

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21

## Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu–Ti под действием высокоэнергетической механической обработки

© 2017 г. **Н.Ф. Шкодич, А.С. Рогачев, С.Г. Вадченко, И.Д. Ковалев, А.А. Непалушев, С.С. Рувимов, А.С. Мукасьян**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),  
Московская обл., г. Черноголовка

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Университет Нотр Дам, США, Индиана

Статья поступила в редакцию 25.10.16 г., подписана в печать 08.12.16 г.

В работе представлены результаты исследования формирования аморфных структур в системе Cu–Ti и их последующей кристаллизации под действием высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО). Для получения аморфных порошков Cu–Ti в качестве исходных компонентов были выбраны порошки меди (марки ПМС-В со средним размером частиц  $d = 45\pm 100$  мкм, ГОСТ 4960-75) и титана (ПМ99,95,  $d = 2,0\pm 4,5$  мкм, ТУ 48-19-316-80). Высокоэнергетическая механическая обработка порошковых смесей Cu + Ti проводилась в лабораторной планетарной шаровой мельнице Активатор-2S (при скоростях вращения диска – 694 об/мин, барабанов – 1388 об/мин) в течение 1–30 мин. Исследования морфологии поверхности, микро-, нано- и атомно-кристаллической структуры активированных порошковых смесей Cu + Ti были выполнены методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-3М, сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Zeiss Ultra+ (Германия) с применением энергодисперсионного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на микроскопе Titan (США). Определение тепловых характеристик фазовых превращений (температуры, теплового эффекта реакции, аморфно-кристаллического перехода) осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 204 F1 в режиме линейного нагрева до 450 °С со скоростью 20 град/мин. С использованием ВЭМО в течение 20 мин были получены аморфные порошки Cu–Ti. По данным РСА доля аморфной фазы в материале составила 93 %. Исследования с использованием ПЭМ показали, что материал состоит преимущественно из аморфной фазы с незначительным содержанием нанокристаллических областей размерами 2–8 нм. Обнаружено, что процесс кристаллизации аморфной фазы Cu–Ti происходит в интервале температур 336–369 °С, при этом тепловой эффект реакции составляет 79,78 Дж/г.

**Ключевые слова:** аморфные металлические стекла, сплав Cu–Ti, высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО), дифференциальная сканирующая калориметрия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, тепловой эффект, аморфно-кристаллический переход.

**Шкодич Н.Ф.** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

**Рогачев А.С.** – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. той же лабораторией. E-mail: rogachev@ism.ac.ru.

**Вадченко С.Г.** – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

**Ковалев И.Д.** – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: i2212@yandex.ru.

**Непалушев А.А.** – канд. техн. наук, инженер НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы» (ККН), НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: ANepapushev@gmail.com.

**Рувимов С.С.** – канд. тех. наук, доцент кафедры электротехники Университета Нотр Дам (46556, США, штат Индиана, Норт Дам). E-mail: rouvimov.1@nd.edu.

**Мукасьян А.С.** – докт. физ.-мат. наук, проф., директор НИЦ ККН НИТУ «МИСиС», проф. Университета Нотр Дам. E-mail: amoukasi@nd.edu.

**Для цитирования:** Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д., Непалушев А.А., Рувимов С.С., Мукасьян А.С. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu–Ti под действием высокоэнергетической механической обработки // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 14–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21.

**Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Nepapushev A.A., Rouvimov S.S., Mukasyan A.S.**  
**Formation of amorphous structures and their crystallization in Cu–Ti system by high-energy ball milling**

The paper presents the research findings on the formation of amorphous structures in the Cu–Ti system and their subsequent crystallization by high-energy ball milling (HEBM). Copper powders (PMS-V grade with an average particle size  $d = 45 \pm 100 \mu\text{m}$ , GOST 4960-75) and titanium powders (PM99.95,  $d = 2,0 \pm 4,5 \mu\text{m}$ , TU 48-19-316-80) were chosen as original components for obtaining Cu–Ti amorphous powders. The high-energy ball milling of Cu + Ti powder mixtures was carried out using the Activator-2S laboratory planetary ball mill (disc rotation rate – 694 rpm; rotation rate of drums – 1388 rpm) for 1 to 30 minutes. The surface morphology and the micro-, nano- and atomic-crystalline structure of activated Cu + Ti powder mixtures were studied by X-ray diffraction (XRD) methods using the DRON-3M, diffractometer by scanning electron microscopy using the Zeiss Ultra + microscope (Germany) with energy dispersive analysis, and by high resolution transmission electron microscopy (TEM) using the Titan microscope (USA). Thermal characteristics of phase transformations (temperature, heat of reaction, amorphous-crystalline transition) were determined by differential scanning calorimetry using the DSC 204 F1 instrument in a linear heating mode of up to 450 °C at a rate of 20 deg/min. Amorphous Cu–Ti powders were obtained by using high-energy ball milling for 20 min. According to X-ray diffraction data, the fraction of the amorphous phase in the material was 93 %. TEM-based studies showed that the material consisted mainly of an amorphous phase with an insignificant content of nanocrystalline regions sized from 2 to 8  $\mu\text{m}$ . It was found that crystallization of the Cu–Ti amorphous phase occurred in the temperature range of 336–369 °C with the heat of reaction equal to 79,78 J/g.

**Keywords:** amorphous metallic glasses, Cu–Ti alloy, high-energy ball milling, differential scanning calorimetry, high-resolution transmission electron microscopy, heat effect, amorphous-to-crystalline transition.

**Shkodich N.F.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher of Laboratory «Dynamics of microheterogeneous Processes», ISMAN (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

**Rogachev A.S.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the same Laboratory. E-mail: rogachev@ism.ac.ru.

**Vadchenko S.G.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher of the same Laboratory. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

**Kovalev I.D.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher of Laboratory of X-Ray investigation, ISMAN. E-mail: i2212@yandex.ru.

**Nepapushev A.A.** – Cand. Sci. (Tech.), Engineer of SRC «Construction ceramic nanomaterials», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: ANepapushev@gmail.com.

**Rouvimov S.S.** – Cand. Sci. (Tech.), Research associate professor of Department of electrical engineering, Notre Dame University (46556, SA, Indiana, Notre Dame). E-mail: rouvimov.1@nd.edu.

**Mukasyan A.S.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Director of SRC «Construction ceramic nanomaterials» NUST «MISIS», Professor of Notre Dame University. E-mail: amoukasi@nd.edu.

**Citation:** Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Nepapushev A.A., Rouvimov S.S., Mukasyan A.S. Formirovanie amorfnykh struktur i ikh kristallizatsiya v sisteme Cu–Ti pod deistviem vysokoenergeticheskoi mekhanicheskoi obrabotki. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. С. 14–21.  
 DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21.

## Введение

Интерес к аморфным металлическим сплавам возник после того, как в 1960 г. группой исследователей во главе с проф. P. Duwez впервые путем быстрой закалки жидкого сплава Au–Si до температуры быстрого азота был получен металлический сплав с некристаллической структурой [1]. Благодаря сверхбыстрому охлаждению (106–108 К/с и выше) атомы расплавленного металла, находясь в неупорядоченном положении, не успевали перестроиться, и процесс кристаллизации подавлялся. Металлы и сплавы с неупорядоченным расположением атомов в пространстве стали называть аморфными металлическими стеклами (АМС). Это открытие внесло существенный вклад в науку о металлах и дало старт активному развитию АМС в различных областях промышленности [2–4].

Оказалось, что отсутствие дальнего порядка в расположении атомов АМС приводит к таким из-

менениям их магнитных, механических и химических свойств, которые не наблюдаются в кристаллических материалах [2, 5, 6].

Несмотря на то, что плотность аморфных сплавов на 1–2 % ниже плотности кристаллических аналогов, их прочность в 5–10 раз выше из-за отсутствия в них дефектов типа дислокаций и границ зерен, свойственных кристаллическому состоянию [2].

Также они обладают высокой пластичностью при сжатии и изгибе, имеют высокий предел прочности на растяжение, высокую усталостную прочность, энергию ударного разрушения и упругости. Удельное электрическое сопротивление АМС в 3–5 раз выше, чем у кристаллических сплавов [6, 7].

Благодаря химической однородности, отсутствию межзеренных границ и линейных дефектов

типа дислокаций АМС обладают повышенной коррозионной стойкостью и могут применяться в качестве защитных покрытий металлов для различных химических и магнитных фильтров, химических сосудов, электродов. Также они находят применение как конструкционные, композиционные и соединительные материалы для различного оборудования. Основываясь на уникальном сочетании магнитных и механических свойств этих сплавов, их применяют в областях, где требуются мягкие магниты (в трансформаторах), а также в микро- и радиоэлектронике.

Наиболее часто для получения АМС используют методы закалки из жидкого состояния [7, 8] и из газовой фазы (ионно-плазменное распыление, термическое испарение) [9, 10], реже применяются способы электролитического и химического осаждения [11, 12], а также лазерное глазурирование [13].

Альтернативный подход к получению АМС заключается в аморфизации порошков и порошковых смесей с помощью интенсивного механического воздействия, например в шаровых планетарных мельницах. Преимущества этой технологии в относительно высокой производительности, простоте и отсутствии высоких температур. Методом высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) удается получать пересыщенные твердые растворы, интерметаллиды, нанокompозиты, аморфные сплавы и наноструктурированные псевдосплавы [14–16].

Большое внимание уделяется аморфным металлическим сплавам на основе меди, полученным путем механического размолла [17–21]. Так, авторы [19] методом механического воздействия на материал в планетарной мельнице до 115 ч приготовили аморфные порошки  $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ,  $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ . В работе [20] для получения аморфных  $\text{Cu-Ti}$ -сплавов потребовалось 50 ч механической обработки, а в [21] — уже после 8 ч механического размолла наблюдали аморфную фазу  $\text{Cu-Ti}$ .

Как отмечалось авторами [19–21], для получения однородной аморфной структуры требуется значительное время механического воздействия на материал.

В данной работе для получения сплава  $\text{Cu-Ti}$  с аморфной структурой использован метод ВЭМО продолжительностью не более 30 мин и проведено комплексное исследование аморфной структуры и ее перехода в кристаллическое состояние.

## Материалы и методы исследований

Для получения аморфных порошков  $\text{Cu-Ti}$  в качестве исходных компонентов были выбраны порошки меди (марки ПМС-В со средним размером частиц  $d = 45 \div 100$  мкм, ГОСТ 4960-75) и титана (ПМ99,95,  $d = 2,0 \div 4,5$  мкм, ТУ 48-19-316-80). Компоненты  $\text{Cu}$  и  $\text{Ti}$  смешивались в равных мольных долях ( $\text{Cu} : \text{Ti} = 1 : 1$ ) в фарфоровой ступке в течение 5–10 мин. Взвешивание компонентов осуществлялось с помощью электронных лабораторных весов SCL-150 с точностью не ниже 0,1 г.

Высокоэнергетическая механическая обработка порошковых смесей  $\text{Cu} + \text{Ti}$  проводилась в лабораторной планетарной шаровой мельнице Активатор-2S при скорости вращения диска — 694 об/мин, барабанов — 1388 об/мин.

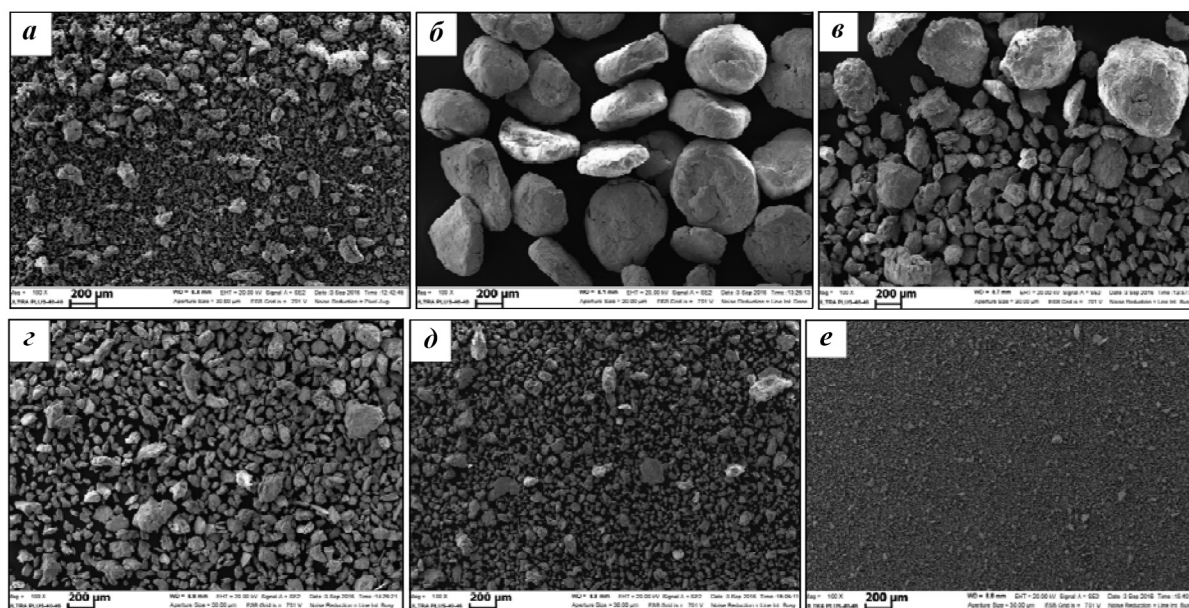
Предварительно смешанная шихта  $\text{Cu} + \text{Ti}$  загружалась в барабаны активатора вместе с измельчающими стальными шарами  $\varnothing 7$  мм в массовом соотношении 20 : 1 (360 г шаров на 18 г смеси). Барабаны мельницы герметично закрывались крышками, снабженными клапанами для откачки и напуска газа. Сначала производилось вакуумирование до остаточного давления 0,01 Па, затем барабаны заполнялись аргоном до 4 атм. Смесь порошков  $\text{Cu} + \text{Ti}$  подвергалась высокоэнергетическому шаровому размолу продолжительностью от 1 до 30 мин.

Исследования морфологии поверхности, микро-, нано- и атомно-кристаллической структуры активированных порошковых смесей  $\text{Cu} + \text{Ti}$  были выполнены методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-3М, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Zeiss Ultra+ («Carl Zeiss», Германия) с применением энергодисперсионного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на микроскопе Titan (США).

Определение тепловых характеристик фазовых превращений (температуры, теплового эффекта реакции, аморфно-кристаллического перехода) осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 в режиме линейного нагрева до 450 °C со скоростью 20 град/мин.

## Результаты и их обсуждение

Процесс высокоэнергетической механической обработки приводит к существенным структурным изменениям порошковой смеси  $\text{Cu} + \text{Ti}$ . На



**Рис. 1.** СЭМ-изображения морфологии частиц порошковой смеси Cu + Ti до и после механической обработки с разной продолжительностью  
**а** — исходная смесь, **б** —  $\tau = 5$  мин, **в** — 10 мин, **г** — 15 мин, **д** — 20 мин, **е** — 30 мин  
 Увеличение —  $100\times$

рис. 1 представлены фотографии поверхности ее частиц после разной продолжительности ВЭМО ( $\tau = 1\div 30$  мин). Исходная смесь содержит частицы титана неправильной (иррегулярной) формы с развитой поверхностью и частицы меди дендритной формы (см. рис. 1, *а*). Непродолжительная механическая обработка в шаровой планетарной мельнице Активатор-2S в течение 5 мин приводит к образованию крупных агломератов овальной формы размером  $\sim 200\div 800$  мкм за счет многократного расплющивания и слипания двух пластичных металлов между собой (рис. 1, *б*). При более длительной ВЭМО (до 10 мин) происходит их частичное дробление. Смесь Cu + Ti состоит как из крупных агломератов, так и из мелких композитных частиц (рис. 1, *в*). Интенсивная пластическая деформация в процессе механической обработки смеси Cu + Ti приводит к росту дефектов в структуре материала и, как следствие, композитные частицы Cu—Ti становятся более хрупкими и дробятся. При ВЭМО до 30 мин исследуемая смесь состоит из однородных очень мелких композитных частиц (рис. 1, *д*, *е*).

В процессе ВЭМО в результате ударных и сдвиговых нагрузок композитные частицы Cu—Ti формируются не только в объеме барабана мельницы, но и на его стенках, а также на поверхности мелющих стальных шаров в результате многократного наклепа. В зависимости от продолжительности

механического размола налипание смеси на стенки барабана и шары составляет от 50 до 90 % от общей массы смеси.

Структура налипших композитных частиц на поверхность стального шарика после механической обработки в течение 20 мин представлена на рис. 2. В микроструктуре смеси преобладают области, где исходные компоненты интенсивно перемешаны, отдельные слои Cu и Ti не наблюдаются, однако встречаются слоистые участки, образованные чередующимися аморфными и упорядоченными слоями.

Результаты рентгенофазового анализа исходной и механически обработанных смесей Cu + Ti при разной продолжительности обработки представлены на рис. 3. Исходная композиция содержит дифракционные пики исходных компонентов Cu и Ti, также присутствует пик  $TiH_2$  (111). Наличие незначительного количества гидроксида титана в порошковой смеси Cu + Ti обусловлено его содержанием в исходном порошке титана марки ПТС. По мере увеличения времени ВЭМО (до 15 мин) наблюдается уширение дифракционных пиков и снижение их интенсивностей. Уже после 5 мин обработки интенсивность пиков титана (102), (110), (103), (112) и (201) резко снижается и становится соизмеримой с уровнем фона. При этом происходит разрушение кристаллической структуры гидроксида

титана. Дальнейшее увеличение продолжительности механической активации (до 20 мин) приводит к тому, что на дифрактограмме появляется аморфное гало в интервале углов основных пиков Ti(101) и Cu (110). Доля аморфной фазы Cu—Ti составляет 93 % (рис. 4). При увеличении времени размолта более 20 мин начинает образовываться продукт CuTi непосредственно в барабане мельницы. На рентгенограммах наблюдается рост кристаллической фазы CuTi, интенсивность пиков которой воз-

растает по мере увеличения продолжительности ВЭМО (30 мин).

Изменения микроструктуры Cu—Ti-порошка в процессе механоактивации показаны на рис. 5. В исходной смеси она представляет собой композитный материал с размером фаз 10—200 мкм (Cu — светлые, Ti — темные частицы) (рис. 5, а). На ранних стадиях ВЭМО в результате интенсивных пластических деформаций происходит формирование слоистой структуры материала, состоящей

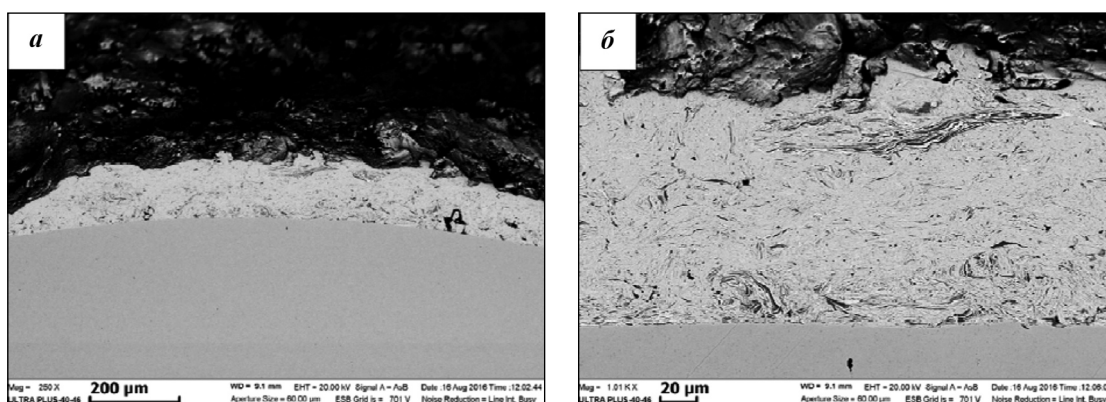


Рис. 2. Структура активированной смеси Cu + Ti, налипшей на стальные шарики, после 20 мин ВЭМО

а — увеличение — 250 $\times$ , б — 1000 $\times$

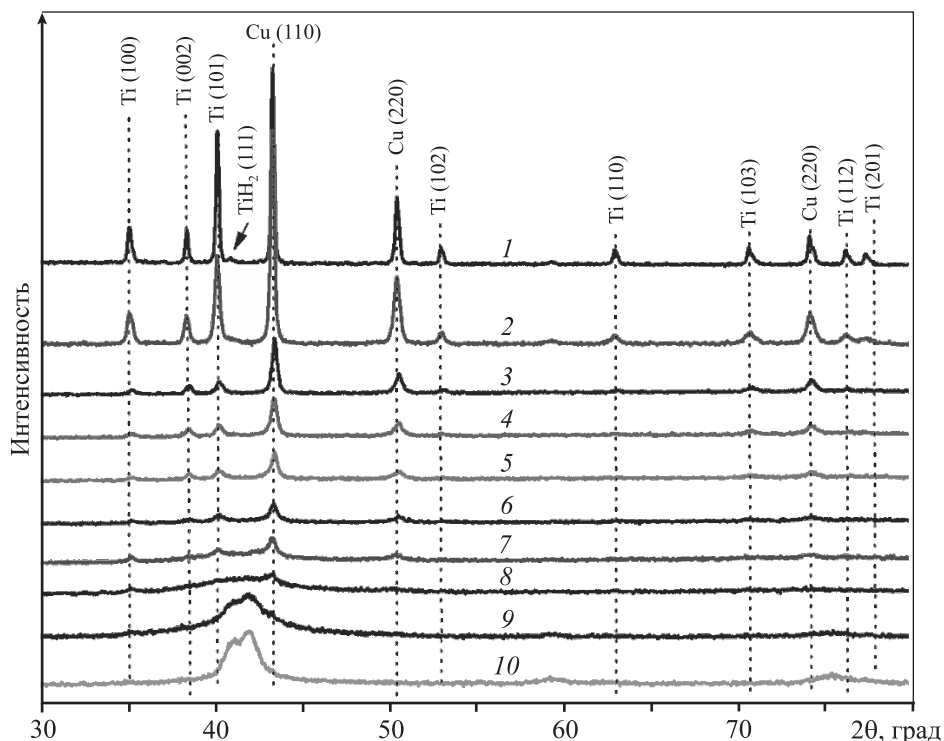


Рис. 3. Рентгенограммы исходной (1) и механически активированных (2–10) порошковых смесей Cu + Ti с разной продолжительностью ВЭМО

1 —  $\tau = 0$ , 2 — 1 мин, 3 — 3 мин, 4 — 5 мин, 5 — 7 мин, 6 — 10 мин, 7 — 15 мин, 8 — 20 мин, 9 — 25 мин, 10 — 30 мин

из чередующихся слоев исходных Cu и Ti. Более продолжительная механическая обработка приводит к утонению, а затем и распаду ранее образовавшихся слоев металлов, и микроструктура материала выглядит однородной (рис. 5, б).

Детальное исследование смеси Cu + Ti после 20-минутной ВЭМО методом просвечивающей

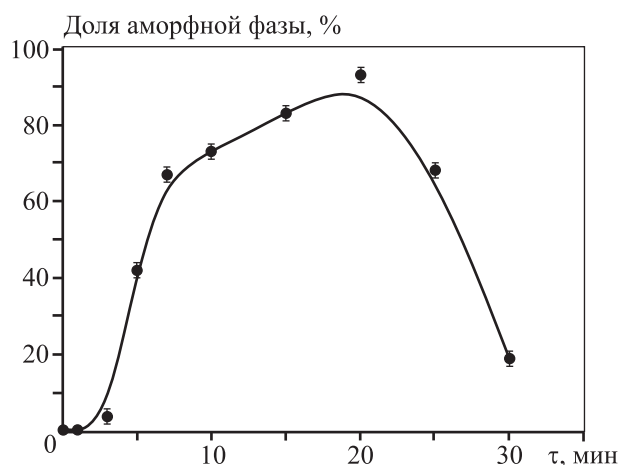


Рис. 4. Зависимость доли аморфной фазы в смеси Cu + Ti от продолжительности ВЭМО

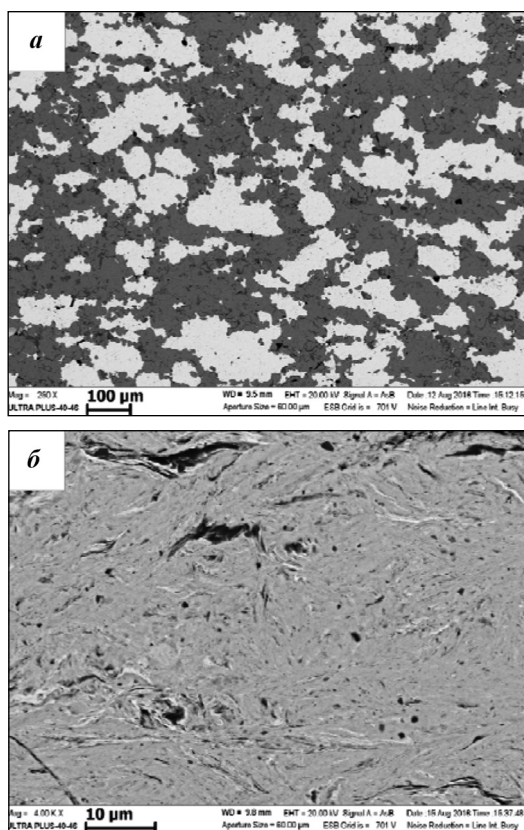


Рис. 5. Микроструктуры (шлиф) исходной (а) и после ВЭМО (20 мин) (б) порошковых смесей Cu + Ti  
а — увеличение — 250 $\times$ , б — 4000 $\times$

электронной микроскопии высокого разрешения показало, что материал состоит преимущественно из аморфной фазы (рис. 6, а), в которой присутствуют очень мелкие нанокристаллические области размерами 2—8 нм (рис. 6, б). Как видно при больших увеличениях, атомная структура нанокристаллических кластеров содержит множество точечных и линейных дефектов, а некоторые из них состоят из еще более мелких доменов размером ~0,5 нм.

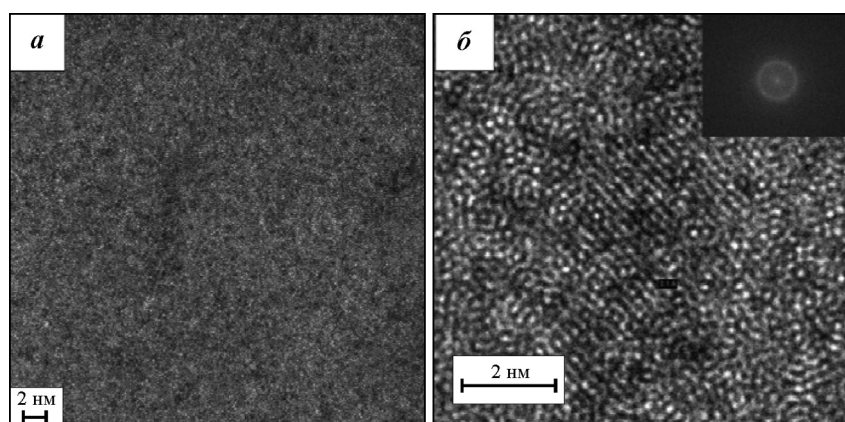
Исследование атомной структуры аморфного сплава Cu—Ti методом дифракции электронов не выявило каких-либо иных дифракционных линий по сравнению с рентгеновской дифракцией. Результаты электронной дифракции (рис. 6, б) еще раз подтверждают, что сплав Cu—Ti после ВЭМО в течение 20 мин обладает аморфной структурой.

Кинетика аморфно-кристаллического перехода и тепловой эффект реакции в системе Cu—Ti исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 7 представлены зависимости кривых ДСК исходной и механически измельченных порошковых смесей Cu+Ti при нагреве до 450 °C со скоростью 20 °C/мин.

На кривой 1, соответствующей исходной смеси Cu + Ti, наблюдается только один эндотермический пик ( $Q = -9,94$  Дж/г) в области температур 333—343 °C, отвечающий низкотемпературной декомпозиции гидрида титана, который отмечен и в работах [22—25]. Присутствие TiH<sub>2</sub> в исходной порошковой смеси Cu + Ti, а именно в исходном порошке титана, подтверждается результатами рентгенофазового анализа (см. рис. 3) и ДСК чистого титана. Каких-либо других эффектов при нагреве до 450 °C исходной смеси не наблюдается, так как порошки Cu и Ti находятся в кристаллическом состоянии. Непродолжительная интенсивная механическая обработка в течение 5 мин способствует частичному распаду гидрида титана непосредственно в барабане мельницы, по-видимому, ввиду высоких локальных температур между стенками барабана, мелющими шарами и порошком, возникающих в процесс ВЭМО [26]. На кривой 2 (ДСК) тепловой эффект реакции уменьшился и составил  $Q = -6,27$  Дж/г.

Кривые 3—5 (ДСК) смесей Cu + Ti, подвергнутых ВЭМО в течение 10, 15 и 20 мин соответственно, содержат 1 экзотермический пик в интервале температур 336—369 °C, соответствующий образованию кристаллического CuTi. Максимальный тепловой эффект реакции наблюдался в случае



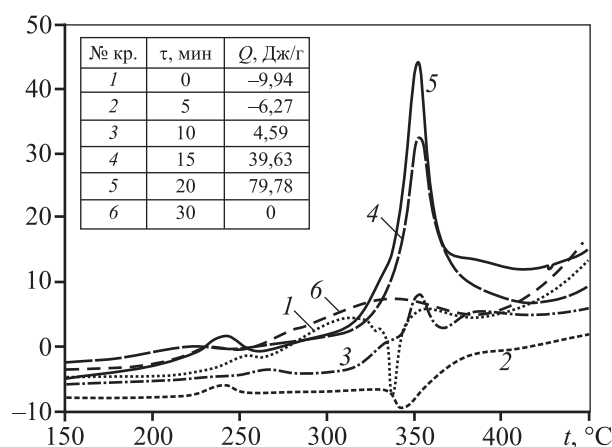


**Рис. 6.** ПЭМ-изображения высокого разрешения (*а*) и электронная дифракция (*б*) порошковой смеси Cu + Ti, полученной после 20 мин ВЭМО

20-минутной активации смеси, т.е. там, где аморфная структура материала составила, по данным РСА, 93 % (см. рис. 7). Как только при интенсивном размоле, начиная с 25 мин и более, наблюдался обратный эффект — рост доли кристаллической фазы CuTi, на кривой 6 (ДСК) ( $\tau = 30$  мин) тепловой эффект не выявлялся.

Полученные результаты показывают перспективность использования метода высокоэнергетической механической обработки для создания аморфных порошков Cu—Ti. Подобных данных о получении таких материалов с помощью механического размол в литературе существует достаточно, однако, как отмечалось ранее, в работах [19–21] аморфизация порошков Cu—Ti достигалась при продолжительной механической активации — от 8 до 115 ч.

Использование в данной работе высокоэнергетической шаровой планетарной мельницы Ак-



**Рис. 7.** Термограммы ДСК исходной (*1*) и механически активированных смесей (*2–6*)

тиватор-2S с водяным охлаждением при скорости вращения водила 694 об/мин позволило получить аморфный порошок Cu—Ti (93 %-ная аморфная фаза) после 20 мин ВЭМО, сократив тем самым время процесса более чем в десятки и сотни раз.

Аморфизация порошка Cu—Ti была подтверждена методами рентгеноструктурного анализа (на рентгенограмме наблюдалось аморфное гало) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (аморфная фаза Cu—Ti с незначительным ко-

личеством нанокристаллических областей размерами 2–8 нм). Появления новых кристаллических пиков, соответствующих образованию фазы продукта CuTi, на рентгенограмме и электронограмме (Cu—Ti, ВЭМО,  $\tau = 20$  мин) не наблюдалось.

Наряду с превосходным сочетанием магнитных, механических и химических свойств аморфные металлические стекла термически нестабильны и при нагреве до определенной температуры переходят в более устойчивое кристаллическое состояние. Эта температура является важнейшей характеристикой термической стабильности материала.

Исследования термической стабильности АМС Cu—Ti, полученного при ВЭМО в течение 20 мин, показали, что распад аморфной фазы происходит в интервале температур 336–369 °C (см. рис. 7).

## Заключение

С использованием высокоэнергетической механической обработки в шаровой планетарной мельнице Активатор-2S в течение 20 мин (при скорости вращения водила 694 об/мин и скорости вращения барабана 1388 об/мин) был получен аморфный порошок Cu—Ti, в котором, по данным РСА, доля аморфной фазы составила 93 %. Образование АМС Cu—Ti подтверждено данными ПЭМ высокого разрешения и методом электронной дифракции. Термическая стабильность аморфной фазы Cu—Ti (аморфно-кристаллический переход, а также тепловой эффект реакции) была определена путем дифференциальной сканирующей калориметрии.

Показано, что распад аморфной фазы Cu—Ti происходит в узком интервале температур 336–369 °C с выделением тепла ( $Q = 79,78$  Дж/г).

Полученные в данном исследовании результаты могут быть использованы для последующей консолидации аморфных Cu—Ti-сплавов, например методом искрового плазменного спекания, и создания объемных металлических стекол с уникальным комплексом свойств.

Авторы благодарны А.С. Щукину

за предоставленные фотографии микроструктуры Cu—Ti, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда. Соглашение о предоставлении гранта № 16-13-10431.

## Литература/References

- Willens R.H., Klement W., Duwez P. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys. *J. Appl. Phys.* 1960. Vol. 31. P. 1136—1137.
- Судзуки К., Худзумори Х., Хасимото К. Аморфные металлы: Пер. с япон. М.: Металлургия, 1987; Sudzuki K., Hudzumori H., Hasimoto K. Amorfne metalli [Amorphous metals]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
- Davidson M., Roberts S., Castro G., Dillon R.P., Kunz A., Kozachkov H., Demetriou M.D., Johnson W.L., Nutt S., Hofmann D.C. Investigating amorphous metal composite architectures as spacecraft shielding. *Adv. Eng. Mater.* 2013. Vol. 15. Iss. 1-2. P. 27—33.
- Johnson W.L. Bulk metallic glasses — a new engineering material. *Metals and Alloys*. 1996. Vol. 1. P. 383—386.
- Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы // Соросовский образоват. журн. 1997. No. 4. С. 73—78; Zolotuhin I.V. Amorfne metallicheskie materiali [Amorphous metallic materials]. *Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal*. 1997. No. 4. P. 73—78.
- Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурированных материалов. М.: Изд. дом. МГИУ, 2007; Pozdnyakov V.A. Fiziheskoe materialovedenie nanostrukturirovannih materialov [Physical materials science of nanostructured materials]. Moscow: Izd. dom. MGIU, 2007.
- Brunelli K., Dabala M., Frattini R., Sandona G., Calliari I. Electrochemical behaviour of Cu—Zr and Cu—Ti glassy alloys. *J. Alloys and Comp.* 2001. Iss. 317-318. P. 595—602.
- Pineda E., Bruna P., Ruta B., Gonzalez-Silveira M., Crespo D. Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 3002—3011.
- Kobayashi A., Yano S., Kimura H., Inoue A. Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process. *Mater. Sci. Eng. B*. 2008. Vol. 148. Iss. 1-3. P. 110—113.
- Marikani A. Engineering physics. 2-nd ed. New Delhi: Ray Press, 2013. P. 490.
- Shekhar K. M., Nageswar S. Electrodeposition of copper on Cu—Zr metallic glass substrates. *J. App. Electrochem.* 1988. Vol. 18. Iss. 2. P. 200—204.
- Blanquet E., Mantoux A., Pons M., Vahlas C. Chemical vapor deposition and atomic layer deposition of amorphous and nanocrystalline metallic coatings: towards deposition of multimetallic films. *J. Alloys and Comp.* 2010. Vol. 504. P. 422—424.
- Sun H., Flores K.M. Laser deposition of a Cu-based metallic glass powder on a Zr-based glass substrate. *J. Mater. Res.* 2008. Vol. 23. Iss. 10. P. 2692—2703.
- Koch C., Cavin O. B., McKamey C. G., Scarbrough J.O. Preparation of amorphous Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* 1983. Vol. 43. P. 1017—1019.
- Politis C. Nanostructured and amorphous materials by mechanical alloying. *Chinese Phys.* 2001. Vol. 10. P. 31—35.
- Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Moskovskikh D.O., Sachkova N.V., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Bulk Cu—Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *J. Alloys and Comp.* 2014. Vol. 617. P. 39—46.
- Pourfereidouni A., Akbari G.H. Development of nanostructure Cu—Ti alloys by mechanical alloying process. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 829. P. 168—172.
- Politis C., Johnson W.L. Preparation of amorphous TiCu<sub>x</sub> (0,10 < x < 0,87) by mechanical alloying. *Appl. Phys.* 1986. Vol. 60. Iss. 3. P. 1147—1151.
- Molnar A., Domokos L., Katona T., Martinek T., Mulas G., Cocco G., Bertoti I., Szepvolgyi J. Activation of amorphous Cu—M (M—Ti, Zr, or Hf) alloy powders made by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng.* 1997. Iss. 226-228. P. 1074—1078.
- Savin V.V., Chaika V.A. Formation of amorphous powders of alloys of the Cu—Ti system with mechanical activation of powder mixtures. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1998. Vol. 37. Iss. 7. P. 448—457.
- Guwer A., Nowosielski R., Borowski A., Babilas R. Fabrication of copper-titanium powders prepared by mechanical alloying. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2014. Vol. 21. P. 265—271.
- Hirooka Y. Thermal decomposition of titanium hydride and its application to low pressure hydrogen control. *J. Vacuum Sci. Technol. A*. 1984. Vol. 2. P. 16—21.
- Lehmhus D., Rauch G. Tailoring titanium hydride decomposition kinetics de annealing in various atmospheres. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. Iss. 5. P. 313—330.
- Duan G., Wiest A., Lind M.L., Kahl A., Johnson W.L. Lightweight Ti-based bulk metallic glasses excluding late transition metals. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 58. P. 465—468.
- Baricco M., Battezzati L., Soletta I., Schiffini L., Cowlam N. Thermal behavior of Cu—Ti and Cu—Ti—H amorphous powders prepared by ball milling. *Mater. Sci. Eng. A*. 1991. Vol. 134. P. 1398—1401.
- Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F., Kovalev D.Yu., Rouvimov S., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture. *J. Alloys and Comp.* 2013. Vol. 577. P. 600—605.