

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AL87NI8GD5, КОНСОЛИДИРОВАННОГО МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

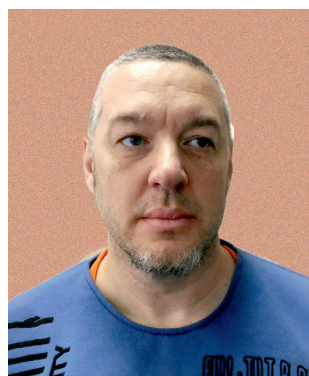
Т. В. Цветков<sup>1</sup>, А. И. Лимановский<sup>1</sup>, к.ф.м.н.; В. И. Парфений<sup>1,2</sup>, Е. А. Свиридова<sup>1</sup>, В. Н. Саяпин<sup>1</sup>, В. М. Ткаченко<sup>1</sup>, С. В. Васильев<sup>1,2</sup>, к.ф.м.н.; В. И. Ткач<sup>1</sup>, д.ф.м.н.

<sup>1</sup>ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина»

<sup>2</sup>ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

**Аннотация.** Методами рентгеноструктурного анализа, измерения твердости и испытаний на трехточечный изгиб исследованы структура и механические свойства образцов в форме дисков диаметром 5 mm, полученных кручением под высоким давлением (КВД) двухслойных пакетов из быстроохлажденных лент сплавов Al87Ni8Gd5 с аморфной структурой. Установлено, что увеличение твердости дисков, полученных при истинной деформации 77–230, обусловлено частичной нанокристаллизацией аморфной фазы. Также установлено, что предел прочности на изгиб для консолидированных дисков вдвое превосходит аналогичный предел для частично кристаллического материала, полученного термообработкой, что, по-видимому, обусловлено увеличением свободного объема аморфной матрицы в процессе КВД.

**Ключевые слова:** неравновесные структурные состояния, микротвердость, консолидация, кручение под высоким давлением, структура.



*Цветков  
Тимур Валентинович*



*Лимановский  
Александр Иванович*



*Парфений  
Валерия Игоревна*



*Свиридова  
Екатерина Антоновна*



*Саяпин  
Валерий Николаевич*



*Ткаченко  
Виктор Михайлович*



*Васильев  
Сергей Владимирович*



*Ткач  
Виктор Иванович*

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе алюминия представляют собой важный класс конструкционных материалов, одним из основных требований к которым является сочетание высокой прочности с малым удельным весом. К настоящему времени многолетние разработки промышленных конструкционных сплавов, которые базируются на использовании известных механизмов упрочнения: измельчение размеров зерен, пересыщение твердых растворов, дисперсионное твердение и деформационное упрочнение [1] — привели к созданию материалов, максимальный предел прочности которых не превышает 600–700 МПа. Следовательно, для повышения прочностных характеристик необходим поиск новых механизмов упрочнения.

Одним из таких механизмов является формирование полностью неупорядоченных (аморфных) и частично упорядоченных (нанокомпозитных) структур, что позволило в сплавах на основе Al, легированных редкоземельными и переходными элементами, достичь пределов прочности 1000 и 1500 МПа соответственно [2]. Аморфные состояния в сплавах на основе Al получают закалкой из жидкого состояния как результат подавления кристаллизации, в то время как нанокомпозитные структуры являются следствием формирования в аморфной матрице нанокристаллов Al, объемная плотность которых может достигать 1024/м<sup>3</sup>.

Основным препятствием для реализации исключительно высокого уровня прочностных свойств алюминиевых сплавов с аморфной и нанокомпозитной структурой является низкая склонность расплавов к аморфизации. Несмотря на многочисленные попытки получения объемных образцов аморфных сплавов на основе Al, максимальный диаметр отливок, полученных к настоящему времени, не превышает 2,5 мм [3], что недостаточно для изготовления деталей или элементов конструкций. По этой причине основным направлением разработки высокопрочных конструкционных алюминиевых сплавов с неравновесными структурами является консолидация быстроохлажденных материалов, получаемых в форме лент, чешуек или порошков, размеры которых в одном измерении не превышают, как правило, 50 мкм.

Эксперименты по компактированию аморфных сплавов на основе Al, проведенные методами порошковой металлургии (в частности, изостатическим прессованием или экструзией), показали, что температурные режимы, необходимые для получения материалов с плотностью, близкой к теоретической, приводят к полной кристаллизации, которая сопровождается деградацией прочностных свойств. Более перспективными для этой цели оказались современные методы интенсивной пластической деформации [4], которые первоначально были разработаны для модификации структуры кристаллических сплавов. Как оказалось, при больших сдвиговых деформациях в методе винтовой экструзии консолидация дисперсных продуктов происходит при более низких температурах [5], а при использовании

метода кручения под высоким давлением (КВД) [4] консолидация аморфных сплавов на основе Al может быть достигнута даже при комнатной температуре [6,7]. Тем не менее, как установлено в этих работах, даже в процессе консолидации при комнатной температуре происходит частичная кристаллизация аморфной фазы.

Следует отметить, что в работах [6,7] метод КВД использовался для консолидации аморфных сплавов Al<sub>90</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> и AlNiCo(Y,Ce,Gd) в форме быстроохлажденного порошка и чешуек из размолотых лент соответственно. Вместе с тем, с практической точки зрения представлялось интересным изучить условия консолидации быстроохлажденных лент, сложенных в виде слоев, что являлось основной целью настоящей работы. В качестве объектов исследования были выбраны ленты металлического стекла Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub> [8]. Выбор этого сплава обусловлен как его высокими прочностными характеристиками [8], так и результатами предварительных исследований [9], согласно которым консолидация аморфных лент методом КВД происходит при относительно невысоких степенях истинной деформации (52.6).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованный в работе сплав номинального состава (в ат.%) Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub> (AlNiGd) готовился индукционным плавлением химически чистых компонентов в кварцевых тиглях в атмосфере Ar. Быстроохлажденные образцы сплава AlNiGd в форме лент шириной 10 мм и толщиной 40 ± 6 мкм и 40 ± 8 мкм получали методом спиннингования расплава в защитной атмосфере [8]. Быстроохлажденные ленты сплава AlNiGd были относительно пластичными и без разрушения выдерживали загиб на 180°C практически нулевым радиусом.

Эксперименты по консолидации лент проводили методом КВД между двумя пуансонами (наковальнями Бриджмена) в форме усеченных конусов с плоскими поверхностями диаметром 5 мм. Обработка производилась при комнатной температуре под приложенными давлениями 2 и 4 ГПа со скоростью вращения нижнего подвижного пуансона 1 г/м. Деформации на угол 2π, 4π и 6π подвергались двухслойные образцы, конечная толщина которых составляла 112 ± 10 мкм из лент сплава AlNiGd. Величина истинной деформации кручения, γ, рассчитывалась по соотношению [4]

$$\begin{aligned} \gamma(r) &= \vartheta r / l \\ \langle \gamma \rangle &= \frac{\int_0^R \gamma(r) dr}{R} = \vartheta r / 2l, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\vartheta$  — угол поворота (в радианах),  $r$  — расстояние от центра образца,  $R$  — радиус консолидированного диска, а  $l$  — толщина деформированного образца.

Атомная структура быстроохлажденных лент и деформированных образцов изучалась методами

рентгенографического анализа. Дифрактограммы снимались с помощью стандартного автоматизированного дифрактометра ДРОН-3М в фильтрованном кобальтовом излучении. Средние размеры кристаллитов рассчитывались с помощью соотношения Селякова-Шерера [10]

$$L = \lambda / (B \cos \theta), \quad (2)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $B$  и  $\theta$  – физическая полуширина и угловое положение дифракционного максимума (111)-Al соответственно. Относительная доля кристаллической фазы,  $X$ , в частично закристаллизованном образце оценивалась из соотношения [11]

$$X = A_c / (A_c + A_a), \quad (3)$$

где  $A_c$  и  $A_a$  – площади кристаллических рефлексов ((111) и (200)) и аморфного гало соответственно.

Влияние деформации на механические свойства образцов оценивалось по изменениям микротвердости,  $H_{\mu}$ , измеренной с помощью стандартного микротвердомера ПМТ-3. Испытания проводились под нагрузкой 0.49 N, время экспозиции составляло 10 s. Толщина лент и консолидированных пластинок измерялась оптическим длинномером ИКВ-1 с точностью  $\pm 1 \mu\text{m}$ .

Консолидированные образцы, как и частично закристаллизованные, полученные в условиях непрерывного нагрева со скоростью 10 K/min, подвергались испытаниям на трехточечный изгиб. Расстояние между опорами составляло 2 mm. Конструкция опор, изготовленных из капролактама, жестко крепилась к станине инструментального микроскопа, а подвижная опора соединена с двухкоординатным столом того же микроскопа. В процессе испытаний на трехточечный изгиб измерялся критический прогиб перед появлением первой трещины.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Аморфный характер структуры исходной ленты сплава AlNiGd, использованной в экспериментах по консолидации, был подтвержден характером дифракционной картины, на которой отсутствуют четкие рефлексы от кристаллических фаз (рис. 1, кривая 1). Как следует из результатов рентгенографических исследований, деформация, создаваемая кручением на угол  $2\pi$  ( $\langle \gamma \rangle = 77$ ), которая обеспечивает полную консолидацию лент, приводит к появлению в структуре дисков наномасштабных кристаллитов чистого Al (рис. 1, кривая 2). Анализ этой дифракционной картины показал, что средние размеры нанокристаллов Al составляют  $40 \pm 2 \text{ nm}$ , а их доля – 11%. Увеличение средней истинной деформации до 154 приводит к увеличению объемной доли нанокристаллов Al до 19%, однако их средний размер существенно снижается (до  $11 \pm 1 \text{ nm}$ ). Дальнейшее увеличение истинной деформации дисков до  $\gamma = 231$  практически не влияет на долю закристаллизованного

объема, однако приводит к дальнейшему снижению размеров нанокристаллов до  $8 \pm 1 \text{ nm}$  (таблица 1). Наблюдаемые изменения структурных параметров свидетельствуют об увеличении объемной плотности нанокристаллов Al до  $6.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

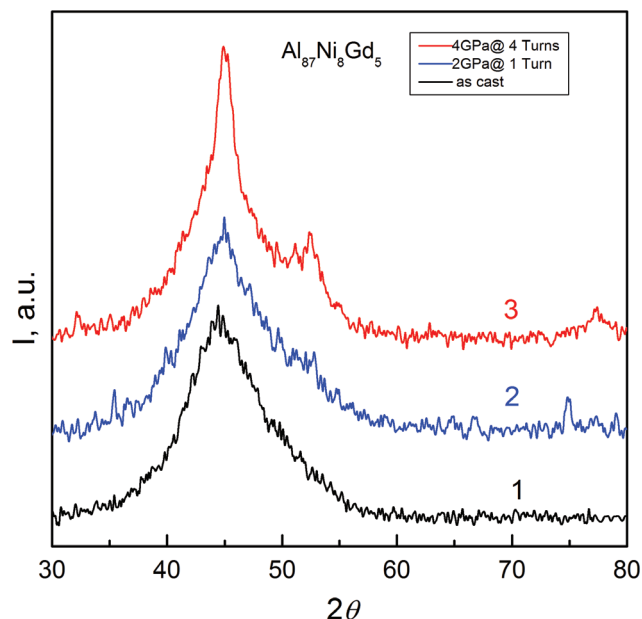


Рис. 1. Дифрактограммы быстроохлажденных лент сплава Al87Ni8Gd5 в исходном (1) и деформированных состояниях: 2) – 1 оборот под давлением 2 GPa и 3) – 3 оборота под давлением 4 GPa

Как было установлено ранее [8], частичная кристаллизация аморфного сплава Al87Ni8Gd5 в условиях непрерывного нагрева со скоростью 10 K/min до температуры 491 K приводит к росту микротвердости от значения 2.5 GPa в исходном аморфном состоянии до значения 3.75 GPa в частично кристаллическом, доля кристаллической фазы в котором составляет около 20%. При этом одновременно с ростом твердости нанокристаллизация в процессе термообработки сопровождалась резким падением пластичности практически до нулевого значения [12].

Как показал анализ [13], рост микротвердости обусловлен образованием нанокристаллов алюминия, которые являются бездефектными в виду их малых размеров, и соответственно их твердость стремится к теоретическому пределу твердости идеального монокристалла ( $\geq 8 \text{ GPa}$ ).

Падение же пластичности в процессе термообработки связано с выходом свободного объема из аморфной матрицы (ее уплотнения) [12].

Частично кристаллический, консолидированный методом КВД, сплав уже при средней степени деформации 77 обладает более высоким значением микротвердости по сравнению с термообработанным сплавом (3.97 GPa по сравнению со значением 3.75 GPa). По мере увеличения деформации микротвердость выходит на насыщение и имеет значение 4.12 GPa. Такое увеличение микротвердости консолидированного материала по сравнению с термообработанным связано с более высокой плотностью нанокристаллов алюминия



Таблица 1.

Влияние деформации методом КВД на микротвердость и структурные параметры консолидированных образцов

P, GPa	n, оборот	$\langle \gamma \rangle$	$\langle H\mu \rangle$ , GPa	$\langle L \rangle$ , nm	X, %	N, m <sup>-3</sup>
0	0	0	2.5	0	0	0
2	1	77	3.97	40	11	3.3 1021
2	2	154	4.12	11	19	2.7 1023
2	3	231	4.12	9	17	4.5 1023
4	3	231	4.12	8	18	6.7 1023

в остаточной аморфной матрице вследствие их более мелких размеров. Полученные результаты согласуются с литературными данными [14] и свидетельствуют о более эффективном воздействии на структуру стекла интенсивной пластической деформации методом КВД по сравнению с «классической» термообработкой.

При испытаниях на трехточечный изгиб термообработанного аморфного металлического сплава AlNiGd толщиной 44 мкм (нагретого до температуры 491 К, со скоростью 10 К/мин), величина критического прогиба составила  $260 \pm 10 \mu\text{m}$ . На рис. 2а изображена форма прогиба термообработанного образца сплава AlNiGd при испытании на трехточечный изгиб непосредственно перед появлением в нем первой трещины, а на рис. 2б показан тот же образец после разрушения.

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_K} = \frac{h_T \Delta w_T}{h_K \Delta w_K}, \quad (4)$$

где  $h$  – толщина образца,  $\Delta w$  – величина критического прогиба, индекс «Т» относится к термообработанному сплаву, а индекс «К» к консолидированному. Расчет по выражению (4) дает отношение пределов прочности при поперечном изгибе.

Таким образом, консолидированный материал, кроме более высокого значения микротвердости по сравнению с термообработанным, имеет и практически вдвое больший предел прочности при поперечном изгибе. Учитывая, что произведение величин критического прогиба и толщины характеризуют пластичность

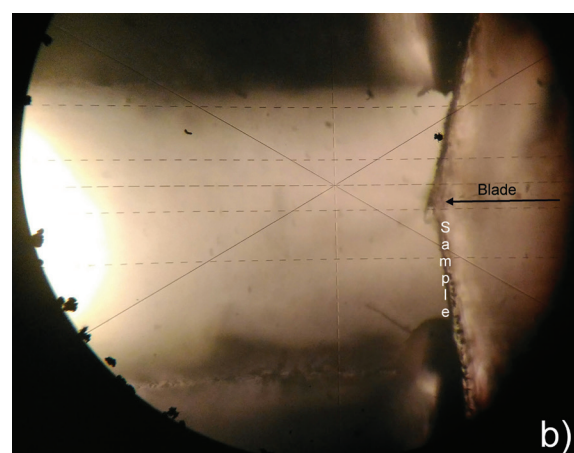
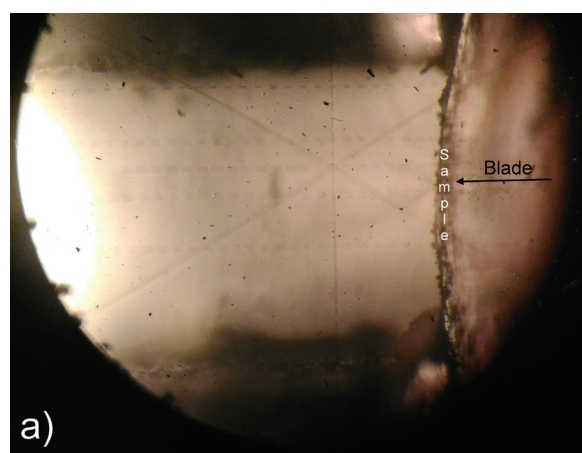


Рис. 2. Испытание на изгиб термообработанного ленточного образца сплава AlNiGd, полученного в условиях непрерывного нагрева до температуры 491 К со скоростью 10 К/мин: а) форма изогнутого образца до появления в нем первой трещины и б) – начало разрушения

Величина критического прогиба для консолидированного диска толщиной  $112 \mu\text{m}$  составила  $180 \pm 10 \mu\text{m}$ . Учитывая близкие значения модулей Юнга сплавов на основе Al в аморфном и закристаллизованном состояниях [15], отношение пределов прочности при поперечном изгибе может быть вычислено по следующему выражению:

материала, проведенная оценка свидетельствует о повышенной пластичности консолидированного образца с нанокompозитной структурой. Наиболее вероятной причиной увеличения пластичности деформированных образцов является увеличение свободного объема аморфной матрицы (разрыхление), что экспериментально наблюдалось авторами работы [16].

## ВЫВОДЫ

Эксперименты по использованию метода КВД для консолидации двухслойных пакетов лент сплава Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub> с аморфной структурой показали, что:

- деформация лент сплава AlNiGd приводит к частичной нанокристаллизации аморфной матрицы – формированию нанокристаллов Al со средним размером, монотонно меняющимся от 40 nm до 8 nm по мере увеличения средней степени деформации от 77 до 231 и объемной долей, возрастающей от 11 до 19%;
- микротвердость консолидированных дисков возрастает по мере увеличения степени деформации с выходом на насыщение, соответствующее значению 4.12 GPa, что на 65 % выше значений H<sub>μ</sub> исходных недеформированных образцов и на 10 % превосходит значение микротвердости термообработанного аморфного сплава, содержащего близкую долю нанокристаллов Al;
- испытания на трехточечный изгиб деформированных дисков показали, что они имеют вдвое большее значение предела прочности при поперечном изгибе по сравнению с термообработанными образцами с нанокompозитной структурой.

## Список литературы

1. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния [Текст] / И. С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
2. Inoue A. High-strength aluminium alloys containing nanoquasicrystalline particles [Text] / A. Inoue, H. J. Kimura // *Light Met.* – 2001. – vol. 1. – pp. 31–41.
3. Yang B.J. Melt fluxing to elevate the forming ability of Al-based bulk metallic glasses [Text] / B. J. Yang, W. Y. Lu, J. L. Zhang, J. O. Wang, E. Ma // *Sci. Reports.* – 2017. – pp. 1–12.
4. Valiev R.Z. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [Text] / R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov // *Progr. Mater. Sci.* – 2000. – vol. 45. – pp. 103–189.
5. Shpak A. P. Nanostructured Al<sub>86</sub>Gd<sub>6</sub>Ni<sub>6</sub>Co<sub>2</sub> bulk alloy produced by twist extrusion of amorphous melt-spun ribbons [Text] / A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – Vol. 425. – pp. 172–177.
6. Yavari A.R., Botta Fihlo W.J., Rodrigues C.A.D., Cardoso C., Valiev R.Z. *Scripta Mater.* – 2002. – Vol. 46. – pp. 711–716.
7. Kovacs Zs. Directly hydrothermal growth of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheet films on FTO substrates for photoelectric application [Text] / Zs. Kovacs, P. Henits, L. K. Varga, E. Schafner E., A. Revesz // *J. Alloys Compds.* – 2013. – Vol. 561. – pp. 5–9.
8. Маслов В. В. Микротвердость и структура нанофазных композитов, формирующихся при нагреве аморфных сплавов Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>RE (RE = Y, Gd) и Al<sub>86</sub>Ni<sub>8</sub>-xCo<sub>x</sub>Gd<sub>6</sub> (x = 2, 6) [Текст] / В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко [и др.] // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2011. – Т. 33, № 5. – С. 661–672.
9. Лимановский А. И. Консолидация методом кручения под высоким давлением ленточных образцов алюминиевых сплавов с аморфной и кристаллической структурами [Текст] / А.И. Лимановский, В.Н. Саяпин, В.М. Ткаченко [и др.] // *ФТВД* – 2019 – Т. 29, № 2 – С. 5–13.
10. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ [Текст] / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
11. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Текст] / Я.С. Уманский [и др.]. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
12. Wesseling P. Quantitative evaluation of α-Al nano-particles in amorphous Al<sub>87</sub>Ni<sub>7</sub>Gd<sub>6</sub> – comparison of XRD, DSC, and TEM [Text] / P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski // *Scr. Mater.* – 2003. – Vol. 48. – pp. 1537–1541.
13. Свиридова Е.А. Влияние химического состава аморфных сплавов на основе Al на термически индуцированное охрупчивание [Текст] / Свиридова Е.А., В.В. Максимов, С.Г. Рассолов [и др.] // *ФТТ.* – 2014. – Т. 56, №7. – С. 1304–1311.
14. Kim, H.S. Hardening behaviour of partially crystallised amorphous Al alloys [Text] / H.S. Kim // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2001. – Vol. 304–306. – pp. 327–331.
15. Aronin A. Nanocrystal formation in light metallic glasses at heating and deformation [Text] / A. Aronin, A. Budchenko, D. Matveev [et al.] // *Rev. Adv. Mater.* – 2016. – Vol. 46. – pp. 53–69.
16. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems [Text] / A. Inoue // *Progr. Mater. Sci.* – 1998. – Vol. 43. – pp. 365–520.
17. Hajlaori K. Thermal expansion and indentation-induced free volume in Zr-based metallic glasses by real-time diffraction using synchrotron radiation [Text] / K. Hajlaori, T. Benemeur, G. Vaughan, A. R. Yavari // *Scr. Mater.* – 2004. – Vol. 51. – pp. 843–848.