

УДК 538.91:53(092+096)

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТАХ Al–Ni–Y ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И ДЕФОРМАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2022 г. И. В. Стерхова^{a, b, *}, В. И. Ладьянов^a, В. Е. Сидоров^{a, c}, А. В. Мокшин^{a, b}

^aУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426000 Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Россия

^cУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, 620017 Россия

*e-mail: irina.sterkhova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа проведены сравнительные исследования кристаллизации быстрозакаленных лент $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Y_5$ при термическом и деформационном воздействиях. Показано, что в условиях непрерывного нагрева кристаллизация быстрозакаленных лент $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Y_5$ начинается с выделения пересыщенного твердого раствора на основе α -Al. При этом для ленты $Al_{90}Y_{10}$ при последующем нагреве переход в кристаллическое состояние протекает через промежуточную стадию с образованием метастабильной фазы Al_4Y . Показано, что под действием интенсивной пластической деформации кручением при давлении 3 ГПа с вращением от 0 до 12 оборотов полной кристаллизации быстрозакаленных лент не происходит. Кристаллизация лент $Al_{90}Y_{10}$, инициируемая деформацией, протекает с образованием метастабильной фазы Al_4Y (после 1 оборота) и фазы Al_2Y (после 4 оборотов), при этом формирование последней не наблюдается в процессе непрерывного нагрева исходной ленты. Кристаллизация лент $Al_{87}Ni_8Y_5$ под действием интенсивной пластической деформации кручением протекает с образованием кристаллов α -Al после 1 оборота.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, быстрозакаленные ленты, кристаллизация, метод интенсивной пластической деформации кручением, пересыщенный твердый раствор, метастабильная фаза, интерметаллид.

DOI: 10.31857/S1028096022020169

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы на основе системы Al–PM–R3M проявляют высокие прочностные свойства в сочетании с хорошей пластичностью и относительно низким удельным весом сплава [1, 2]. Повышение механических характеристик этих сплавов возможно за счет формирования аморфно-нанокристаллической структуры [3–5], которая, как правило, представлена нанокристаллами Al, окруженными аморфной матрицей. Прочностные характеристики наноструктурированных алюминиевых аморфных сплавов практически в 1.5 раза выше, чем для аморфных сплавов [6] и более чем в два раза превышают предел прочности высокопрочных промышленных сплавов Al [7, 8]. Наиболее распространенным способом получения наноконструктивной структуры в аморфных сплавах является частичная кристаллизация аморфной матрицы при различных внешних воздействиях (термическом, деформационном, облучением нейтронами или электронами) [2, 3, 7, 9].

При этом установление условий образования аморфно-нанокристаллической структуры в сплавах, ее стабильности и эволюции в процессе дальнейшей обработки являются актуальными вопросами. Следует также отметить, что химический состав и структура нанокристаллов в результате различных способов их синтеза из аморфных сплавов могут отличаться [3].

В цели работы входило провести сравнительные исследования процессов кристаллизации быстрозакаленных лент $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Y_5$ при термическом и деформационном воздействиях методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Быстрозакаленные ленты $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Y_5$ были получены в Институте металлофизики им.

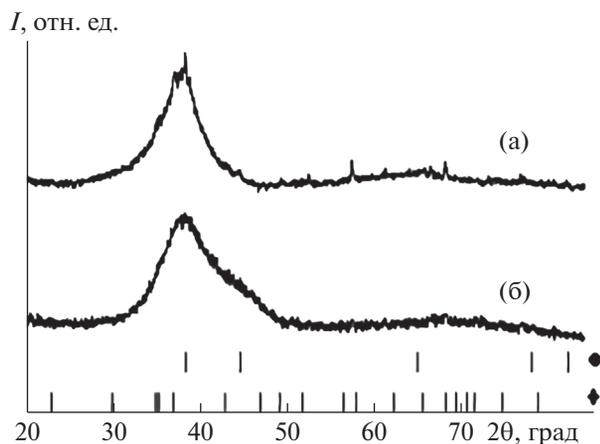


Рис. 1. Рентгенограммы быстрозакаленных лент $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (а), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (б) (штрихи – диаграммы соответствующих фаз: ● – $\alpha\text{-Al}$, ◆ – Al_4Y).

Г.В. Курдюмова НАН Украины методом спиннингования ограниченной струи расплава на быстровращающийся медный диск в защитной атмосфере гелия. Температура расплавов перед закалкой составляла $950\text{--}1000^\circ\text{C}$. Скорость вращения диска – 1500 об./мин. Толщина быстрозакаленных лент длиной несколько метров составляла $35\text{--}55$ мкм, ширина ~ 11 мм. Интенсивную пластическую деформацию кручением (ИПДК) проводили в наковальнях Бриджмена из стали ШХ15 по методике, описанной в работе [10], при комнатной температуре и давлении 3ГПа с вращением нижней наковальни от 0 до 12 оборотов. Скорость вращения нижней наковальни Бриджмена составляла 1 об./мин.

Исследование процессов кристаллизации быстрозакаленных лент $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Perkin Elmer Diamond DSC и рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS). Калориметрические измерения проводили в интервале температур от 50 до 600°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона. Для обработки термограмм использовали пакет программ, входящий в состав калориметра.

Рентгеновский дифракционный анализ структуры проводили на $\theta\text{--}\theta$ дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS) в геометрии параллельного

Таблица 1. Температуры начала каждой стадии кристаллизации быстрозакаленных лент $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ при непрерывном нагреве

	T_1	T_2	T_3	T_4
$\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$	190	260	340	380
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$	215	320	350	–

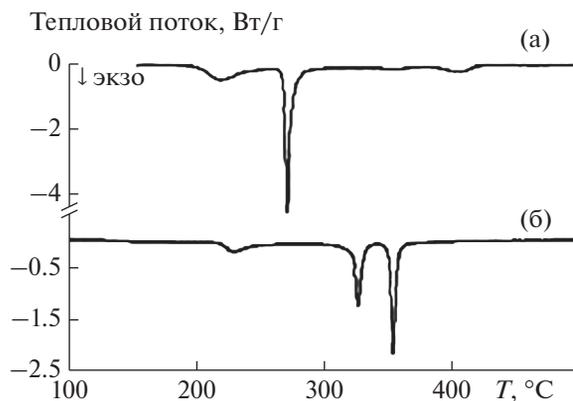


Рис. 2. Термограммы нагрева быстрозакаленных лент $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (а), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (б).

пучка с CuK_α излучением, параболическим зеркалом Гёбеля (60 мм) на первичном пучке и полупроводниковым $\text{Si}(\text{Li})$ детектором Sol-XE. Структурно-фазовые превращения при нагреве ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$) *in-situ* исследовали с использованием высокотемпературной камеры НТК1200 Anton Paar и высокоскоростного детектора Vantec-1. Уточнение структуры на основе дифракционных данных выполнено с использованием TOPAS 4.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа, как контактная, так и свободная стороны исходной быстрозакаленной ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ характеризуются аморфно кристаллической структурой (рис. 1а). На рентгенограммах на фоне аморфного гало присутствуют пики кристаллических фаз, твердого раствора на основе $\alpha\text{-Al}(\text{Y})$ и Al_4Y . Исходное состояние быстрозакаленной ленты $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ рентгеноаморфное (рис. 1б).

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что кристаллизация исследованных лент при непрерывном нагреве носит многостадийный характер. Кристаллизация быстрозакаленной ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ сопровождается 4 экзотермическими эффектами, а $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ – 3 пиками тепловыделения (рис. 2). Температуры начала каждой стадии кристаллизации быстрозакаленных лент приведены в табл. 1.

Наблюдаемый многоступенчатый характер перехода аморфных структур в кристаллическое состояние является типичным практически для всех аморфных сплавов системы $\text{Al}\text{-ПМ}\text{-РЗМ}$ [11, 12]. Как следует из результатов калориметрических исследований, термическая устойчивость аморфных фаз в исследованных сплавах зависит от их химического состава. Наибольшей термической стабильностью обладает быстрозакаленная лента $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$. Как видно из представленных на рис. 2

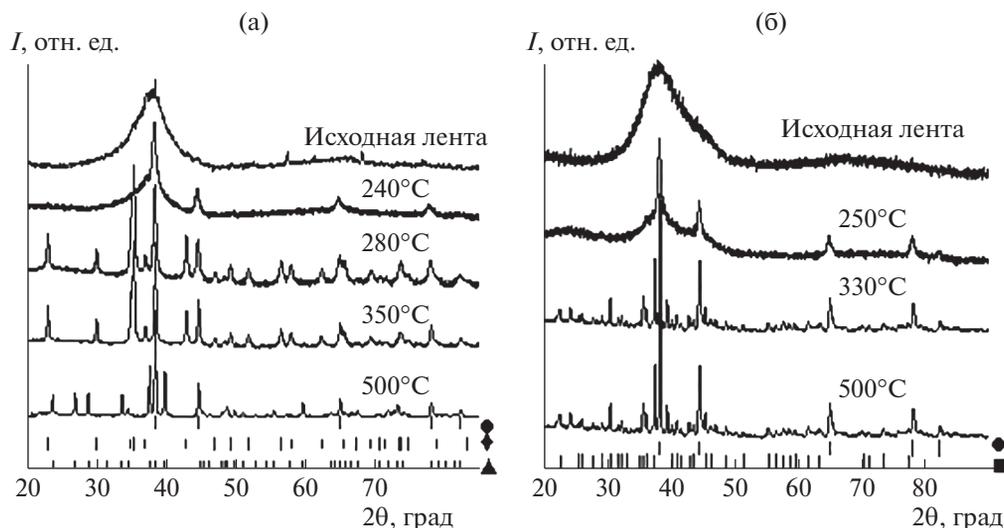


Рис. 3. Рентгенограммы быстрозакаленных лент $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (а) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (б), отожженных при различных температурах (штрихи – диаграммы соответствующих фаз: ● – $\alpha\text{-Al}$, ◆ – Al_4Y , ▲ – Al_3Y , ■ – $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$).

термограмм, все стадии кристаллизации лент хорошо отделены друг от друга. В этом случае для определения последовательности образования кристаллических фаз на каждой стадии были проведены отжиги лент при температурах, соответствующих завершению каждой стадии кристаллизации. Рентгенограммы лент, отожженных при различных температурах, представлены на рис. 3.

Согласно полученным результатам, кристаллизация быстрозакаленной ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ протекает с выделением на первом этапе из аморфной матрицы кристаллов пересыщенного твердого раствора на основе $\alpha\text{-Al}$ с параметром решетки 4.0650 \AA (рис. 3а). Следующая стадия кристаллизации соответствует эвтектической кристаллизации $\alpha\text{-Al}$ и метастабильной фазы Al_4Y ($a = 4.2064 \text{ \AA}$ и $c = 9.6960 \text{ \AA}$). На рентгенограмме ленты после отжига при температуре 280°C присутствуют пики, соответствующие кристаллам $\alpha\text{-Al}$ и Al_4Y , аморфная фаза отсутствует (рис. 3а). После завершения третьей стадии кристаллизации вид рентгенограмм не меняется. При этом наблюдается уменьшение параметра решетки твердого раствора на основе Al до 4.0502 \AA . Полученное значение параметра решетки $\alpha\text{-Al(Y)}$ становится близким к значению параметра решетки равновесного Al [13]. Таким образом, можно предположить, что на третьей стадии кристаллизации происходит распад пересыщенного твердого раствора $\alpha\text{-Al(Y)}_{\text{пер}}$ с выделением Al_4Y . При последующем нагреве выше 375°C (температуры начала последней стадии кристаллизации) наблюдается распад метастабильной фазы Al_4Y с образованием равновесного интерметаллида Al_3Y ($a = 6.1861 \text{ \AA}$, $b = 21.0440 \text{ \AA}$). Таким образом, при непрерывном нагреве кристаллизация быстрозакаленной ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ про-

текает по следующему механизму: ам. фаза \rightarrow ам. фаза' + $\alpha\text{-Al}_{\text{пер}} \rightarrow \alpha\text{-Al}_{\text{пер}} + (\alpha\text{-Al} + \text{Al}_4\text{Y})_{\text{эвт}} \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_4\text{Y} \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_3\text{Y}$.

Для сплава тройной системы $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ при непрерывном нагреве кристаллизация быстрозакаленных лент также начинается по первичному механизму и протекает в три стадии, температуры которых представлены в табл. 1. Как следует из результатов рентгеноструктурного анализа лент, отожженных при различных температурах, на первой стадии происходит выделение кристаллов пересыщенного твердого раствора на основе $\alpha\text{-Al}$ с параметром решетки 4.0609 \AA (рис. 3б). Вторая стадия соответствует эвтектической кристаллизации твердого раствора на основе $\alpha\text{-Al}$ и орторомбического соединения $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ с параметрами решетки $a = 4.0632 \text{ \AA}$, $b = 15.960 \text{ \AA}$, $c = 26.990 \text{ \AA}$. Следующая стадия кристаллизации сопровождается распадом $\alpha\text{-Al}_{\text{пер}}$ при этом параметр решетки твердого раствора на основе Al значительно уменьшается (до 4.0559 \AA). Таким образом, кристаллизация быстрозакаленных лент $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ при непрерывном нагреве протекает по следующему механизму: ам. фаза \rightarrow ам. фаза' + $\alpha\text{-Al}_{\text{пер}} \rightarrow \alpha\text{-Al}_{\text{пер}} + (\alpha\text{-Al} + \text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3)_{\text{эвт}} \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$.

На рис. 4 представлены рентгенограммы быстрозакаленных лент $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ после интенсивной пластической деформации кручением. Для быстрозакаленной ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ в условиях небольших деформаций кручением со степенью деформации до $\epsilon = 3.3$ (до 1/4 оборота) наблюдается измельчение присутствующих в аморфно-кристаллической ленте фаз (твердого раствора на основе $\alpha\text{-Al}$ и Al_4Y) (рис. 4а). При $\epsilon = 4$, соответствующей 1/2 оборота, пики, соответствующие

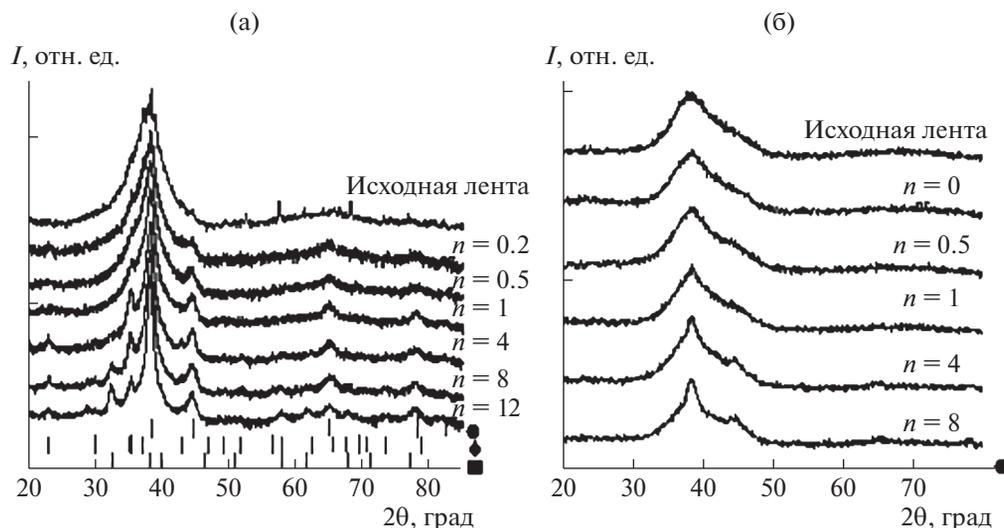


Рис. 4. Рентгенограммы быстрозакаленных лент $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (а) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (б) после интенсивной пластической деформации кручением при 3 ГПа, n – число оборотов (штрихи – диаграммы соответствующих фаз: ● – $\alpha\text{-Al}$, ◆ – Al_4Y , ■ – Al_2Y).

Al_4Y , уменьшаются и сглаживаются с аморфным гало. Дальнейшее увеличение степени деформации сопровождается ростом кристаллов Al_4Y при $\varepsilon = 4.7$ (после 1 оборота) и формированием кристаллов Al_2Y при $\varepsilon = 6$ (после 4 оборотов) (рис. 4а). При этом в деформированных образцах сохраняется определенная доля аморфной фазы. При последующем нагреве деформированных образцов, степень деформации которых не превышает $\varepsilon = 4.7$ (до 1 оборота), наблюдается незначительное повышение термической стабильности аморфной матрицы, а характер ее кристаллизации совпадает с кристаллизацией исходной ленты при непрерывном нагреве. Кристаллизация деформированных образцов с $\varepsilon > 4.7$ характеризуется двумя экзотермическими эффектами. При этом первая стадия сопровождается ростом сформированных под действием интенсивной пластической деформации кручением кристаллических фаз $\alpha\text{-Al}$, Al_4Y и распадом Al_2Y при температуре 250°C . На второй стадии наблюдается распад метастабильной фазы Al_4Y с образованием равновесного интерметаллида Al_3Y .

Под воздействием интенсивной пластической деформации кручением аморфная лента $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ начинает кристаллизоваться при $\varepsilon = 4.3$ (после 1 оборота) с выделением кристаллов твердого раствора $\alpha\text{-Al}$. Дальнейшее увеличение степени деформации до $\varepsilon = 7.5$ (до 8 оборотов) сопровождается только незначительным увеличением доли твердого раствора на основе Al (рис. 4б). Последующий нагрев деформированных образцов показал, что при небольших степенях деформации до $\varepsilon = 4.3$ (до 1 оборота) характер кристаллизации совпадает с кристаллизацией исходной аморфной

ленты при непрерывном нагреве. Однако с повышением степени деформации наблюдается снижение температуры образования $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ из аморфной матрицы до 330°C . Для деформированных образцов с $\varepsilon > 4.3$ (более 1 оборота) кристаллизация при термическом воздействии начинается с образования по эвтектическому механизму $\alpha\text{-Al}$ и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$. Таким образом, полученные данные показывают, что при интенсивной пластической деформации кручением быстрозакаленных лент исследованных сплавов при увеличении числа оборотов наблюдается изменение их структурно-фазового состояния. При этом полной кристаллизации быстрозакаленных лент при выбранных условиях интенсивной пластической деформации кручением (давлении 3 ГПа с вращением от 0 до 12 оборотов) не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведены сравнительные исследования кристаллизации быстрозакаленных лент $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ при термическом и деформационном воздействиях. Показано, что в условиях непрерывного нагрева кристаллизация быстрозакаленных лент $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ начинается по первичному механизму с выделения пересыщенного твердого раствора на основе $\alpha\text{-Al}$, который распадается при более высоких температурах. При этом для ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при последующем нагреве переход в кристаллическое состояние протекает через промежуточную стадию с образованием метастабильной фазы Al_4Y .

Установлено, что при интенсивной пластической деформации кручением при давлении 3 ГПа

с вращением от 0 до 12 оборотов полной кристаллизации быстроокаленных лент не происходит. Кристаллизация лент $Al_{90}Y_{10}$, инициируемая деформацией, протекает с образованием метастабильных фаз Al_4Y (после 1 оборота) и Al_2Y (после 4 оборотов), причем формирование последней не наблюдается в процессе непрерывного нагрева исходной ленты. Кристаллизация лент $Al_{87}Ni_8Y_5$, инициируемая деформацией, протекает с образованием кристаллов α -Al после 1 оборота.

БЛАГОДАПРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-12-00022. Авторы выражают признательность д. ф.-м. н. В.К. Носенко (Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины) за помощь в получении быстроокаленных лент $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8Y_5$, а также С.М. Иванову, Е.А. Печиной (Физико-технический институт УрО РАН) за помощь в проведение интенсивной пластической деформации кручением быстроокаленных лент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freitag J.M., Koknaev R.G., Sabet-Sharghi R., Koknaeva M., Altounian Z. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 3967. <https://doi.org/10.1063/1.361824>
2. Kim H.S., Warren P.J., Cantor B., Lee H.R. // Nanostructured materials. 1999. V. 11. P. 241.
3. Абросимова Г.Е. // УФН. 2011. Т. 181. № 12. С. 1265. <https://doi.org/10.3367/UFN.0181.201112b.1265>
4. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., Shuang S., Wang Q., Wang A.D., Wang J.G., Yang Y. // Materials Today Advances. 2019. V. 4. P. 100027. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>
5. Kim S.Y., Lee G.Y., Park G. H., Kim H.A., Lee A-Y., Scudino S., Prashanth K.G., Kim D.H., Eckert J., Lee M.H. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 1090. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19337-7>
6. Бойчихин Л., Ковбуз М., Герцик О., Носенко В., Котур Б. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 2. С. 209.
7. Inoue A., Kimura H. // J. Light Met. 2001. V. 1. P. 31. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(00\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(00)00004-3)
8. Белов А.Ф., Бенедиктова Г.П., Висков А.С., Николенко В.В., Вишневецкий Г.Е., Герасимова Л.И., Карман М.Г., Клыпин А.А., Морозова Т.С., Потемкин А.Я., Рябченко Е.В., Тереньтьева В.С., Фролов Ю.П. Структура и свойства авиационных материалов. Москва: Металлургия, 1989. 400 с.
9. Louzguine D.V., Inoue A. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 311. P. 281. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01375-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01375-3)
10. Печина Е.А., Иванов С.М., Ладьянов В.И., Чуков Д.И., Дорофеев Г.А., Кузьминых Е.В., Мокрушина М.И. // Деформация и разрушение материалов. 2013. № 4. С. 41.
11. Rizzi P., Battezzati L. // J. Alloys Compd. 2007. V. 434–435. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.186>
12. Wollgartenz M., Sahoo K.L., Haug J., Banhart J. // Matr. Sci. Eng. A. 2007. V. 449–451. P. 1049.
13. Nakashima P.N.H. // Encyclopedia of Aluminum and its alloys. Boca Raton: CRC Press. 2018. P. 488. <https://doi.org/10.1201/9781351045636-140000245>

Structural-Phase Transformation in Rapidly Quenched Al–Ni–Y Ribbons under Thermal and Pressure Effects

I. V. Sterkhova^{1, 2, *}, V. I. Lad'yanov¹, V. E. Sidorov^{1, 3}, and A. V. Mokshin^{1, 2}

¹Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426000 Russia

²Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

³Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, 620017 Russia

*e-mail: irina.sterkhova@mail.ru

The comparative investigations of crystallization of the rapidly quenched $Al_{90}Y_{10}$ and $Al_{87}Ni_8Y_5$ ribbons under thermal and deformation effects was carried out by the methods of differential scanning calorimetry and X-ray structural analysis. It is shown that during continuous heating crystallization of the rapidly quenched $Al_{90}Y_{10}$ and $Al_{87}Ni_8Y_5$ ribbons begins with the formation of the supersaturated solid solution based on α -Al. At this, for $Al_{90}Y_{10}$ ribbon during subsequent heating transition to crystalline state proceeds through intermediate stage to form the metastable phase, Al_4Y . It is shown that under the action of severe plastic deformation by high-pressure torsion at a pressure of 3 GPa with rotation from 0 to 12 revolutions a complete crystallization of these rapidly quenched ribbons does not occur. The crystallization of the $Al_{90}Y_{10}$ ribbon initiated by deformation proceeds to the formation of the Al_4Y metastable phase (after 1 revolution) and the Al_2Y phases (after 4 revolutions), while the formation of the latter is not observed in the process of continuous heating of the original ribbon. The crystallization of the $Al_{87}Ni_8Y_5$ ribbon under the action of the high-pressure torsion proceeds with the formation of α -Al crystals after 1 revolution.

Keywords: aluminum alloys, rapidly quenched ribbons, crystallization, severe plastic deformation by high-pressure torsion, supersaturated solid solution, metastable phase, intermetallic.