

PACS: 61.46.-w

Н.Д. Бахтеева, Е.В. Попова

ОСОБЕННОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Ленинский проспект, 49, г. Москва, Россия
E-mail: bach@ultra.imet.ac.ru

Исследована структура сплавов на основе Al (85 at.%), легированных никелем, железом и лантаном после быстрой закалки, термической обработки и интенсивной пластической деформации (ИПД) сдвигом под давлением 8 и 4 ГПа. Показано, что в сплавах после стеклования формируется рентгеноаморфная структура, термическая устойчивость которой возрастает с увеличением содержания железа. Установлено, что ИПД сопровождается нанокристаллизацией сплавов с формированием многофазной аморфно-нанокристаллической структуры. Исследовано влияние величины давления на особенности развития нанокристаллизации в аморфных сплавах.

Введение

В настоящее время наноструктурные материалы различного химического состава привлекают внимание исследователей в связи с уникальностью их физических и механических свойств, решающую роль в формировании которых играет большое количество границ зерен [1]. Для получения таких структур наряду с термической обработкой используют ИПД (например, сдвиг под давлением) в сочетании с отжигом или без него. Такие способы обработки применяли для получения нанокристаллической структуры в исходно аморфных многокомпонентных сплавах на основе алюминия, интерес к исследованию которых связан прежде всего с их особыми свойствами, в частности с высокой прочностью и плотностью, близкой к плотности чистого алюминия. Известно, что смешанная аморфно-нанокристаллическая структура обеспечивает высокий комплекс прочностных и пластических свойств в алюминиевых сплавах с исходно хрупкой аморфной структурой [2]. В связи с этим задачей исследования было изучить некоторые закономерности формирования нанокристаллической структуры в аморфных сплавах системы Al-Fe-Ni-La с постоянным содержанием Al (85 at.%) в условиях термической обработки и ИПД сдвигом под давлением 4 и 8 ГПа.

Материал и методика эксперимента

Методами электронно-микроскопического (JEM-200СХ и JEM-1000 с ускоряющими напряжениями 160 и 500 kV соответственно) и рентгеноструктурного (дифрактометр ДРОН-3М в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении) анализов исследованы особенности структурных и фазовых превращений в аморфных сплавах $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$, $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$, $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_1\text{La}_5$ и $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Fe}_3\text{La}_4$ после изотермического отжига в интервале температур 150–400°C с выдержками до 60 min и ИПД сдвигом под давлением 4 и 8 GPa на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре. Угол закручивания φ изменяли от 45 до 360° × 6. Процессы кристаллизации при непрерывном нагреве исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на микрокалориметре UNIPAN DSC и калориметре SETARAM DSC 111. Плотность сплавов до и после аморфизации определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость измеряли на приборе для испытания на твердость по микровиккерсу 401/402-MVD при нагрузке 10 g.

Результаты эксперимента

Структура сплавов после быстрой закалки. Методами электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализов установлено, что в исследуемых сплавах в результате быстрого охлаждения расплава со скоростью 10^6 K/s формируется рентгеноаморфное состояние с небольшой объемной долей кристаллических интерметаллидных фаз $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, LaAl_3 , $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, Al_3Ni различной морфологии. Твердый раствор на основе Al в кристаллическом состоянии в сплавах не обнаружен. Подробно структура сплавов после стеклования описана в работе [3]. Показано, что плотность сплавов существенно зависит от их структурного состояния. Так, наименьшую плотность имели сплавы в рентгеноаморфном состоянии (от 3.06 до 3.31 g/cm³), что на 3–9% ниже плотности кристаллических слитков того же состава.

Структура сплавов после термической обработки. Термическую стабильность сплавов в аморфном состоянии изучали как при непрерывном нагреве в калориметре с постоянной скоростью 5 K/min, так и при изотермических отжигах. На калориметрических кривых всех исследованных сплавов наблюдали два асимметричных экзотермических пика, обусловленных развитием кристаллизации в два этапа. Температура первого пика в зависимости от химического состава сплавов изменяется от 298°C (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$) до 318°C (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$), второго – от 359 до 389°C соответственно. Увеличение содержания железа и одновременное снижение содержания никеля приводит к повышению стабильности аморфного состояния сплавов. Энтальпия низкотемпературной кристаллизации от 1.48 kJ/mol (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Fe}_3\text{La}_4$) до 2.67 kJ/mol (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_1\text{La}_5$), наблюдаемая в исследуемых сплавах, превышает величину тепловыделения при кристаллизации чистого алюминия в подобных сплавах. Так, для сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Nd}_2$ она составляет 0.94 kJ/mol [4].

Первоначальное выделение нанокристаллического алюминия из аморфной матрицы в процессе непрерывного нагрева определяется его концентрацией в сплаве, а также, как было показано ранее [5], размерным критерием λ , зависящим от атомного объема и концентрации легирующих элементов. Расчеты показали, что значения λ колеблются от 0.087 до 0.096 в зависимости от состава исследуемых в работе сплавов. В многокомпонентных аморфных системах на основе алюминия первым выделяется нанокристаллический алюминий в случае, если его содержание составляет 82–90 at.%, а критерий λ – от 0.04 до 0.07. Превышение расчетных значений λ для исследуемых сплавов является значимым, в связи с этим первоначального выделения нанокристаллического алюминия из аморфной фазы не происходит. Кристаллизация является многофазной в каждом температурном интервале, что подтверждено методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Максимальной термической устойчивостью обладает сплав в аморфном состоянии $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$, минимальной – $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$.

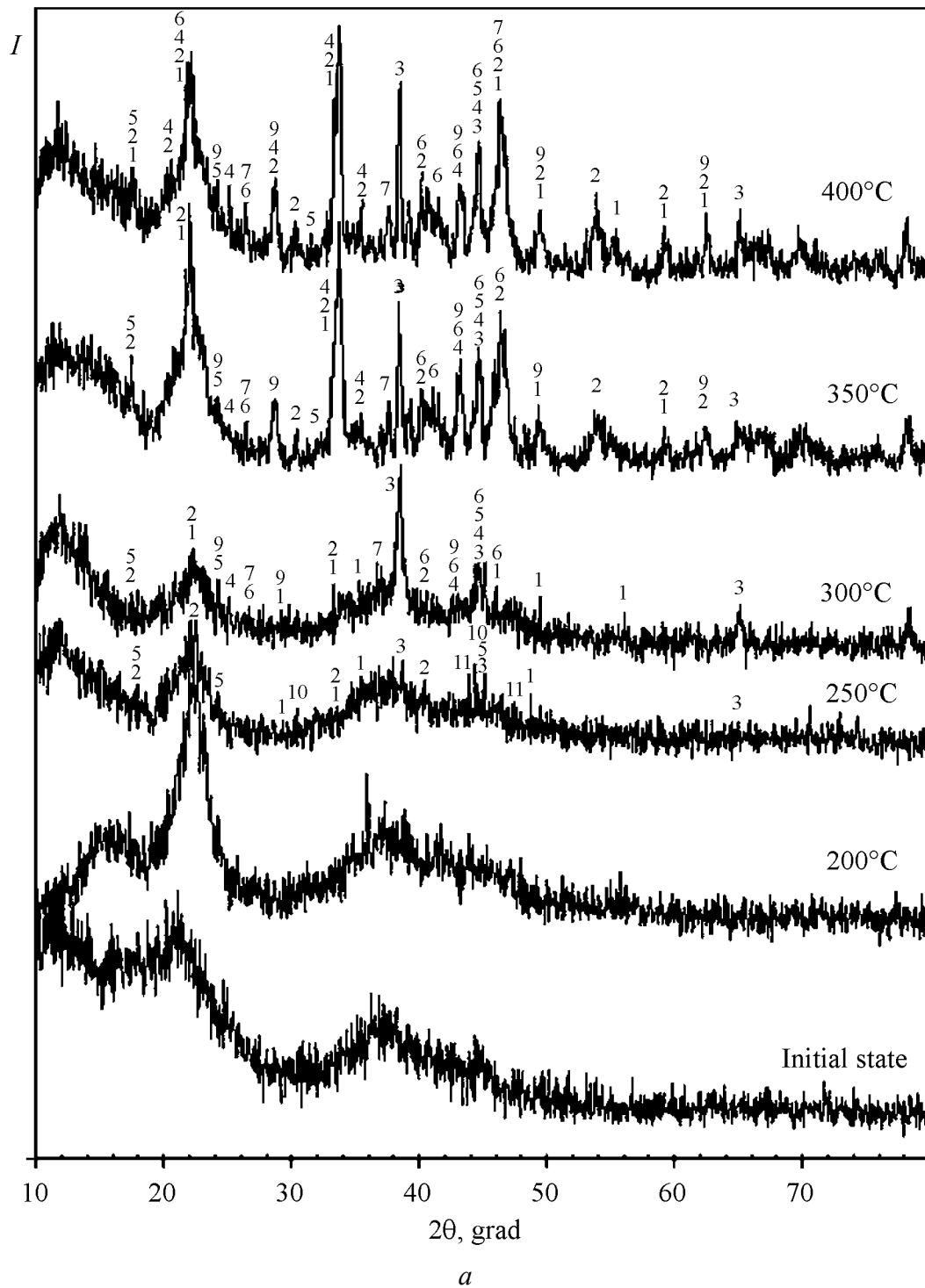
Кристаллизация аморфных сплавов системы Al–Ni–Fe–La при изотермических отжигах вызывает большой интерес в связи с возможностью получения в них наноструктурного состояния. Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что отжиг при температурах 150–200°C с выдержкой 15 min не приводит к существенным изменениям в структуре сплавов (рис. 1,а; 2,а, I). Развиваются процессы релаксации, приводящие к заметному снижению микротвердости, в сплавах сохраняется рентгеноаморфное состояние.

Потеря устойчивости аморфного состояния происходит при отжиге 250°C, 15 min с образованием наноразмерных кристаллических фаз (рис. 1,а; 2,а, II). На дифрактограммах появляются множественные пики интенсивности, четко выражены максимумы от кристаллического алюминия и интерметаллидов $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, LaAl_3 , Al_3Ni_2 , при этом сохраняются два диффузных гало от аморфной матрицы. Электронно-микроскопически в структуре наблюдали обширные области, в которых сохраняется аморфное состояние с характерным диффузным гало на дифракционных картинах, чередующиеся с областями, в которых развивается кристаллизация (рис. 2,а, II, III). В последнем случае формируются точечные дифракционные картины с расположением рефлексов на кольцах, которые сформированы отражением от твердого раствора на основе алюминия и интерметаллидных фаз различного типа.

При повышении температуры отжига от 250 (рис. 2,а, II, III) до 400°C (рис. 2,а, IV–VI) по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1,а) относительное содержание кристаллического алюминия колеблется от 18 до 35% при принятом общем количестве закристаллизованного объема 100%. Закристаллизованный твердый раствор характеризуется заметной разнотернистостью. При среднем размере зерен порядка 100 nm (после отжига 400°C, 15 min) отдельные зерна имеют размеры 200–250 nm.

Таким образом, сопоставление результатов, полученных методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и калориметрии, пока-

зало, что изотермический отжиг в интервале температур от 250 до 400°C приводит к формированию многофазной аморфно-кристаллической структуры с большой объемной долей наноразмерных интерметаллидных фаз, выделяющихся как по границам, так и в объеме зерен. Микротвердость сплавов (400–420 HV10 аморфных лент в зависимости от химического состава) с повышением температуры отжига имеет немонотонную зависимость (рис. 2,*a*).



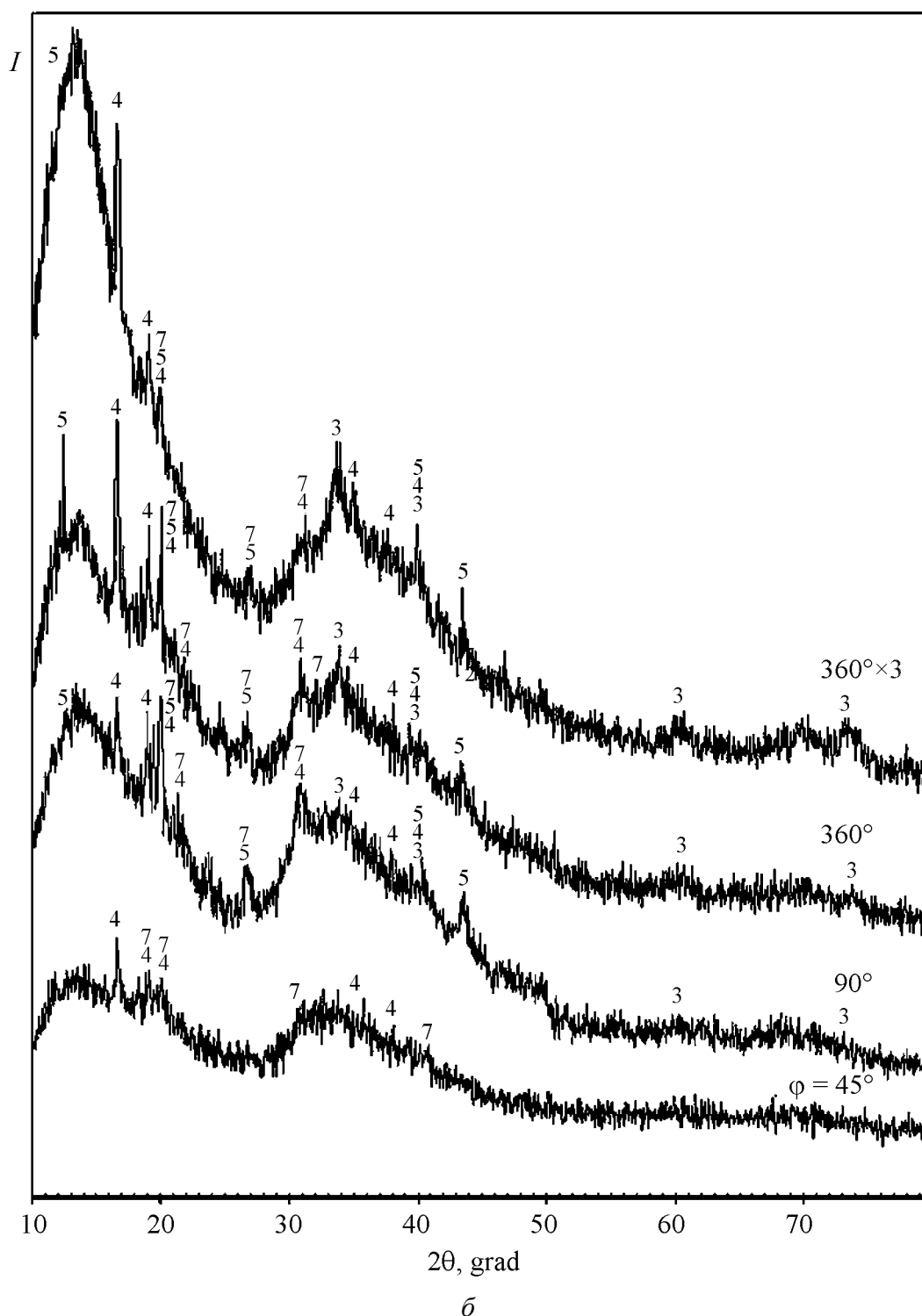


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$: *a* – после стеклования (исходное состояние) и изотермического отжига в интервале температур 200–400°C с выдержкой 15 min; *б* – после деформации с углом закручивания ϕ . Обозначения: 1 – LaAl_4 , 2 – $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, 3 – Al, 4 – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 5 – Al_3Ni_2 , 6 – Al_3Ni , 7 – LaAl_3 , 9 – Al_5Fe_2 , 10 – AlNi , 11 – AlNi_3

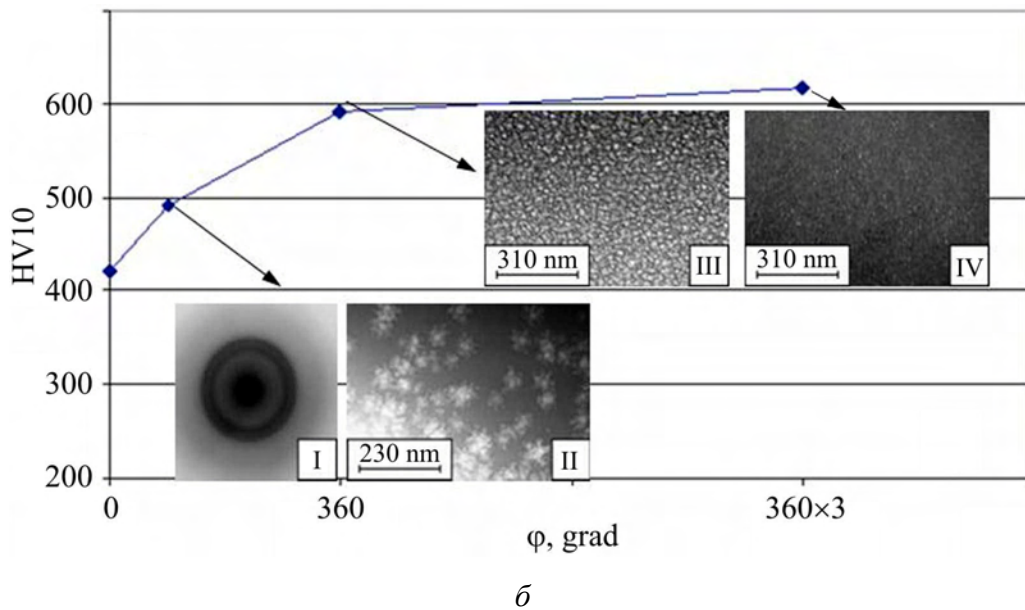
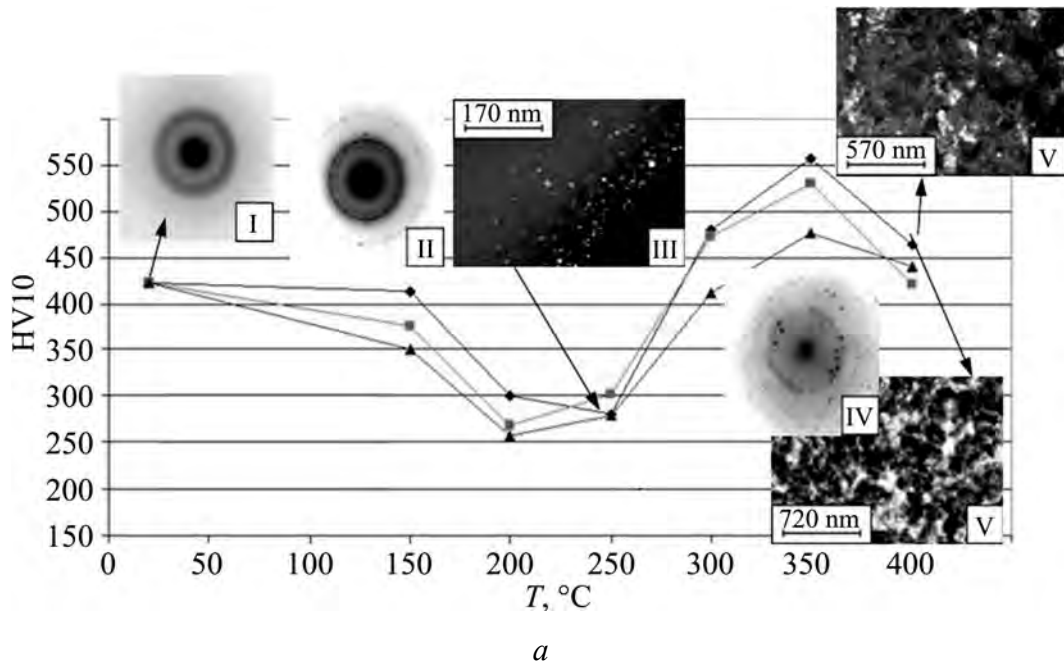


Рис. 2. Зависимости микротвердости образцов сплава $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$ от температуры изотермического отжига (*a*) и от угла закручивания φ (*б*):

a: электронно-микроскопические изображения структуры (III, V – темнопольные, VI – светлопольное) и дифракционные картины (I, II, IV) после стеклования (исходное состояние – I) и отжига при температуре 250 (II, III) и 400°C (IV–VI) с выдержкой 15 (–♦–), 30 (–■–) и 60 min (–▲–);

б: электронно-микроскопические изображения структуры (II, III – светлопольные, IV – темнопольное) и дифракционная картина (I) после ИПД: I, II – $\varphi = 90^\circ$, III – 360, IV – 360 × 3

При температурах ниже температуры начала кристаллизации микротвердость понижается на 25–30% в результате развития низкотемпературной релаксации в аморфной матрице. С повышением температуры отжига микротвердость возрастает и достигает максимальных значений 5.50–5.85 GPa (сплавы $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$ и $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Fe}_3\text{La}_4$ соответственно) после отжига при температуре 350°C, время выдержки до 60 min, что связано с частичной кристаллизацией аморфной матрицы с образованием субмикроструктурного твердого раствора на основе алюминия и наноразмерных интерметаллидов различных типов.

Структура сплавов после ИПД. Влияние ИПД сдвигом под давлением при комнатной температуре на особенности формирования структуры исследовали на рентгеноаморфных сплавах $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$ и $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$ соответственно с минимальной и максимальной устойчивостью структуры к термическим воздействиям. После сдвига под давлением 8 GPa с углом закручивания $\varphi = 45^\circ$ структура обоих сплавов по данным рентгеноструктурного (рис. 1,б) и электронно-микроскопического анализов остается практически неизменной. На соответствующих электронно-микроскопических дифракциях и рентгенограммах сохраняются диффузные гало, полученные отражением от аморфной матрицы.

Увеличение угла закручивания $\varphi \geq 90^\circ$ (что соответствует повышению степени деформации) приводит к заметным изменениям в структуре обоих сплавов. На дифрактограммах наблюдаются множественные пики интенсивности, появление которых связано с частичной кристаллизацией в аморфной матрице с выделением кристаллического алюминия и интерметаллидов при комнатной температуре. Количество выделяющегося алюминия при $\varphi = 90^\circ$ невелико, о чем свидетельствует небольшая интенсивность дифракционных пиков. Температура начала кристаллизации на 230°C ниже, чем при изотермическом отжиге исследованных сплавов. Электронно-микроскопически в структуре наблюдали небольшие группы наноразмерных кристаллов алюминия размером 10 ± 3 nm, окруженные аморфной матрицей (рис. 2,б, I, II). Выделение нанокристаллов алюминия не связано с зонами локализованного сдвига, как наблюдали ранее на чистом алюминии [6]. Дополнительные пики на рентгенограммах свидетельствуют об одновременном выделении кристаллического алюминия и интерметаллидов $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_3Ni_2 , LaAl_3 .

С увеличением степени деформации ($90^\circ < \varphi \leq 360^\circ \times 3$) интенсивность пиков на дифрактограммах несколько возрастает, что свидетельствует о некотором увеличении объемной доли кристаллических фаз. При этом сохраняются диффузные гало, полученные в результате отражения от аморфной матрицы. Электронно-микроскопически наблюдали однородное распределение наночастиц кристаллических фаз в аморфной матрице (рис. 2,б, III, IV). После максимальной степени деформации, соответствующей $\varphi = 360^\circ \times 3$ (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$) и $\varphi = 360^\circ \times 6$ (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$), формируется сложная аморфно-нанокристаллическая структура, в состав которой входят

кристаллический алюминий и интерметаллиды $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_3Ni_2 , LaAl_3 . Размер кристаллитов, определенный по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, увеличивается незначительно и составляет 11 ± 3 нм (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$). Одномодальное распределение частиц кристаллического алюминия по размерам после ИПД с $\varphi = 360^\circ$ изменяется на двумодальное после ИПД с $\varphi = 360^\circ \times 6$. Растет количество частиц большего размера, что, вероятно, связано с коагуляцией частиц алюминия.

Снижение давления до 4 ГПа при ИПД смещает начало кристаллизации в область больших деформаций. Первые пики интенсивности на дифрактограммах обоих сплавов от кристаллического алюминия и интерметаллида $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ наблюдали после деформации, соответствующей $\varphi = 360^\circ$. При последующем увеличении степени деформации до $\varphi = 360^\circ \times 3$ наряду с кристаллическими фазами Al и $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ выделяется интерметаллид LaAl_3 . Кристаллизация в сплавах не завершается в исследованном интервале степеней деформирования. Электронно-микроскопически в обоих сплавах наблюдали смешанную аморфно-нанокристаллическую структуру.

На примере сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$ показано, что изотермический отжиг (300°C , 15 min) образцов после ИПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 360^\circ$) стимулирует развитие кристаллизации: заметно увеличивается интенсивность пиков $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ алюминия и дополнительно выделяется интерметаллид La_2Ni_3 . Сформированная при ИПД аморфно-нанокристаллическая структура является более устойчивой к воздействию температуры. В отличие от двухстадийной кристаллизации, развивающейся при непрерывном нагреве сплавов в аморфном состоянии, после ИПД на калориметрических кривых наблюдается только высокотемпературный максимум при $T = 334^\circ\text{C}$, свидетельствующий об одностадийной кристаллизации.

Микротвердость после ИПД. По мере увеличения степени деформации при ИПД под давлением $P = 8$ ГПа наблюдали закономерное интенсивное повышение микротвердости от 420 до ~ 600 HV10 с ростом угла закручивания φ до 360° , что связано с интенсивным развитием нанокристаллизации в сплавах. При последующем увеличении степени деформации (соответственно росту числа оборотов до $360^\circ \times 3$) интенсивность повышения микротвердости существенно уменьшается. Максимальные значения, равные 620 HV10 (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$) и 700 HV10 (сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Fe}_4\text{La}_4$), показали сплавы после ИПД с углом закручивания $\varphi = 360^\circ \times 3$. Полученные значения микротвердости свидетельствуют о высокой прочности сплавов в соответствии с эмпирической зависимостью $\text{HV} = 3\sigma_{ys}$, где HV и σ_{ys} – значения микротвердости и предела текучести соответственно.

Необычная зависимость микротвердости от угла закручивания φ обнаружена в обоих сплавах при сдвиге под давлением $P = 4$ ГПа. В интервале углов закручивания $45^\circ < \varphi < 360^\circ \times 3$ величина HV10 уменьшается на 20–25%, а при $\varphi > 360^\circ \times 3$ – растет, достигая значений исходной микротвердости сплава в рентгеноаморфном состоянии при $\varphi = 360^\circ \times 6$. Для выяснения

причин различного поведения сплавов в условиях изменения давления при ИПД необходимо проведение дальнейших структурных исследований, в том числе электронно-микроскопических.

Выводы

Проведены комплексные электронно-микроскопическое и рентгеноструктурное исследования структуры алюминиевых сплавов, легированных никелем (7–9 at.%), железом (1–4 at.%) и лантаном (4–5 at.%), после аморфизации, термической обработки и интенсивной пластической деформации сдвигом под давлением.

1. Установлено, что в сплавах в результате быстрой закалки формируется рентгеноаморфное состояние с небольшой объемной долей неоднородно распределенных интерметаллидных фаз $Al_{13}Fe_4$, $LaAl_3$, La_3Al_{11} , Al_3Ni . Потеря устойчивости структурного состояния происходит при изотермическом отжиге ($T = 250^\circ C$, 15 min) в результате развития частичной кристаллизации с одновременным образованием нанокристаллического алюминия и интерметаллидных фаз различного химического состава. Термическая стабильность алюминиевых сплавов возрастает с повышением содержания железа и понижением количества никеля.

2. Показано, что с повышением температуры отжига в аморфных алюминиевых сплавах увеличивается объемная доля кристаллической фазы, растет средний размер зерна. Отжиг при $400^\circ C$, 15 min приводит к кристаллизации с образованием субмикроструктурной структуры (размер зерна ~ 100 nm) на основе твердого раствора алюминия, упрочненного наноразмерными интерметаллидами различных типов. В структуре наблюдается разнотернистость.

3. ИПД сдвигом под давлением 4 и 8 GPa (угол закручивания 360 и 90° соответственно) сопровождается частичной кристаллизацией рентгеноаморфных сплавов с образованием нанокристаллического алюминия и интерметаллидов со средним размером зерен ~ 10 nm. Повышение степени деформации не приводит к заметному изменению размеров нанокристаллической структурной составляющей.

4. Максимальные значения микротвердости (620 и 700 HV10 для сплавов $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$ и $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$) показали сплавы после ИПД при давлении 8 GPa с углом закручивания $\varphi = 360^\circ \times 3$, что заметно превышает микротвердость сплавов после изотермического отжига.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
2. P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski, Scr. Mater. **48**, 1537 (2003).
3. Ю.К. Ковнеристый, В.В. Молоканов, Н.В. Куракова, П.П. Умнов, Т.А. Свиридова, Перспективные материалы № 4, 66 (2007).

4. *Y.H. Kim, G.S. Choi, I.G. Kim, A. Inoue*, Mater. Trans., JIM **37**, 1471 (1996).
5. *A.P. Tsai, T. Kamiyama, A. Inoue, T. Masumoto*, Acta Mater. **45**, 1477 (1997).
6. *W.H. Jiang, F.E. Pinkerton, M. Atzmon*, Scr. Mater. **48**, 1195 (2003).

N.D. Bakhteva, E.V. Popova

NANOCRYSTALLIZATION FEATURES OF AMORPHOUS ALUMINIUM ALLOYS SUBJECTED TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Structure of aluminium-based (85 at.%) amorphous alloys alloyed with nickel, iron and lanthanum has been studied after heat treatment and severe plastic deformation (SPD) by torsion under a pressure of 8 and 4 GPa. It is shown that after the glass transition mainly amorphous structure is revealed with thermal stability increasing with iron content. It has been found that SPD leads to nanocrystallization with formation of multiphase amorphous-nanoscale structure. Influence of pressure magnitude on features of nanocrystallization evolution process in amorphous alloys has been investigated.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$ alloy: *a* – after glass transition (initial state) and isothermal annealing in the 200–400°C temperature range, maintained for 15 min; *b* – after deformation with twisting angle φ . Designation: 1 – LaAl_4 , 2 – $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, 3 – Al, 4 – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 5 – Al_3Ni_2 , 6 – Al_3Ni , 7 – LaAl_3 , 9 – Al_5Fe_2 , 10 – AlNi, 11 – AlNi_3

Fig. 2. Dependences of microhardness of the $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Fe}_2\text{La}_4$ alloy samples on temperature of isothermal annealing (*a*) and on twisting angle φ (*b*):

a: electron-microscope pictures of the structure (III, V – dark field, VI – bright field) and diffraction patterns (I, II, IV) after glass transition (initial state – I) and annealing at a temperature of 250 (II, III) and 400°C (IV–VI), maintenance 15 (–◆–), 30 (–■–) and 60 min (–▲–);

b: electron-microscope pictures of the structure (II, III – bright field, IV – dark field) and diffraction pattern (I) after SPD: I, II – $\varphi = 90^\circ$, III – 360, IV – 360 × 3