

07,11

## Структурные аспекты деформационной аморфизации кристаллического сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при кручении под высоким давлением

© Р.В. Сундеев<sup>1,2</sup>, А.В. Шалимова<sup>2</sup>, А.М. Глезер<sup>2,3</sup>, Е.А. Печина<sup>4</sup>, М.В. Горшенков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Московский технологический университет (МИРЭА),  
Москва, Россия

<sup>2</sup> ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
Москва, Россия

<sup>4</sup> Физико-технический институт УрО РАН,  
Ижевск, Россия

E-mail: sundeev55@yandex.ru

Проведено исследование эволюции структуры кристаллического сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  в ходе кручения под высоким давлением (КВД) при комнатной температуре. *In situ* зафиксирована кривая изменения момента кручения в зависимости от величины деформации, что позволило непосредственно наблюдать переход материала из кристаллического состояния в аморфное в ходе КВД. Обнаружено, что аморфизация материала в ходе КВД начинается на границах зерен и фрагментов кристаллической фазы. Аморфизированные границы образуют „зернограничный каркас“, в ячейках которого располагается высокодефектная нанокристаллическая фаза. Рост величины деформации приводит к уширению „зернограничного“ каркаса, потере устойчивости кристаллической фазы и, вследствие этого, к фазовому переходу „кристалл → аморфное состояние“.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60034 мол\_а\_дк и в рамках государственного задания МОН № 2017/113.

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45992.19M

### 1. Введение

Структурные и термодинамические аспекты процесса деформационной аморфизации при больших пластических деформациях широко исследуются в последнее время и являются предметом оживленной дискуссии [1–5]. Как правило, этот процесс развивается в склонных к аморфизации, многокомпонентных металлических системах на основе Pd–Cu, Ti–Zr, Zr–Cu, Mg–Cu, Ti–Ni, Fe–B). С конца прошлого столетия начато интенсивное изучение процесса деформационной аморфизации в ходе кручения под высоким давлением (КВД). Особенно активно исследовались сплавы на основе никелида титана [6–8]

В работе [8] впервые были исследованы структурные изменения в сплаве Ti–50.5 ат.%Ni в процессе КВД и предложена схема преобразования кристаллической структуры в аморфное состояние. Высказано предположение о том, что аморфизация начинается на границах „вращающихся“ нанокристаллов. При общем понимании направления, в котором структура кристаллических сплавов эволюционирует в ходе КВД, важные детали этой эволюции, необходимые для конкретного прояснения феноменологического механизма деформационной аморфизации, остаются неясными. Однако такое изучение исключительно важно, так как это прямой способ понимания механизмов больших пластических

деформаций, физика которой еще недостаточно полно развита.

В связи с вышесказанным, целью данной работы является детальное изучение и анализ эволюции структуры кристаллических образцов  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  путем сопоставления силовых параметров деформации, полученных в ходе КВД *in situ*, с результатами структурных исследований, проведенных после разгрузки образца на разных стадиях деформации. Такое исследование должно прояснить вопрос где и как возникает аморфная фаза при КВД кристаллического материала.

### 2. Материал и методика экспериментов

Исходным материалом для исследования служил сплав  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , который удается получить в аморфном состоянии как с помощью метода закалки из расплава [9], так и с помощью метода КВД [2]. Было изучено два структурных состояния материала: полностью аморфное и полностью кристаллическое. Аморфное состояние было получено методом вакуумной закалки из расплава со скоростью охлаждения  $10^6$  °C/s. в виде ленты толщиной около  $50\mu\text{m}$  и шириной 8 mm. Кристаллические образцы получали отжигом исходной ленты —  $500^\circ\text{C}$ , 30 min. Непрерывную фиксацию момен-

та кручения  $M(n)$  в ходе КВД при комнатной температуре, испытания образцов  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  в двух структурных состояниях проводили на модернизированной установке [10]. Относительная погрешность измерений момента кручения и калибровки датчика составляла не более  $\pm 2\%$ . Расчет величины напряжения сдвига ( $\sigma$ ) проводился, согласно [11].

Образцы деформировали при давлении 6 ГПа, комнатной температуре и скорости вращения подвижной наковальни 0.67 грм до величины деформации, соответствующей  $n = 6-8$  оборотам подвижной наковальни. Исследование структуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 1400 при ускоряющем напряжении 160 и 200 кВ, а также в режиме ВРПЭМ на просвечивающем электронном микроскопе Titan 80–300 с корректором сферических aberrаций при 300 кВ с разрешением 0.79 Å. Объекты для электронно-микроскопического исследования диаметром 3 мкм вырезали в середине радиуса испытанного образца. Объемную долю кристаллической фазы ( $V$ ) рассчитывали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [12]. Съемка велась по методу Брега–Брентано в пошаговом режиме в излучении  $CoK\alpha$  с использованием графитового монохроматора на дифрагированном пучке. В некоторых случаях оценку размеров кристаллических фрагментов и величину  $V$  проводили, анализируя электронно-микроскопические изображения.

### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены кривые непрерывного изменения напряжения сдвига  $\sigma(n)$  в ходе КВД при комнатной температуре для исходно кристаллического (кривая 1) и исходно аморфного (кривая 2) сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ . Для сравнения на рис. 1 приведена также кривая 3 непрерывного изменения напряжения сдвига  $\sigma(n)$  для поликристаллической меди, не претерпевающей фазовых превращений в ходе КВД. На кривой 1 наблюдается резкое, почти двукратное возрастание деформирующего напряжения  $\sigma(n)$  в интервале деформаций  $n = 2-4$ , что можно квалифицировать как протекание деформационного фазового перехода. Важно подчеркнуть, что характер деформационной кривой 1 при  $n \geq 4$  аналогичен кривой 2, соответствующей исходно аморфному состоянию сплава. Более того, значения максимальных сдвиговых напряжений  $\sigma_{max}$  для деформационной кривой 1 при  $n \geq 4$  и для кривой 2 (точки A и A' соответственно) полностью совпадают (580 МПа). Это дает нам все основания предполагать, что аномальное возрастание  $\sigma(n)$  на кривой 1 при  $n = 2-4$  связано с переходом исходно кристаллического сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  в аморфное состояние. Кривую 1 для удобства дальнейшего рассмотрения можно условно разделить на 3 стадии: первая стадия КВД ( $n = 0-2$ ) сопровождается незначительным изменением сдвиговых напряжений; на второй стадия

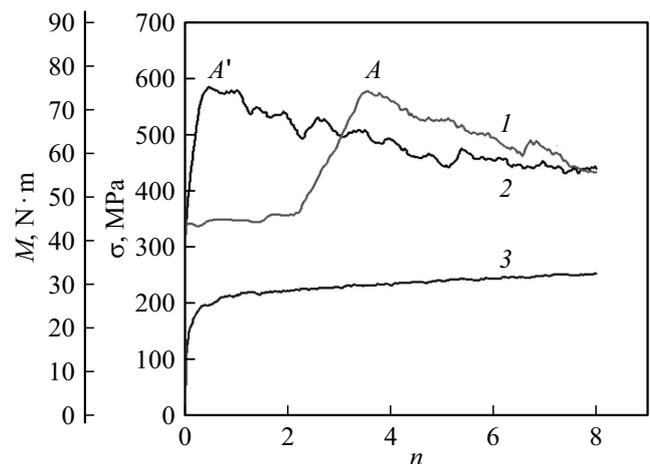


Рис. 1. Зависимость  $M(n)$  и  $\sigma(n)$ : 1 — исходно кристаллический сплав  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , 2 — исходно аморфный сплав  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , 3 — медь M1.

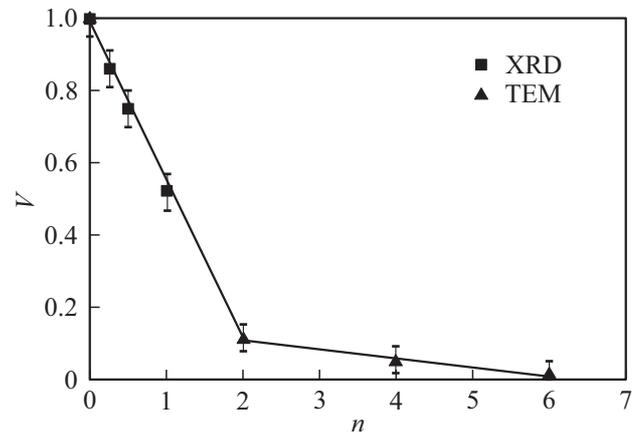
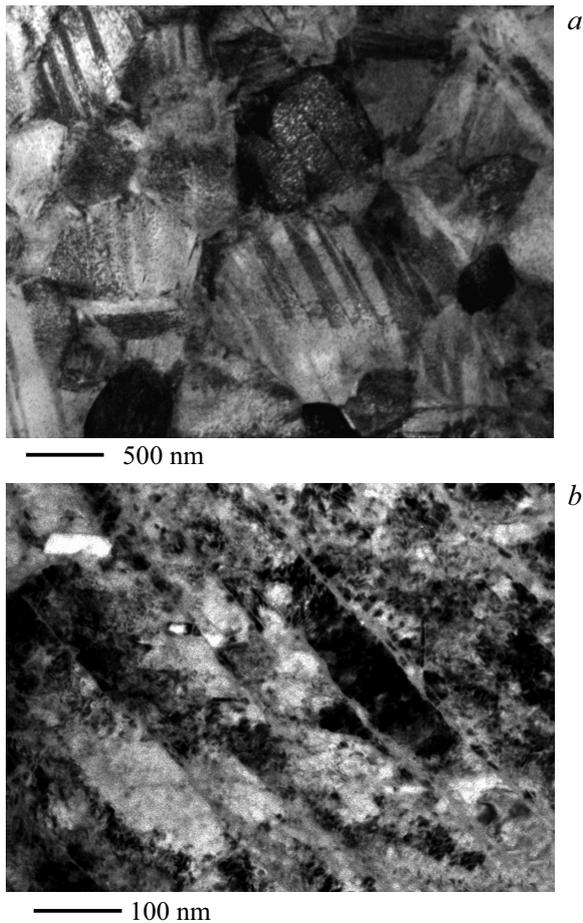


Рис. 2. Зависимость  $V$  кристаллической фазы от  $n$  при КВД кристаллического сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ .

КВД ( $n = 2-4$ ) уровень сдвиговых напряжений резко возрастает — от 350 до 580 МПа; наконец, на третьей стадии КВД ( $n \geq 4$ ) наблюдается плавное снижение деформирующего напряжения от 580 МПа до 450 МПа.

На рис. 2 представлены рассчитанные по рентгенограммам ( $n < 2$ ) и электронно-микроскопическим изображениям ( $n \geq 2$ )  $V$ , соответствующие структуре исходно кристаллического сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  после разгрузки на разных стадиях деформации при КВД.

Сопоставление данных, представленных на рис. 1 и 2, выявляет следующую тенденцию: аморфизация кристаллического сплава при комнатной температуре начинает развиваться на первой стадии КВД, соответствующей  $n = 0-2$ , где значение  $V$  снижается от 1 до 0.1. Третья стадия КВД ( $n = 4-6$ ) соответствует полной аморфизации кристаллического сплава согласно определению значения  $V$  по электронно-микроскопическим изображениям (погрешности определения указаны на рис. 2). На



**Рис. 3.** Светлопольные электронно-микроскопические изображения структуры сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ : *a*) исходная мартенситная структура фазы В19; *b*) после КВД  $n = 1/4$ .

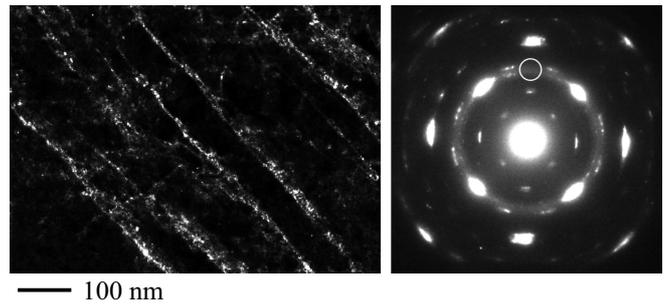
этой стадии идет пластическая деформация практически полностью аморфного материала (рис. 1).

Электронно-микроскопический метод исследования показывает, что исходная структура сплава в кристаллическом состоянии (рис. 3, *a*) представляет собой сложный конгломерат групп пластин мартенсита В19. Длина пластин мартенсита В19, наблюдаемых на электронно-микроскопических изображениях, колеблется в широких пределах от 500 до 2000 нм. На первой стадии КВД (рис. 1, кривая 1) исходные кристаллы мартенсита разрушаются, их внутренняя структура деградирует. Кроме того, границы мартенситных пластин искривляются и наблюдается явная фрагментация структуры (рис. 3, *b*).

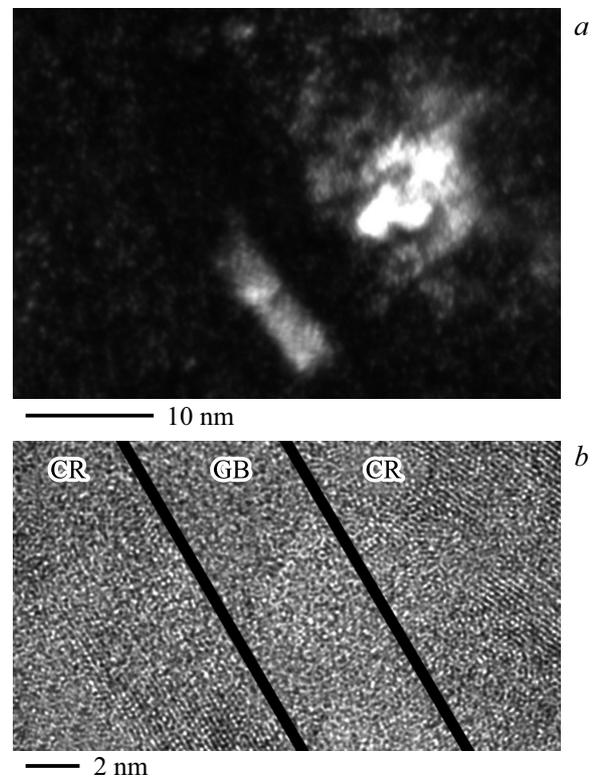
На соответствующих микродифракционных картинах (рис. 4) наблюдается появление слабого гало с наложенными на него тяжами от рефлексов фазы В19. На темнопольном электронно-микроскопическом изображении, снятом в первом аморфном гало микроэлектронограммы (обозначено окружностью) на рис. 4, границы пластин выглядят как аморфные прослойки толщиной 10–15 нм. Наличие аморфных прослоек по границам кристаллитов подтверждается данными, полученным в режиме прямо-

го разрешения атомной структуры (рис. 5). Отметим также обнаружение в структуре явных признаков зернограничного проскальзывания, которые фиксируются как смещение фрагментированных частей исходной пластины друг относительно друга.

При увеличении деформации до  $n = 1/2$  наблюдается расширение зернограничных аморфных прослоек до толщины 30–50 нм. Таким образом, эволюция структуры на первой стадии КВД при  $n < 2$  сопровождается увеличением толщины аморфного „зернограничного каркаса“ и его трансформацией в массивную аморфную фазу,



**Рис. 4.** Микродифракционная картина и темнопольное электронно-микроскопическое изображение структуры сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  после КВД  $n = 1/4$ .



**Рис. 5.** Электронно-микроскопические изображения структуры аморфной границы сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  после КВД  $n = 1/4$ : *a*) темнопольное изображение; *b*) изображение в режиме ВРПЭМ (CR — кристаллическая фаза, GB — аморфная граница зерна).

занимающую все больший объем. При этом первоначальные кристаллические фрагменты „сжимаются“ и превращаются по существу во все более дисперсные выделения кристаллической фазы В19. После  $n \geq 2$  структура сплава соответствует аморфной матрице с очень мелкими (2–5 nm) областями кристаллической фазы.

#### 4. Обсуждение результатов

Для удобства рассмотрения выделим основные проблемы, затронутые в исследовании.

Первая стадия деформации исходно кристаллического сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  (кривая 1 на рис. 1) не сопровождается сколько-нибудь заметным деформационным упрочнением и до  $n = 2$  сравнима с установившейся стадией (кривая 3 на рис. 1) для КВД кристаллической меди, где, как известно [13–15], не наблюдается деформационно-индуцированных фазовых превращений. Сравнение кривых  $s(n)$  и  $V(n)$  приводит к выводу о том, что уже при деформации ( $n \geq 2$ ) исходно кристаллический сплав почти полностью переходит в аморфное состояние ( $V \approx 0.1$ ). Сопоставление зависимости  $\sigma(n)$  для исходно аморфного сплава (кривая 2 на рис. 1) с участком кривой  $\sigma(n)$  для исходно кристаллического сплава в интервале  $2 \leq n \leq 8$  указывает на полную идентичность этих кривых. Напряжения сдвига (кривая 1 на рис. 1) увеличиваются до значения, равного пределу текучести исходного аморфного сплава в интервале деформаций  $2 \leq n \leq 4$ . На рис. 1, начиная с точки А, кривая 1 становится идентичной кривой 2. Следовательно, после ( $n \geq 4$ ) реализуется пластическая деформация уже аморфизированного материала. Таким образом, процесс аморфизации кристаллического состояния, в основном, заканчивается к концу второй стадии *in situ* деформации исходно кристаллического сплава. Далее, по-видимому, происходит фазовое превращение остатков кристаллической фазы в аморфное состояние. Нельзя также исключить процесс возможного видоизменения локальной атомной структуры аморфной фазы в ходе нарастающей деформации.

На основании полученных нами экспериментальных результатов можно предложить феноменологическую модель зарождения и последующего увеличения объемной доли аморфной фазы в процессе КВД исходно кристаллического сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ .

Наше исследование показало, что средний размер зерна исходно кристаллической фазы уменьшается от 500–2000 nm до 4–5 nm в конце первой стадии деформации ( $n \leq 2$ ). Явление деформационной фрагментации структуры материалов (до размера  $\sim 200$  nm), не претерпевающих фазовых переходов в процессе больших пластических деформаций, связано с дислокационно-дислокационными механизмами и достаточно полно изучено в работах В.В. Рыбина [16]. При больших пластических деформаций, в частности, в процессе КВД

обнаружено, что при переходе кристаллического состояния в аморфное минимальный размер нанокристаллов может достигать в процессе деформации 10 nm [17].

Известно, что при размерах зерен  $\leq 10$ –20 nm вероятность существования развитых дислокационных мод очень мала [18]. Теоретическая возможность кардинальной смены механизма деформации с внутризеренного на зернограничный при размере зерна  $\leq 20$  nm впервые была показана в работе [19]. Таким образом, ключевым элементом структуры, определяющим протекание больших пластических деформаций нанокристаллов, становятся границы зерен. Развивается низкотемпературное зернограничное проскальзывание и связанные с ним структурные особенности (взаимные смещения и повороты зерен).

Ответ на вопрос где и когда зарождается аморфная фаза следует искать, анализируя изменения микроструктуры в ходе первой стадии деформации кристаллической фазы, где наблюдается фрагментация исходной структуры с признаками зернограничного проскальзывания. Исходные границы (толщиной  $\sim 1$  nm), аккумулируя избыточный свободный объем, превращаются в аморфные прослойки толщиной около 10–15 nm. Аморфизированные границы образуют сетки, при увеличении деформации ( $n \geq 1/2$ ) наблюдается дальнейшее уширение аморфных прослоек, а также уменьшение размеров и деградация структуры кристаллических областей. Опираясь на полученные экспериментальные данные, можно представить, что на начальном этапе аморфизации границ зерен структура материала становится двухфазной: образуется „зернограничный каркас“ из аморфных зернограничных прослоек, в ячейках которого располагается дефектная нанокристаллическая фаза с высокой концентрацией решеточных дефектов и кластеров вакансионной природы. В ходе деформации толщина „зернограничного каркаса“ увеличивается. Он трансформируется в массивную аморфную фазу, занимающую все больший объем.

Возможность перехода границ зерен в аморфное состояние в процессе больших пластических деформаций нанокристаллов различного вида была доказана в ряде работ, выполненных методами компьютерного моделирования [20–22]. Наши экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с приведенными теоретическими работами.

На первой стадии КВД в процессе пластической деформации активную роль играет в основном кристаллическая фаза и при снижении размера изолированных частиц кристаллической фазы до наномасштабного уровня мода пластической деформации определяется аморфной фазой. Смена механизма КВД при  $n = 2$  приводит к заметному изменению (замедлению) скорости аморфизации  $dV/dn$  (рис. 2). Резкий скачок деформирующего напряжения  $\sigma(n)$  в точке А на рис. 1 также связан со сменой механизма деформации. Зернограничное проскальзывание, сопровождаемое аморфизацией границ зерен, в основном, определяет механическое поведение

сплава на первой стадии, а распространение сильно локализованных полос сдвига в аморфной матрице определяет его после точки А (рис. 1). Поскольку аморфное состояние металлических сплавов прочнее кристаллического [23], нет ничего удивительного в том, что при полном переходе кристалла в аморфное состояние ( $n \geq 4$ ) значение деформирующего напряжения в процессе КВД заметно (почти в два раза) возросло.

## 5. Заключение

*In situ* обнаружено резкое скачкообразное возрастание напряжения сдвига в ходе деформации исходно кристаллического сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  при кручении под высоким давлением (КВД) при комнатной температуре. Установлено, что наблюдающийся эффект обусловлен деформационным фазовым переходом „кристалл  $\rightarrow$  аморфное состояние“ и соответствующим изменением механизма деформации. При  $n < 2$  КВД реализуется по механизму зернограничного проскальзывания, присущего нанокристаллическим сплавам, тогда как при  $n > 4$  доминирующим является механизм деформации, присущий аморфным сплавам. Убедительно показано, что аморфизация материала начинается на границах зерен и фрагментов кристаллической фазы в результате реализации процессов зернограничного проскальзывания. Аморфизированные границы образуют „зернограничный каркас“, который расширяется в ходе деформации и трансформируется в массивную аморфную фазу.

## Список литературы

- [1] K. Edalati, Z. Horita. Mater. Sci. Eng. A. **652**, 325 (2016).
- [2] R.V. Sundeev, A.M. Glezer, A.V. Shalimova. J. Alloys Comp. **611**, 292 (2014).
- [3] F.Q. Meng, K. Tsuchiya, Y. Yokoyama. Intermetallics **37**, 52 (2013).
- [4] J.Y. Huang, Y.T. Zhu, X.Z. Liao, R.Z. Valiev. Phyl. Mag. Lett. **84**, 3, 183 (2004).
- [5] V.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, D.V. Gunderov, G.A. López, B. Baretzky. Mater. Lett. **161**, 735 (2015).
- [6] Е.В. Татьяна, В.Г. Курдюмов, В.Б. Федоров. ФММ **62**, 1, 133 (1986).
- [7] K. Inaekyan, V. Brailovski, S. Prokoshkin, A. Korotitskiy, A. Glezer. J. Alloys Comp. **473**, 71, (2009).
- [8] В.И. Зельдович, Н.Ю. Фролова, В.П. Пилюгин, В.М. Гундырев, А.М. Пацелов. ФММ **99**, 4, 90 (2005).
- [9] A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, A.P. Menushenkov, A.A. Korneev, R.N. Rizakhanov. J. Alloys Comp. **577**, 251(2013).
- [10] С.М. Иванов, Е.А. Печина, В.И. Ладьянов, Г.А. Дорофеев, В.П. Пилюгин, Е.В. Кузьминых. Заводская лаборатория. Диагностика материалов **79**, 7, 49 (2013).
- [11] П.У. Бриджмен. Исследования больших пластических деформаций и разрыва: Влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов. ЛИБРОКОМ, М. (2010). 448 с.
- [12] Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова. МиТОМ **8**, 16, (2000).
- [13] M.V. Degtyarev, T.I. Chashchukhina, L.M. Voronova, A.M. Patselov, V.P. Pilyugin. Acta Mater. **55**, 18, 6039 (2007).
- [14] Е.А. Печина, С.М. Иванов, В.И. Ладьянов, Д.И. Чуков, Г.А. Дорофеев, Е.В. Кузьминых, М.И. Мокрушина. Деформация и разрушение материалов **4**, 41 (2013).
- [15] L.M. Voronova, M.V. Degtyarev, T.I. Chashchukhina, Yu.G. Krasnoperova, N.N. Resnina. Mater. Sci. Eng. A **639**, 15, 155 (2015).
- [16] В.В. Рыбин. Большие пластические деформации и разрушение металлов. Металлургия, М. (1986). 224 с.
- [17] А.В. Корзников, А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг. ФММ **106**, 4, 1 (2008).
- [18] V.G. Gryaznov, L.I. Trusov. Prog. Mater. Sci. **37**, 4, 289 (1993).
- [19] A.M. Glezer, V.A. Pozdnyakov. Nanostruct. Mater. **6**, 767 (1995).
- [20] H. Van Swygenhoven, A. Caro. Phys. Rev. B **58**, 246 (1998).
- [21] H.N. Jarmakani, E.M. Bringa, P. Erhart, B.A. Remington, Y.M. Wang, N.Q. Voc, M.A. Meyers. Acta Mater. **56**, 5584 (2008).
- [22] А.М. Глезер, В.Л. Столяров, А.А. Томчук, Н.А. Шурыгина. Письма в ЖТФ **42**, 1, 103 (2016).
- [23] Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова, Е.А. Печина, А.М. Глезер, Г.И. Носова, Н.Н. Ситников. Изв. РАН. Сер. физ. **79**, 9, 1305 (2015).