На правах рукописи

Першина Елена Андреевна

# ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Al и Fe

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела Российской академии наук

Научный руководитель:	Матвеев Данила Викторович, кандидат физико-математических наук, доцент
Официальные оппоненты:	Жигалина Ольга Михайловна доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
	Сундеев Роман Вячеславович кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (МИРЭА)
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН)

Защита диссертации состоится «<u>9</u>» <u>октября</u> 2017 г. в <u>14 ч. 30 мин.</u> на заседании диссертационного совета Д 002.100.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте диссертационного совета: <u>http://www.issp.ac.ru/main/dis-council.html</u>

Автореферат разослан «\_\_\_»\_\_\_2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002. 100.01 доктор физико-математических наук

Зверев В.Н.

© Першина Е.А., 2017 ©ИФТТ РАН, 2017

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность работы

Аморфные и нанокристаллические материалы являются относительно новым классом материалов, обладающих великолепным набором физических свойств. Важной задачей по совершенствованию существующих и созданию новых материалов является определение физических закономерностей получения новых материалов и определение корреляции структуры со свойствами. Последние разработки в сфере новых материалов привели к возможности создания нанокристаллических материалов на базе аморфных сплавов, свойства которых заметно отличаются и от свойств обычных поликристаллов, и от свойств аморфных сплавов.

Особый интерес представляют две группы сплавов: магнитомягкие и магнитожесткие сплавы на основе железа и легкие, высокопрочные сплавы на основе алюминия, полученные контролируемой кристаллизацией аморфных сплавов. Нанокристаллические сплавы на основе железа Finemet (Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>) обладают великолепным комплексом гистерезисных свойств, сплавы другой группы - Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) имеют высокие значения индукции насыщения и начальной проницаемости. Такие характеристики позволяют использовать данные материалы в качестве различных датчиков, элементов трансформаторов и т.д. Вместе с тем, перечисленные сплавы содержат элементы (медь и ниобий), наличие которых необходимо для получения наноструктуры, но негативно сказывается на свойствах сплавов: магнитных этих индукции И намагниченности насыщения. В свою очередь, аморфно-нанокристаллические алюминиевые сплавы с добавлением редкоземельных или переходных элементов проявляют механические характеристики, которые В ряде случаев превосходят максимальные значения прочности и твердости кристаллических металлов и сплавов, применяемых на сегодняшний день в промышленности. Такие характеристики рассматривать позволяют как перспективные ИХ конструкционные материалы.

Современные исследования показывают, что применение методов интенсивной пластической деформации (ИПД) также позволяет создавать нанокристаллическую структуру в аморфных сплавах. При этом, в группе железных аморфных сплавов (Fe-B, Fe-Si-B) путем деформационного воздействия удается образовать мелкодисперсную структуру, которая не может быть сформирована традиционным методом контролируемой Особенно кристаллизации. данный метод для получения подходит наноструктуры в сплавах на основе Al, благодаря их мягкости и пластичности. Такого рода разработки открыли новые направления для исследований неравновесных процессов, происходящих в твердых телах, а также отработке и усовершенствованию методик обработки материалов.

3

Таким образом, представляется возможным использовать ИПД не только в качестве метода создания нанокристаллических материалов с определенной структурой, но и контролировать характеристики получаемых наноматериалов. Однако для того, чтобы широко использовать данный метод для создания нового поколения материалов с оптимальным комплексом физических свойств, необходимо изучить не только практическую сторону применения данного метода, но и физические процессы, играющие основную роль при нанокристаллизации под действием деформации.

Из проведенного анализа литературы следует, что задача исследования взаимосвязи структуры и свойств аморфных материалов, полученных деформационным воздействием, является актуальной и необходимой для дальнейшего совершенствования данного вида материалов И ИХ практического применения. Поэтому в данной работе приведены результаты исследований эволюции структуры аморфного сплава на основе железа с большой индукцией насыщения (без содержания меди и ниобия) и бинарного сплава на основе алюминия при деформации, приводящей к формированию наноструктуры, а также исследования магнитных и механических свойств полученных аморфно-нанокристаллических материалов.

Кроме того, в настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизм нанокристаллизации аморфных сплавов при пластической деформации. Существует предположение, что образование нанокристаллов при деформации в аморфной матрице обусловлено разогревом или даже подплавлением аморфного материала и последующей его закалкой. Однако такая точка зрения не согласуется с рядом экспериментальных фактов. Стоит также отметить, что, несмотря на перспективность использования ИПД, в очень мало данных об отличии структуры литературе И свойств деформированного материала от структуры и свойств такого же материала после управляемой кристаллизации. Поэтому в данной работе приводятся результаты исследования процессов, приводящих образованию К нанокристаллов при пластической деформации аморфных сплавов и при термообработке, и их сравнительный анализ. Для выяснения того, может ли расплавление материала в области полос сдвига приводить к наблюдаемой структуре, предполагается изучить фазовый состав и морфологию фаз в образцах тех же составов, но полученных закалкой расплава со скоростью, недостаточной для полной аморфизации, т.е. в частично кристаллических образцах.

Таким образом, вопросы, связанные с исследованием структуры и свойств аморфных сплавов на основе алюминия и железа, а также их эволюция в процессе деформационной обработки являются крайне актуальными и определили цели данной диссертационной работы.

**Целью** настоящей работы является исследование фазовых превращений и эволюции структуры, происходящих в аморфных сплавах: ферромагнитном Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> и легком бинарном сплаве Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> при нагреве и пластической деформации, а также установление связи между образующейся структурой и физическими свойствами материалов:

- установление роли деформации и термообработки в процессе формировании структуры;
- определение корреляции между образующейся структурой и физическими свойствами полученного материала.

Для реализации поставленных целей были поставлены следующие задачи:

- 1. Исследовать влияние пластической деформации методом кручения под высоким давлением на структуру и фазовые превращения в аморфных сплавах Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> и Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>.
- 2. Провести сравнительное изучение структуры, образующейся при кристаллизации аморфных сплавов Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> и Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> в результате пластической деформации и термообработки, и получить данные о физических процессах, определяющих формирование наноструктуры.
- 3. Исследовать механические характеристики сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> после пластической деформации и их корреляцию с образующейся структурой.
- **4.** Исследовать влияние структуры, образующейся при пластической деформации аморфного сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub>, на его магнитные свойства.

Научная новизна заключается следующих оригинальных результатах:

- 1. Экспериментально установлена последовательность фазовых превращений и эволюция структуры аморфных сплавов на основе Al и Fe при пластической деформации:
  - Показано, что при деформации аморфных сплавов образуется наноструктура, параметры которой зависят от условий деформации;
  - Определены состав и структура образующихся кристаллических фаз;
  - На основании сравнения наноструктуры, образующейся при термообработке и деформации, показано, что после деформации средний размер нанокристаллов меньше, а их максимальная объемная доля больше, чем при термообработке.
  - Обнаружено, что при деформации сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> помимо нанокристаллов алюминия образуется метастабильная фаза Al<sub>4</sub>Y, параметры решетки которой зависят от условий получения. Выдвинуто предположение, что зависимость параметров решетки данной фазы определяется разным отклонением от стехиометрического состава.

- 2. Получены и проанализированы новые данные о механизме образования нанокристаллов в аморфных сплавах на основе алюминия и железа при пластической деформации. Показано, ЧТО повышенная скорость диффузионных процессов, приводящих к образованию нанокристаллов при деформации, может определяться изменением структуры аморфной фазы или совокупным влиянием изменений структуры аморфной фазы и разогрева процессе деформации. Определены значения ee в эффективного коэффициента диффузии сплава  $Al_{90}Y_{10}$ , для определяющего образование нанокристаллов при термообработке И деформации, определены энергии активации кристаллизации В деформированном и недеформированном сплаве, предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии, оценена величина разогрева фронта кристаллизации при деформации.
- 3. Экспериментально установлена связь механических характеристик и степени деформации аморфного сплава на основе Al. Обнаружена немонотонная зависимость прочностных свойств сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> от величины деформации. Показано, что образование нанокристаллов алюминия приводит к упрочнению сплава до определенной степени деформации (N = 2). Полученное максимальное значение микротвердости деформированного сплава вдвое превосходит значение микротвердости сплава в исходном аморфном состоянии. При дальнейшей деформации микротвердость снижается, что связано с образованием фазы Al<sub>4</sub>Y.
- 4. Экспериментально установлена зависимость гистерезисных свойств аморфного сплава на основе Fe от степени деформации. Обнаружено, что образование нанокристаллической структуры при деформации приводит к повышению намагниченности насыщения. Полученное максимальное значение намагниченности насыщения деформированного материала на 40% выше сплава в исходном аморфном состоянии и превосходит значение намагниченности насыщения для классического сплава Finemet. Коэрцитивная сила образцов увеличивается при увеличении степени деформации. Показано, что наблюдаемое увеличение коэрцитивной силы в результате деформации сплава можно устранить путем последующей термообработки.

#### Практическая значимость

Проведенные в настоящей работе исследования расширяют понимание процессов, протекающих в аморфных материалах при пластической деформации, а также дают более ясное понимание причин формирования нанокристаллической структуры в аморфных сплавах в результате такой обработки. Результаты измерений механических и магнитных свойств исследуемых материалов И установленные закономерности между изменениями этих свойств и условиями деформации и термообработки позволяют создавать новые нанокристаллические материалы с заданными характеристиками. Кроме этого, полученные в настоящей работе данные, дают возможность контролировать качество получаемых материалов, свойства этих материалов при помощи позволяя улучшать подбора соответствующих режимов последующей обработки.

#### Личный вклад автора

Автор участвовала в определении цели работы и постановке задач исследования, активно принимала участие в обсуждении результатов диссертации, написании статей и тезисов докладов. Кроме этого, автором проводилась подготовка образцов к рентгенографическим, электронномикроскопическим и другим исследованиям. Все основные результаты работы получены лично автором. Автором самостоятельно проведены структурные исследования, расчет и анализ электронограмм, термограмм, а также измерение и обработка магнитных и механических свойств образцов. обработке принимала участие В Автор И анализе результатов рентгеноструктурного анализа. Результаты, приведенные В ланной диссертационной работе, неоднократно докладывались автором на международных и российских конференциях.

#### На защиту выносятся следующие научные результаты и положения:

- 1. Результаты исследования структуры и фазовых превращений при нагреве и деформации аморфных сплавов на основе Al и Fe, состав, структура и морфологические особенности выделяющихся кристаллических фаз.
- 2. Комплекс результатов о кинетике процессов образования нанокристаллов алюминия при нагреве и деформации аморфного сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>.
- **3.** Экспериментальные результаты о прочностных свойствах аморфного сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> и их зависимость от величины деформации.
- 4. Данные о магнитных гистерезисных свойствах аморфного сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub>, их зависимость от величины деформации и условий термообработки.

# Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

IX Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии (СММТ`11)», Санкт-Петербург, 2011;

Вторые московские чтения по проблемам прочности материалов, Черноголовка, 2011;

12-ая Международная конференция «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», Украина, Крым, г. Судак, 2012;

VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК - 2012), Черноголовка, 2012;

X Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'13)», Санкт-Петербург, 2013;

Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2013), Rhodes, Greece, 2013;

V Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2013, Звенигород, 2013;

International Conference "Functional Materials" (ICFM 2013), Ukraine Crimea, Yalta, 2013;

XXV Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ - 2014), Черноголовка, 2014;

6th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD6), Metz, France, 2014;

15th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials (RQ 15), Shanghai, 2014;

VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК - 2014), Черноголовка, 2014;

Шестая международная конференция "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов", Москва, 2015;

36<sup>th</sup> Riso International Symposium on Material Science, Denmark, Roskilde, 2015;

VI Международная конференция "Деформация и Разрушение Материалов и Наноматериалов", Москва, 2015;

XV International conference on integranular and interphase boundaries in materials (iib-2016), Moscow, 2016;

XXVI Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ - 2016) и 4-ая Школа молодых ученых "Современные методы электронной микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов", Зеленоград, 2016;

Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ 2016)», Санкт-Петербург, 2016;

IX Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов (ФППК - 2016)», Черноголовка, 2016;

VI Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2016, Москва, 2016.

# Публикации

Основное содержание работы изложено в 7 статьях, опубликованных в международных физических журналах, входящих в перечень ВАК рецензируемых научных журналов для опубликования основных научных результатов диссертаций и индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus.

#### Достоверность научных результатов

Обеспечивается воспроизводимостью основных и промежуточных результатов на большом количестве образцов, разумным совпадением полученных экспериментальных данных не только с ожидаемыми результатами, но и с известной научной литературой, а также использованием проверенных методов анализа, комплексностью подхода, включающего в себя разные методы исследований одних и тех же объектов.

#### Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 160 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения, и содержит 58 рисунков, 9 таблиц, список используемых источников из 130 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит общую характеристику работы: в нем описана структура диссертации, обоснована актуальность темы исследования, отражена научная новизна И практическая полученных значимость результатов. А также сформулированы цели и задачи, которые требовалось ходе исследования, перечислены основные решить В И положения, выносимые на защиту. Также представлены сведения об апробации результатов работы.

**В главе 1** представлен обзор литературы по тематике диссертации. Глава посвящена особенностям аморфных материалов и способам их получения. Отдельно представлены современные методики создания нанокристаллических материалов на базе аморфных, в том числе, метод интенсивной пластической деформации и его основные преимущества. Также в главе описаны особенности нанокристаллических материалов, полученных данным методом, приведены данные об исследованиях физических свойств таких материалов. На основе анализа литературных данных сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

В главе 2 описаны исследуемые образцы, условия их обработки и подготовки для исследования. Также в данной главе подробно описаны непосредственно сами методики экспериментальных исследований. Для контроля состава и качества поверхности подготовленных образцов для дальнейших исследований использовалась сканирующая электронная микроскопия. Исследование эволюции структуры, фазового состава и морфологии при деформации и при термообработке (изотермических проводились дифференциальной отжигах) методами сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. В качестве основного метода деформационного воздействия был выбран метод кручения под высоким давлением (КВД). гистерезисные характеристики Магнитные исследовались метолом вибрационной магнитометрии. Измерения прочностных свойств исходных, деформированных И отожженных образцов проводились методом индентирования по Виккерсу.

Образцы исходных сплавов  $Al_{90}Y_{10}$  и  $Fe_{78}Si_{13}B_9$  были получены в виде лент методом спиннингования. Скорость закалки составляла  $10^5 - 10^6$  К/с. Ленты состава  $Al_{90}Y_{10}$  были шириной 15 мм и толщиной 35 мкм, ленты состава  $Fe_{78}Si_{13}B_9$  — шириной 10 мм и толщиной 20 мкм. Материалы после получения имели аморфную структуру. При дифракционных исследованиях признаков наличия кристаллических фаз не было обнаружено: наблюдались только широкие диффузные максимумы, типичные для аморфной структуры.

#### Главы 3 и 4 содержат основные результаты диссертационной работы.

В главе 3 описаны результаты исследования фазовых превращений и морфологии структуры бинарного аморфного сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> после термо- и

деформационной обработки, а также приведены результаты исследования влиянии деформационной обработки на прочностные характеристики сплава.

С помощью метода ДСК исследована кинетика процесса кристаллизации сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>. На рисунке 1 приведены соответствующие ДСК-термограммы для ленты Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>, снятые при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 К/мин.



**Рисунок 1.** Термограммы аморфного сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>, снятые при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 К/мин в интервале температур 50 – 400<sup>o</sup>C.

Установлено, что фазовые превращения в данном сплаве проходят в три стадии, определена температура начала фазовых превращений (T<sub>x</sub> ~ 190°C). Также, применяя к полученным термограммам метод Киссинджера, в работе определено значение энергии активации кристаллизации (E<sub>a</sub>). В данной работе определение E<sub>a</sub> производилось в интервале температур, где кривая кристаллизации изучаемого сплава содержит только первый пик, поскольку именно он иллюстрирует процесс первичной кристаллизации данного сплава. Метод Киссинджера основан на анализе термограмм исследуемого образца, снятых при различных скоростях нагрева. Как можно видеть из рисунка 1, температуры фазовых переходов, происходящих в материале при нагреве, зависят от скорости нагрева. В методе Киссинджера энергия активации рассчитывается как наклон прямой (сплошная линия на рисунке 2), проходящей через экспериментальные значения (∎). построенные В  $T_p^2$  $\frac{10^{3}}{T_{p}}$ . Значение энергии активации образования ОТ координатах ln нанокристаллов в аморфном сплаве Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>, полученные с использованием метода Киссинджера, составило около 185 кДж/моль.



Рисунок 2. График Киссинджера для определения энергии активации первой стадии кристаллизации (E<sub>a</sub>) сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> по серии ДСК-сканов при скоростях нагрева (β) 5, 10, 20 и 40 К/мин.

На основании результатов данной работы и дополнительных исследований аморфных сплавов на основе алюминия определено значение констант A и B, выражающих зависимость предэкспоненциального фактора от энергии активации ( $D_0 = Ae^{\frac{E_a}{B}}$ ): A = 10<sup>-20</sup> м<sup>2</sup>/с, B=0.04 эB. Данные о величине этих коэффициентов не представлены в литературе.

последовательности Для выяснения фазовых превращений И исследования структуры фаз была проведена термообработка сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> при температурах, соответствующих началу, середине и концу 1-го пика кристаллизации (190°C, 230°C и 240°C соответственно). Продолжительность экспериментах отжигов всех составляла 20 МИНУТ. BO В ходе рентгеноструктурного анализа было установлено, что в результате таких изотермических отжигов образцы являлись двухфазными: из аморфной матрицы выделялись кристаллы. Параметр решетки выделяющейся фазы соответствует табличному значению для алюминия (a = 4.049 Å). Средний размер наблюдаемых кристаллов Al составил 13 нм. Средний размер кристаллов и их доля возрастали с ростом температуры. На рисунке 3 показано изображение микроструктуры образца термической после обработки при  $240^{\circ}\mathrm{C}$ (конец кристаллизации) первого пика И высокоразрешающее изображение одного кристаллов фазы ИЗ Al, окруженного аморфной матрицей.



**Рисунок 3.** Микроструктура сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> после отжига при температуре 240°C в течение 20 минут:

а - светлопольное изображение, б - высокоразрешающее электронномикроскопическое изображение отдельного нанокристалла AI.

После завершения второй стадии кристаллизации (при температуре около 310°С) образец полностью переходит в кристаллическое состояние. Рентгенограмма образца, полученного нагревом до 310°С, представлена на рисунке 4.



**Рисунок 4.** Рентгенограмма сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> после нагрева до температуры 310<sup>o</sup>C.

В структуре образца после такой обработки помимо фазы Al (её линии обозначены ■) присутствует также фаза, линии которой обозначены на рентгенограмме ▼. Микрофотография, содержащая эту кристаллическую фазу, представлена на рисунке 5.



Рисунок 5. Участок образца сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>, нагретого до 310<sup>0</sup>C: а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение фазы Al<sub>4</sub>Y, вэлектронограмма с индексами плоскостей, соответствующими оси зоны [141] Al<sub>4</sub>Y.

После того, как соответствующая электронограмма была проиндицирована (рисунок 5в). было установлено, ЧТО данная фаза соответствует метастабильной кристаллической фазе Al<sub>4</sub>Y с тетрагональной решеткой и характеризуется пространственной группой I4/mmm с параметрами решетки  $a \approx 4.202$  Å, c  $\approx 9.691$  Å, c/a  $\approx 2.31$  Å. Параметры решетки данной фазы варьировались в зависимости от условий термообработки, что связано с отклонением состава наблюдаемой фазы от стехиометрического состава. Линии этой фазы исчезают при температуре завершения третьего этапа превращения (при 400°С).

Исследованы последовательность также фазовых превращений, структура и морфология образующихся фаз в сплаве Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> после КВД. Для этого была изготовлена серия образцов после деформации при комнатной температуре, давлении 4 ГПа и степени деформации N = 0.1, 0.5, 1, 2 и 5 оборотов пуансона. При помощи методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии показано, что при всех степенях деформации в аморфном  $Al_{90}Y_{10}$ изначально сплаве формируется аморфнонанокристаллическая структура. Наноструктура представлена отдельными алюминия, распределенными кристаллами В аморфной матрице. Высокоразрешающее изображение отдельных кристаллов этой фазы. окруженных аморфной матрицей, приведено на рисунке 6.



**Рисунок 6.** Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла AI в окружении аморфной матрицы в сплаве AI<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> после КВД при N = 0.1 (а) и при N = 2 (б).

Средний размер кристаллов Al после КВД составил 9 нм и не зависел от величины степени деформации. Доля кристаллической фазы увеличивалась при увеличении степени деформации. Начиная со степени деформации N = 2, наноструктура сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> представлена фазами Al и Al<sub>4</sub>Y.

Таким образом, главе 3 установлено, что нанокристаллизация сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> происходит как в результате термообработки, так и при КВД. При этом, варьируя условия обработки (меняя температуру отжига или степень деформации) можно менять количество кристаллической фазы в конечном материале. В то же время, показано, что полученные структуры имеют существенные различия. При КВД образуется более дисперсная наноструктура, а средний размер кристаллов не зависит от степени деформации образца, в то время как в результате отжига средний размер кристаллов значительно выше и растет с увеличением температуры отжига. Различна и последовательность образования кристаллических фаз: после термообработки выделившимися фазами являются α-Al и метастабильная фаза Al<sub>4</sub>Y, в то время как при КВД образуется только Al, и только начиная со степени деформации N = 2, фазовый состав сплава представлен фазами Al и Al<sub>4</sub>Y.

На основании сравнительного анализа нанокристаллической структуры в сплаве Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>, полученной деформационным воздействием и при термообработке, проведена оценка величины возможного разогрева материала в ходе пластической деформации. Такой разогрев в некоторых литературных источниках указывают как определяющий фактор процесса кристаллизации аморфного сплава под действием деформации. Величина такого разогрева составила около 100°C. Структурные исследования, приведенные в главе 3, показали, что такого повышения температуры недостаточно для начала кристаллизации данного материала. На этом основании выдвинуто предположение о том, что для нанокристаллизации сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> при КВД, помимо возможного разогрева матрицы на величину ~ 100<sup>0</sup>C, необходимо еще и одновременное изменение концентрации свободного объема в матрице.

Кроме этого, в главе 3 описаны результаты измерений прочностных характеристик сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> после КВД при различных степенях деформации. Значения микротвердости для каждого образца приведены на рисунке 7.

Установлено, что КВД упрочнению приводит К сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> по сравнению с исходным состоянием вплоть до степени деформации N = 2. При достижении степени деформации N = 2 значение микротвердости составляет 4100 МПа, что практически в 2 раза превышает значение деформации. сплава до равное  $\sim$ 2100 МПа. Это значение очень близко к рекордному значению микротвердости для алюминиевых сплавов (около 5000 МПа). При дальнейшем



после КВД при степени деформации N = 0.1, 0.5, 1, 2 и 5.

увеличении степени деформации микротвердость сплава снижается. Одной из причин изменения прочностной зависимости для исследуемого сплава является начало выделения и роста частиц второй фазы (Al<sub>4</sub>Y) и, как следствие, изменение состава окружающей матрицы.

В главе 4 на примере ферромагнитного сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> представлены и проанализированы исследования влияния кручения под высоким давлением на эволюцию структуры аморфного сплава, изменения его магнитных характеристик в результате такой обработки, а также их зависимость от величины остаточных напряжений, внесенных деформацией.

Установлены последовательность фазовых превращений, структура и морфология образующихся фаз в сплаве  $Fe_{78}Si_{13}B_9$  после КВД. Для этого была изготовлена серия образцов после деформации при комнатной температуре, давлении 4 ГПа и степени деформации N = 1, 3 и 5 оборотов пуансона. При помощи методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии показано, что при всех степенях деформации в изначально аморфном сплаве  $Fe_{78}Si_{13}B_9$  формируется аморфно-нанокристаллическая структура. Для иллюстрации на рисунке 8 приведена область рентгенограммы образца сплава  $Fe_{78}Si_{13}B_9$  после деформации при N=5, содержащая основные максимумы, и микроструктура этого образца.



Рисунок 8. Структура сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> после деформации N=5: а) аппроксимация первого диффузного максимума рентгенограммы сплава (кривые 1, 2, 3 соответствуют нанокристаллам α-Fe, аморфной фазе и их суммарной кривой соответственно),

б) светлопольное изображение микроструктуры сплава.

Было определено, что первый максимум на рентгенограммах деформированных образцов представляет собой суперпозицию двух пиков: первый, имеющий форму гауссиана, соответствует диффузному рассеянию от аморфной фазы (кривая 2 на рисунке 6а), а второй - дифракционному отражению от нанокристаллической фазы (кривая 1 на рисунке 6а). рентгеноструктурных Результаты данных показали, ЧТО наблюдаемые отражения соответствуют кристаллической фазе с ОЦК решеткой и параметром решетки a=2.866 Å, что соответствует одновременно фазам  $\alpha$ -Fe и Fe<sub>3</sub>Si. Электронно-микроскопические изображения также иллюстрируют образование наноструктуры посреди аморфной матрицы (рисунок 8б). Наноструктура представлена отдельными кристаллами α-Fe, размер которых составил ~ 6 нм и не зависел от степени деформации. Обнаружено, что наблюдаемые нанокристаллы объединены в зоны размером в несколько десятков нанометров, окружающая матрица остается аморфной. Установлено, нанокристаллы в этих зонах могут иметь преимущественную что ориентировку, неодинаковую по всему образцу. Вероятно, этот факт связан с тем, что нанокристаллы растут в поле напряжений, возникающих в образце в процесс КВД.

Существуют исследования, посвященные влиянию пластической деформации на структуру различных аморфных материалов, которые также подтверждают возможность образования нанокристаллов не только повсеместно в аморфной матрице, но и локально, в так называемых полосах сдвига, а окружающая полосы матрица остается при этом аморфной. Одно из предположений, высказываемое на этот счет, отводит решающую роль нагреву материала в полосах сдвига вплоть до расплавления и последующей его закалке со скоростью недостаточной для полной аморфизации. В

результате чего, согласно авторам, и образуется наблюдаемая композитная структура.

Для того чтобы проверить справедливость такого предположения для аморфных сплавов на основе Fe был проведен сравнительный анализ структуры частично кристаллических сплавов, специально приготовленных и полученных методом КВД. Частично кристаллические образцы сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> готовились двумя способами: путем кратковременных отжигов, а также закалкой расплава со скоростью, недостаточной для полной аморфизации. Отжиги проводились при температурах 500 - 800°C в течение 2 сек. Выбранная длительность отжигов должна была соответствовать времени деформации образцов, методом КВД. Закалка, приводящая к аморфнокристаллической структуре в сплаве Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> проводилась при скорости вращения закалочного диска около 2300 оборотов в минуту. Полученные данные сравнивались со структурой лент того же состава после КВД.

На рисунке 9 представлены рентгенограммы образцов Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub>, полученных в результате кратковременных отжигов, и для примера микроструктура образца отожженного при 700°С в течение 2с. Исследования образцов И фазового состава после кратковременных структуры высокотемпературных отжигов показал, что кристаллизация сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> начинается при 600°C. Размер кристаллических включений при термообработке составляет более 30 нм. Выделившимися фазами являются α-Fe, Fe<sub>3</sub>Si и Fe<sub>2</sub>B. Параметр решетки  $\alpha$ -Fe в полученных образцах (a=2.846Å) меньше табличного значения (a=2.866Å), что объясняется образованием твердого раствора на основе Fe.



**Рисунок 9**. Рентгенограммы образцов Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub>, после отжига при 600°С, 700°С, 800°С в течение 2 с.

При исследовании структуры и фазового состава образцов сплава  $Fe_{78}Si_{13}B_9$  после закалки со скоростью, недостаточной для полной аморфизации, обнаружено, что в результате такой обработки также происходит выделение кристаллических фаз:  $\alpha$ -Fe с параметром решетки a=2.843 Å и Fe<sub>3</sub>Si с a=5.667Å. Размер кристаллических включений составляет 100 нм и более. Морфология такой структуры представлена на рисунке 10.



Рисунок 10. Микроструктура сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> после закалки со скоростью, недостаточной для полной аморфизации.

На основании сравнительного анализа, проведенного в главе 4, установлено, что в сплаве Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> закалка расплава со скоростями, недостаточными для полной аморфизации, и кратковременный высокотемпературный отжиг приводят к формированию структуры, отличной от структуры после КВД:

- другой фазовый состав,
- другое расположение кристаллов в образце (нет локализации);
- размер кристаллов заметно больше.

На основании этого, выдвинуто предположение о том, что при образовании нанокристаллов в результате КВД необходимым является структурный вклад, а именно, изменение структуры аморфной фазы при деформации, а не только температурный (разогрев при деформации).

Также в главе 4 проведены и проанализированы результаты измерения магнитных характеристик образцов сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> после деформации. Измерения магнитных характеристик проводилось методом вибрационной магнитометрии. Результаты измерения гистерезисных магнитных свойств этого сплава показали, что деформационная обработка методом КВД приводит к изменению магнитных свойств. Во-первых, с увеличением степени деформации увеличивается намагниченность насыщения, во-вторых, - увеличивается коэрцитивная сила образцов. Процесс перемагничивания образцов сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> после КВД при различных степенях деформации представлен на рисунке 11.



Рисунок 11. Кривые гистерезиса образцов сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> до и после ИПД при степенях деформации N = 1, 3 И 5.

Согласно представленным кривым, минимальное значение намагниченности насыщения соответствует исходному образцу (1.17 Тл), а максимальное – образцу, деформированному при N = 5 (1.70 Тл). Такое увеличение намагниченности насыщения связано с увеличением доли ферромагнитной фазы в образце, которое обнаружено в ходе структурных исследований. Следовательно, применение КВД к сплаву Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> позволяет повысить его намагниченность насыщения на 40% по сравнению с исходно аморфным сплавом. При этом полученное значение намагниченности насыщения коммерческих сплавов типа FINEMET, которое составляет около 1.4 Тл.

Одновременно с этим, исследования магнитных характеристик показывают, что коэрцитивная сила образцов при деформационной обработке методом КВД увеличивается при увеличении степени деформации. Участки экспериментальных кривых намагничивания, иллюстрирующие изменение коэрцитивной силы образцов, представлены на рисунке 12.

Согласно теории, коэрцитивная сила за счет неоднородного распределения напряжений в материале пропорциональна величине этих напряжений. Проведенные нами ранее структурные исследования сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> показали, что при деформации в его структуре помимо выделения происходит также формирование нанокристаллов, И полос сдвига. Вследствие образования этих полос сдвига и их пересечения друг с другом в материале возникают области накопления упругой энергии, в результате чего коэрцитивная сила этого материала оказывается заметно выше, чем в исходном недеформированном состоянии.



Рисунок 12. Участок петель гистерезиса сплава  $Fe_{78}Si_{13}B_9$  вблизи H = 0 до (а) и после КВД при N = 3 (б) и N = 5 (в) и зависимость коэрцитивной силы сплава от степени деформации (г).

В главе 4 также обсуждается вопрос о том, можно ли снизить уровень внутренних напряжений, а соответственно и коэрцитивную силу, при нагревании уже продеформированного материала. При этом необходимо избегать дальнейшей кристаллизации сплава, чтобы с точностью утверждать, что наблюдаемые изменения магнитных характеристик связаны именно с уменьшением деформационных напряжений, а не с образованием новых фаз. С этой целью проведены исследования влияния низкотемпературного отжига на магнитные характеристики деформированных образцов сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub>. температурно-временные интервалы Определены для изотермических отжигов деформированных образцов, которые не приводят к процессам кристаллизации, но при этом снижают их коэрцитивную силу практически до значения исходного материала. Таким образом, показано, что термообработка деформированных сплавов при определенных температурах и длительности действительно позволяет уменьшить деформационные напряжения В образцах, что улучшает магнитомягкие свойства деформированных образцов.

В заключении сформулированы основные выводы по диссертационной работе.

# ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

- Установлена последовательность фазовых превращений при нагреве аморфного сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> и при кратковременных высокотемпературных отжигах аморфного сплава Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub>. Изучена морфология и структура образующихся фаз. В сплаве Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> при термообработке происходит образование нанокристаллов Al, затем метастабильной фазы Al<sub>4</sub>Y (I4/mmm). В сплаве Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> образуются фазы Fe(Si), Fe<sub>3</sub>Si и Fe<sub>2</sub>B. Определены постоянные решетки и состав образующихся фаз.
- 2. Исследована последовательность фазовых превращений и эволюция структуры аморфных сплавов Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> и Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> при пластической деформации. Показано, что при деформации образуются нанокристаллы (Al и Fe(Si)) по диффузионному механизму (происходит первичная кристаллизация аморфных сплавов), при этом параметры образующейся наноструктуры зависят от условий деформации. Определены состав и образующихся кристаллических структура фаз. Средний размер нанокристаллов Al составляет 9 нм, нанокристаллов Fe(Si) – 6 нм и не зависит от степени деформации. Сравнительный анализ наноструктуры, образующейся при термообработке и деформации, показал, что средний размер нанокристаллов после деформации меньше, а максимальная объемная доля больше, чем после термообработки.
- 3. Исследована кинетика процесса нанокристаллизации сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>. Определена энергия активации образования нанокристаллов алюминия. Получены значения констант А и В, выражающих зависимость предэкспоненциального фактора (D<sub>0</sub>) коэффициента диффузии от энергии активации нанокристаллизации сплава, и определена его величина. Установлена температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии, контролирующего образование нанокристаллов. На основании сравнительного исследования нанокристаллизации при термообработке и деформации установлено, что формирование нанокристаллов при деформации аморфной матрицы обусловлено совокупным влиянием изменений структуры аморфной матрицы и её разогрева, вызванных деформацией. Оценена величина разогрева аморфной матрицы в процессе деформации.
- 4. Изучена микротвердость аморфного сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> и установлена ее зависимость от величины деформации при КВД. Показано, что выделение нанокристаллов алюминия в структуре в результате деформации приводит к упрочнению сплава. Максимальное значение микротвердости деформированного сплава составляло около 4100 МПа, что вдвое превосходит значение микротвердости данного сплава в исходном аморфном состоянии. Обнаружено, что зависимость носит немонотонный характер. При дальнейшей деформации микротвердость материала уменьшается, что обусловлено образованием фазы Al<sub>4</sub>Y.

5. Исследовано влияние пластической деформации на магнитные свойства аморфного сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub>. Показано, что деформация методом КВД, приводящая к формированию нанокристаллов Fe(Si) и образованию аморфно-нанокристаллической структуры, повышает намагниченность насыщения материала. Максимальное полученное значение M<sub>s</sub> на 40% превосходит M<sub>s</sub> в исходном аморфном состоянии.

# Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих публикациях

#### Статьи в научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК

- Исследование условий формирования нанокристаллов в аморфных сплавах на основе железа / Е. А. Першина, Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, С. В. Сюсина // Дизайн. Материалы. Технология. - №3(18), 2011. с. 76-79.
- 2. Nanocrystal formation, structure and magnetic properties of Fe-Si-B amorphous alloy deformation / G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, E. Pershina // Material letters v. 97, 2013. pp. 15-17.
- 3. Crystallization features in Al90Y10 amorphous alloy under a various external influence / E. Pershina, G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, V. Tkatch // Materials letters v. 134, 2014. pp. 60-63.
- 4. Эволюция магнитных свойств аморфного сплава Fe78Si13B9 при деформации и последующей термообработке / Е.А. Першина, Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Д.В. Матвеев // Физика твердого тела т. 57, вып. 2, 2015. с. 224-227.
- Effect of treatment conditions on parameters of nanocrystalline structure in Albased alloys / G. Abrosimova, D. Matveev, E. Pershina, A. Aronin // Materials letters – v. 183, 2016. pp. 131-134.
- Nanocrystal Formation in Light Metallic Glasses at Heating and Deformation / Aronin, A. Budchenko, D. Matveev, E. Pershina, V. Tkatch and G. Abrosimova. // Rev Adv Mater Sci - v. 46, N 1, 2016. pp. 53-69.
- 7. The effect of changes in Al-based amorphous phase structure on structure forming upon crystallization / A. Aronin, D. Matveev, E. Pershina, V. Tkatch, G. Abrosimova // J. All. Comp., v. 715, 2017, pp. 176-183.

#### Тезисы докладов на конференциях

- 1. Е.А.Першина, А.С. Аронин / Исследование условий формирования нанокристаллов в аморфных сплавах на основе железа // Тезисы докладов. VII Всероссийская студенческая олимпиада и семинар с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы», Санкт-Петербург, 2011 г., с. 23.
- 2. Е.А.Першина, Г.Е.Абросимова, А.С. Аронин / Изучение механизмов формирования нанокристаллов в аморфных сплавах на основе железа // Труды IX-ой международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ`11)», Санкт-Петербург, 2011 г., с. 261-262.
- Е.А. Першина, Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин / Структура и свойства нанокристаллических материалов, получаемых интенсивной пластической деформацией аморфного сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> // Тезисы докладов 12-ой международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», Украина, Крым, г. Судак, 2012 г., с. 149.
- 4. Е. А. Першина, Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Д.В. Матвеев / Использование метода интенсивной пластической деформации для получения нанокристаллических сплавов на основе железа с магнитомягкими свойствами // Тезисы докладов VII международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК -2012), Черноголовка, 2012 г., с. 220.
- Першина Е.А., Матвеев Д.В., Абросимова Г.Е., Аронин А.С. / Сходства и различия механизмов формирования нанокристаллической структуры в аморфном сплаве Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> в результате различных обработок // Тезисы V Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО 2013, Звенигород, 2013 г., с. 241.
- 6. Е. А. Першина, Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Д.В. Матвеев / Эволюция структуры аморфного сплава на основе Al после различных обработок // Тезисы докладов XXV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ 2014), Черноголовка, 2014 г.,с. 130.
- 7. Pershina E.A., Aronin A.S., Abrosimova G.E., Matveev D.V. / Structure differences of Al-based amorphous alloy after various processing // Book of abstracts of the 6th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD6), Metz, France, 2014, p. 501.
- Першина Е.А., Аронин А.С., Абросимова Г.Е., Матвеев Д.В. / Деформация и термообработка сплава Аl<sub>90</sub>Y<sub>10</sub>: различия в структуре // Сборник тезисов VIII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК - 2014), Черноголовка, 2014 г. с. 119.

- 9. Першина Е. А., Аронин А. С., Абросимова Г. Е., Матвеев Д.В. / Механизмы формирования нанокристаллов в аморфном сплаве Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> в результате различных обработок // Тезисы докладов Шестой международной конференции "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов", посвященная 90-летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова, Москва, МИСиС, 2015 г., с. 246.
- 10. Pershina E.A., Abrosimova G.E., Aronin A.S., Matveev D.V. / Deformation behavior of amorphous Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> alloy under high pressure torsion // 36<sup>th</sup> Riso International Symposium on Material Science, Denmark, Roskilde, 2015.
- 11. Першина Е. А., Аронин А. С., Абросимова Г. Е., Матвеев Д.В. / Наноструктура в аморфном сплаве Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> как результат нагрева и пластической деформации // Сборник материалов VI международной конференции "Деформация и Разрушение Материалов и Наноматериалов", Москва, ИМЕТ РАН, 2015 г., с. 313-314.
- E.A. Pershina, G.E Abrosimova, A.S. Aronin, D.V. Matveev / Crystallization kinetics of Al-Y system under high pressure torsion // Book of abstracts XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials (iib-2016), Moscow, NUST "MIS&S", 2016, p. 173.
- 13. <u>Е.А. Першина</u>, Г.Е. Абросимова, Д.В. Матвеев, А.С. Аронин / Особенности нанокристаллизации аморфного сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> при деформации и термообработке // Тезисы докладов XXVI Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ - 2016) и 4-ой Школы молодых ученых "Современные методы электронной микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов", Зеленоград, 2016 г., с. 112.
- 14. Е.А. Першина, Г.Е. Абросимова, Д.В. Матвеев, А.С. Аронин / Кинетика кристаллизации сплава системы Al-Y под действием деформации // Труды международной научно-технической конференции Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ 2016), Санкт-Петербург, 2016 г., с. 204.
- 15. Е.А. Першина, А.С. Аронин, Г.Е. Абросимова, Д.В. Матвеев / Особенности нанокристаллизации сплава Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> под действием интенсивной пластической деформации // Сборник тезисов IX Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов (ФППК - 2016)», Черноголовка, 2016 г., с. 22.
- Першина Е.А., Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Матвеев Д.В / Механизм кристаллизации аморфного сплава системы Al-Y при деформации и термообработке // Сборник докладов Шестой Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО 2016, Москва, ИМЕТ РАН, 2016 г., с. 466.