

PACS: 61.43.Dg, 62.50.-p, 81.07.Bc

А.И. Лимановский<sup>1</sup>, В.Н. Саяпин<sup>1</sup>, В.М. Ткаченко<sup>1</sup>, Е.А. Свиридова<sup>1</sup>,  
В.И. Парфений<sup>1,2</sup>, С.В. Васильев<sup>1,2</sup>, С.В. Терехов<sup>1</sup>, В.И. Ткач<sup>1</sup>

## КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ЛЕНТОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С АМОРФНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРАМИ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2019 года

*Методами рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии и измерения твердости исследованы структура и механические свойства образцов в форме дисков диаметром 5 мм, полученных кручением под высоким давлением (КВД) двухслойных пакетов из быстроохлажденных чешуек и лент сплавов  $Al_{95.3}Cr_{2.7}Zr_{0.7}Mo_{1.3}$  и  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  соответственно с кристаллической и аморфной структурами. Установлено, что увеличение твердости дисков, полученных при истинной деформации 190–200, обусловлено частичной нанокристаллизацией аморфной фазы и диспергированием структуры твердого раствора соответственно. Определены минимальные степени деформации, необходимые для консолидации, которые составили 52.6 для аморфных лент сплава  $AlNiGd$  и 25.6 – кристаллических чешуек сплава  $AlCrZrMo$ .*

**Ключевые слова:** неравновесные структурные состояния, микротвердость, консолидация, кручение под высоким давлением, структура

### Введение

Сплавы на основе алюминия представляют собой важный класс конструкционных материалов, одним из основных требований к которым является сочетание высокой прочности с малым удельным весом. К настоящему времени многолетние разработки промышленных конструкционных сплавов, базирующихся на использовании известных механизмов упрочнения (измельчение размеров зерен, расширение области твердых растворов, дисперсионное твердение и деформационное упрочнение [1]), привели к созданию материалов с максимальным пределом прочности не более 600–700 МПа. Следовательно, для повышения прочностных характеристик необходим поиск новых механизмов упрочнения.

Одним из таких механизмов является формирование полностью неупорядоченных (аморфных) и частично упорядоченных (нанокомпозитных) структур, позволяющее в сплавах на основе Al, легированных редкоземельными и

переходными элементами, достигать пределов прочности 1000 и 1500 МПа соответственно [2]. Аморфные состояния в сплавах на основе Al получают закалкой из жидкого состояния в результате подавления кристаллизации, в то время как нанокompозитные структуры являются следствием формирования в аморфной матрице нанокристаллов Al, объемная плотность которых может достигать  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ .

Главное препятствие для практической реализации исключительно высокого уровня прочностных свойств алюминиевых сплавов с аморфной и нанокompозитной структурами – низкая склонность расплавов к аморфизации. Несмотря на многочисленные попытки получения объемных образцов аморфных сплавов на основе Al, максимальный диаметр отливок, полученных к настоящему времени, не превышает 2.5 mm [3], что недостаточно для изготовления деталей или элементов конструкций. По этой причине основным направлением разработки высокопрочных алюминиевых сплавов с неравновесными структурами является консолидация быстроохлажденных материалов, получаемых в форме лент, чешуек или порошков, размеры которых в одном измерении не превышают, как правило, 50  $\mu\text{m}$ .

Эксперименты по компактированию аморфных сплавов на основе Al, проведенные методами порошковой металлургии (в частности, изостатическим прессованием или экструзией), показали, что температурные режимы, необходимые для получения материалов с плотностью, близкой к теоретической, приводят к полной кристаллизации, сопровождаемой деградацией прочностных свойств. Более перспективными для этой цели оказались современные методы интенсивной пластической деформации [4], которые первоначально разработаны для модификации структуры кристаллических сплавов. Было установлено, что при больших сдвиговых деформациях в методе винтовой экструзии консолидация дисперсных продуктов происходит при более низких температурах [5], а при использовании метода КВД [4] консолидация аморфных сплавов на основе Al может быть достигнута даже при комнатной температуре [6,7]. Тем не менее, как установлено в этих работах, даже в процессе консолидации при комнатной температуре происходит частичная кристаллизация аморфной фазы.

Следует отметить, что в работах [6,7] метод КВД применялся для консолидации аморфных сплавов  $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Nd}_5$  и  $\text{AlNiCo}(\text{Y},\text{Ce},\text{Gd})$  в форме порошка и чешуек из размолотых лент соответственно. Вместе с тем с практической точки зрения представлялось интересным изучить условия консолидации быстроохлажденных лент, сложенных в виде слоеного пакета, что являлось основной целью настоящей работы. В качестве объектов исследования были выбраны ленты металлического стекла  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  [8] и алюминиевого сплава, легированного переходными металлами, с высоким содержанием алюминия  $\text{Al}_{95.3}\text{Cr}_{2.7}\text{Zr}_{0.7}\text{Mo}_{1.3}$ , который служит основой для разработки жаропрочных сплавов, склонных к дисперсионному твердению после закалки из жидкого состояния [9].

## 1. Материалы и методы исследования

Исследованные в работе сплавы номинальных составов (в at.%)  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  (AlNiGd) и  $Al_{95.3}Cr_{2.7}Zr_{0.7}Mo_{1.3}$  (AlCrZrMo) готовили индукционным плавлением химически чистых компонентов в кварцевых тиглях в атмосфере Ar. Быстроохлажденные образцы сплава AlNiGd в форме лент шириной 10 mm и толщиной  $66 \pm 8 \mu m$  получали методом спиннингования расплава в защитной атмосфере [8], а сплава AlCrZrMo в форме чешуек длиной несколько сантиметров и толщиной  $45 \pm 2 \mu m$  – методом центробежной фильтрации расплава на воздухе [10]. Как быстроохлажденные ленты, так и чешуйки сплавов AlNiGd и AlCrZrMo соответственно были относительно пластичными и без разрушения выдерживали загиб на  $180^\circ$  с практически нулевым радиусом.

Эксперименты по консолидации лент проводили методом КВД между двумя пуансонами (наковальнями Бриджмена) в форме усеченных конусов с плоскими поверхностями диаметром 5 mm. Обработку осуществляли при комнатной температуре и приложенном давлении 2 GPa со скоростью вращения нижнего подвижного пуансона 1 rpm. Деформации на угол  $2\pi$  подвергали двухслойные образцы в форме дисков диаметром 5 mm, конечная толщина которых составляла  $84 \pm 12 \mu m$  из лент сплава AlNiGd и  $79 \pm 10 \mu m$  – из чешуек сплава AlCrZrMo. Величину истинной деформации кручения рассчитывали по соотношению [4]:

$$\gamma = \vartheta r / l, \quad (1)$$

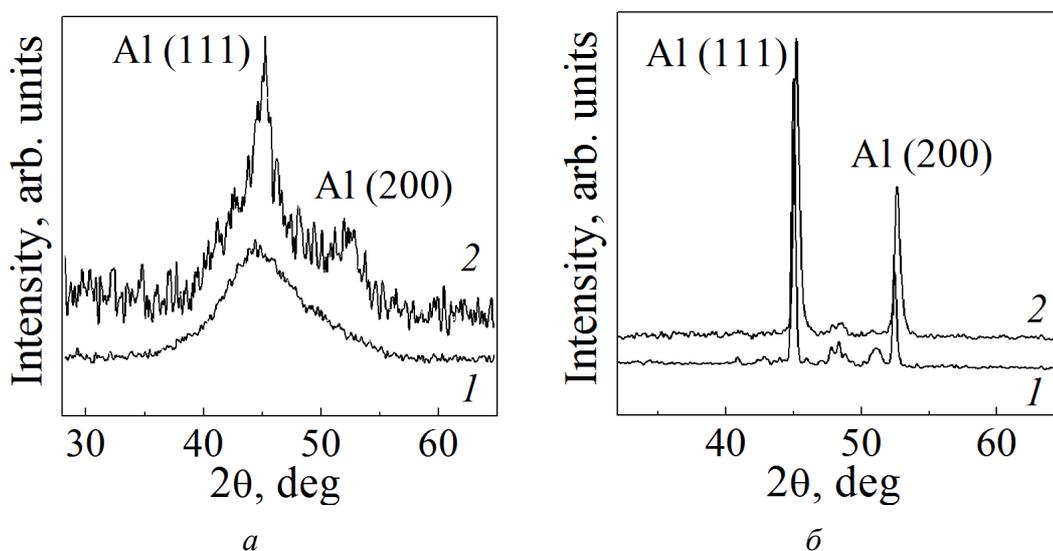
где  $\vartheta$  – угол поворота, rad;  $r$  – расстояние от центра образца;  $l$  – толщина деформированного образца.

Атомную структуру быстроохлажденных лент и деформированных образцов изучали методами рентгенографического анализа. Дифрактограммы снимали с помощью стандартного автоматизированного дифрактометра ДРОН-3М в фильтрованном кобальтовом излучении. Средние размеры кристаллитов рассчитывали с помощью соотношения Селякова–Шерера  $L = \lambda / B \cos \theta$  [11], где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $B$  и  $\theta$  – соответственно физическая полуширина и угловое положение дифракционного максимума (111)-Al. Относительную долю кристаллической фазы  $X$  в частично закристаллизованном образце оценивали из соотношения  $X = A_c / (A_c + A_a)$  [12], где  $A_c$  и  $A_a$  – площади от рассеяния кристаллической и аморфной фазами соответственно. Для изучения макроструктуры образцов использовали оптический микроскоп МИМ-7, оборудованный цифровой фотокамерой DC 300M для регистрации изображений в компьютере. Влияние деформации на механические свойства образцов оценивали по изменениям микротвердости  $H_u$ , измеренной с помощью стандартного микротвердомера ПМТ-3. Испытания проводили под нагрузкой 0.49 N, время экспозиции составляло 10 s. Толщину лент, чешуек и консолидированных пластинок измеряли оптическим длинномером ИКВ-1 с точностью  $\pm 1 \mu m$ .

## 2. Результаты и обсуждение

Рентгенографические исследования недеформированных образцов показали (кривые 1 на рис. 1), что дифрактограммы ленты сплава AlNiGd имеют вид, характерный для аморфных сплавов, что согласуется с результатами работы [8]. Характер дифракционной картины быстроохлажденных чешуек сплава AlCrZrMo принципиально отличен (рис. 1, б) и, как следует из результатов проведенного анализа, она содержит линии нескольких фаз, наиболее интенсивными из которых являются рефлексы (111) и (200) ГЦК-твердого раствора на основе Al. Оценка размеров областей когерентного рассеяния в быстрозакристаллизованном образце по уширению линии (111) дала значение  $128 \pm 5$  nm, а величина постоянной решетки твердого раствора составила 0.4048 nm. Эта величина близка к значению периода решетки чистого Al (0.4049 nm), однако, учитывая различное влияние легирующих элементов сплава на размер решетки Al, определить содержание легирующих элементов в решетке твердого раствора не представляется возможным. Тем не менее наличие на дифрактограмме дополнительной группы относительно слабых рефлексов свидетельствует о присутствии в структуре чешуек некоторого количества интерметаллических соединений, что согласуется с результатами, приведенными в работе [9] для гранул близкого по составу сплава, полученных закалкой со скоростью охлаждения порядка  $10^5$  K/s.

Измерения микротвердости, выполненные на свободной стороне лент AlNiGd и контактной поверхности чешуек сплава AlCrZrMo, дали значения  $2.5 \pm 0.2$  GPa и  $1.3 \pm 0.1$  GPa соответственно. Отметим, что первое значение  $H_{\mu}$  несколько ниже приведенного в работе [8] для сплава с таким же номинальным составом, что, вероятно, обусловлено неконтролируемыми вариациями



**Рис. 1.** Дифрактограммы быстроохлажденных лент сплавов Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub> (а) и чешуек сплава Al<sub>95.3</sub>Cr<sub>2.7</sub>Zr<sub>0.7</sub>Mo<sub>1.3</sub> (б) в исходном состоянии (1) и консолидированных дисков после деформации (2)

химического состава, возникающими вследствие взаимодействия расплава с кварцем в процессе приготовления сплава и литья лент. В отличие от этого значение микротвердости чешуек сплава AlCrZrMo практически совпадает с величиной  $H_{\mu}$  гранул промышленного сплава 01419 на основе системы Al–Cr–Zr, закристаллизованных при скорости охлаждения порядка  $10^5$  K/s [9].

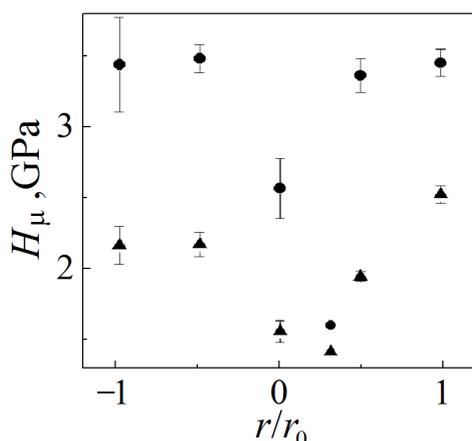
Максимальные значения истинных деформаций (на периферии консолидированных дисков), рассчитанные по соотношению (1), составили для аморфных лент 188, а для кристаллических чешуек – порядка 200. Следует отметить, что существенное снижение толщины деформированных дисков по сравнению с суммарной толщиной исходных образцов обусловлено не только приложенным давлением и деформацией, но и высокой степенью шероховатости свободных поверхностей быстроохлажденных материалов (как лент, так и чешуек), полученных односторонним охлаждением.

Рентгенографические исследования показали, что использованные в работе режимы деформации двухслойных пакетов вызвали заметные изменения аморфной структуры – формирование нанокристаллов Al, что проявляется в возникновении размытых отражений от плоскостей (111) и (200) на дифрактограмме деформированного образца (рис. 1,а, кривая 2). Анализ этой дифракционной картины показал, что средний размер нанокристаллов Al составляет  $13 \pm 1.5$  nm, а их объемная доля – 21%. Следует отметить, что при термической обработке большинство металлических стекол на основе Al переходит в равновесное кристаллическое состояние в несколько стадий, на первой из которых формируются нанофазные композиты [2,8]. В частности, нанокompозитная структура, которая образовывалась в аморфном сплаве Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub> на первой стадии кристаллизации после нагрева до 573 K, содержала 38% нанокристаллов Al со средним размером 16 nm [8]. Из сказанного следует, что деформация пакета аморфных лент сплава AlNiGd приводит к частичной нанокристаллизации.

Как отмечалось выше, формирование наномасштабных кристаллов в процессе интенсивной пластической деформации наблюдалось во многих аморфных сплавах на основе Al [6,7]. В частности, в работе [13] установлено, что кручение под давлением 4 GPa ленты сплава аналогичного состава Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub> приводит к образованию нанокompозитной структуры со значительно более мелкими (6 nm) нанокристаллами Al, размер которых не зависит от степени деформации (от 1 до 5 оборотов пуансона), однако с более высокой их долей, возрастающей от 23 до 26%. Ввиду того, что прочностные свойства нанофазных композитов существенно определяются структурными параметрами, влияние режимов деформации на структуру должно быть предметом дальнейших систематических исследований.

В отличие от ленты AlNiGd с аморфной структурой в пакете из чешуек сплава AlCrZrMo после деформации не наблюдаются кардинальные изменения кристаллической структуры. Из сравнения дифрактограмм, приведенных на рис. 1,б, следует, что основные изменения картин, обусловленные

деформацией, заключаются в увеличении ширины рефлексов как твердого раствора, так и интерметаллических соединений. В предположении, что уширение обусловлено измельчением областей когерентного рассеяния (вероятнее всего, размеров дендритных ячеек [9]), оценка их средних размеров дала значение  $44 \pm 2$  nm, что практически в три раза меньше, чем в недеформированных образцах. Кроме того, в деформированном образце линии твердого раствора смещены примерно на  $0.2$  угловых градуса в сторону больших углов (рис. 1,б) по сравнению с образцом в исходном состоянии, что соответствует уменьшению постоянной решетки от  $0.4048$  до  $0.4035$  nm. Этот результат свидетельствует, вероятнее всего, об уменьшении концентрации в твердом растворе циркония – единственного легирующего элемента, атомный радиус которого больше радиуса атома Al [14].



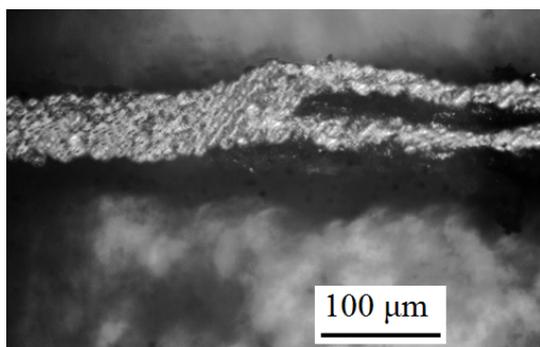
**Рис. 2.** Микротвердость деформированных дисков из аморфных лент сплава AlNiGd (●) и чешуек сплава AlCrZrMo (▲) с кристаллической структурой в зависимости от расстояния от центра диска ( $r_0$  – радиус диска)

Наблюдаемые структурные изменения образцов с аморфной и кристаллической структурами, вызванные деформацией, приводят к изменению микротвердости, результаты измерения которой представлены на рис. 2. Учитывая, что, согласно соотношению (1), истинная деформация пропорциональна расстоянию от оси вращения, измерения  $H_{\mu}$  осуществляли в центре диска, на его периферии и на расстояниях примерно  $2.5$  mm от центра по двум направлениям. Усредненные результаты измерений (рис. 2) показывают, что твердость пластинок возрастает от центра к периферии, т.е. с увеличением степени деформации. В частности, в диске из сплава AlCrZrMo  $H_{\mu}$  изменяется от  $1.54$  до  $2.1$  GPa, а в образце из аморфных лент – от  $2.56$  до  $3.34$  GPa, т.е. возрастает на  $36$  и  $30.5\%$  соответственно. Как следует из приведенных данных, твердость в центре деформированных дисков несколько выше  $H_{\mu}$  лент и чешуек. Это означает, что в реальных экспериментальных условиях центральная часть образца также деформируется, но с более низкой степенью, что характерно для метода КВД [4].

Сопоставление описанных изменений  $H_{\mu}$  с результатами структурных исследований позволяет предположить, что упрочняющий эффект в деформированных кристаллических чешуйках обусловлен диспергированием структурных составляющих сплава (твердого раствора и интерметаллидов) и, ве-

роятно, увеличением относительного количества дисперсных вторичных кристаллов интерметаллидов, выделившихся из твердого раствора. Для более строгого обоснования механизмов упрочнения в изученных материалах необходимы дополнительные углубленные структурные исследования.

Как отмечалось выше, деформированные двухслойные образцы имели форму дисков диаметром 5 мм, толщина которых была меньше удвоенных толщин исходных лент и чешуек. Несмотря на отсутствие внешних признаков расслоения, представлялось интересным установить степень консолидации слоев в зависимости от приложенной деформации. Для этой цели диски разрушали вдоль линии диаметра и проводили металлографические исследования поверхностей разрушения. Результаты показали, что приложенные степени деформации вызывают консолидацию периферических зон дисков, в то время как в центральной части остаются разделенные слои (правая часть снимка на рис. 3). Оценки диаметров областей, в которых сохраняется расслоение, показали, что они составляют 1.4 мм в образце из аморфных лент сплава AlNiGd и 0.644 мм – в образце из кристаллических чешуек сплава AlCrZrMo. Подстановка величин радиусов этих областей в уравнение (1) показала, что минимальные (критические) значения деформаций  $\gamma_{cr}$ , необходимых для консолидации аморфных лент AlNiGd, составляют 52.6, а консолидация чешуек происходит при заметно более низких (25.6) степенях деформации. Ввиду практически в 2 раза более низкого уровня прочностных характеристик (пропорциональных микротвердости) образцов с кристаллической структурой полученное соотношение значений критических деформаций представляется разумным.



**Рис. 3.** Макроструктура центральной части сечения деформированного двухслойного диска из аморфных лент сплава AlNiGd

Отметим, что оценка  $\gamma_{cr}$  для консолидации аморфных лент качественно согласуется с результатами работы [6], авторы которой в образцах из порошков размолотых аморфных лент сплавов AlNiCo(Y,Ce,Gd), деформированных кручением на 1 оборот ( $\gamma_{max} = 180$ ), наблюдали наличие пористости, которая исчезала после кручения на 5 оборотов. Из сказанного следует, что для получения методом КВД полностью консолидированных дисков из быстроохлажденных сплавов на основе Al с неравновесными аморфной и кристаллической структурами необходимы дальнейшие эксперименты с использованием более высоких давлений и степеней деформации.

### Выводы

Эксперименты по применению метода КВД для консолидации двухслойных пакетов лент сплава  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  с аморфной структурой и чешуек сплава  $Al_{95.3}Cr_{2.7}Zr_{0.7}Mo_{1.3}$  с кристаллической показали, что:

- максимальная истинная деформация  $\gamma = 188\text{--}200$ , создаваемая за 1 оборот пуансона под давлением 2 GPa, приводит к формированию дисков, толщина которых на 12–36% меньше удвоенной толщины исходных материалов;
- деформация лент сплава  $AlNiGd$  приводит к частичной нанокристаллизации аморфной матрицы – формированию нанокристаллов Al со средним размером 13 nm и объемной долей 21%;
- деформация чешуек сплава  $AlCrZrMo$  вызывает существенное уменьшение областей когерентного рассеяния (от 128 до 44 nm) и понижение степени насыщенности твердого раствора;
- микротвердости, измеренные вдоль диаметров деформированных дисков, возрастают от центра к периферии и достигают значений соответственно 3.34 и 2.1 GPa в сплавах  $AlNiGd$  и  $AlCrZrMo$ , что соответственно на 30.5 и 60% выше значений  $H_c$  исходных недеформированных образцов;
- оцененные по макроструктуре сечений дисков критические значения деформаций по использованным в работе режимам КВД, необходимые для консолидации аморфных лент сплава  $AlNiGd$  и кристаллических чешуек сплава  $AlCrZrMo$ , составляют 52.6 и 25.6 соответственно.

1. *И.С. Мирошниченко*, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
2. *A. Inoue, H. Kimura*, *J. Light Met.* **1**, 31 (2001).
3. *B.J. Yang, W.Y. Lu, J.L. Zhang, J.O. Wang, E. Ma*, *Sci. Reports* **7**, 11053 (2017).
4. *R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov*, *Progr. Mater. Sci.* **45**, 103 (2000).
5. *A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov*, *Mater. Sci. Eng.* **A425**, 172 (2006).
6. *A.R. Yavari, W.J. Botta Filho, C.A.D. Rodrigues, C. Cardoso, R.Z. Valiev*, *Scripta Mater.* **46**, 711 (2002).
7. *Zs. Kovács, P. Henits, L.K. Varga, E. Schafner, Á. Révész*, *J. Alloys Compd.* **561**, 5 (2013).
8. *В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, В.В. Попов, В.В. Максимов, Е.С. Сегида*, *Металлофиз. новейшие технол.* **33**, 663 (2011).
9. *В.И. Добаткин, В.И. Елагин, В.М. Федоров*, Быстрозакристаллизованные алюминевые сплавы, ВИЛС, Москва (1995).
10. *В.В. Коваленко, А.Ф. Полеся, Н.В. Веселовская*, в сб.: Рост и дефекты металлических кристаллов, Наукова думка, Киев (1972), с. 431–437.
11. *С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев*, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСиС, Москва (2002).
12. *P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski*, *Scripta Mater.* **48**, 1537 (2003).
13. *A. Aronin, A. Budchenko, D. Matveev, E. Pershina, V. Tkatch, G. Abrosimova*, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **46**, 53 (2016).
14. *Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства*, Самсонов (ред.) Металлургия, Москва (1976).

*A.I. Limanovskii, V.N. Sayapin, V.M. Tkachenko, E.A. Svyrydova,*

*S.V. Vasiliev, V.I. Parfenii, S.V. Terekhov, V.I. Tkatch*

## CONSOLIDATION OF RIBBON SAMPLES OF THE AL-BASED ALLOYS CHARACTERIZED BY AMORPHOUS AND CRYSTALLINE LATTICES BY HIGH-PRESSURE TORSION TECHNIQUE

The structure and the mechanical properties of the disk-shaped samples of 5 mm in diameter have been investigated by X-ray diffraction, optical microscopy and microhardness measurements. The samples are obtained by high pressure torsion (HPT) of two-layer packages of rapidly cooled crystalline flakes of the  $\text{Al}_{95.3}\text{Cr}_{2.7}\text{Zr}_{0.7}\text{Mo}_{1.3}$  alloy and the ribbons of amorphous  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ . It has been established that an increase in the hardness of the disks deformed under true deformation of about 190–200 is caused by partial nanocrystallization of the amorphous phase and solid solution grain refinement, respectively. The minimal degree of true deformation required for material consolidation are found to be 52.6 and 25.6 for the amorphous  $\text{AlNiGd}$  ribbons and the  $\text{AlCrZrMo}$  flakes with crystalline structure, respectively.

**Keywords:** non-equilibrium structural states, mechanical properties, consolidation, high pressure torsion, structure

**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of the rapidly cooled  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$  ribbons (*a*) and the  $\text{Al}_{95.3}\text{Cr}_{2.7}\text{Zr}_{0.7}\text{Mo}_{1.3}$  flakes (*b*) in as-prepared state (1) and the consolidated disks after deformation (2)

**Fig. 2.** Microhardness of the deformed crystalline-structured disks made of the amorphous  $\text{AlNiGd}$  ribbons (●) and the  $\text{AlCrZrMo}$  flakes (▲) as a function of the distance from the disc center ( $r_0$  is the disk radius)

**Fig. 3.** Macrostructure of the central part of the cross section of the deformed two-layer disc made of the amorphous  $\text{AlNiGd}$  ribbons