



УДК 669.018.567.41

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АМОРФИЗАЦИИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ЖЕЛЕЗА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В КАМЕРЕ БРИДЖМЕНА <sup>11)</sup>

Р.В. Сундеев, А.М. Глезер, А.В. Шалимова, Д.Л. Дьяконов

ФГУП ЦНИИчермет им. И.П.Бардина,

ул. 2-я Бауманская, 9/23, Москва, 105005, e-mail: [sundeev55@yandex.ru](mailto:sundeev55@yandex.ru)

**Аннотация.** Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии изучены особенности перехода кристаллических сплавов  $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$ ,  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ,  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  и  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  в аморфное состояние в ходе мегапластической (интенсивной) деформации в камере Бриджмена. Было показано, что при одинаковой степени деформации скорость аморфизации кристаллических сплавов существенно различается: однофазные кристаллические сплавы на основе никелида титана и железа – легко аморфизируются, тогда как сплав на основе циркония аморфизируется слабо, также как и двухфазный железный сплав. Предположено, что склонность к деформационной аморфизации кристаллических сплавов и соответствующих кристаллических фаз определяется тремя факторами: механическим, термодинамическим и концентрационным.

**Ключевые слова:** склонность к деформационной аморфизации, склонность к термической аморфизации, мегапластическая деформация.

**1. Введение.** Наиболее эффективным способом получения аморфного состояния металлических сплавов, является метод быстрой закалки из расплава – спиннигование [1]. Однако, в последние годы в литературе развивается представление о том, что аморфное состояние можно также получить и в процессе различных видов мегапластической (интенсивной) деформации (МПД) кристаллических материалов [2–4]. Большая часть таких работ, как правило, выполнены на сплавах, которые довольно сложно получить в аморфном состоянии. Целью данной работы является рассмотрение особенностей перехода кристаллических сплавов  $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$ ,  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ,  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  и  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$ , с разной склонностью к аморфизации при закалке, из кристаллического в аморфное состояние в ходе деформации в камере Бриджмена, а также сравнить для одних и тех же сплавов склонность к деформационной (СДА) и к термической аморфизации (СТА) при закалке из расплава.

**2. Материал и методика проведения экспериментов.** Кристаллические образцы для деформации были получены отжигом аморфного состояния всех изученных сплавов, приготовленных из чистых компонентов методом ЗЖС. Для аморфных сплавов  $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$ ,  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  и  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  отжиг на воздухе проводили по режиму

<sup>11</sup>Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.A18.21.2059, при поддержке РФФИ (гранты 11-02-00607 и 11-02-12063-офи-м-2011), а также по проекту ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (гос. контракт 16.513.11.3139).



500-510°C – 30 мин., а для сплава  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  – по двум режимам: 540°C-30 сек (в щелочной среде) и 600°C – 25 мин. Последнее дало возможность получить для аморфного сплава на основе железа практически однофазное и двухфазное кристаллические состояния соответственно. Сплавы на основе никеля и титана после отжига находились в однофазном кристаллическом состоянии, а сплав на основе циркония – в двухфазном. Образцы деформировали в камере Бриджмена в одинаковых условиях – при гидростатическом давлении 4 ГПа и комнатной температуре. Скорость вращения подвижной наковальни составляла 10 об/мин. Полное число оборотов подвижной наковальни  $n$  в эксперименте изменяли от 1/4 до 9. Исследование структурных и фазовых превращений проводили методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии. Объемную долю аморфной фазы рассчитывали по данным РСА, используя пакет программ, разработанный в работе [5].

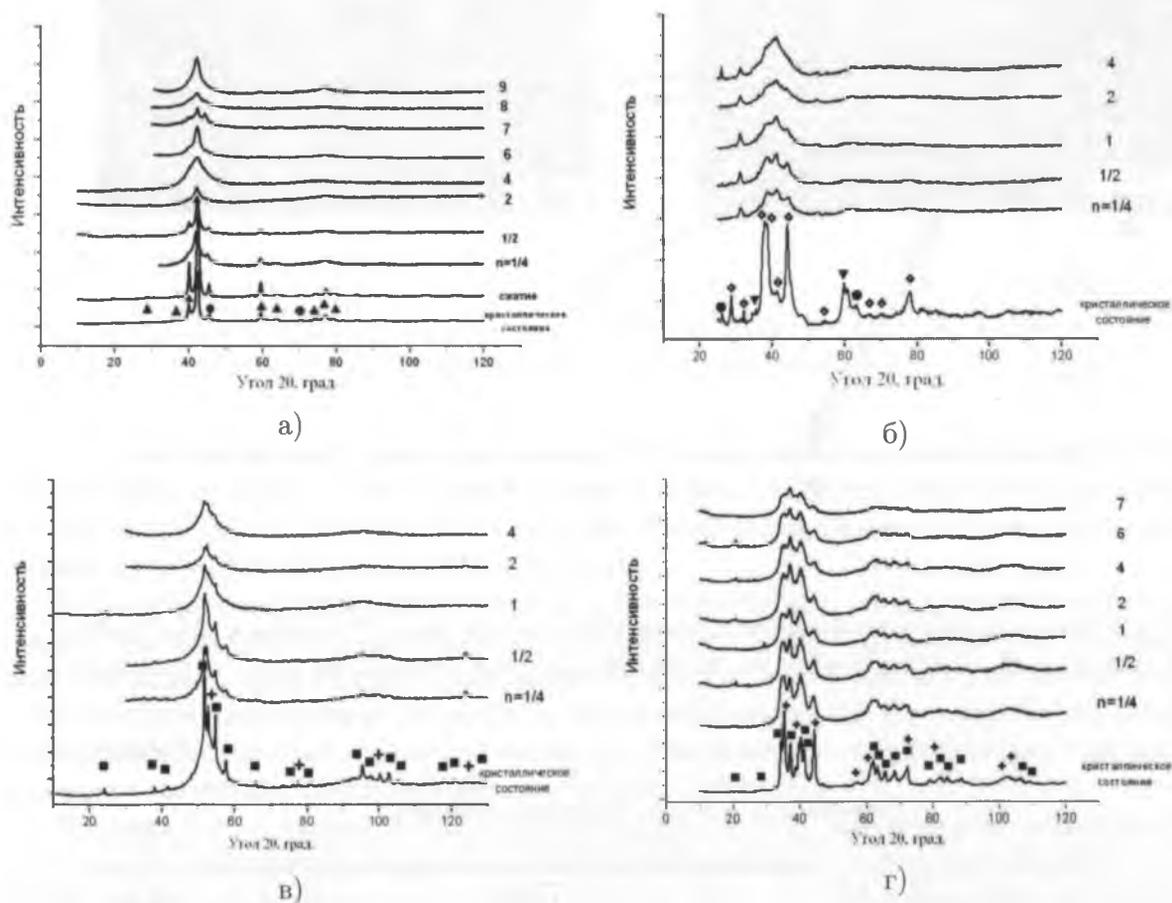


Рис. 1. Профили рентгеновских спектров, полученные для сплавов: (а)  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  ( $\blacktriangle$  – В19-фаза,  $\bullet$  –  $Ti_4Ni_2O$ -фаза), (б)  $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$  ( $\diamond$  – В19'-фаза,  $\bullet$  –  $TiO_2$ -фаза,  $\blacktriangledown$  –  $Ti_4Ni_{20}$ -фаза), (в)  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (1) ( $\blacksquare$  –  $\pi$ -фаза,  $+$  –  $\alpha$ -Fe-фаза), (г)  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  ( $\blacksquare$  – Лавеса фаза,  $+$  –  $Zr_2Ni$ -фаза) и д)  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  ( $\blacktriangle$  –  $\alpha$  (Fe-Si),  $\blacktriangledown$  –  $Fe_3$  (B,P),  $\bullet$  –  $Fe_2O_3$ ) в кристаллическом состоянии и после кручения под гидростатическим давлением ( $P = 4$  ГПа) при различном числе полных оборотов подвижной наковальни Бриджмена  $n$ .



**3. Результаты экспериментов.** Рентгеновские спектры, соответствующие всем исследованным состояниям, представлены на рис. 1. Видно, что по мере роста деформации (увеличение  $n$ ) профиль спектров изменяется от характерного для кристаллического состояния к рентгеноаморфному. На рис. 2 показано изменение объемной доли кристаллической фазы  $V$  для всех изученных сплавов по мере увеличения  $n$ . Значения объемной доли на рис. 2 были нормированы на 100% доли  $V^*$  исходной кристаллической фазы при  $n = 0$ , поскольку для удобства деформирования в каждом сплаве в исходном кристаллическом состоянии было сохранено небольшое количество (10об.%) аморфной фазы. Наклон зависимостей  $V^*(n)$ , очевидно, характеризует значение СДА  $\xi_c = |dV^*/dn|$ . Численные значения  $\xi_c$  для изученных сплавов сведены в таблицу.

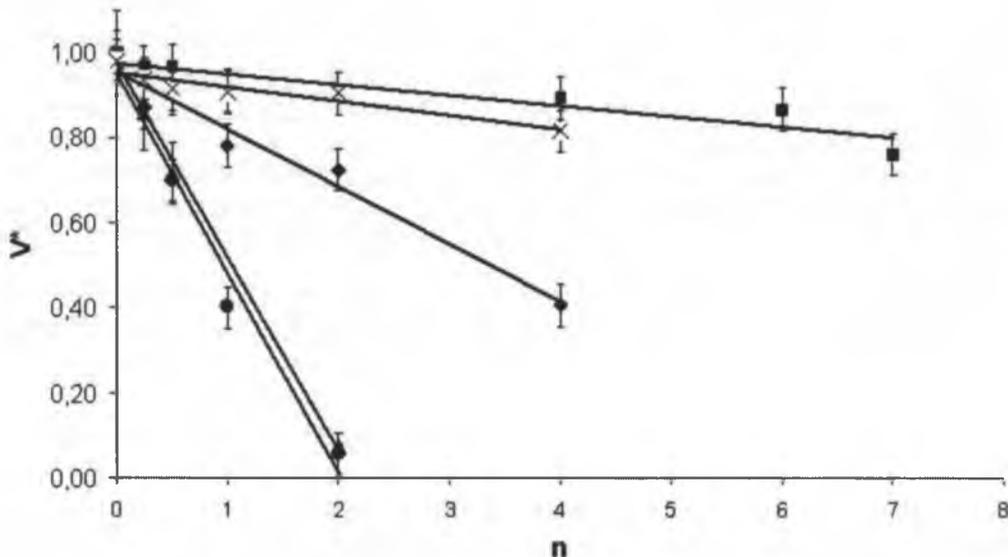


Рис. 2. Зависимость приведенной объемной доли кристаллической фазы  $V^*$  сплавов:  $\bullet$  –  $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$ ,  $\blacktriangle$  –  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ,  $\blacksquare$  –  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$ ,  $\blacklozenge$  –  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (1) и  $\times$  –  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (2), от значения  $n$ .

Таблица 1

Значения  $\xi_c$  и  $\xi$  для изученных сплавов

Сплав	$\xi_c$	Кристаллические фазы в исходном состоянии	$\xi$
$Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$	45.5	B19	45.5
$Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$	45.5	B19'	45.5
$Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$	2.5	$Zr_2Ni$	2.0
		Zr-Ti (Ni,Cu)	0.5
$Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$ (1)	13,7	$\pi$ -фаза	13.7
$Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$ (2)	3.6	$Fe_3(B,P)$	3.5
		$\alpha$ -(Fe-Si)	0,1

Из анализа рис. 2 и таблицы видно, что все изученные сплавы можно условно разделить на две группы:

*Первая группа* – сплавы  $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$ ,  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  и в исходно однофазном кристаллическом состоянии сплав  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (1), имеющие относительно высокие значения  $\xi$ .

*Вторая группа* – сплавы  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  и в исходно двухфазном состоянии сплав  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (2), имеющие относительно низкие значения  $\xi$ .

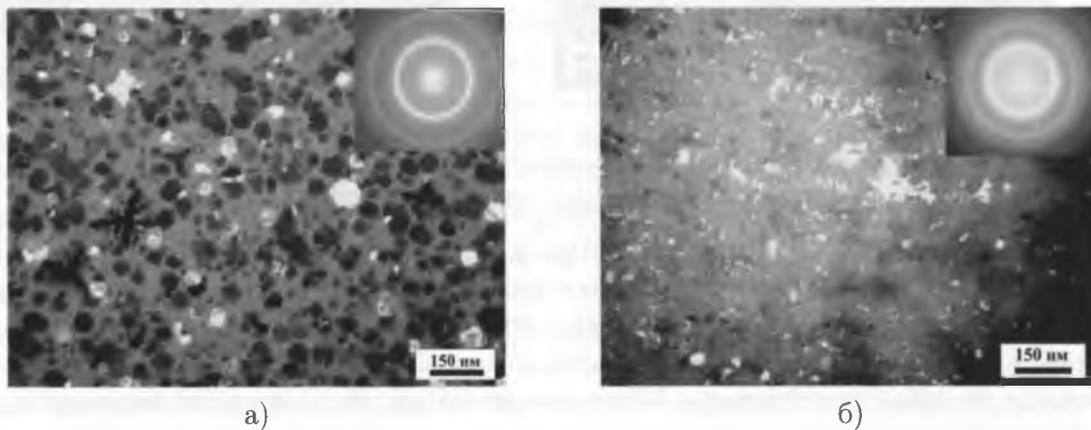


Рис. 3. Темнопольные электронно-микроскопические изображения структуры сплава  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (1): а) в исходном состоянии и б) после МПД  $n=1/2$ .

В сплаве  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (1) после отжига  $540^{\circ}C - 30$  сек образуется метастабильная тетрагональная  $\pi$ -фаза (структурный аналог  $\beta$ -Mn,  $a = 0,619$  нм) со средним размером частиц около 100 нм (рис. 3а). В этом структурном состоянии сплав  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (1) аморфизуется относительно быстро (при  $n=4$ ).

Электронно-микроскопическое исследование структуры первой группы сплавов показало, что исходное состояние сплавы  $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$  и  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  находятся в однофазном состоянии и представляет собой мартенситные фазы B19 или B19', соответственно, с характерной пластинчатой структурой. После деформации  $n = 2$  в сплаве  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  достигается рентгеноаморфное состояние [6]. Аналогичные структурно-фазовые превращения протекают и при деформации сплава  $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$ .

Фазовый состав сплава второй группы  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  представляет собой смесь двух кристаллических фаз в приблизительном соотношении 1:1. Это фаза  $Zr_2Ni$  со слоистой морфологией (структурный тип  $CuAl_2$ ) и Zr-Ti (Ni,Cu) - фаза Лавеса (структурный тип  $MgZn_2$ ) (рис. 4) [7]. Кристаллическое состояние сплава  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (2) представляет собой смесь двух фаз: кристаллической ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe, обогащенной кремнием, и тетрагональной фазы  $Fe_3(B,P)$  [8]. В отличие от сплавов первой группы, сплав  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (2) в процессе деформации аморфизуется медленно. Данные в таблице указывают на тот факт, что имеется разница в процессе аморфизации однофазных и двухфазных сплавов.

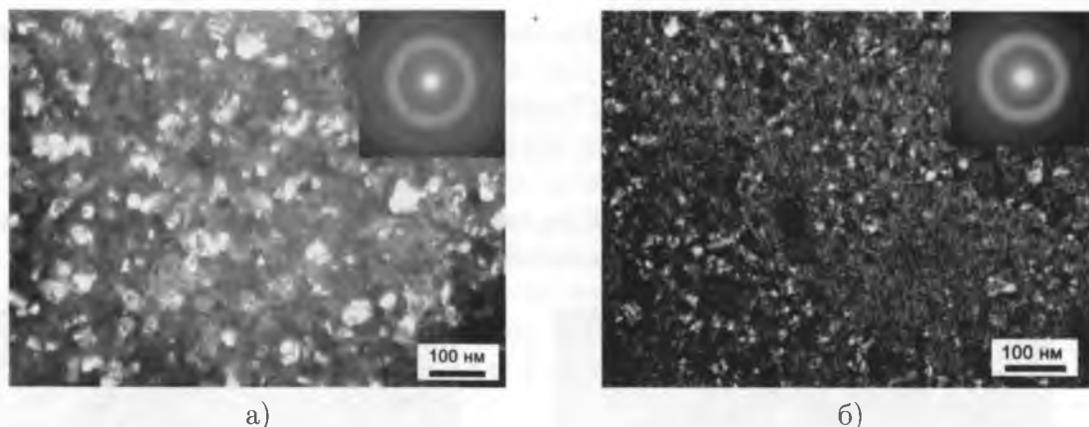


Рис. 4. Темнопольные электронно-микроскопические изображения структуры сплава  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$ : а) в исходном состоянии и б) после МПД  $n=7$ .

Действительно, объемная доля  $V^*$  ОЦК-фазы  $\alpha$ -(Fe-Si) после деформации практически не меняется и колеблется в пределах 0,50 – 0,53, а аморфизация сплава происходит, главным образом, за счет уменьшения  $V^*$  тетрагональной фазы  $Fe_3(B,P)$  от 0,35 до 0,18 ( $\xi_c \approx \xi - Fe_3(B,P)$ ). Подобным же образом происходит частичная аморфизация сплава  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$ . Значение  $V^*$  кристаллической фазы медленно снижается до величины 0,32 после  $n=7$  за счет уменьшения объемной доли фазы  $Zr_2Ni$  от 0,45 до 0,28 ( $\xi_c \approx \xi - Zr-Ti(Ni,Cu)$ ). При этом объемная доля фазы Лавеса в процессе деформации практически не изменяется. Естественно, что для однофазных сплавов справедливо соотношение ( $\xi_c \approx \xi$ ). Таким образом, различные кристаллические сплавы и различные кристаллические фазы в их составе имеют различную СДА.

**4. Обсуждение результатов** Среди многих возможных факторов, определяющих СДА кристаллических твердых тел, можно выделить три основных. Рассмотрим подробнее природу каждого из них.

**Механический фактор.** Аморфизация кристалла связана с непосредственным влиянием очень больших (мегапластических) деформаций, возникающих в результате специального механического воздействия. Наблюдающееся в ряде экспериментов деформационное растворение кристаллических частиц (фаз) обычно связывают с дрейфом атомов в поле напряжения дислокаций, перерезающих кристалл [9]. Накопление дислокаций в процессе пластической деформации определяется, прежде всего, эффективным барьером Пайерлса  $\sigma_0$ , характеризующим их подвижность. В первом приближении значение  $\sigma_0$ , пропорционально модулю упругости кристалла [10]. Следовательно, чем ниже модуль упругости конкретной кристаллической фазы при заданной величине макроскопической деформации, тем выше в ней плотность деформационных дефектов. Среди всех рассматриваемых фаз наименьшим модулем упругости обладают мартенситные фазы в сплавах Ti-Ni-Cu и Ni-Ti-Hf, температурный интервал мартенситного превращения для которых близок к комнатной температуре. Картина перехода кристаллического состояния в аморфное в рамках структурного подхода для наиболее «мягкой» фазы B19 подробно представлена в работах [6]. Аналогичным образом осуществляется аморфизация сплава  $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$  и сплава  $Fe_{78}B_{8.5}Si_9P_{4.5}$  (1) (рис. 36).



**Термодинамический фактор.** Безусловно, важную роль должен также играть и термодинамический фактор. Из общих соображений предполагаем, что фазовый переход из кристаллического состояния в аморфное может произойти при условии, что  $E > E$ , где  $E$  и  $E$  – свободные энергии деформированного кристалла и аморфного состояния соответственно. Тогда  $E(G) > \Delta E$ , где  $\Delta E = E - E_K$  – разность свободных энергий аморфного состояния и бездефектного кристалла и  $E(G)$  – дополнительная свободная энергия кристалла, связанная с деформационными дефектами, и зависящая в первом приближении от модуля сдвига  $G$ . Неравенство по существу определяет относительную роль механического фактора  $E(G)$  и термодинамического фактора  $\Delta E$  в ходе превращения кристаллического состояния в аморфное. Чем выше свободная энергия кристалла, связанная с дислокациями, границами фрагментов и другими дефектами, внесенными в кристалл при деформации и чем ниже разность свободных энергий кристаллической и аморфной фаз, тем интенсивнее протекают процессы деформационной аморфизации.

Как показали исследования, проведенные в работе [11] на сплаве  $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$ , в котором, как и в нашем сплаве  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  существуют фаза  $Zr_2Ni$  и фаза Лавеса  $Zr-Ti(Ni,Cu)$ , эти кристаллические фазы имеют различную устойчивость к аморфизации при механоактивации в шаровой мельнице. Принимая за меру устойчивости фазы при деформации разность между энтальпией аморфной фазы и энтальпией образования кристаллической фазы, авторы [11] теоретически и экспериментально показали, что фаза  $Zr_2Ni$  должна аморфизоваться при деформации легче, чем фаза Лавеса  $Zr-Ti(Ni,Cu)$ . В наших исследованиях также обнаружено, что аморфизация двухфазного сплава на базе  $Zr$  происходит за счет преимущественного деформационного «растворения» фазы  $Zr_2Ni$ :  $\xi[Zr_2Ni] = 2,0$  и  $\xi[Zr-Ti(Ni,Cu)] = 0,5$ .

**Концентрационный фактор.** Вполне возможно, что деформационный переход кристаллического состояния в аморфное может потребовать перераспределения концентраций одного или нескольких компонентов сплава. Естественно, что в наибольшей степени это относится к случаям, когда химический состав исходной кристаллической и конечной аморфной фаз заметно различаются. В том случае, когда химический состав кристаллической и аморфной фаз отличается незначительно, концентрационный фактор становится второстепенным. Например, в сплавах  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  и  $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$  (мартенсит В19 или В19') и в сплаве  $Fe_{78}B_{8,5}Si_9P_{4,5}$  (1) ( $\pi$ -фаза). Химические составы аморфной фазы и мартенсита в первом случае [3] и  $\pi$ -фазы во втором случае [8] близки к химическому составу соответствующих аморфных фаз. Заметно иная ситуация складывается в сплавах  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  и  $Fe_{78}B_{8,5}Si_9P_{4,5}$  (2), где состав равновесных кристаллических фаз заметно отличается от среднего химического состава аморфного состояния.

Остановимся на соотношении между СТА и СДА металлических сплавов. Рассмотрим два изученных в работе сплава:  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  и  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$ . Первый из них обладает в соответствии с таблицей очень высокой СДА ( $\xi_c = 45,5$ ), а второй – весьма низкой ( $\xi_c = 2,5$ ). В то же время СТА (значение критической толщины  $t$ ) в этих сплавах прямо противоположное: сплав  $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$  относится к легко аморфизируемым сплавам ( $t \approx 1$  мм) и может быть отнесен к группе объемных аморфных сплавов [7].  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , наоборот, имеет весьма низкую СТА ( $t \approx 50$  мкм) [6]. Таким образом,



приходим к выводу, что СТА и СДА кардинально различаются. По крайней мере, этот вывод справедлив для выбранных способов термической (ЗЖС) и деформационной (МПД) аморфизации.

### 5. Выводы.

1. Существует, по крайней мере, три фактора, определяющих склонность к деформационной аморфизации кристаллических сплавов и соответствующих кристаллических фаз: механический, термодинамический и концентрационный.
2. Склонность к деформационной аморфизации кристаллических сплавов в процессе кручения при квазигидростатическом давлении в камере Бриджмена определяется аддитивной склонностью к деформационной аморфизации кристаллических фаз, входящих в их состав.
3. Склонность к термической аморфизации при закалке из жидкого состояния для сплавов заданного химического и фазового состава кардинальным образом отличается от их склонности к деформационной аморфизации в камере Бриджмена. Это обусловлено существенным различием физических параметров, определяющих реализацию этих процессов.

### Литература

1. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото / М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
2. Татьянан Е.В., Курдюмов В.Г., Федоров В.Б. // ФММ. – 1986. – 62. – С.133-137.
3. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. Features of structure and phase transformations in shape memory TiNi-based alloys after severe plastic deformation // Ann. Chim. Sci. Mat. – 2002. – 27(3). – P.77-88.
4. Зельдович В.И., Фролов Н.Ю., Пилюгин В.П. и др. // ФММ. – 2005. – 99. – С.90-100.
5. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. // МиТОМ. – 2000. – №8. – С.16-21.
6. Глезер А.М., Носова Г.И., Сундеев Р.В., Шалимова А.В. // Известия РАН. серия физическая. – 2010. – 74. – №11. – С.1576–1582.
7. Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В., Усеинов С.С. // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – №8. – С.58-65.
8. Дьяконова Н.Б., Молотиллов Б.В., Власова Е.Н., Лясоцкий И.В. Структурные превращения в аморфных электротехнических сталях // Сталь. – 2000. – №7. – С.65-70.
9. Сагарадзе В.В., Морозов С.В., Шабашов В.А., Ромашев Л.Н., Кузнецов Р.И // ФММ. – 1988. – Вып.2. – С.328-338.
10. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч.2 / М.: МИСиС, 1997. – 524 с.
11. Djakonova N.P., Sviridova T.A., Zakharova E.A., Molokanov V.V., Petrzhik M.I. // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – 367. – P.191–198.



**STUDY OF AMORPHIZATION FEATURES IN ALLOYS  
BASED ON NICKEL-TITANIUM, ZIRCONIUM, AND IRON  
AT DEFORMATION IN BRIDGMAN'S CHAMBER**

**R.V. Sundeev, A.M. Glezer, A.V. Shalimova, D.L. Djakonov, G.I. Nosova**

I.P.Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy  
2nd Baumanskaya St., 9/23, Moscow, 105005, Russia, e-mail: [sundeev55@yandex.ru](mailto:sundeev55@yandex.ru)

**Abstract.** The features of the transition of crystalline  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Hf}_{20}$ ,  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ,  $\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_{17}\text{Cu}_{15}$  and  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{8.5}\text{Si}_9\text{P}_{4.5}$  alloys to amorphous state at the severe plastic deformation in Bridgman's anvils have been studied by the X-ray diffraction and transmission electron microscopy. It is shown that at the same degree of deformation the amorphization rates of crystalline alloys differ substantially; namely, the single-phase crystalline titanium- and iron-based alloys are amorphized easily whereas the zirconium-based alloy is amorphized only poorly, just like the two-phase iron-based alloy. One may assume that the tendency to deformation-induced amorphization of crystalline alloys and corresponding crystalline phases is mainly determined by three factors, i.e. mechanical, thermodynamic, and concentration-related ones.

**Key words:** tendency to deformation-induced amorphization, tendency to thermal amorphization, severe plastic deformation.