

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ОБЪЕМНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ В ОБЛАСТИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЖИДКОСТИ

*С.В. Ховрич, С.П. Стеценко, Ю.Э. Курпянова, О.В. Трембач, А.А. Васильев,
О.В. Бородин, К.В. Ковтун*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: kkovtun@kipt.kharkov.ua

Исследовано поведение объемного металлического стекла $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ при деформации растяжением в области переохлажденной жидкости при различных скоростях деформации и температурах. При повышении температуры испытаний до величины 675 К, которая находится вблизи температуры кристаллизации этого стекла, и уменьшении скорости испытаний на кривых деформации появляется несколько ярко выраженных участков упрочнения, которые свидетельствуют о том, что под действием деформации в однородном стеклообразном материале образуются упрочняющие частицы кристаллических фаз. Выбирая температурно-скоростные условия растяжения металлического стекла в области переохлажденной жидкости, можно деформировать образцы до нескольких сотен процентов, получая при этом в материале образцов исходную структуру металлического стекла или композит из металлического стекла с нанокристаллическими выделениями.

ВВЕДЕНИЕ

Объемные металлические стекла (ОМС), как вид материалов, не имеющих кристаллической структуры и не содержащих кристаллографических дефектов, имеют много потенциальных инженерных приложений, которые связаны с такими их свойствами, как высокая прочность, низкий модуль упругости, высокая коррозионная стойкость и износостойкость [1–3]. Однако в таких материалах при растягивающих напряжениях и комнатной температуре реализуется весьма ограниченная пластическая деформация (часто менее чем 0,5%), что снижает возможности их обработки и ограничивает дальнейшее использование [4]. Эта деформация является неоднородной и происходит путем образования поперечных полос сдвига, а разрушение при растяжении образцов происходит при локализации такой деформации в отдельных полосах сдвига [5]. Тем не менее, при повышенных температурах во многих ОМС наблюдается резкое повышение пластичности в результате снижения вязкости металлических стекол в области переохлажденной жидкости, которая определяется как интервал температур между температурами стеклования T_g и начала кристаллизации T_x ($\Delta T = T_x - T_g$). В этом температурном диапазоне изделия из ОМС могут быть изготовлены в форме, близкой к заданной, при использовании традиционных способов пластической деформации при температурно-скоростных режимах, оптимизированных для такой обработки. Например, путем деформационной обработки в области переохлажденной жидкости из нескольких ОМС на основе Zr, Pd, La были изготовлены микроизделия для электро-механических систем, корпуса часов и телефонов, клюшки для гольфа и т. п. [1–6].

Эволюция микроструктуры, которая происходит в процессе деформации, в том числе выпадение в

аморфной матрице вторичных кристаллических фаз, осуществляется под воздействием приложенного напряжения либо тепла окружающей среды [6]. Возникающие структурные изменения обычно разрушают изотропность заготовок и ухудшают механические свойства ОМС, являясь неблагоприятными для производства некоторых микроизделий [7]. В то же время выпадение вторых фаз в металлических стеклах, в результате чего получаются композиты с аморфной матрицей и дендритной кристаллической фазой, способствует повышению пластичности и ограничивает распространение усталостных трещин в таких материалах [8].

Металлические стекла на основе Zr, которые содержат в своем составе Be, являются одними из самых популярных объектов при исследовании различных аспектов поведения объемных металлических стекол благодаря высокой стеклообразующей способности и широкой области переохлажденной жидкости. Например, для сплава vit-1 ($Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$) температура стеклования T_g составляет 623 К, температура начала кристаллизации T_x – 676 К, а температура плавления T_m – 932 К [9]. Это позволяет изготавливать из такого материала не только образцы для исследований необходимого размера и формы, но и изделия утилитарного назначения.

Целью данного исследования было изучение поведения при деформации растяжением в вакууме объемного металлического стекла $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ в области переохлажденной жидкости при различных скоростях деформации и температуре. Механические испытания в вакууме позволили сохранить поверхность от окисления при дальнейшем изучении структуры материала в растровом электронном микроскопе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Для получения исходных заготовок объемных металлических стекол использовали дуговую плавку в вакууме на медной водоохлаждаемой изложнице с применением исходных высокочистых компонентов. Все исходные металлы имели чистоту выше 99,95 мас.%. Из получаемых слитков электроэрозионной резкой изготавливали плоские образцы для механических испытаний на растяжение. Длина рабочей части исходных образцов составляла 8 мм, ширина – 2,3 мм, толщина – 1,1 мм. Поверхность образцов перед испытаниями шлифовали для удаления следов электроэрозионной резки. Механические испытания путем растяжения на различных скоростях при нагреве в вакууме проводили на модернизированной установке ИМАШ-5С.

Структуру поверхности образцов металлического стекла после деформации растяжением изучали на растровом электронном микроскопе JEOL-7100. Съемку производили на плоской части в двух деформированных областях каждого образца: вблизи области разрушения, где ширина образцов составляла около 0,2 мм (истинная степень деформации $\varepsilon = 2,1$) и в области с шириной около 1 мм (истинная степень деформации $\varepsilon = 0,5$). При этом для выявления особенностей морфологических и структурных изменений каждая область просматривалась с нарастанием увеличения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 показана фотография исходного образца для механических испытаний на растяжение (1) и образцов после механических испытаний при температуре 675 К и различных скоростях приложения нагрузки. Как видно из этого рисунка, при испытании на растяжение в области переохлажденной жидкости в образцах реализуется относительная деформация до нескольких сотен процентов.



Рис. 1. Исходный образец для механических испытаний на растяжение (1) и образцы после механических испытаний при 675 К и различных скоростях (2 – $\dot{\varepsilon} = 9,26 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $\varepsilon = 278\%$; 3 – $\dot{\varepsilon} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $\varepsilon = 348\%$)

Результаты деформации при растяжении показывают, что поведение образцов из металлических стекол сплава $\text{Zr}_{41,25}\text{Ti}_{13,75}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12,5}\text{Be}_{22,5}$ в области

переохлажденной жидкости сильно зависит от температуры и скорости испытаний.

На рис. 2 показаны зависимости нагрузки от деформации для образцов, испытанных при температуре 655 К с двумя разными скоростями приложения нагрузки. Как видно из рисунка, более низкой скорости деформации соответствует более высокая нагрузка при течении.

При деформации в районе 40...60% на кривых растяжения наблюдаются участки упрочнения, связанные, по-видимому, с началом выпадения в ходе нагружения нанокристаллов второй фазы.

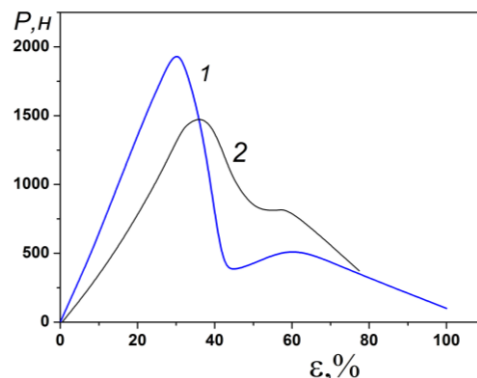


Рис. 2. Кривые растяжения образцов сплава $\text{Zr}_{41,25}\text{Ti}_{13,75}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12,5}\text{Be}_{22,5}$ при 655 К при двух различных скоростях: 1 – $\dot{\varepsilon} = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$; 2 – $\dot{\varepsilon} = 9,26 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$

На рис. 3 показаны зависимости нагрузки от деформации для образцов, испытанных при 675 К с более низкими скоростями приложения нагрузки. Повышение температуры деформации всего на 20 К, а также снижение скорости деформации приводят к снижению напряжения течения материала в несколько раз.

Как видно из рис. 3, при повышении температуры испытаний до величины 675 К, которая находится вблизи температуры кристаллизации этого стекла, и уменьшении скорости испытаний, а значит, и увеличении времени нахождения материала образцов под нагрузкой на кривых деформации появляется несколько ярко выраженных участков упрочнения, которые свидетельствуют о том, что под действием деформации в однородном стеклообразном материале выпадают упрочняющие частицы кристаллической фазы.

Процесс кристаллизации при выпадении второй фазы может сдвигать термодинамическое равновесие в испытуемом материале и изменять температуру в области деформации, что усиливает процессы упрочнения–разупрочнения.

На рис. 4 приведены кривые деформации этого сплава при температуре 675 К, но при более высоких скоростях деформации (кривая 5 – $\dot{\varepsilon} = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ и кривая 6 – $\dot{\varepsilon} = 9,26 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$). Как видно из этого рисунка, при этих температурно-скоростных условиях в материале реализуется высокая однородная деформация без участков упрочнения, что свидетельствует о том, что при таких условиях в материале сохраняется структура исходного металлического стекла.

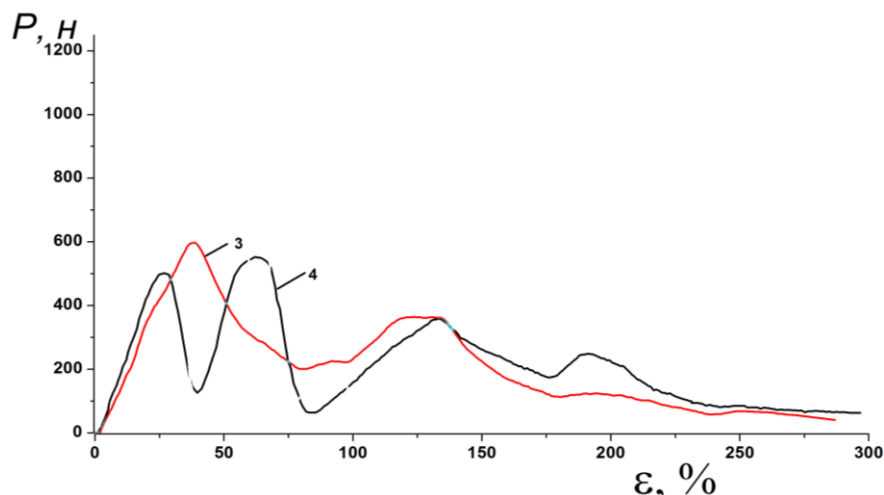


Рис. 3. Кривые растяжения образцов сплава $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ при 675 K и скоростях: 3 – $\dot{\epsilon} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; 4 – $\dot{\epsilon} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$

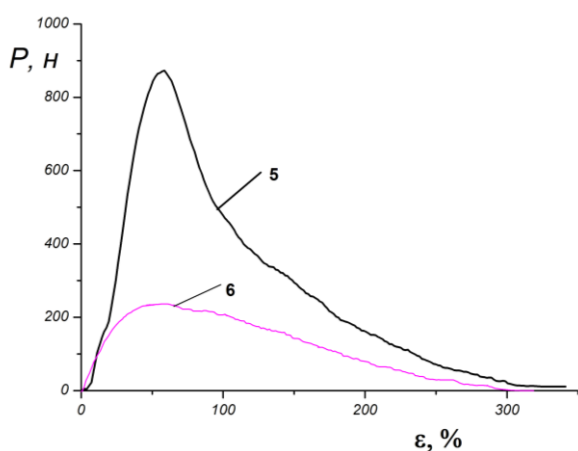


Рис. 4. Кривые деформации металлического стекла сплава $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ при 675 K и скоростях деформации:

$$5 - \dot{\epsilon} = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1} \text{ и } 6 - \dot{\epsilon} = 9,26 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$$

Благодаря использованию при испытаниях вакуума и высокой коррозионной стойкости металлических стекол стало возможным наблюдать с помощью растровой электронной микроскопии на поверхности испытанных образцов изменения не только морфологии поверхности после деформации, но и изменения в микроструктуре.

На рис. 5 показана фотография с растрового электронного микроскопа узкой деформированной части образца, испытанного при 675 K и скорости $\dot{\epsilon} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при минимальном увеличении. На фотографии видно, что образец плавно сужается, приобретая форму трапеции с гладкой поверхностью и выстроеными вдоль направления растяжения элементами течения в виде отдельных гребешков и канавок, которые хорошо различаются по мере увеличения. Это свидетельствует о равномерной ньютоновской деформации при испытании на растяжение в этой области.

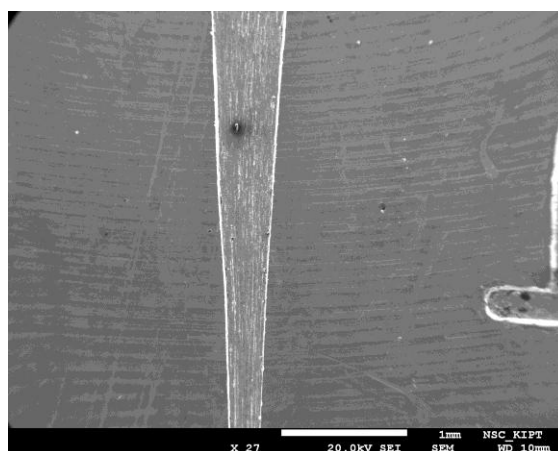


Рис. 5. Тонкая деформированная часть образца, испытанного при 675 K и скорости $\dot{\epsilon} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, при минимальном увеличении

Однако, судя по кривой растяжения 4 на рис. 3, на процесс плавного утонения накладывается несколько участков упрочнения, которые могут быть связаны с выпадением вторичных фаз.

Это подтверждают фотографии с растрового микроскопа поверхности этого образца при последовательном увеличении (рис. 6–8). На рис. 6 приведена фотография при 1000-кратном увеличении. На поверхности при данном увеличении наблюдаются следы течения металлического стекла в виде продольных линий скольжения. Широкие линии скольжения, которые образуются на начальной стадии деформации (они видны и на снимках РЭМ, сделанных после деформации $\epsilon = 0,5$), стопорятся на образовавшихся частицах вторых фаз.

При 10000-кратном увеличении становится возможным увидеть на поверхности образующихся частиц вторых фаз микроструктуру с отдельными зернами, характерную для металлов. Это иллюстрирует рис. 7.

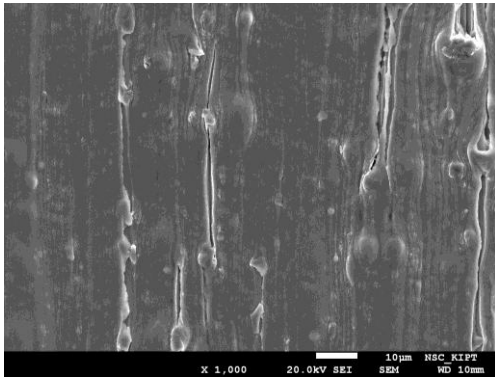


Рис. 6. Поверхность узкой части образца, испытанного при 675 К и скорости $\dot{\epsilon} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, при 1000-кратном увеличении (истинная степень деформации $\epsilon = 2,1$)

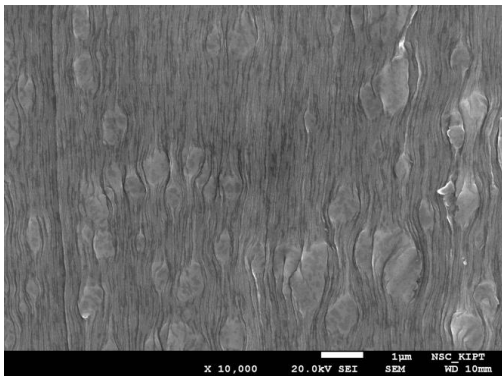


Рис. 7. Поверхность узкой части образца, испытанного при 675 К и скорости $\dot{\epsilon} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, при 10000-кратном увеличении

На рис. 8 приведен увеличенный еще в большей степени участок поверхности этого же образца, где хорошо просматривается встроенная в структуру стекла область со своей кристаллической микроструктурой и выходящими на поверхность наноразмерными выделениями. Минимальные размеры образовавшихся фаз равны примерно 10 нм, а некоторые частицы вырастают до 100 нм. Именно с образованием фаз большого размера, с нашей точки зрения, связано периодическое упрочнение при малых скоростях деформации, которые мы наблюдаем на рис. 3.

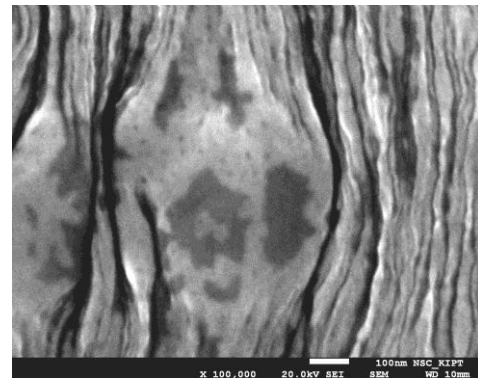


Рис. 8. Участок поверхности узкой части образца, испытанного при 675 К и скорости $\dot{\epsilon} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, при 100000-кратном увеличении

Однако широкие линии скольжения также образуются и стопорятся большими выделениями. При 1000-кратном увеличении, так же как и на узком участке, наблюдаются линии течения. В качестве иллюстрации этого наблюдения приведен рис. 9.

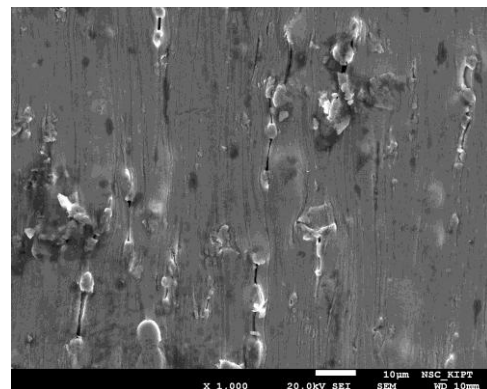


Рис. 9. Участок поверхности широкой части образца, испытанного при 675 К и скорости $\dot{\epsilon} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, при 1000-кратном увеличении (истинная степень деформации $\epsilon = 0,5$)

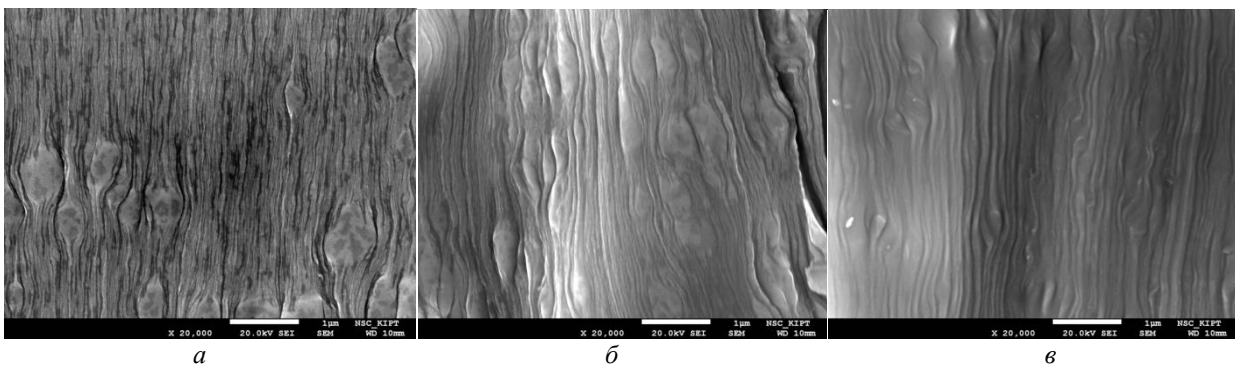


Рис. 10. Структура металлического стекла после деформации при 675 К и различных скоростях: а – $\dot{\epsilon} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$; б – $\dot{\epsilon} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; в – $\dot{\epsilon} = 9,26 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (истинная степень деформации для всех образцов $\epsilon = 2,1$)

Влияние скорости деформации на структуру иллюстрируется рис. 10, где при 20000-кратном увеличении приведена структура материала после деформации при трех разных скоростях деформации и температуре 675 К. Как видно из рисунка, по мере увеличения скорости деформации приостанавливается образование вторичных нанокристаллических фаз, и характер течения материала становится более однородным.

Таким образом, выбирая температурно-скоростные условия растяжения металлического стекла в области переохлажденной жидкости, можно деформировать образцы до нескольких сотен процентов, получая при этом в материале образцов исходную структуру металлического стекла или композит из металлического стекла с нанокристаллическими выделениями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. C. Suryanarayana, A. Inoue. *Bulk metallic glasses*. CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, 2011.
2. A. Inoue, A. Takeuchi. Recent development and application products of bulk glassy alloys // *Acta Materialia*. 2011, v. 59, p. 2243-2267.

3. Douglas C. Hofmann. Bulk Metallic Glasses and Their Composites: A Brief History of Diverging Fields // *Journal of Materials*. 2013, Article ID 517904, 8 p.

4. C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, and U. Ramamurty. Mechanical behavior of amorphous alloys // *Acta Mater*. 2007, v. 55, p. 4067-4109.

5. N. Lazarev, A. Bakai // *Journal of the Mechanical Behaviour of Materials*. 2013, v. 22(3-4), p. 119.

6. G. Wang, J. Shen, J.F. Sun, Y.J. Huang, J. Zou, Z.P. Lu, Z.H. Stachurski, B.D. Zhou. Superplasticity and superplastic forming ability of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass in the supercooled liquid region // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005, v. 351, p. 209-217.

7. Y. Saotome, K. Itoh, T. Zhang, A. Inoue // *Scr. Mater*. 2011, v. 44, p. 1541.

8. J.W. Qiao, Y. Zhang, P.K. Liaw, and G.L. Chen. Micromechanisms of plastic deformation of a dendrite/Zr-based bulk-metallic-glass composite // *Scripta Materialia*. 2009, v. 61, p.1087-1090.

9. W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek. Bulk metallic glasses // *Materials Science and Engineering*. 2004, v. R 44, p. 45-89.

Статья поступила в редакцию 16.12.2015 г.

ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРА ОБ'ЄМНОГО МЕТАЛЕВОГО СКЛА $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ ПРИ РОЗТЯГУВАННІ В ОБЛАСТІ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНОЇ РІДИНИ

С.В. Ховрич, С.П. Стеценко, Ю.Е. Купріянова, О.В. Трембач, А.О. Васильєв, О.В. Бородин, К.В. Ковтун

Досліджено поведінку об'ємного металевго скла $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ при деформації розтягування в області переохлажденної рідини при різних швидкостях деформації і температурах. При підвищенні температури випробувань до величини 675 К, яка наближена до температури кристалізації цього скла, і зменшенні швидкості випробувань на кривих деформації з'являється кілька яскраво виражених ділянок зміцнення, які свідчать про те, що під дією деформації в однорідному склоподібному матеріалі утворюються частки кристалічних фаз, що призводять до зміцнення. Вибираючи температурно-швидкісні умови розтягування металевго скла в області переохлажденної рідини, можна деформувати зразки до декількох сотень відсотків і отримувати при цьому в матеріалі зразків вихідну структуру металевго скла або композит з металевго скла з нанокристалічними виділеннями.

SUPERPLASTICITY AND STRUCTURE OF BULK METALLIC GLASS VIT-1 BY TENSILE PLASTIC DEFORMATION IN THE SUPERCOOLED LIQUID REGION

S.V. Hovrich, S.P. Stetsenko, Yu.E. Kupriyanova, O.V. Trembach, A.A. Vasiliev, O.V. Borodin, K.V. Kovtun

It was investigated by tensile plastic deformation behavior of metallic glasses bulk ($Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$) in the supercooled liquid region at different strain rates and temperatures. When the temperature rises to a value of 675 K test, which is near the crystallization temperature of the glass and decreasing the speed on the curves of test strain appears more pronounced hardening sites that suggest that under the action of deformation in a homogeneous vitreous material falls reinforcing particles of crystalline phases. Choosing the temperature-strain rate conditions of the metallic glass to a supercooled liquid region can be deformed samples up to several hundred percent to obtain a sample of the original material structure of the metallic glass, or a composite of glass and metal nanocrystalline secretions.