

РАЗЛИЧИЯ В ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Ti_2NiCu , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА И МЕТОДОМ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

© 2019

Р.В. Сундеев, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

А.В. Шалимова, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва (Россия)

А.М. Глезер, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва (Россия)

А.А. Велигжанин, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва (Россия)

Ключевые слова: аморфное состояние; закалка из расплава; большая пластическая деформация; кручение под высоким давлением; фазовое превращение; аморфизация.

Аннотация: В настоящее время продолжают систематические исследования структурных закономерностей, присущих металлическим материалам в процессе больших пластических деформаций. В частности, много интересных и важных результатов было получено при кручении образцов под высоким давлением в камере Бриджмена. Известно, что ряд сплавов и интерметаллидов в ходе деформации в камере Бриджмена переходят из кристаллического состояния в аморфное. Однако в литературе нет ответа на вопрос о сходстве или различии локальной структуры аморфных состояний одного и того же сплава, полученного различными способами (после закалки из расплава и кручения под высоким давлением).

В работе методами EXAFS-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии изучены особенности локальной атомной структуры аморфного сплава Ti_2NiCu , полученного методом закалки из расплава и полученного методом кручения под высоким давлением. Показано, что локальная атомная структура аморфных фаз, полученных методом закалки из расплава и методом кручения под высоким давлением, не идентична. Аморфная структура сплава Ti_2NiCu , полученная методом кручения под высоким давлением, уплотняется и становится более совершенной при значительных деформационных воздействиях по мере повышения величины деформации при комнатной температуре до $n=6$. Обнаружено, что радиусы первых координационных сфер пар атомов типа Cu-Ti и Ni-Ti, а также соответствующие координационные числа зависят как от способа получения аморфного состояния, так и от величины кручения под высоким давлением. Межатомные расстояния Cu-Ti и Ni-Ti незначительно увеличиваются после кручения под высоким давлением при $n=4$ по сравнению с состоянием после закалки из расплава. Рост величины деформации до $n=6$ приводит к уменьшению межатомных расстояний Cu-Ti и Ni-Ti по сравнению с состоянием после закалки из расплава.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы (АМС) находят широкое практическое применение, поскольку обладают целым рядом разнообразных уникальных свойств, например высокой прочностью и твердостью при достаточной пластичности на изгиб и сжатие, высокой прочностью при растяжении, усталостной прочностью и т. д. Наиболее распространенным способом получения АМС является метод закалки из жидкого состояния (ЗЖС) [1–3]. Известно, что аморфное состояние в металлических сплавах можно получить также в ходе больших пластических деформаций: например, при кручении под высоким давлением (КВД) [4–6], аккумуляемой прокатке [7; 8] и др. [9–11] подходящих кристаллических сплавов. Однако не все сплавы легко переходят в аморфное состояние в ходе КВД: так, в работе [5] установлено, что в ходе КВД четырех различных кристаллических сплавов: $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$, $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, $Zr_{50}Ni_{18}Ti_{17}Cu_{15}$ и $Fe_{78}V_{8.5}Si_9P_{4.5}$ – полностью аморфизуются только кристаллические сплавы на основе TiNi, которые, в отличие от других материалов, имеют одинаковый химический состав фаз как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии [12]. Ранее в работе [13] стандартными рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами были подробно исследованы стадии аморфизации кристаллического сплава Ti_2NiCu

в ходе КВД. Оказалось, что аморфная фаза зарождалась на границах кристаллических фрагментов. При продолжении деформации вокруг фрагментов образовывалась сетка из аморфных прослоек. Экспериментально установлено, что в ходе деформации сетка утолщалась и трансформировалась в массивную деформационно-индуцированную аморфную фазу, которая охватывала практически весь объем материала. Тем не менее в рамках этой работы локальная атомная структура, определяющая устройство аморфного материала, не исследовалась ни для исходной аморфной, ни для деформационно-индуцированной фазы. В литературе не так много экспериментальных работ, посвященных изучению особенностей локальной атомной структуры аморфных состояний. В частности, пока нет обоснованного ответа на вопрос, насколько идентичны локальные атомные структуры аморфных состояний одного и того же сплава, полученные различными способами: классическим методом ЗЖС и методом КВД.

Цель работы – комплексное изучение локальных атомных структур после ЗЖС и деформационно-индуцированных аморфных структур в сплаве Ti_2NiCu .

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследования был выбран аморфный сплав Ti_2NiCu , полученный методом ЗЖС

со скоростью закалки 10^6 К/с. Исходное аморфное состояние [14] было представлено в виде ленты толщиной 47 мкм, шириной 8 мм. Полученную аморфную ленту закристаллизовывали при нагреве 773 К, 30 мин. Кристаллический материал деформировали в ходе КВД при температуре 293 К до величины деформации, соответствующей $n=1/4, 1/2, 1, 2, 3, 4, 6, 7$ оборотам подвижной наковальни. Ранее [13] было показано, что механическое поведение исходно кристаллического сплава Ti_2NiCu (изменение величины момента кручения) при аналогичных величинах деформации соответствует показателям исходно аморфного ЗЖС материала, деформированного в тех же условиях.

Изменения структуры после снятия нагрузки исследовали методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Рентгенограммы получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М методом Брэгга – Брентано в пошаговом режиме с использованием графитового монохроматора на дифрагированном пучке в излучении $CoK\alpha$. Электронно-микроскопическое исследование проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-1400 при ускоряющем напряжении 120 кВ. Образцы диаметром 3 мм для электронной микроскопии вырезали на середине радиуса деформированных образцов. Фольги для электронной микроскопии готовили на двухструйной полировочной машине «Тенупол-5» по стандартной методике при 50 В. Травление фольг ионами аргона проводили с использованием установки JEOL ION SLICER EM-09100, при напряжении 3 кВ и угле наклона 20° , продолжительность полировки составляла около 45 мин. Локальная атомная структура исследовалась методом EXAFS-спектроскопии на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения [15] в режиме пропуска. Спектры поглощения измерялись вблизи K -краев поглощения Ni ($E=8333$ эВ) и Cu ($E=8979$ эВ) до значений им-

пульса фотоэлектрона 12 и 14 \AA^{-1} соответственно. Для улучшения статистики спектры на каждом образце были измерены от 2 до 6 раз, после чего спектры были усреднены. Деформированные образцы для съемки методом EXAFS-спектроскопии готовили в несколько этапов.

1. Для выделения наиболее аморфного участка проводили определение объемной доли кристаллической фазы ($V_{кр}$) с использованием рентгеновской дифракции с пространственным разрешением в 6 точках вдоль радиуса деформированного образца. Использовано синхротронное излучение с длиной волны $\lambda=0,688862 \text{ \AA}$ и с размером пучка $350 \times 350 \text{ мкм}^2$. Время экспозиции в точке – 10 мин.

2. Кристаллическая часть образца в центре диска была вырезана (рис. 1); полученную аморфную часть образца механически утоняли до толщины 30 мкм, после чего проводились измерения спектров поглощения рентгеновских лучей.

Обработка данных EXAFS-спектров выше K -краев поглощения Ni и Cu проведена с помощью пакета программ IFEFFIT [16]. Моделирование EXAFS-функций проводилось в гармоническом приближении в соответствии со стандартной формулой

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_n \frac{1}{kR_n^2} N_n |f_n(\pi, k)| \exp(-2k^2\sigma_n^2) \times \sin(2kR_n + 2\delta_l(k) + \varphi_n(\pi, k))$$

где N_n – координационное число;

R_n – средний радиус n -й координационной сферы;

σ_n^2 – среднеквадратичное отклонение межатомного расстояния от его среднего значения (фактор Дебая – Валлера).

Амплитуды $f_n(\pi, k)$ и фазы обратного рассеяния $2\delta_l(k) + \varphi_n(\pi, k)$ рассчитывались с использованием программы FEFF-8.20 [17]. Масштабный множитель S_0^2 учитывает влияние многоэлектронных эффектов.

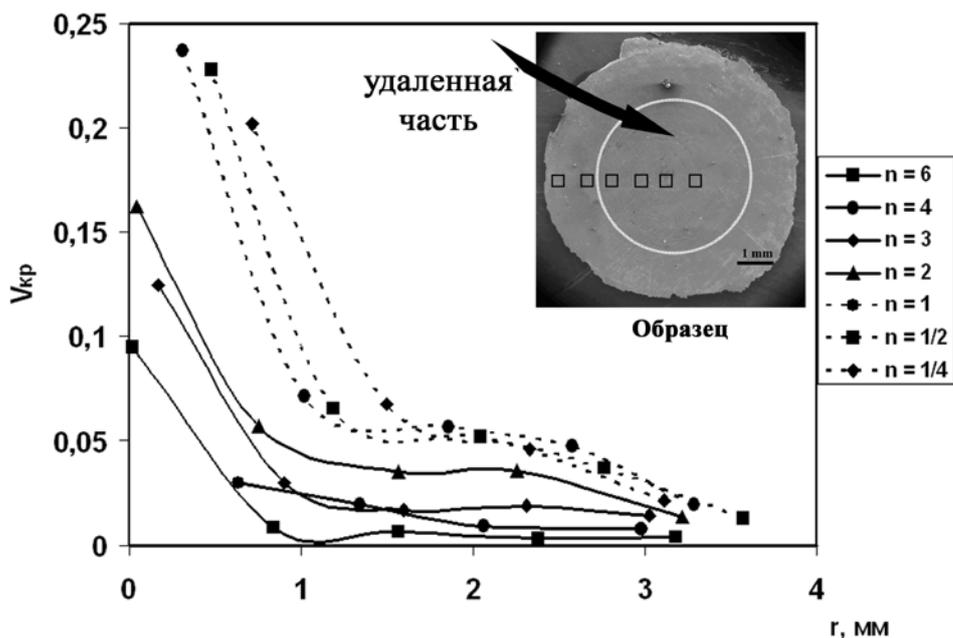


Рис. 1. Изменение $V_{кр}$ от расстояния от центра до края каждого образца после КВД; на врезке – изображение образца с указанием точек съемки дифрактограмм с пространственным разрешением

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Аморфная фаза в рамках стандартных методов исследования структуры РСА и ПЭМ (рис. 2) уверенно фиксируется в образцах после КВД $n=4$ и КВД $n=6$. На ПЭМ изображениях виден характерный для аморфного состояния абсорбционный контраст, связанный с флуктуациями плотности. Стандартные РСА исследования выявляют присутствие аморфному состоянию размытые гало на рентгенограммах. Изменение $V_{кр}$ вдоль радиуса образца также подтверждает полную аморфизацию материала после КВД $n=4$ и КВД $n=6$ на краю образца (рис. 1). Эти образцы использовали для последующего изучения локальной атомной структуры аморфных состояний – деформационно-индуцированного состояния при КВД и состояния после ЗЖС.

Модель структуры сплава основана на кристаллической структуре В2 фазы [18]. Поскольку атомы Ni и Cu имеют одинаковую кристаллографическую позицию в структуре В2, мы использовали аналогичные модели локальной структуры. Исследовали две координационные сферы. Первая сфера включает 8 атомов Ti, а вторая сфера – 3 атома Ni и 3 атома Cu, которые изначально находятся на одинаковом расстоянии от возбужденного атома. Поскольку вторая сфера не полностью отделена в пространстве R от первой, то учет параметров второй сферы повышает точность определения параметров первой сферы – прежде всего расстояния.

Определяли следующие параметры: расстояние между атомами (R), фактор Дебая – Валлера (σ^2), масштабный множитель и сдвиг положения уровня Ферми относительно энергии края поглощения. Поскольку координационные числа N_n и масштабный множитель S_0^2 имеют единичную корреляцию, определить их независимо путем моделирования не представляется возможным без дополнительных ограничений.

Координационные числа имеют первостепенное значение для описания локальной структуры аморфного материала. Поэтому параметр S_0^2 для отожженного кристаллического образца того же состава использовался в качестве стандарта, а N_n для исследуемых образцов оценивался по формуле:

$$N_{sample} = N_{standard} \frac{S_{0sample}^2}{S_{0standard}^2},$$

где N_{sample} и $N_{standard}$ – координационные числа исследуемого образца и стандарта соответственно; $S_{0sample}^2$ и $S_{0standard}^2$ – масштабные множители исследуемого образца и стандарта соответственно.

В таблице 1 представлены полученные параметры локальной атомной структуры, которые обнаруживают следующие тенденции.

1. Межатомные расстояния Cu-Ti и Ni-Ti незначительно увеличиваются после КВД при $n=4$ по сравнению с состоянием после ЗЖС, тогда как рост величины деформации до $n=6$ приводит к уменьшению межатомных расстояний Cu-Ti и Ni-Ti по сравнению с состоянием после ЗЖС. На рис. 3 это показано как сдвиг пика преобразования Фурье.

2. То же самое относится и к координационным числам.

3. Полученные данные выявляют разную степень упорядоченности окружения атомов Cu и Ni: большая степень беспорядка отмечается вокруг атома Ni (величина σ^2 в этом случае заметно выше).

Суммируя все описанные экспериментальные данные, можно утверждать, что возникающая в ходе КВД кристаллического сплава Ti_2NiCu и фиксируемая различными структурными методами аморфная фаза имеет различную локальную атомную структуру в зависимости от величины деформации. Локальная атомная структура уплотняется под действием значительных деформационных воздействий и становится более «упорядоченной» при деформации, соответствующей $n=6$, что может быть связано с протеканием в материале процессов, предшествующих кристаллизации. Такая последовательность процессов – структурная релаксация и последующее расстекловывание (кристаллизация) – обычно наблюдается в ходе нагрева аморфных сплавов [19–21]. В настоящем исследовании структурная релаксация деформационно-индуцированного аморфного состояния наблюдается непосредственно

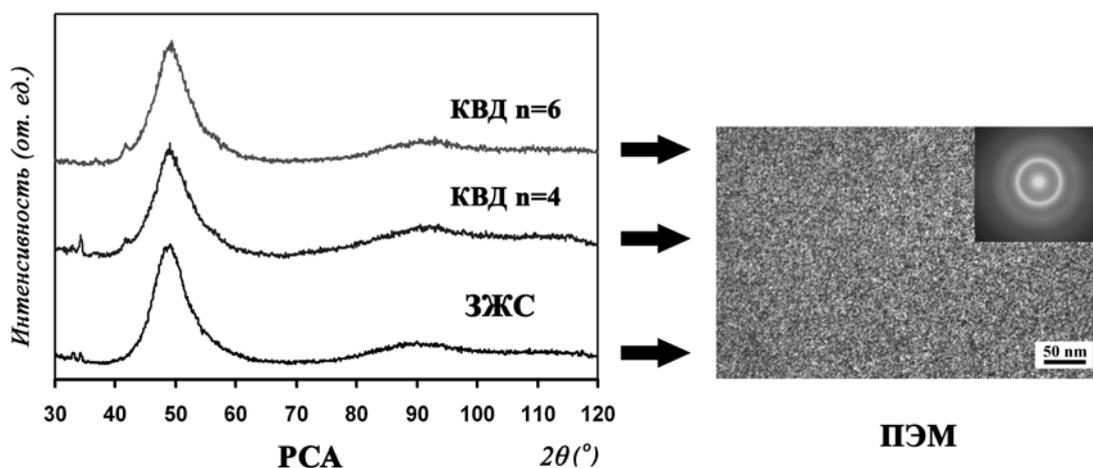


Рис. 2. Рентгенограммы сплава Ti_2NiCu , а также типичное темнопольное электронно-микроскопическое изображение структур сплавов в аморфном состоянии после ЗЖС и КВД и соответствующая микродифракция

Таблица 1. Характеристики координационных сфер для сплава Ti_2NiCu после ЗЖС и КВД при $n=4$ и при $n=6$, измеренные выше К-Ni К-Си краев

Образец	Первая координационная сфера				Вторая координационная сфера			
		N	$R, \text{Å}$	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}, \text{Å}^2$		N	$R, \text{Å}$	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}, \text{Å}^2$
выше края поглощения К-Си								
ЗЖС	Cu-Ti	5,84±0,8	2,531±0,008	8±1	Cu-Cu	2,2±0,3	3,374±0,127	23±20
					Cu-Ni	2,2±0,3	3,535±0,052	18±8
КВД $n=4$	Cu-Ti	5,17±1,5	2,547±0,026	8±4	Cu-Cu	1,9±0,6	3,054±0,101	13±13
					Cu-Ni	1,9±0,6	3,544±0,048	18±7
КВД $n=6$	Cu-Ti	5,4±1,5	2,524±0,027	7±4	Cu-Cu	2,0±0,6	3,280±0,6	30±90
					Cu-Ni	2,0±0,6	3,521±0,039	17±5
выше края поглощения К-Ni								
ЗЖС	Ni-Ti	6,44±1	2,529±0,011	12±2	Ni-Cu	2,4±0,4	3,536±0,052	18±8
					Ni-Ni	2,4±0,4	2,825±0,007	26±13
КВД $n=4$	Ni-Ti	6,48±1	2,534±0,008	13±1	Ni-Cu	2,4±0,4	3,544±0,048	18±7
					Ni-Ni	2,4±0,4	2,874±0,045	23±8
КВД $n=6$	Ni-Ti	5,9±0,6	2,517±0,009	11±1	Ni-Cu	2,2±0,2	3,521±0,038	17±5
					Ni-Ni	2,2±0,2	2,727±0,124	32±18

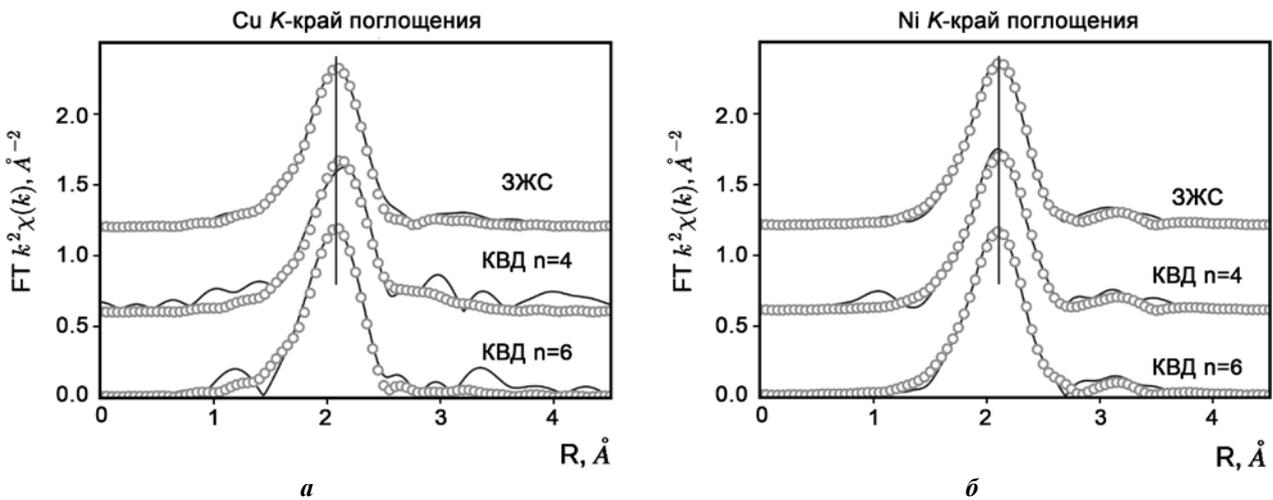


Рис. 3. Модули преобразования Фурье экспериментальных EXAFS-функций, измеренных выше края К-Си (а) и края К-Ni (б) образцов сплава Ti_2NiCu

в ходе КВД. Аналогичные изменения локального ближнего порядка аморфного состояния в ходе КВД были выявлены также EXAFS-методом при деформации аморфного сплава $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$ при температурах 293 и 77 К [22]. В условиях одинаковых значений деформации сплав частично кристаллизовался при 293 К, при 77 К кристаллизация не наблюдалась, что естественно в условиях подавления диффузионных процессов при криогенных температурах, однако была отмечена тенденция к уплотнению локальной атомной структуры при 77 К. Сделан вывод об упорядочении локальной атомной структуры и формировании «идеального», среднелаксированного аморфного состояния в ходе деформации.

На основе вышесказанного следует заметить, что в условиях КВД как ЗЖС аморфная фаза ($Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$), так и деформационно-индуцированная аморфная фаза (Ti_2NiCu) претерпевают структурную релаксацию.

ВЫВОДЫ

1. EXAFS-исследования локальной атомной структуры показали, что возникающая в ходе КВД кристаллического сплава Ti_2NiCu деформационно-индуцированная аморфная фаза не идентична аморфной фазе, полученной методом ЗЖС.
2. Локальная атомная структура аморфного состояния, полученная методом КВД, изменяется в зависимости

от величины деформации: она уплотняется и становится более совершенной под действием значительных деформационных воздействий в ходе КВД при комнатной температуре до $n=6$.

3. Как после ЗЖС, так и после КВД обнаружена разная степень ближнего порядка для окружения атомов Cu и Ni. Более высокая степень ближнего порядка имеет место вокруг атомов Cu.

Авторы выражают благодарность РНФ № 19-72-20066 за финансовую поддержку.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Amorphous Metallic Alloys / ed. F.E. Luborsky. London: Elsevier Ltd., 1983. 496 p.
- Sowjanya M., Kishen Kumar Reddy T. Cooling wheel features and amorphous ribbon formation during planar flow melt spinning process // *Journal of Materials Processing Technology*. 2014. Vol. 214. № 9. P. 1861–1870.
- Masumoto T., Maddin R. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals // *Materials Science and Engineering*. 1975. Vol. 19. № 1. P. 1–24.
- Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // *Progress in Materials Science*. 2008. Vol. 53. № 6. P. 893–979.
- Sundeev R.V., Glezer A.M., Shalimova A.V. Crystalline to amorphous transition in solids upon high-pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 611. P. 292–296.
- Huang J.Y., Zhu Y.T., Liao X.Z., Valiev R.Z. Amorphization of TiNi induced by high-pressure torsion // *Philosophical Magazine Letters*. 2004. Vol. 84. № 3. P. 183–190.
- Li J.-T., Miao W.-D., Hu Y.-L., Zhen Y.-J., Cui L.-S. Amorphization and crystallization characteristics of Ti-Ni shape memory alloys by severe plastic deformation // *Frontiers of Materials Science in China*. 2009. Vol. 3. № 3. P. 325–328.
- Nakayama H., Tsuchiya K.K., Umemoto M. Crystal refinement and amorphization by cold rolling in TiNi shape memory alloys // *Scripta Materialia*. 2001. Vol. 44. № 8-9. P. 1781–1785.
- Zhang F.X., Wang W.K. Amorphization of Al-Cu-Fe quasicrystalline alloys by mechanical milling // *Journal of Alloys and Compounds*. 1996. Vol. 240. № 1-2. P. 256–260.
- Tatyanin E.V., Kurdjumov V.G. Nucleation of the deformation induced amorphous phase at twin boundaries in TiNi alloy // *Physica Status Solidi (A)*. 1990. Vol. 121. № 2. P. 455–459.
- Zeldovich V.I., Frolova N.Yu., Pilyugin V.P., Gundyrev V.M., Patselov A.M. Formation of amorphous structure in titanium nickelide under plastic deformation // *Physics of Metals and Metallography*. 2005. Vol. 99. № 4. P. 425–434.
- Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Rizakhanov R.N., Ashmarin A.A. Forming the two-way shape memory effect in TiNiCu alloy via melt spinning // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2015. Vol. 79. № 9. P. 1134–1140.
- Sundeev R.V., Shalimova A.V., Glezer A.M., Pechina E.A., Gorshenkov M.V., Nosova G.I. In situ observation of the “crystalline⇒amorphous state” phase transformation in Ti₂NiCu upon high-pressure torsion // *Materials Science and Engineering A*. 2017. Vol. 679. P. 1–6.
- Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Korneev A.A., Rizakhanov R.N., Sokolova N.A. Fabrication and characterization of amorphous–crystalline TiNiCu melt-spun ribbons // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 577. P. 251–254.
- Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural materials science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // *Nuclear Instruments Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2009. Vol. 603. № 1-2. P. 95–98.
- Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2005. Vol. 12. № 4. P. 537–541.
- Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure // *Physical Review B*. 1998. Vol. 58. № 12. P. 7565–7576.
- Sitepu H. Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdenite (MoO₃) and calcite (CaCO₃) powders and a Ni-rich Ni_{50.7}Ti_{49.30} alloy // *Powder Diffraction*. 2009. Vol. 24. № 4. P. 315–326.
- Zhang T., Inoue A. Density, thermal stability and mechanical properties of Zr–Ti–Al–Cu–Ni bulk amorphous alloys with high Al plus Ti concentrations // *Materials Transactions, JIM*. 1998. Vol. 39. № 8. P. 857–862.
- Louzguine-Luzgin D.V. Vitrification and devitrification processes in metallic glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 586. № Suppl. 1. P. 2–8.
- Louzguine-Luzgin D.V., Seki I., Wada T., Inoue A. Structural relaxation, glass transition, viscous formability, and crystallization of Zr-Cu-based bulk metallic glasses on heating // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012. Vol. 43. P. 2642–2648.
- Sundeev R.V., Glezer A.M., Menushenkov A.P., Shalimova A.V., Chernysheva O.V., Umnova N.V. Effect of high pressure torsion at different temperatures on the local atomic structure of amorphous Fe-Ni-B alloys // *Materials and Design*. 2017. Vol. 135. P. 77–83.

REFERENCES

- Luborsky F.E., eds. *Amorphous Metallic Alloys*. London, Elsevier Ltd., 1983. 496 p.
- Sowjanya M., Kishen Kumar Reddy T. Cooling wheel features and amorphous ribbon formation during planar flow melt spinning process. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, vol. 214, no. 9, pp. 1861–1870.
- Masumoto T., Maddin R. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals. *Materials Science and Engineering*, 1975, vol. 19, no. 1, pp. 1–24.
- Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications.

- Progress in Materials Science*, 2008, vol. 53, no. 6, pp. 893–979.
5. Sundeev R.V., Glezer A.M., Shalimova A.V. Crystalline to amorphous transition in solids upon high-pressure torsion. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 611, pp. 292–296.
 6. Huang J.Y., Zhu Y.T., Liao X.Z., Valiev R.Z. Amorphization of TiNi induced by high-pressure torsion. *Philosophical Magazine Letters*, 2004, vol. 84, no. 3, pp. 183–190.
 7. Li J.-T., Miao W.-D., Hu Y.-L., Zhen Y.-J., Cui L.-S. Amorphization and crystallization characteristics of TiNi shape memory alloys by severe plastic deformation. *Frontiers of Materials Science in China*, 2009, vol. 3, no. 3, pp. 325–328.
 8. Nakayma H., Tsuchiya K.K., Umemoto M. Crystal refinement and amorphization by cold rolling in TiNi shape memory alloys. *Scripta Materialia*, 2001, vol. 44, no. 8-9, pp. 1781–1785.
 9. Zhang F.X., Wang W.K. Amorphization of Al-Cu-Fe quasicrystalline alloys by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, vol. 240, no. 1-2, pp. 256–260.
 10. Tatyani E.V., Kurdjumov V.G. Nucleation of the deformation induced amorphous phase at twin boundaries in TiNi alloy. *Physica Status Solidi (A)*, 1990, vol. 121, no. 2, pp. 455–459.
 11. Zeldovich V.I., Frolova N.Yu., Pilyugin V.P., Gundyrev V.M., Patselov A.M. Formation of amorphous structure in titanium nickelide under plastic deformation. *Physics of Metals and Metallography*, 2005, vol. 99, no. 4, pp. 425–434.
 12. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Rizakhanov R.N., Ashmarin A.A. Forming the two-way shape memory effect in TiNiCu alloy via melt spinning. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2015, vol. 79, no. 9, pp. 1134–1140.
 13. Sundeev R.V., Shalimova A.V., Glezer A.M., Pechina E.A., Gorshenkov M.V., Nosova G.I. In situ observation of the “crystalline \Rightarrow amorphous state” phase transformation in Ti₂NiCu upon high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering A*, 2017, vol. 679, pp. 1–6.
 14. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Korneev A.A., Rizakhanov R.N., Sokolova N.A. Fabrication and characterization of amorphous–crystalline TiNiCu melt-spun ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 577, pp. 251–254.
 15. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural materials science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results. *Nuclear Instruments Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2009, vol. 603, no. 1-2, pp. 95–98.
 16. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, vol. 12, no. 4, pp. 537–541.
 17. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B*, 1998, vol. 58, no. 12, pp. 7565–7576.
 18. Sitepu H. Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdate (MoO₃) and calcite (CaCO₃) powders and a Ni-rich Ni_{50.7}Ti_{49.30} alloy. *Powder Diffraction*, 2009, vol. 24, no. 4, pp. 315–326.
 19. Zhang T., Inoue A. Density, thermal stability and mechanical properties of Zr–Ti–Al–Cu–Ni bulk amorphous alloys with high Al plus Ti concentrations. *Materials Transactions, JIM*, 1998, vol. 39, no. 8, pp. 857–862.
 20. Louzguine-Luzgin D.V. Vitrification and devitrification processes in metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 586, no. Suppl. 1, pp. 2–8.
 21. Louzguine-Luzgin D.V., Seki I., Wada T., Inoue A. Structural relaxation, glass transition, viscous formability, and crystallization of Zr-Cu-based bulk metallic glasses on heating. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, vol. 43, pp. 2642–2648.
 22. Sundeev R.V., Glezer A.M., Menushenkov A.P., Shalimova A.V., Chernysheva O.V., Umnova N.V. Effect of high pressure torsion at different temperatures on the local atomic structure of amorphous Fe-Ni-B alloys. *Materials and Design*, 2017, vol. 135, pp. 77–83.

DIFFERENCES IN THE LOCAL ATOMIC STRUCTURE OF THE AMORPHOUS Ti₂NiCu ALLOYS PRODUCED BY MELT QUENCHING AND LARGE PLASTIC DEFORMATIONS

© 2019

R.V. Sundeev, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher
A.V. Shalimova, PhD (Physics and Mathematics), leading researcher
I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, Moscow (Russia)
A.M. Glezer, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, chief researcher
National University of Science and Technology "MISIS", Moscow (Russia)
A.A. Veligzhaniin, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher
National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow (Russia)

Keywords: amorphous state; melt quenching; large plastic deformation; high pressure torsion; phase transformation; amorphization.

Abstract: At present, systematic studies of structural regularities inherent in metallic materials in the process of large plastic deformations are actively proceeding. In particular, by high-pressure torsion, the authors obtained many interesting and important results. It is known, that some alloys and intermetallic compounds during the high-pressure torsion change from a crystalline to an amorphous state. However, in the literature, there is no answer to the issue of similarity or difference in the local structure of amorphous states of the same alloy produced by various methods (after melt quenching and high-pressure torsion).

In the paper, using the EXAFS spectroscopy, X-ray diffraction analysis, and transmission electron microscopy, the authors studied the local atomic structure of the amorphous Ti₂NiCu alloy produced by melt quenching and high-pressure torsion. It is shown that the local atomic structure of the amorphous phases produced by melt quenching and high-pressure torsion is not identical. The amorphous structure of the Ti₂NiCu alloy produced by the high-pressure torsion compresses and becomes improved under the action of significant deformation effects as the strain increases at room temperature to $n=6$. The authors identified that the radii of the first coordination spheres of pairs of atoms of the Cu-Ti and Ni-Ti types, as well as the corresponding coordination numbers, depend on both the method of obtaining the amorphous state and the value of high-pressure torsion. The interatomic Cu-Ti and Ni-Ti distances slightly increase after high-pressure torsion at $n=4$ compared to the state after melt quenching. The increase in the strain up to $n=6$ causes the decrease in the interatomic Cu-Ti and Ni-Ti distances as compared to the state after melt quenching.