

PACS: 61.43.Dq, 61.46.+w, 61.82.Rx, 81.40.Np

В.В. Маслов¹, В.И. Ткач^{2,3}, В.К. Носенко¹, С.Г. Рассолов^{2,3},
В.В. Максимов², Т.Н. Моисеева², Е.А. Свиридова^{2,3}, В.И. Крысов²

**ВЯЗКОХРУПКИЙ ПЕРЕХОД В АМОРФНЫХ
И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$
ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ НАГРЕВЕ**

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
б. Вернадского, 36, ГСП, г. Киев-142, 03680, Украина

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

³Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Методами рентгенографического анализа, измерения микротвердости и испытаний на изгиб исследовано влияние непрерывного нагрева со скоростью 10 K/min на структуру и механические свойства серии новых аморфных сплавов (АС) $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$. Установлено, что аморфные ленты, содержащие в качестве переходных металлов (ПМ) только Ni, охрупчиваются на начальных стадиях нанокристаллизации, что связано с обогащением остаточной аморфной матрицы легирующими элементами. В то же время переход в хрупкое состояние лент, содержащих дополнительно Co, обусловлен процессами структурной релаксации: формированием кластеров с повышенным содержанием редкоземельных металлов (РЗМ) и уменьшением концентрации избыточного свободного объема в аморфной матрице.

Ключевые слова: аморфные сплавы, структурная релаксация, охрупчивание, концентрационные неоднородности, нанокристаллизация

1. Введение

Аморфные сплавы на основе Al, легированные ПМ и РЗМ, являются объектами многочисленных исследований в последние 10 лет [1,2]. Этот интерес обусловлен тем, что прочность Al-сплавов этого типа, достигающая 1000 МПа в аморфном состоянии, возрастает до 1500 МПа [3] в Al-нанокompозитах, представляющих собой распределенные в аморфной матрице нанокристаллы чистого Al. Такая прочность более чем в два раза превышает уровень прочности промышленных Al-сплавов [4], и именно это обстоятельство выделяет сплавы Al-ПМ-РЗМ с аморфной и нанокompозитной структурами в новый класс конструкционных материалов, потенциально перспективных для ма-

шиностроения. Однако их практическое применение осложняется резким снижением пластичности при термообработках [5,6].

Следует отметить, что термически индуцированное охрупчивание наблюдается во многих металлических стеклах и исследованию этого явления уделяется большое внимание на протяжении многих лет [7–12], но механизмы данного процесса до настоящего времени остаются дискуссионными. В ряде АС переход в хрупкое состояние (вязкохрупкий переход) связан с формированием кристаллических фаз [5–7], однако в большинстве металлических стекол повышение температуры вязкохрупкого перехода до комнатной обусловлено релаксационными изменениями их атомной структуры. Относительно физической природы релаксационных процессов, приводящих к потере пластичности, существуют две основные точки зрения. Согласно одной из них охрупчивание металлических стекол является следствием образования обогащенных атомами металлоидов концентрационных неоднородностей с пониженной пластичностью [8,9]. Другая, более распространенная точка зрения потерю пластичности АС связывает с уменьшением концентрации избыточного свободного объема, фиксируемого в процессе быстрого охлаждения расплава [10,11], или с его перераспределением с образованием микропор [11].

Экспериментальное подтверждение находят оба подхода, однако каждый из них в отдельности, будучи применимым к одним АС, не объясняет экспериментальных данных по охрупчиванию в других. Это означает, что структурные изменения, обуславливающие вязкохрупкий переход, могут быть различными в зависимости от химического состава сплавов. Ввиду недостаточной изученности этого явления, в частности, для аморфных сплавов на основе Al и того обстоятельства, что синтез объемных высокопрочных образцов из этих сплавов возможен лишь при повышенных температурах [13,14], в настоящей работе были проведены исследования характера изменения пластичности при термообработке группы аморфных сплавов Al–ПМ–РЗМ различного химического состава, а также структурных изменений, сопровождающих охрупчивание. Цель этих исследований состоит в определении механизмов охрупчивания и выборе сплавов, которые сочетали бы высокий уровень прочности и пластичности в частично закристаллизованном (нанокompозитном) состоянии.

2. Материалы и методы исследования

Исходные сплавы номинальных составов $Al_{87}Ni_8Gd_5$, $Al_{87}Ni_8Gd_1Y_4$, $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ готовили из химически чистых компонентов (Al – 99.99 wt%, легирующие элементы чистотой не ниже 99.95 wt%). На первом этапе в предварительно откачанной камере дуговой печи в атмосфере очищенного аргона выплавляли обогащенные легирующими элементами лигатуры, а затем в тех же условиях производили сплавление соответствующих количеств чистого алюминия и лигатур.

Быстрозакаленные аморфные ленты получали методом спиннингования расплава из кварцевого сопла на медный закалочный валок в защитной атмосфере гелия. Параметры процесса литья (линейная скорость валка 25 м/с, давление эжекции 25 кПа, температура расплава 1223 К, зазор между соплом и диском 0.2 мм) были подобраны таким образом, чтобы обеспечить получение однородных по толщине (30–50 мкм) лент шириной до 15 мм без видимых внешних дефектов. Химический состав быстроохлажденных лент контролировали методом флуоресцентного рентгеновского анализа.

Структуру лент в исходном и термообработанном состояниях изучали методами рентгенографического анализа (рассеяние под малыми и большими углами). Рентгенофазовый анализ проводили на автоматизированном стандартном дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении. Для аморфных фаз по угловому положению гало θ_m с помощью уравнения Эренфеста рассчитывали средние кратчайшие межатомные расстояния $r_A = 0.615\lambda/\sin\theta_m$, где λ – длина волны рентгеновского излучения [15]. Дифрактограммы образцов с частично кристаллической нанокompозитной структурой с помощью специальной программы раскладывали на кристаллическую и аморфную составляющие [16], для которых определяли площади под кривой рассеяния (A_{cr} и A_a соответственно), угловые положения максимумов и их полуширину B . По этим параметрам рассчитывали значения объемной доли нанокристаллической фазы $X = A_{cr}/(A_{cr} + A_a)$ [17], средний размер нанокристаллов алюминия $L = \lambda/B\cos\theta$ [15] и их объемную плотность $N = 6X/(\pi L^3)$.

Для измерения угловых зависимостей интенсивности малоуглового рассеяния (МУР) использовали фильтрованное $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение и схему трехщелевой коллимации (КРМ-1). Образцы сканировали с шагом 0.02° и временем выдержки 100 с в интервале от 0.1 до 2.0° (что соответствует диапазону размеров рассеивающих частиц ~ 4 – 106 нм) в двух положениях (рассеивающем и поглощающем), что позволило исключить вклад паразитного рассеяния на воздухе и учесть временную нестабильность параметров системы. Оценку степени неоднородности ленточных образцов по кривым МУР исследуемых сплавов проводили путем расчета инварианта Порода [18] по со-

отношению $Q = \int_0^{\infty} I(k)k^2 dk$, где $k = 4\pi\sin\theta/\lambda$ – вектор рассеяния.

Изменения относительного электросопротивления образцов лент исследуемых сплавов измеряли *in situ* автоматизированным четырехзондовым методом на постоянном токе; электрические контакты к исследуемым образцам крепили точечной сваркой серебряных проволок диаметром ~ 50 мкм.

Степень пластичности лент определяли по радиусу кривизны, при котором происходило разрушение образцов, зажатых между двумя плоскими пластинами [8]. Образец изгибали в U-образную форму и помещали между пластинами свободной поверхностью ленты наружу. Относительную де-

формацию разрушения ε_f , при которой происходило разрушение образцов, оценивали по формуле $t/(d - t)$, где t – толщина ленточных образцов, d – расстояние между пластинами в момент разрушения. Таким образом, для пластичных образцов, которые не разрушались, $d = 2t$ и $\varepsilon_f = 1$. Температуру нагрева образцов, при которой фиксировали начало снижения пластичности, обозначали как температуру начала вязкохрупкого перехода T_{db} .

Микротвердость H_{μ} образцов измеряли на приборе ПМТ-3 под нагрузкой 0.29 N (30 г) с погрешностью $\leq 1.5\%$ путем усреднения результатов 10 измерений.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Дифрактограммы всех исследованных в работе быстроохлажденных лент имели вид, типичный для аморфных структур, как показано на рис. 1 для сплавов $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$. Более того, интенсивность МУР всех образцов (за исключением $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$) не зависела от угла, что свидетельствует о высокой однородности аморфных фаз.

Значения микротвердости аморфных лент лежат в диапазоне 3000–3400 МПа (таблица). Приближенная оценка предела текучести σ_y этих АС (из соотношения $H = \alpha\sigma_y$, где $\alpha \approx 3.3$ [13]) дает значения 910–1030 МПа, которые хорошо согласуются с известными из литературы экспериментальными оценками данной характеристики для аморфных сплавов АІ–РЗМ–ПМ [3]. Это свидетельствует о том, что исследованные в работе АС перспективны для разработки на их основе высокопрочных объемных материалов.

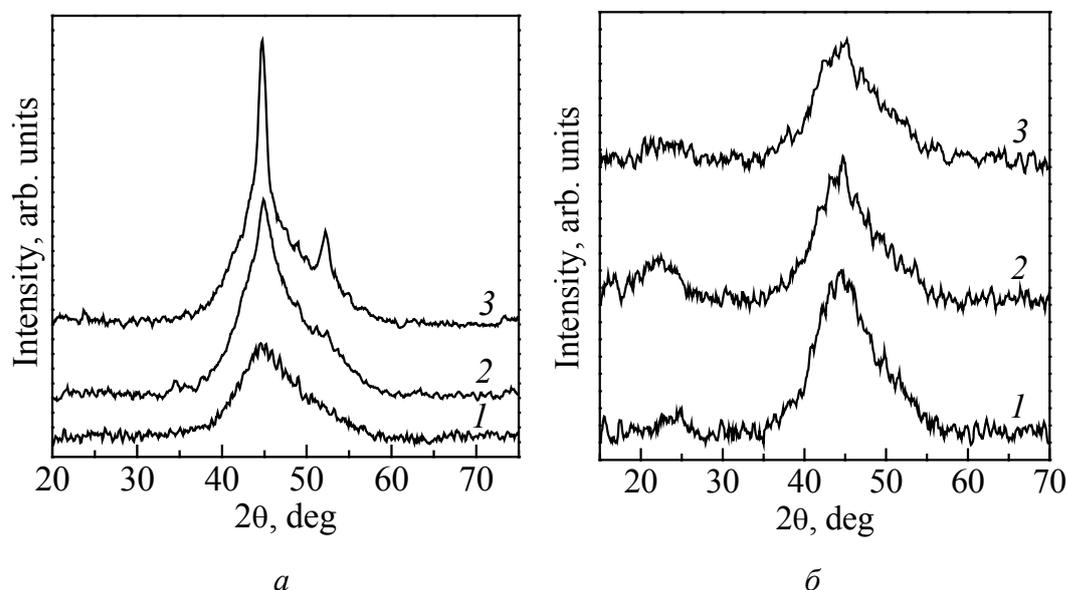


Рис. 1. Рентгенограммы аморфных лент сплавов $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (а) и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ (б) в исходном состоянии (кривая 1) и после нагрева с постоянной скоростью 10 К/мин до температур начала (кривая 2) и окончания (кривая 3) вязкохрупкого перехода

Таблица

Химический состав, толщина, микротвердость, температуры вязкохрупкого перехода T_{db} и начала кристаллизации аморфных лент T_{ons}

Химический состав	Толщина, μm	H_{μ} , МПа	T_{db}	ΔT_{db}	T_{ons}
			К		
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$	44 ± 3	3000	437	36	440
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$	45 ± 5	3080		22	430
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$	51 ± 3	3280	414	21	496
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$	27 ± 3	3400	415	32	545

Измерения относительной пластичности аморфных лент, подвергнутых нагреву со скоростью 10 K/min, показали, что повышение температуры нагрева приводит к охрупчиванию. При этом, как видно из рис. 2, резкое уменьшение относительной деформации разрушения ϵ_f от единицы практически до нуля инициируется структурными перестройками, происходящими в относительно узком (21–35 К) диапазоне температур нагрева, начальные значения которых приведены в таблице. Отметим, что наблюдаемый характер перехода из пластичного состояния в хрупкое является типичным не только для аморфных сплавов на основе Al [5,6], но и металлических стекол на основе Fe и Ni [9,12].

Сопоставление изменений ϵ_f с изменениями производных электросопротивления по температуре, характеризующими переход АС в кристаллическое состояние, показывает, что охрупчивание аморфных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ происходит в процессе первой стадии кристаллизации (рис. 2,а),

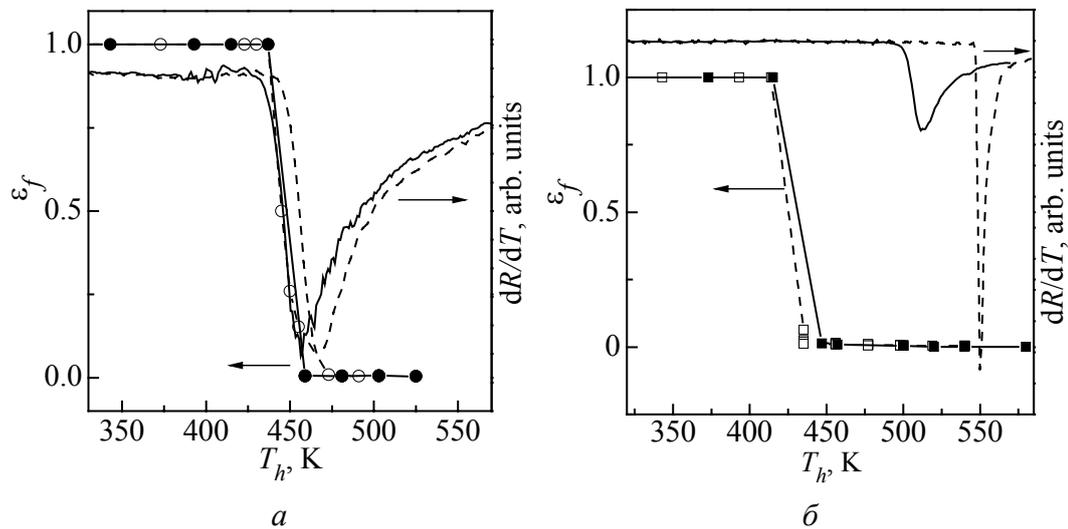


Рис. 2. Изменения относительной деформации разрушения ϵ_f и производной изменения электросопротивления dR/dT при нагреве с постоянной скоростью 10 K/min до разных температур аморфных сплавов: а – $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (\circ , ---), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ (\bullet , —); б – $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ (\square , ---), $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (\blacksquare , —)

в то время как ленты сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ теряют пластичность после нагрева до температур существенно ниже начала кристаллизации (рис. 2,б).

Для анализа структурных изменений, обуславливающих вязкохрупкий переход в исследованных аморфных сплавах, были проведены рентгенографические исследования образцов, подвергнутых нагреву до температур начала и завершения процесса охрупчивания (см. рис. 1). Как видно из рис. 1,а, полностью хрупкий образец сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ имеет нанокompозитную структуру, состоящую из нанокристаллов Al и остаточной аморфной матрицы (кривая 3). Анализ этой дифракционной картины показал, что доля кристаллической фазы в данном образце составляет примерно 0.25, средний размер нанокристаллов – 7.8 nm, а их объемная плотность – $9.3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Аналогичный вид имела дифрактограмма полностью охрупченного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$, в котором доля кристаллической фазы, размеры нанокристаллов и их объемная плотность составляли соответственно 0.25, ~ 9 nm и $6.6 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Этот результат согласуется с результатами, полученными для сплавов $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Ce}_6$ [5] и Al–Y–Ni–Cu [20], которые остаются пластичными в частично кристаллическом (нанокompозитном) состоянии, если объемная доля нанокристаллов Al не превышает 0.2–0.4.

Поскольку формирование объемной доли 0.25 нанокристаллов Al в сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ приводит к обогащению остаточной аморфной матрицы легирующими элементами до ~ 19%, именно этот фактор можно рассматривать в качестве причины охрупчивания. Обращает на себя внимание тот факт, что тип редкоземельного элемента в качестве легирующей добавки (частичная замена Gd на Y) практически не влияет на температуру начала перехода T_{db} , но незначительно сужает температурный интервал перехода с ~ 36 K (437–473 K для сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$) до ~ 22 K (437–459 K для сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$) (таблица).

В отличие от рассмотренных сплавов вязкохрупкий переход в аморфных лентах $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ происходит при температурах соответственно 415–447 и 414–435 K, которые, как видно из рис. 2,б, значительно ниже, чем температуры начала кристаллизации. Отсутствие кристаллических фаз в образцах этих сплавов, нагретых до температур завершения вязкохрупкого перехода, подтверждается также результатами рентгеноструктурного анализа, как показано на рис. 1,б на примере ленты $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$. Этот результат означает, что охрупчивание лент сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ обусловлено процессами структурной релаксации в аморфной матрице, что типично для большинства металлических стекол металл–металлоид [8–12]. Как отмечалось выше, потеря пластичности в таких случаях объяснялась уменьшением концентрации избыточного свободного объема [8,9] или фазовым расслоением с формированием неоднородностей, обогащенных атомами металлоидов [10,11].

Как видно из рис. 1,б, дифрактограммы аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ содержат относительно слабый максимум (препик) под углом $2\theta \approx 22^\circ$. Аналогичный дифракционный эффект под углом $2\theta \approx 22.1^\circ$ наблюдался и на дифрактограммах исследованных в работе [20] лент аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, а также ряда других аморфных сплавов [21]. По мнению авторов работы [21], препик обусловлен наличием в структуре аморфных фаз обогащенных атомами РЗМ-кластеров, в которых каждая пара более крупных атомов РЗМ разделена двумя атомами Al. Выполненные по угловому положению препиков на дифрактограммах сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ и соотношению Эренфеста оценки средних кратчайших межатомных расстояний составляют 0.575 и 0.574 nm соответственно и совпадают с приведенным в работе [21] значением 0.575 для кластеров, обогащенных Y. Трактовка природы препика [21] представляется разумной, поскольку более ранние исследования процесса кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ [20] показали, что на месте препика формируется дифракционная линия интерметаллического соединения.

Анализ дифрактограмм образцов аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$, нагретых до различных температур, показал, что интегральная интенсивность препика S изменяется немонотонно и имеет максимум в диапазоне температур охрупчивания (рис. 3). Аналогичным немонотонным образом в зависимости от температуры нагрева изменяется также и интенсивность МУР (рис. 4), указывающая на наличие в структуре аморфной фазы концентрационных неоднородностей. Рассчитанный по этим данным инвариант Порода Q ,

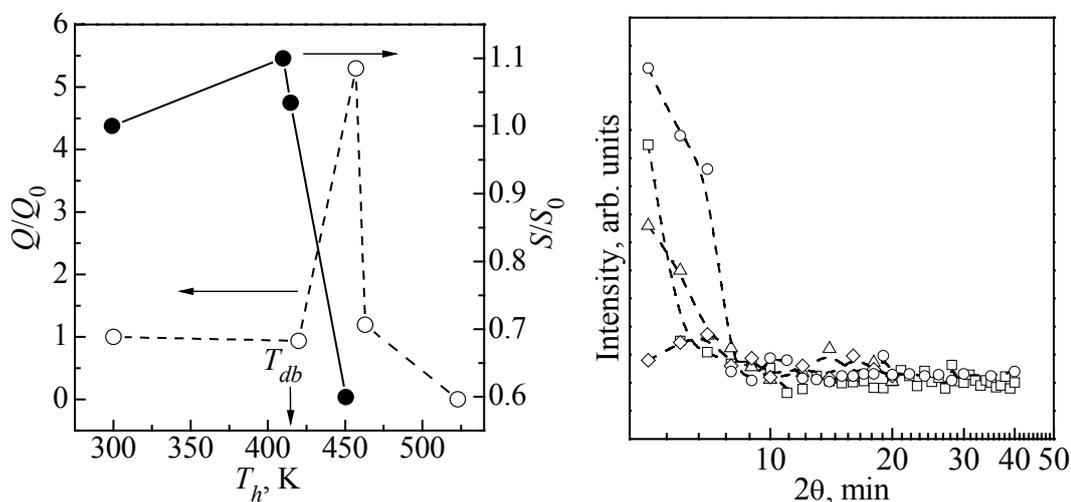


Рис. 3. Изменения относительного значения инварианта Порода Q/Q_0 и приведенной площади препика S/S_0 на дифрактограммах аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ в зависимости от температуры нагрева

Рис. 4. Интенсивность МУР аморфных лент $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ в исходном состоянии (\square) и после нагрева до температур, К: \circ – 457 (завершения вязкохрупкого перехода), \triangle – 463, \diamond – 523

представляющий собой интегральную характеристику степени неоднородности аморфной структуры, также имеет максимум в диапазоне температур охрупчивания (рис. 3). Однако, если температура максимума интенсивности префика соответствует температуре завершения охрупчивания, то максимум параметра Q достигается после нагрева до температуры начала охрупчивания T_{db} . Отмеченные различия в поведении параметров S и Q , вероятнее всего, связаны с различиями масштаба неоднородностей, которые характеризуются этими параметрами. Действительно, оценки размеров концентрационных неоднородностей, обогащенных атомами РЗМ, по ширине префиков дают значения 1.8–2.0 nm, в то время как радиусы гирации, оцененные по наклону угловых зависимостей интенсивности МУР ($\ln[I(k)]$ от k^2 [18]), существенно выше и составляют около 30–40 nm.

Природа концентрационных неоднородностей, формирующихся в аморфном сплаве $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$, в настоящей работе не исследовалась, но предположительно более крупные из них возникают в результате топологических перестроек структуры аморфной фазы, обусловленных релаксацией закалочных напряжений [12], присутствующих в быстроохлажденных лентах, полученных методом спиннингования. По всей видимости, кластеры с размерами ~ 2 nm, которые формируются в процессе охлаждения заэвтектического расплава в двухфазной области, имеют ближний порядок, характерный для высокотемпературной модификации интерметаллида на основе Al, вследствие чего они имеют тенденцию к распаду при повышении температуры нагрева. Отметим, что аналогичный немонотонный характер эволюции кластеров фазы FeSi, приводящих к охрупчиванию аморфного сплава $Fe_{78}Si_9B_{13}$, в котором равновесной фазой является Fe_3Si , наблюдали авторы работы [9].

Анализ дифрактограмм аморфного сплава $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$, приведенных на рис. 1,б, показал, что средние межатомные расстояния r_A монотонно уменьшались от 0.2883 nm в исходных лентах до 0.2878 и 0.2875 nm в образцах, нагретых до температур 415 и 447 К соответственно. Это означает, что в диапазоне температур вязкохрупкого перехода дополнительно к процессам формирования концентрационных неоднородностей происходит уплотнение аморфной структуры. Аналогичный эффект (незначительное уменьшение среднего кратчайшего межатомного расстояния), который обусловлен уменьшением концентрации избыточного свободного объема, наблюдался во всех исследованных в работе образцах. Как показано в [8,9], повышение плотности аморфной структуры снижает ее пластичность, поскольку препятствует размножению полос сдвига, по которым происходит деформация. Таким образом, из полученных результатов следует, что охрупчивание лент сплавов $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ обусловлено повышением плотности и степени микрон неоднородности аморфной структуры.

Дополнительно к структурным исследованиям в работе было проведено сопоставление изменений характера разрушений образцов с изменениями

микротвердости (рис. 5). Как видно из рисунка, аморфные сплавы $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ теряют пластичность на восходящей ветви роста микротвердости, обусловленного формированием нанокристаллов в аморфной матрице. Что касается сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, которые теряют пластичность в процессе структурной релаксации, то, как видно из рис. 5, их микротвердость в интервале температур вязкохрупкого перехода изменяется немонотонно, аналогично тому, как наблюдалось и для лент АС $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ [9]. Сопоставление этих данных с приведенными выше результатами структурных исследований позволяет сделать вывод, что снижение микротвердости образцов, нагретых до температур ниже 400 К, связано с процессами релаксации закалочных напряжений, а последующее увеличение H_μ обусловлено повышением плотности и степени структурной неоднородности.

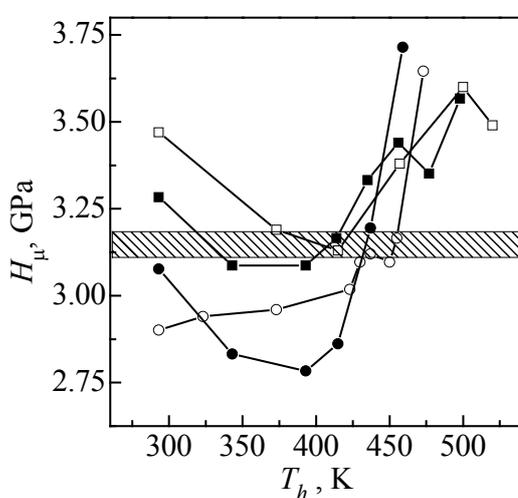


Рис. 5. Изменения микротвердости аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (■), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (□), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (○) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ (●), нагретых до различных температур со скоростью 10 К/мин. Заштрихованной полосой на рисунке отмечены диапазоны значений H_μ , соответствующие температурам начала вязкохрупкого перехода

Примечательно, что независимо от механизмов процессов, обуславливающих охрупчивание, а также от химического состава микротвердость всех исследованных сплавов при температуре начала перехода в хрупкое состояние T_{db} приблизительно одинакова и составляет 3060–3150 МПа (рис. 5). Как отмечалось выше, значения H_μ пропорциональны пределу текучести σ_y [13]. Это означает, что следствием структурных перестроек, приводящих к охрупчиванию, является более быстрый рост предела текучести, чем предела прочности σ_f , и при значениях $\sigma_y \sim 1000\text{--}1050$ МПа он становится выше, чем σ_f .

Как показано в работе [7], склонность аморфных сплавов к термически индуцированному охрупчиванию зависит от химического состава. Проведенные в настоящей работе исследования показали (см. рис. 2 и таблицу), что более высокой склонностью к охрупчиванию характеризуются сплавы $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, которые содержат добавки Со и общая концентрация легирующих элементов (ПМ + РЗМ) в которых на 1 at.% выше. Очевидно, что оба эти фактора влияют на пластичность, однако, как видно из таблицы, аморфный сплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ обладает более высокой

микротвердостью, более высокой температурой начала кристаллизации и существенно более низкой температурой T_{db} относительно T_{ons} по сравнению со сплавом $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$. Это означает, что частичная замена никеля кобальтом играет более существенную роль в процессе термически индуцированного охрупчивания в исследованных сплавах по сравнению с изменением общей концентрации легирующих элементов. По всей видимости, атомы кобальта с незаполненной $3d$ -оболочкой усиливают тенденцию к кластеризации расплава, что наблюдалось экспериментально (см. рис. 1, б), и увеличивают долю ковалентных связей, снижающих уровень пластичности. Для проверки корректности последнего утверждения и универсальности установленных в работе закономерностей в настоящее время проводятся экспериментальные исследования на более широком круге АС на основе Al.

4. Выводы

1. Показано, что термическое охрупчивание аморфных сплавов Al–ПМ–РЗМ, которые содержат в качестве переходного металла лишь Ni ($Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{87}Ni_8Gd_1Y_4$), является следствием нанокристаллизации, тогда как потеря пластичности АС, содержащих Co ($Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$), обусловлена процессами структурной релаксации.

2. Основными релаксационными процессами, приводящими к потере пластичности аморфных сплавов $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$, являются формирование концентрационных неоднородностей и уменьшение концентрации свободного объема.

3. Установлено, что независимо от состава и механизма структурных изменений вязкохрупкий переход в исследованных АС происходит при значениях микротвердости, лежащих в диапазоне 3060–3150 МПа.

1. A. Inoue, K. Ohtera, A.P. Tsai, T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L280 (1988).
2. Y. He, S.J. Poon, G.J. Shiflet, Science **241**, 1640 (1988).
3. A. Inoue, H. Kimura, J. Light Met. **1**, 31 (2001).
4. А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктов, А.С. Висков и др., Строение и свойства авиационных материалов, Металлургия, Москва (1989).
5. M.A. Munoz-Morris, S. Surinach, L.K. Varga, M.D. Baro, D.G. Morris, Scr. Mater. **47**, 31 (2002).
6. L. Wang, L. Ma, M. Chen, H. Kimura, A. Inoue, Mater. Sci. Eng. **A325**, 182 (2002).
7. A.R. Yavari, J. Mater. Res. **1**, 746 (1986).
8. J.L. Walter, F.E. Luborsky, Mater. Sci. Eng. **33**, 91 (1978).
9. Y.C. Niu, X.F. Bian, W.M. Wang, J. Non-Cryst. Sol. **341**, 40 (2004).
10. P. Murali, U. Ramamurty, Acta Mater. **53**, 1467 (2005).
11. А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.Е. Громов, В.В. Коваленко, Механическое поведение аморфных сплавов, Изд-во СибГИУ, Новокузнецк (2006).
12. В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, ФТВД **20**, № 1, 62 (2010).

13. O.N. Senkov, S.V. Senkova, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mater. Sci. Eng. **A393**, 12 (2005).
14. 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).
15. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
16. A.R. Yavari, D. Negri, NanoStruct. Mater. **8**, 969 (1997).
17. M. Kusy, P. Riello, L. Battezzati, Acta Mater. **52**, 5031 (2004).
18. Д.И. Свергун, Л.И. Фейгин, Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние, Наука, Москва (1986).
19. J. Latuch, A. Kokozkiewicz, H. Matyja, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 809 (1997).
20. В.В. Попов, С.Г. Рассолов, В.И. Ткач, В.В. Маслов, В.В. Максимов, В.К. Носенко, А.Г. Петренко, ФТВД **19**, № 2, 76 (2009).
21. R. Sabet-Sharghi, Z. Altounian, W.B. Muir, J. Appl. Phys. **75**, 4438 (1994).

В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, В.В. Максимов, Т.Н. Моисеева, К.А. Свиридова, В.И. Крисов

В'ЯЗКОКРИХКИЙ ПЕРЕХІД У АМОΡФНИХ ТА НАНОКРИСТАЛІЧНИХ $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ СПЛАВАХ ПРИ НЕПЕРЕРВНОМУ НАГРІВІ

Методами рентгенографічного аналізу, вимірювання мікротвердості та випробування на згин досліджено вплив неперервного нагріву зі швидкістю 10 K/min на структуру та механічні властивості серії аморфних сплавів $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$. Встановлено, що аморфні стрічки, що в якості перехідних металів містять тільки Ni, окрихчуються на початкових стадіях нанокристалізації, що пов'язано зі збагаченням залишкової аморфної матриці легуючими елементами. В той же час перехід у крихкий стан стрічок, що додатково містять Co, обумовлений процесами структурної релаксації: формуванням кластерів з підвищеним вмістом рідкоземельних елементів і зменшенням концентрації надлишкового вільного об'єму в аморфній матриці.

Ключові слова: аморфні сплави, окрихчування, структурна релаксація, кристалізація, концентраційні неоднорідності

V.V. Maslov, V.I. Tkatch, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, V.V. Maksimov, T.N. Moiseeva, K.A. Svyrydova, V.I. Krysov

DUCTILE-BRITTLE TRANSITION IN AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ ALLOYS AT CONTINUOUS HEATING

The effect of continuous heating at 10 K/min on the structure and mechanical properties of a series of $Al_{87-86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5-6}$ new amorphous alloys (AA) was investigated by X-ray diffraction, measurements of microhardness and bend testing techniques. It has been established that the amorphous ribbons which contain only Ni as a transition metal

(TM) lose their ductility at the initial stages of nanocrystallization as a result of enrichment of the residual amorphous matrix of the alloying elements. At the same time, the transition into the brittle state of the ribbons containing additions of Co is caused by the structural relaxation processes such as formation of clusters enriched of rare earth metals (REM) and lowering of the excess free volume concentration in an amorphous matrix.

Keywords: amorphous alloys, embrittlement, structural relaxation, nanocrystallization, concentration inhomogeneities

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of amorphous $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (*a*) and $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ (*b*) ribbons in as-prepared state (curve 1) and after heating at 10 K/min up to temperatures of the onset (curve 2) and end (curve 3) of the ductile-brittle transition

Fig. 2. Variations of relative fracture strain ε_f and derivative of electrical resistance dR/dT with heating up temperature at 10 K/min of amorphous alloys: *a* – $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (\circ , ---), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ (\bullet , —); *b* – $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ (\square , ---), $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (\blacksquare , —)

Fig. 3. Changes of the relative value of the Porod invariant Q/Q_0 and reduced area of the prepeak S/S_0 at the X-ray diffraction patterns of amorphous $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ alloy as a function of heating temperature

Fig. 4. Intensity of SAXS of amorphous $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ ribbons in as-prepared state (\square) and after heating up to temperatures, K: \circ – 457 (end of the ductile-brittle transition), \triangle – 463, \diamond – 523

Fig. 5. Changes of microhardness of amorphous $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (\blacksquare), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (\square), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (\circ) and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_1\text{Y}_4$ (\bullet) alloys heated at 10 K/min up to different temperatures. The dashed band shows the range of H_μ corresponding to the onset of ductile-brittle transition temperatures