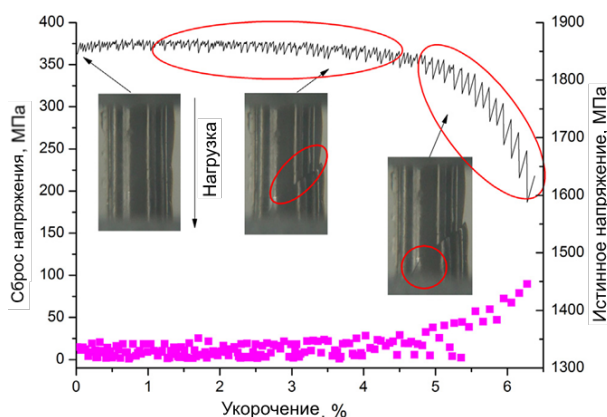


Рисунок 3 – Кривая сжатия ОМС $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ и величины сброс напряжений на разных стадиях деформации.

течения. На данной стадии величина сбросов напряжений быстро нарастает до 100 МПа.

Деформация образца была исследована с использованием видеозаписи процесса сжатия. Рисунок 4 (а и б) содержит два видео кадра, 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 4а). 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 сбросов напряжений (овал на рисунке 4б).

Боковая поверхность образца, фотографии которой представлены на рисунке 4 (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. Вторым 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.

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 [2], в которых значительный нагрев металлического стекла наблюдался только около микротрещин, в то время как одиночные полосы сдвига оставались холодными.

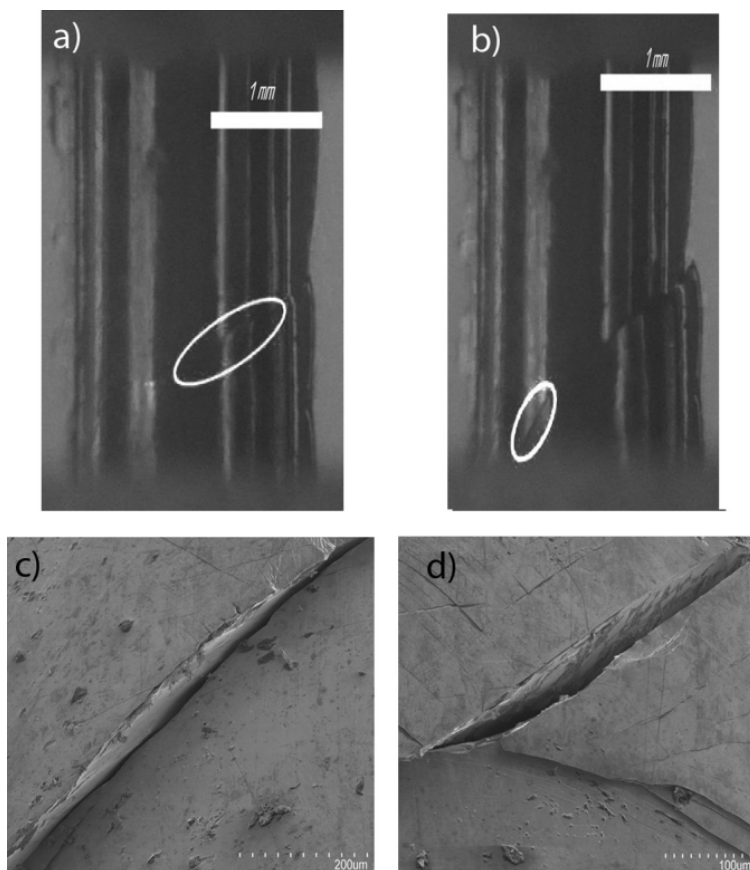


Рисунок 4 – Оптические фотографии образца $\text{Ni}_{52}\text{Pd}_{26}\text{P}_{20}\text{B}_2$ в процессе сжатия (а и б). Фотографии СЭМ поверхностей ступенек сдвига, образованные продвижением полосы сдвига: зеркальная поверхность (с) и зеркальная поверхность с наличием венообразных элементов (д).

полосы сдвига, а граница для теплопереноса между полосой сдвига и образцом отсутствует.

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.

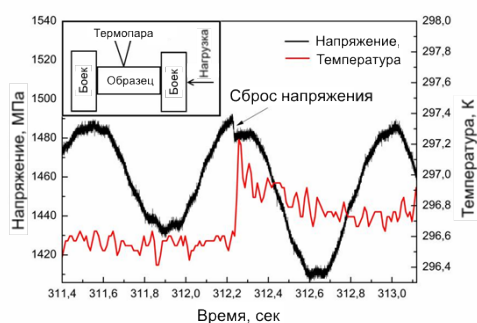


Рисунок 5 – Кривые напряжение – время и температура – время. Вставка: схема эксперимента

$m = \rho V$ - масса образца, кг; V – объем образца, м^3 ; ρ - плотность равная 6847 кг/м^3 ; d –

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 5 (вставка). Подъем температуры происходит взрывообразно, сразу после прохождения полосы сдвига. Этот факт позволяет сделать предположение, что возрастание температуры начинается внутри

Если предположить, что вся энергия, выделявшаяся в процессе прохождения полосы сдвига была затрачена на нагрев образца (адиабатические условия нагрева), тогда используя уравнение (1) можно определить количество тепла (Q), затраченного на нагрев.

$$Q = C_p m \Delta T \quad (1)$$

где C_p – удельная теплоемкость, равная $390 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$; ΔT – возрастание температуры, К;

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 (2):

$$H = \frac{Q}{S} \quad (2)$$

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.

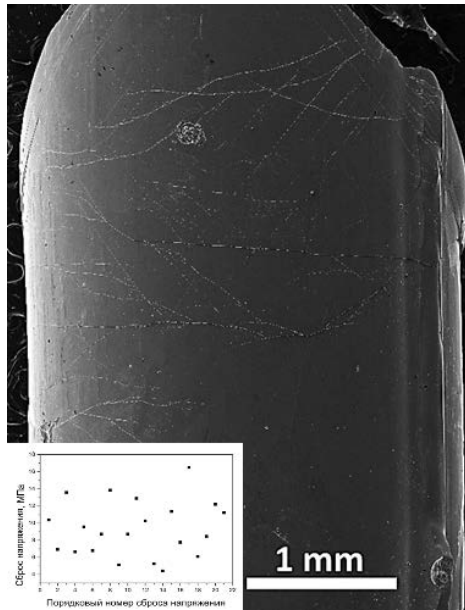


Рисунок 6 – Боковая поверхность образца СЭМ. Вставка зависимость величины сброса напряжения от ее порядкового номера

Пластическая деформация ОМС проходит в две стадии [3]: 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 зарождаются случайно (стохастический процесс) [4,5], 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 6). Также на этом рисунке видно, что множественные полосы сдвига

формировались в различных частях образца, каждая из которых могла быть источником тепла.

Можно вычислить H , используя уравнение (3), предложенное Lewandowski и Greer:

$$\Delta T_{\max} = a \left(\frac{H}{C_p} \right) \frac{1}{x} \quad (3)$$

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

Величина H , рассчитанная по данному уравнению, составляет 3-12 кДж/м². 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.

Логично предположить, что температура внутри полосы сдвига не может быть значительно выше, чем температура расстекловывания. 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.

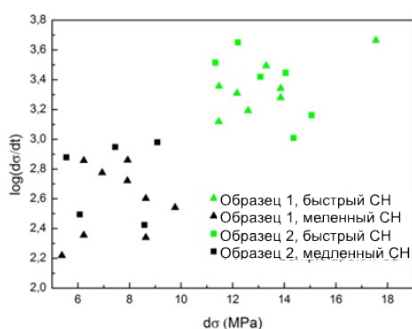
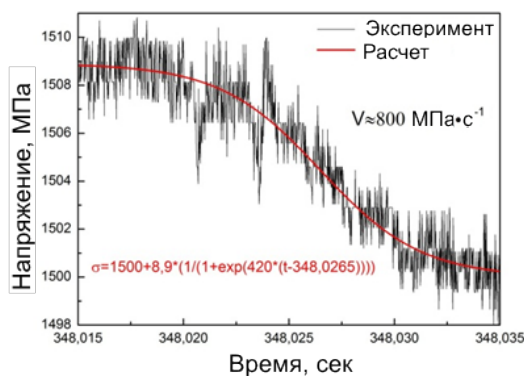


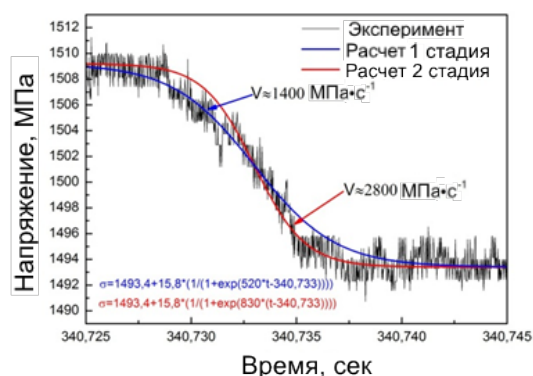
Рисунок 7 – Диаграмма зависимости скорости сброса напряжения от его величины

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 7). Поведение малых сбросов напряжения можно описать сигмоидальной функцией (Формула 4) с положительным значением экспоненты, а

поведение больших сбросов напряжения не поддаются описанию одной сигмоидальной функцией (Рисунок 8).



а



б

Рисунок 8 – Одностадийный (а) и двустадийный (б) сбросы напряжения

$$\sigma = a + b \cdot \left(\frac{1}{1 + \exp(c \cdot (t - d))} \right) \quad (4)$$

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

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 расстеклования. В то же время разогрев полосы сдвига происходит посредством сил трения, действующих в образце [6]. Можно предположить, что на второй стадии деформация образца происходит скольжением двух частей образца по тонкому слою переохлажденной жидкости с меньшей вязкостью.

Малые по величине сбросы 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 расстеклования и, соответственно, отсутствует вторая стадия, облегченного скольжения, по слою переохлажденной жидкости.

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 7а). Температура всех остальных элементов была задана равной комнатной 24°C . Теплопередача от образца была задана только через бойки.

Как указано на рисунке 7б, градиент температуры распространяется на большую площадь образца уже через 0,5 секунды после прохождения полосы сдвига, при этом 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 7а), и расположенных на различном расстоянии от полосы сдвига. Зависимость температуры от времени для пяти точек представлена на рисунке 7с. 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, 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 превышает среднюю температуры образца на нескольких сотен градусов.

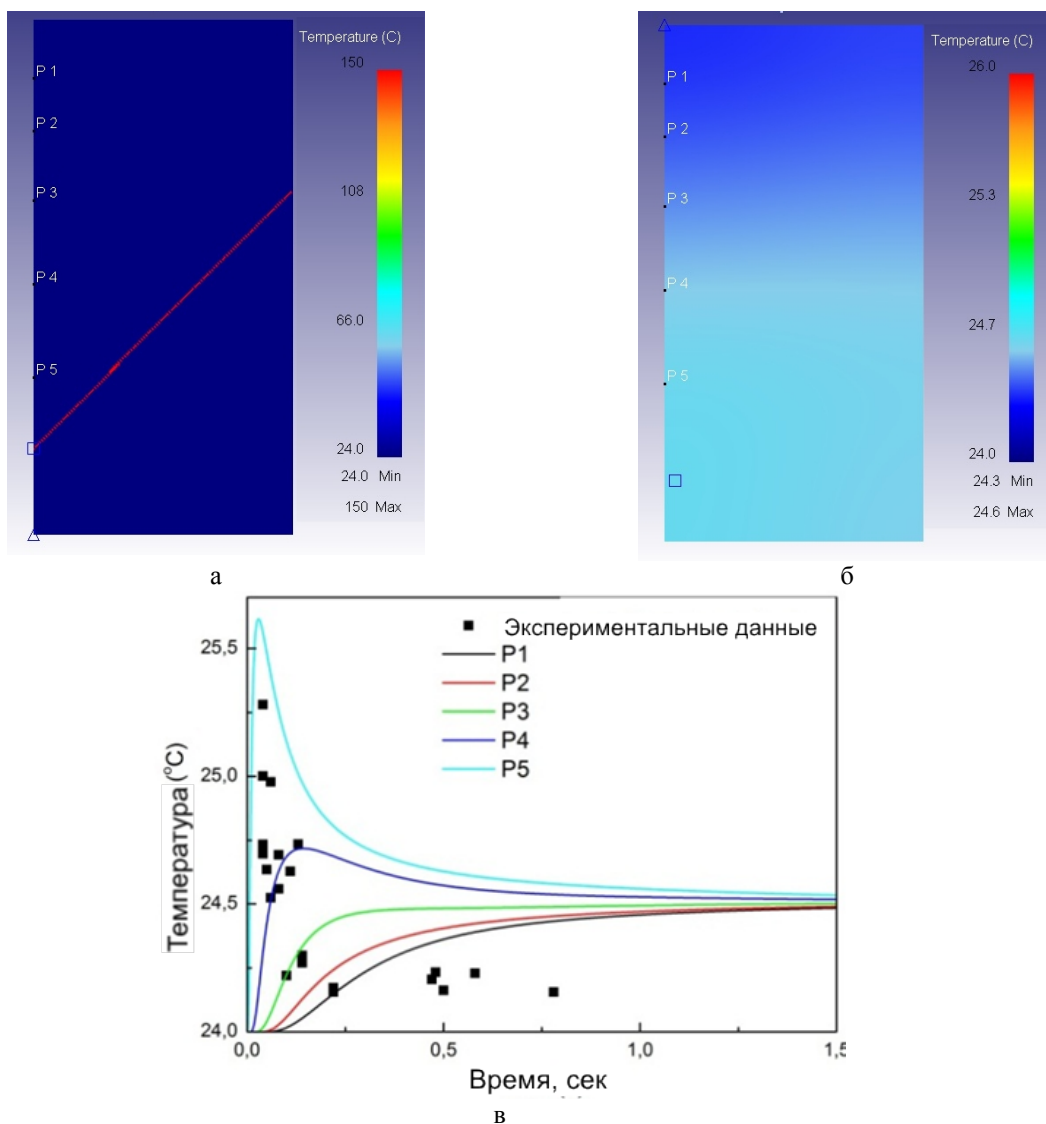


Рисунок 7 – Распределение температуры по образцу в начальный момент времени (а) и через 0,5 с после прохождения полосы сдвига (б). Зависимость температуры от времени в точках P1 – P5 (с).

В четвертой главе рассмотрены вопросы начальной кристаллизации сплавов на основе железа. В качестве объектов исследования была выбрана группа сплавов на основе железа с большим соотношением количества углерода к количеству бора в сплаве ($C/B = 5/2$), два сплава на основе железа с низким отношением $C/B = 2/5$ и один сплав на основе

кобальта, в качестве сплава сравнения. Химический состав исследуемых сплавов представлен в таблице 3.

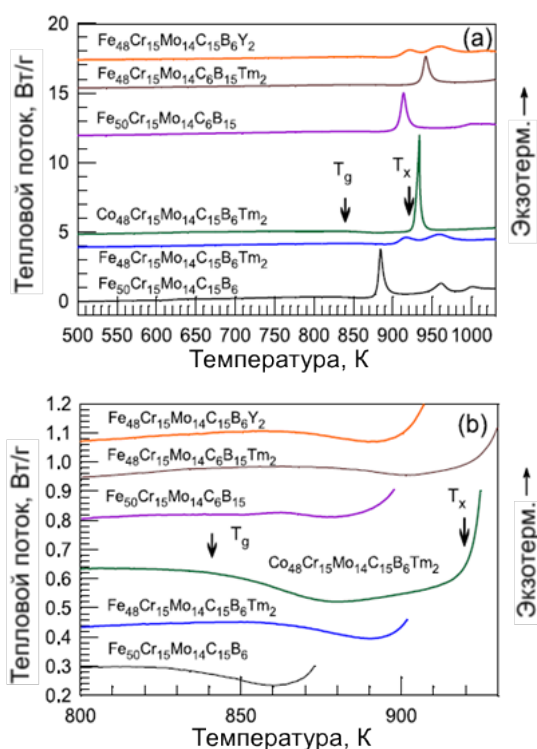


Рисунок 9 - ДСК кривые исследуемых сплавов, полученные при скорости нагрева 0,33 K/c (а) увеличенное изображение интервала переохлажденной жидкости (б).

кобальта и сплав $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ имеют сильный экзотермический пик, в то время как сплавы с высоким отношением С/В, содержащие РЗМ, показывают на кривой ДСК два перекрывающихся широких экзотермических пика.

Исследуемые сплавы были отожжены при температуре начала кристаллизации (T_x). Дифрактограммы, полученные после отжига, представлены на рисунке 10. Как можно заметить, дифракционные пики у сплавов на основе железа с высоким отношением С/В очень широкие, что соответствует образованию наноразмерной первичной фазы $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ в сплавах $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Структура этой фазы – c158 ($\alpha\text{-Mn}$), она имеет номинальный химический состав $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_{17}$.

Первичная кристаллизация была обнаружена только в сплавах

Структура всех исследованных сплавов после быстрой закалки с получением тонкой ленты была полностью аморфная. Из объемных пирамидальных образцов (высота 55 мм, максимальный размер 12 мм), полученных литьем в медную массивную изложницу, только образец сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ был полностью аморфным, а образец состава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ – частично.

Как видно из рисунка 9, 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

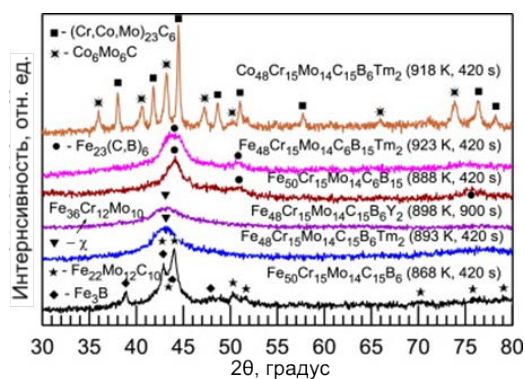


Рисунок 10- Дифрактограммы исследуемых сплавов после отжига при температуре начала кристаллизации

$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ 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 10). Также кривые ДСК двух последних сплавов существенно отличаются от предыдущих (рисунок 9).

Для сплавов с низким отношением C/B, исследование в ПЭМ показало формирование твердого раствора на основе ОЦК железа, как в сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}$, так и в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_6\text{B}_{15}\text{Tm}_2$, в то время как определить это рентгеновской дифракцией было довольно сложно. Появление небольшой доли ОЦК железа в сочетании с основной фазой $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ с одной стороны говорит о эвтектическом типе кристаллизации сплавов, также как и в сплавах $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ и $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$. Это коррелирует с сильным и острым экзотермическим пиком на ДСК кривой, наблюдаемым у

этих сплавов (рисунок 9). С другой стороны довольно низкое значение показателя степени в уравнении Авраами (2,4 и 3,0 соответственно), 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.

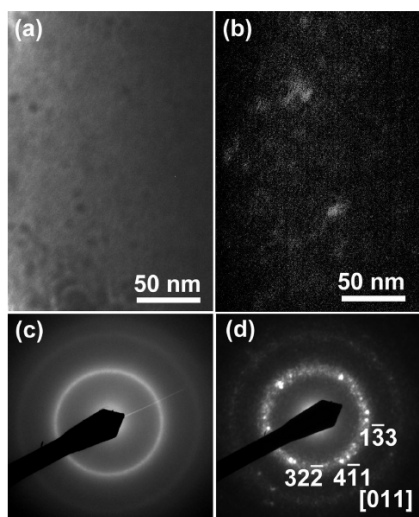


Рисунок 11 - Светло- (а) и темнопольные (б) изображения сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ после отжига при температуре 893 К в течение 420 с, (в) – дифракционная картина, (г) – нанолучевая дифракция.

Светло- и темнопольные изображения ПЭМ 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 секунд представлены на рисунке 11. Размер видимых частиц в светлом поле составляет около 10 нм и несколько больше в темном

поле. 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 ожидалось из-за сильного различия в составе между аморфной матрицей и фазой $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$.

Частота распределения по объему пробы количества железа и тулия представлена на рисунке 12. Распределение тулия близко к нормальному, в то время как распределение железа – нет. Это позволяет нам предположить, что тулий, как и иттрий [7], примерно равномерно распределен как в аморфной матрице, так и в фазе $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$. Фаза χ -

$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ 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, а также то, что РЗМ не оказывают такого влияния в сплавах с низким соотношением С/В.

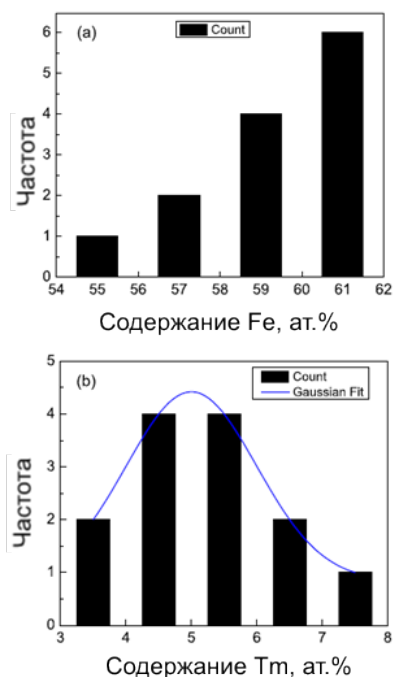


Рисунок 12 - Частота распределения по объему пробы содержания железа (а) и тулия (б) по результатам МРСА

В первую очередь была исследована роль изменения плотности в процессе кристаллизации. Средневзвешенные плотности сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, 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. Существует большая разница в плотностях аморфной матрицы и фазы $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$, имеющей плотность 8408 кг/м³ (вычислена используя элементарную ячейку с периодом $a=0.892$ нм и 58 атомами на ячейку). Также известно, что данная фаза может растворять углерод [8,9], образуя раствор внедрения, что также увеличивает плотность. Большая разница в плотностях между фазой $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ и аморфной матрицей, позволяет говорить о больших различиях в удельных объемах фаз (около 3 и 5% для сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ и $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, соответственно), что в свою очередь может привести к высоким растягивающим напряжениям в фазе $\chi\text{-Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$. 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.

Добавка РЗМ с низким коэффициентом диффузии в железе замедляет кристаллизацию аморфной фазы, образующую 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 влияния РЗМ на повышение СОС также связан с

резким снижением температуры ликвидуса при добавлении небольшого количества этих элементов. Это видно в обеих сериях сплавов с различным соотношением C/B 5/2 и 2/5 и прямо отражено в СОС исследуемых сплавов, а именно в критическом диаметре образцов.

На рисунке 13 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 дифференциальной сканирующей и изотермической калориметрии. 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) объемных образцов 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) объемного образца толщиной 4,2 мм (образование кристаллических фаз в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$), 5) полностью аморфного образца 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.

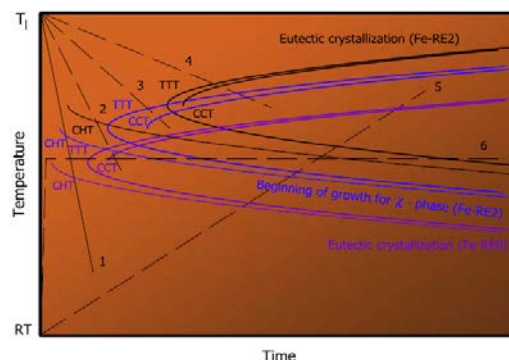


Рисунок 13 - Схематичные ТТТ диаграммы сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Re}_2$ (Fe-RE2) и $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ (Fe-RE0). T_l и RT – обозначают температуры ликвидуса и комнатную температуру. Пронумерованные пунктирные линии показывают эксперименты по нагреву и охлаждению. ТТТ – кривые время температура – превращение, ССТ – превращение при охлаждении, СНТ – превращение при нагреве.

Благодаря замедленной диффузии иттрия и тулия повышается температура эвтектического превращения с 879 К в сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$, до ~920 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)

В пятой главе проведен анализ влияния циклической упругой деформации на структуру и механические свойства ОМС сплава $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$. Показано влияние нанокристаллических частиц на пластичность сплава.

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 5.

Таблица 5 – 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

Для определения влияния циклического нагружения на структуру образцов были проведены рентгенографические исследования сплавов. Обработка при частоте 1 Гц и нагрузке 1000±200 МПа при большом количестве циклов приводит к изменению геометрии гало: появление кристаллических пиков на углах 36° и 38°. На рисунке 14 видно, что с увеличением числа циклов нагружения увеличивается интенсивность кристаллических пиков по сравнению с аморфным диффузным пиком. 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.

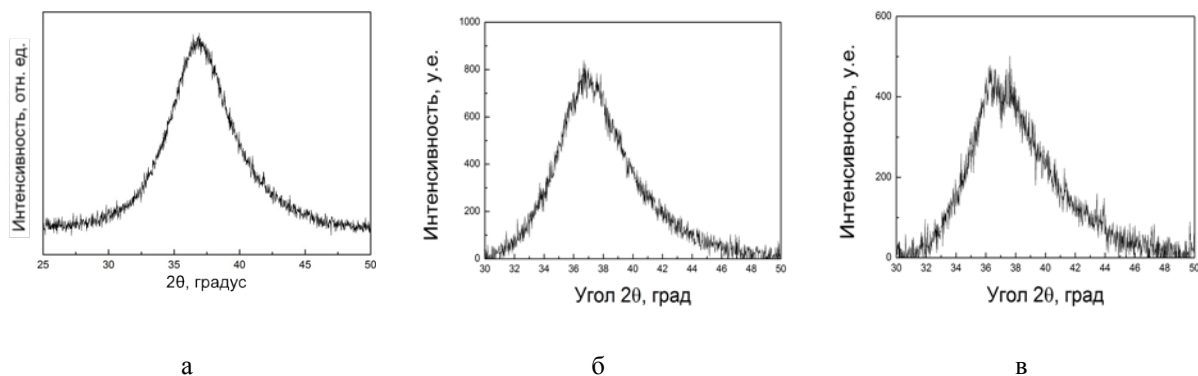


Рисунок 14 – Рентгенограммы сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$: а) в литом состоянии и после обработки по режимам б) режим 5, в) режим 6

Обработка при низкой частоте не оказывает видимого влияния на микроструктуру. Это можно объяснить тем, что при низкой частоте не успевают накапливаться микродеформации (успевает проходить их релаксация), приводящие к искажению структуры и в конечном счете к выделению кристаллических частиц.

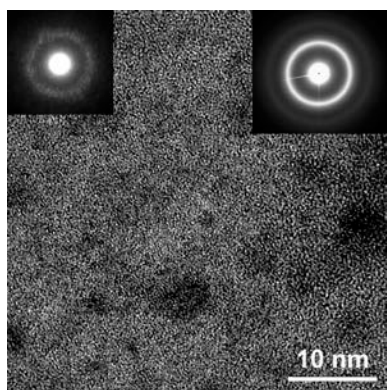
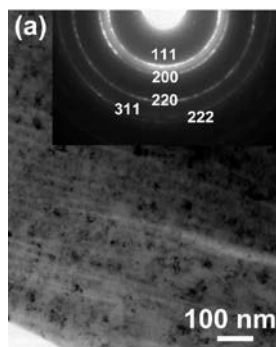


Рисунок 15 – ПЭМ высокого разрешения образца после механической обработки по режиму 3. Вставки: нанолучевая дифракция (размер пробы 0,5 нм); дифракционная картина выбранной области

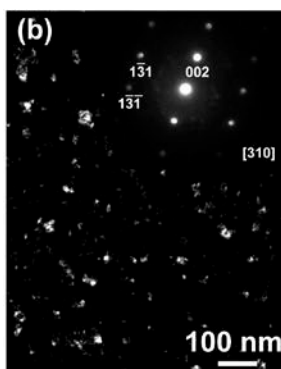
Исследования методом ПЭМ показали, что образцы, подвергнутые циклической обработке по режиму 3, остаются практически аморфными с возможными областями зарождения кристаллических фаз (рисунок 15). В то же время образцы, обработанные по режиму 5, претерпели нанокристаллизацию, образовав частицы с ГЦК-структурой и параметром ячейки равным 0,415 нм (рисунок 16). 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 как с увеличением свободного объема в аморфной матрице, так и с большим удельным объемом образовавшейся нанокристаллической фазы.

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 [10], может быть заметно уменьшен за счет растворения в ней малых атомов Си и Fe.

Известно, что модуль сдвига G в аморфном состоянии меньше, чем в кристаллическом, в то время как изменение модуля объемной деформации в десятки раз меньше. Это является следствием неупругой деформации, которая присутствует в области, где макроскопическая деформация является полностью обратимой [11]. В таком случае нанокристаллизация может рассматриваться как следствие неупругих эффектов, связанных с работой областей локализованной вязкоупругой деформации [12,13], таких как зоны сдвиговой трансформации, которые присутствуют 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.



а



б

Рисунок 16 –
Микроструктура ПЭМ
образца, подвергнутого
обработке по режиму 5.
Вставки: дифракционная
картина выбранной
области и нанолучевая
дифракция,
индексированные в
соответствии с ГЦК-
решеткой. а) – светлое
поле; б) – темное поле
были получены с использованием графика
зависимости $\ln(K)$ от $1/RT$ (рисунок 18).

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 вплоть до 8%.

В образцах, подверженных деформационной обработке по режиму 3, 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 17 приведены кривые ДСК в литом состоянии и после обработки по режиму 3.

Оценка доли запасенной энергии за цикл показала, что при условии, что вся запасенная энергия переходит в энергию кристаллизации, доля запасенной энергии не превышает 6.5%.

Исследование кинетики кристаллизации сплава до механической обработки и после нее, проводили с использованием уравнения Колмогорова–Джонсона–Мел–Аврами [14, 15].

В результате аппроксимации были получены значения кинетических констант для каждой температуры отжига. Значения энергии активации роста частиц

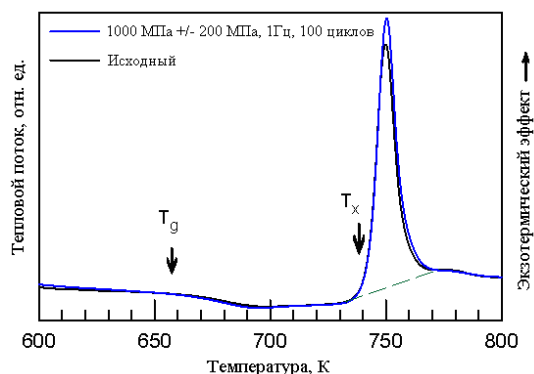


Рисунок 17 – ДСК кривые сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ в литом состоянии и после обработки по режиму 3

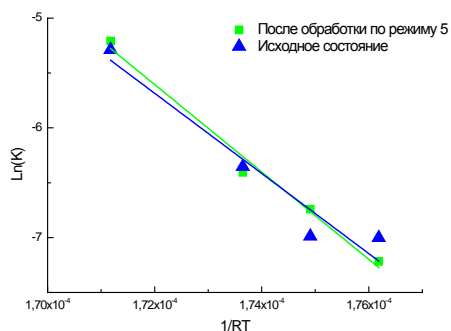


Рисунок 18 – Зависимость $\ln(K)$ от $1/RT$

соответственно.

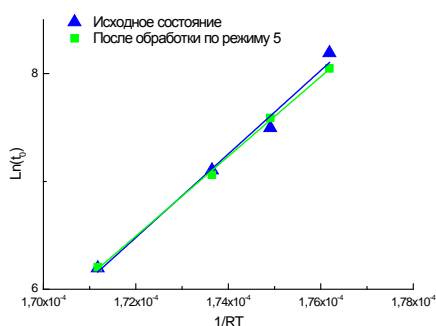


Рисунок 19 – Зависимость $\ln(t_0)$ от $1/RT$

Оценка энергии активации зарождения частиц в процессе нагрева проводилась с использованием уравнения Аррениуса

Аппроксимировав полученные значения инкубационного периода в соответствии с уравнением Аррениуса (рисунок 19), получили значения энергии активации для исходного и деформированного состояния, которые составляют 390 кДж/моль и 370 кДж/моль

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

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 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 χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀, а также с сильным снижением температуры ликвидуса сплавов Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₆B₁₅RE₂ (где RE=Y,Tm) по сравнению со сплавом Fe₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆, что приводит к увеличению значений T_{rg} (относительная температура расстеклования) и критерия СОС γ .

5. Высокая СОС сплавов Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₆B₁₅RE₂ (где RE=Y,Tm) связана с тем, что кристаллизация данного сплава контролируется скоростью роста кристаллов, и тем, что в литом образце содержатся предзародыши фазы χ -Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀, 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 Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₆B₁₅RE₂ (где RE=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.

Основные результаты работы представлены в публикациях:

Журналы из перечня ВАК

1. A.I. Bazlov, A.Yu Churyumov, S.V. Ketov, D.V. Louzguine-Luzgin. Glass-formation and deformation behavior of Ni-Pd-P-B alloy // Journal of Alloys and Compounds, V. 619, 2015, pp.509-512.
2. 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 Materialia, V.82, 2015, pp. 396-402.
3. D.V. Louzguine-Luzgin, A.I. Bazlov, S.V. Ketov, A. Inoue. Crystallization behavior of Fe- and Co-based bulk metallic glasses and their glass-forming ability // Materials Chemistry and Physics, V.162, 2015, pp.197-206.
4. A.Yu. Churyumov, A.I. Bazlov, V.Yu. Zadorozhnyy, A.N. Solonin, A. Caron, D.V. Louzguine-Luzgin. Phase transformations in Zr-based bulk metallic glass cyclically loaded before plastic yielding // Material Science and Engineering A, V.550, 2012, pp.358-362.
5. S.V. Ketov, X. Shi, G. Xie, R. Kumashiro, A.Yu. Churyumov, A.I. Bazlov, N. Chen, Y. Ishikawa, N. Asao, H. Wu, D.V. Louzguine-Luzgin. Nanostructured Zr-Pd Metallic Glass Thin Film for Biochemical Applications // Scientific Reports, V.5, 2015, 7799.
6. Д.В. Лузгин, А. И. Базлов, А.Ю. Чурюмов, К. Georgarakis, А. R. Yavari. Сравнительный анализ структуры объемных металлических стекол на основе палладия, полученных с использованием обработки расплавов флюсом // Физика твердого тела, т.55, №10, 2013, с. 1873-1879.
7. Чурюмов А.Ю., Базлов А.И., Царьков А.А., Стародуб К.Ф., Лузгин Д.В. Исследование и моделирование процессов кристаллизации объемных металлических стекол на основе циркония // Известия ВУЗов: Цветная металлургия, №6, 2013, с. 23-27.
8. A. Bazlov, A. Yu. Churyumov, M. Buchet D. V. Louzguine-Luzgin, On temperature rise within the shear bands in bulk metallic glasses, Metals and Materials International, 2018, (In Press).

Список использованных источников

- 1 D.V. Louzguine-Luzgin, T. Shimada, A. Inoue, Intermetallics, 2005. 13, p.1166–1171
- 2 J.J. Lewandowski, A.L. Greer, Nature Mater. 2006. 5, p.15
- 3 D.V. Louzguine-Luzgin, V.Yu.Zadorozhnyy, N. Chen, S.V. Ketov, J. Non-Cryst. Solids, 2014. 396–397, p.20
- 4 D.V. Louzguine-Luzgin, D.M. Packwood, G. Xie, A.Yu.Churyumov, J. Alloys Comp. 2013. 561, p.241
- 5 D. Klaumünzer, R. Maaß, J.F. Löffler, J. Mater.Res. 2011. 26, p.1453
- 6 M. Zhao and M. Li, Scr. Mater. 2011. 65, p.493
- 7 D.V. Louzguine-Luzgin, A.I. Bazlov, S.V. Ketov, A.L. Greer, A. Inoue, Acta Mater. 2015. 82, p.396.
- 8 T. Sourmail, Mater. Sci. Technol. 2001. 17, p.1.
- 9 J.K. Lai, J.R. Haigh, Weld. Res.: Suppl. Weld. J. 1979. 1, p.1.
- 10 A.R. Yavari, S. Gialanella, T. Benamer, R.W. Cahn, B. Bochu, J. Mater. Res. 1993. 8, p.242.
- 11 Y. Suzuki, T. Egami, J. Non-Cryst. Solids, 1985. 75, p.361
- 12 A.I. Taub, F. Spaepen, J. Mater. Sci. 1981. 16, p.3087.
- 13 D. Demetriou, W.L. Johnson, K. Samwer, Appl. Phys. Lett. 2009. 94, p.191905.
- 14 J. C. Qiao, J. M. Pelletier, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. 22, p.577.
- 15 Qi Chen, Lin Liu, K.C. Chan, Journal of Alloys and Compounds. 2006. 419 p.71.