

УДК 539.213:539.26

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СТУПЕНЕК В ДЕФОРМИРОВАННОМ АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$

© 2024 г. Г. Е. Абросимова^а, Н. А. Волков^а, А. С. Аронин^{а, *}

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

*email: aronin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2024 г.

После доработки 25.06.2024 г.

Принята к публикации 25.06.2024 г.

Методами рентгенографии и растровой электронной микроскопии исследована структура боковых поверхностей образцов массивного аморфного сплава $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ до и после деформации сжатием при комнатной температуре. Образцы аморфного сплава после получения имели квадратное сечение 5×5 мм и длину 40 мм. Исследование морфологии боковых поверхностей образцов проводили с целью избежать влияния на структуру образцов поверхности инструмента, используемого при деформации. Пластическая деформация аморфных сплавов происходит путем образования и распространения полос сдвига. При деформации сжатием при комнатной температуре на торцевых поверхностях образца сформировалась система ступенек, вызванная выходом на поверхность полос сдвига. Ступеньки на поверхностях имеют разные размеры (толщину и высоту). Установлено, что структура больших ступенек сложная: они состоят из элементарных ступенек толщиной 15–30 нм. По величине ступенек оценена локальная деформация образцов. Обнаружено образование при деформации малого количества нанокристаллов. Кристаллы имеют размеры приблизительно 10 нм. Полученные результаты открывают новое направление исследований структуры деформированных аморфных сплавов и процессов нанокристаллизации под действием деформации.

Ключевые слова: пластическая деформация, нанокристаллы, аморфные сплавы, поверхность, полосы сдвига, ступеньки.

DOI: 10.31857/S1028096024100012, **EDN:** SHQZTW

ВВЕДЕНИЕ

При температурах существенно ниже температуры стеклования пластическая деформация аморфных сплавов протекает гетерогенным образом. Пластическая деформация локализуется в образующихся полосах деформации сдвига. Первичные полосы сдвига образуются в плоскостях, в которых действуют максимальные сдвиговые напряжения и которые при одноосном сжатии ориентированы приблизительно под углом в 45° к направлению прикладываемой нагрузки. Эти полосы сдвига выходят на поверхность образцов, образуя ступеньки. С помощью анализа поверхности образца и ее морфологии можно по-

лучить данные о процессах пластической деформации в аморфных сплавах. Существует большое количество работ, посвященных исследованию процессов деформации аморфных сплавов, образованию полос сдвига и связи их с деформацией и ступеньками на поверхностях образцов [1–5]. Собственно, полосы сдвига в аморфных сплавах являются объектом исследования, к которым приковано повышенное внимание [1]. Это во многом связано с их необычной структурой, а также их влиянием на структуру и свойства материала. Структура аморфной фазы в полосе сдвига является более разупорядоченной, чем в окружающей аморфной матрице, она содержит повышенную концентрацию свободного объема

и, следовательно, повышенные характеристики массопереноса [6, 7]. Например, коэффициент диффузии в полосе сдвига при комнатной температуре в сплавах на основе алюминия превышает соответствующий коэффициент диффузии в окружающей матрице в 10^6 раз [6]. Такие высокие значения кинетических коэффициентов делают возможным протекание процессов образования кристаллов в полосах при деформации или после ее окончания [8–11]. Формирование нанокристаллов и их связь с полосами сдвига исследовали на сплавах разного химического состава [12–16]. В соответствии с литературными данными толщина полос сдвига составляет 5–20 нм [1, 17, 18]. Однако толщина ступенек на поверхности может составлять сотни нанометров, и ступеньки могут иметь сложную форму [19–21]. В [20] было выдвинуто предположение, что такие ступеньки формируются под действием групп полос сдвига, которые создают зону полос сдвига. На основании анализа морфологии ступенек большой толщины было установлено, что они имеют комплексный характер и состоят из большого количества элементарных ступенек толщиной 10–20 нм. Однако в этих и других исследованиях изучали морфологию поверхностей, которые находились при деформации в контакте с пуансонами, вальцами (при прокатке), наковальнями (при кручении под высоким давлением) и т.д. При таком подходе возникает опасение о возможном влиянии поверхности инструмента на морфологию поверхностей образцов и искажению морфологии в результате такого воздействия.

Поэтому целью настоящей работы было сравнительное изучение специфических особенностей поверхностей, через которые передавали воздействие при деформации и боковых поверхностей, которые оставались свободными при деформации. Объектами исследования были выбраны образцы массивного аморфного сплава на основе циркония, видом деформации — деформация сжатием. Такое сочетание такого типа сплава и вида деформации позволяют сформировать ступеньки на боковой поверхности образцов.

МЕТОДИКА

Образцы массивного аморфного сплава состава $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ были получены закалкой в медную изложницу. Предварительно прекурсоры образцов были получены переплавкой заготовок в виде таблеток из спрессованных компонентов во взвешенном состоянии в защитной атмосфере аргона. После закалки образцы имели квадратное сечение 5×5 мм и длину 40 мм. Затем они были разрезаны на части, и перед деформацией толщи-

на образцов составляла 1 мм. Затем полученные таким образом образцы подвергались одноосному сжатию. Величина истинной деформации (ϵ) определялась по формуле:

$$\epsilon = \ln(h_0/h), \quad (1)$$

где h_0 — толщина исходного образца до деформации; h — толщина образца после деформации. Деформацию осуществляли при комнатной температуре. Структуру образцов до и после деформации исследовали с помощью метода рентгенографии (“ДРОН-8”, излучение $CoK\alpha$). Для анализа частично-кристаллических образцов проводили разделение максимума сигнала на составляющие: дифракционную часть от нанокристаллов и рассеяние от аморфной фазы. При разложении учитывали параметры гало исходного аморфного сплава. Основной анализ проводили в области основного диффузного максимума — области, в которой согласно [22] возможно наибольшая точность разложения. Морфологию поверхностей образцов после деформации изучали с помощью растровой электронной микроскопии (Zeiss Supra 50VP).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана рентгенограмма образца после получения. На ней виден только широкий диффузный максимум, соответствующий аморфной фазе. Никакие признаки максимумов, характерных для кристаллических фаз, не обнаружены. После деформации образец на первый взгляд оставался в целом аморфным. Однако рентгенограмма от деформированного образца отличается от рентгенограммы недеформированного. Подробный анализ такой рентгенограммы показал, что наилучшим образом ее описывает совокупность кривых от аморфной фазы и дифракционный пик малой интенсивности от небольшого количества нанокристаллов. Подобное разложение рентгеновской кривой показано на рис. 2, на котором кривая 1 соответствует экспериментальной кривой, кривая 2 — аморфной фазе, кривая 3 — нанокристаллам. Кривая 4 на рис. 2 представляет собой сумму кривых 2 и 3; видно, что она хорошо совпадает с экспериментальной кривой 1. Размер кристаллов, определенный по формуле Селякова—Шеррера составляет приблизительно 10 нм.

Деформация происходила путем зарождения и распространения полос сдвига. Полосы сдвига при выходе на поверхность образца образовывали ступеньки. На рис. 3 приведено изображение боковой поверхности с многочисленными ступеньками разной толщины и высоты, полученное

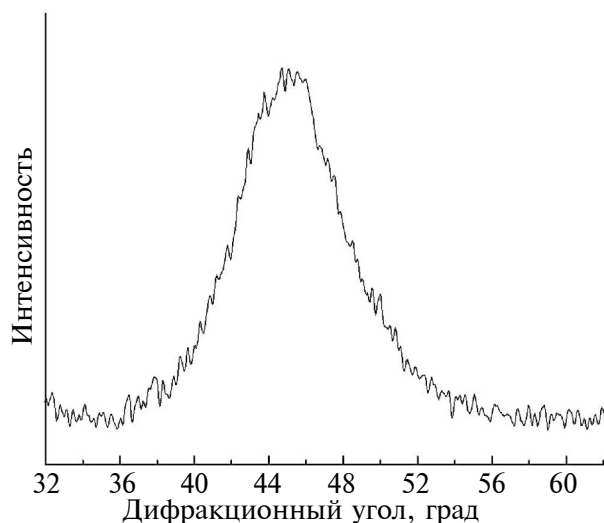


Рис. 1. Рентгенограмма образца $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ до деформации (показана область первого максимума рассеяния излучения от аморфной фазы).

с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изображение сделано с небольшим увеличением, позволяющим представить общую картину расположения ступенек во всем образце. Основные ступеньки располагаются под углом приблизительно 45° к поверхности образца, к которой прикладывалась нагрузка. Между основными ступеньками располагаются многочисленные вторичные ступеньки. Ступеньки разные по величине. Видно, что имеется иерархия в их размере и расположении.

На рис. 4 показано РЭМ-изображение ступенек на боковой поверхности образца после деформации при большом увеличении. Участок изображения со структурой, интересной с точки зрения анализа процесса образования ступенек, выделен и показан на рис. 5.

На рис. 4 и 5 видно, что строение больших ступенек сложное, и они состоят из множества маленьких (элементарных) ступенек. В соответствии с изображением на рис. 5 расстояние между элементарными ступеньками составляет 15–30 нм. Это расстояние состоит из, собственно ступеньки и полосы сдвига и соответствует расстоянию между элементарными ступеньками в сплаве $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ и аморфных сплавах $Al_{87}Ni_8La_5$ и $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$, определенными по данным атомно-силовой микроскопии [19–21]. Однако следует отметить, что упомянутые изображения получены при исследовании поверхностей, входящих в контакт с инструментом (вальцами при прокатке, частями наковальни Бриджмена при деформации методом кручения под высоким давлением). В данном случае мы анализируем морфологию

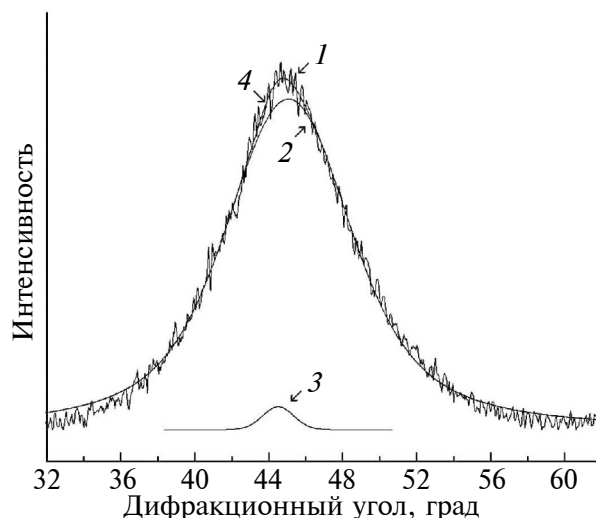


Рис. 2. Рентгенограмма образца $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ после деформации (показана область первого максимума рассеяния излучения от аморфной фазы): 1 — экспериментальная кривая; 2 — рассеяние от аморфной фазы; 3 — дифракция от нанокристаллов; 4 — сумма кривых 2 и 3.

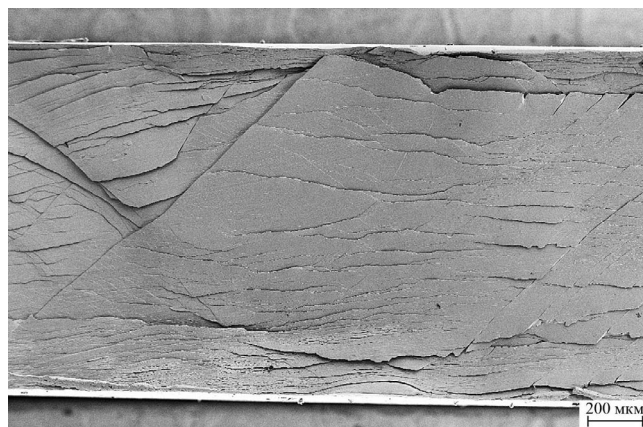


Рис. 3. РЭМ-изображение ступенек на боковой поверхности образца $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ после деформации.

поверхностей, которая не находилась в непосредственном контакте с инструментом при деформации и были при деформации свободными. Поскольку деформация образца происходит гетерогенно путем образования и распространения полос сдвига, то она распределяется по образцу неравномерно. Общую истинную деформацию можно оценить по формуле (1). Она составляет $\epsilon = 0.59$. Локальная деформация в области полос сдвига существенно больше по сравнению с деформацией окружающей матрицы. Например, величина ступеньки, образующейся за счет сдвига, показанная на рис. 6, составляет 2.3 мкм. Величина истинной деформации может быть оценена по формуле [23]:

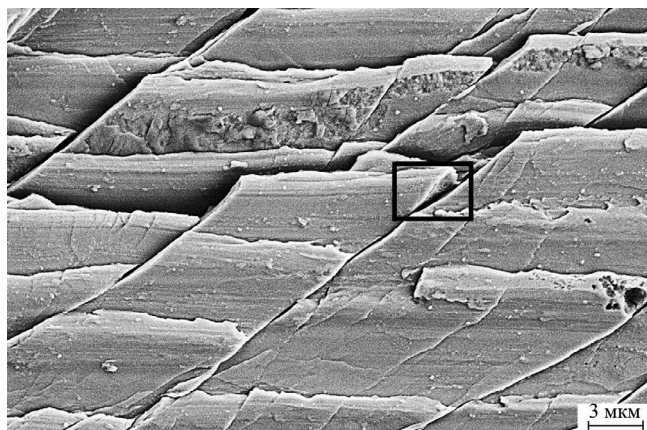


Рис. 4. РЭМ-изображение ступенек на боковой поверхности образца $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ после деформации сжатием.

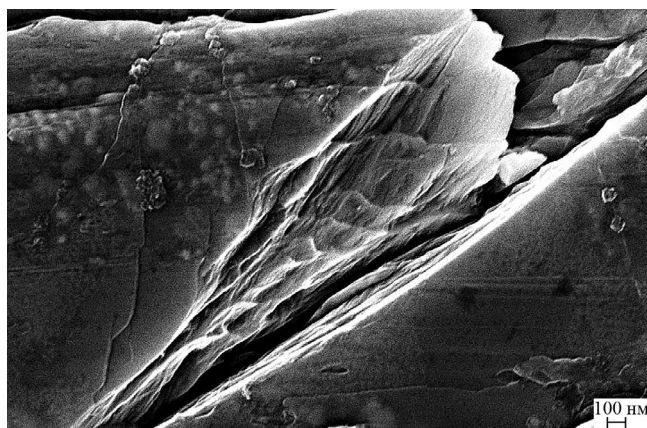


Рис. 5. РЭМ-изображение фрагмента, выделенного на рис. 4.

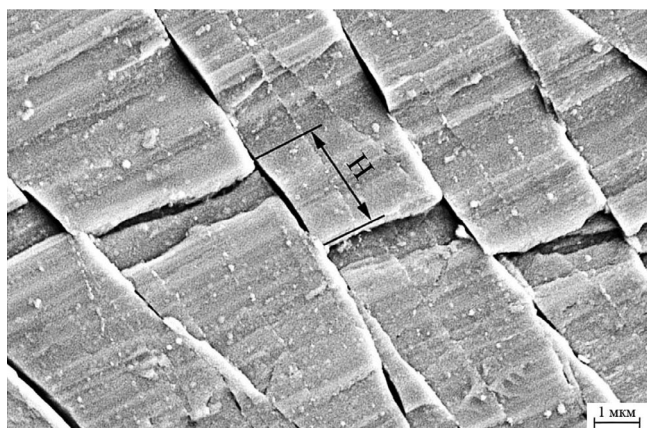


Рис. 6. РЭМ-изображение поверхности деформированного образца. H — величина сдвига при образовании ступеньки.

$$e = \ln(H/b), \quad (2)$$

где H — высота ступеньки; b — толщина полосы сдвига. Если считать толщину полосы сдвига b рав-

ной 10 нм, то истинная деформация в этой области равна 5.43. В то же время истинная деформация сжатия, рассчитанная по формуле (1), составляет только 0.6. Данное различие подчеркивает гетерогенный характер деформации аморфных сплавов, когда в полосах сдвига происходит локализация пластической деформации, а остальная матрица остается практически неизменной. Деформация $e = 5.43$ большая и достаточна для образования нанокристаллов. Однако количество полос сдвига невелико и доля недеформированной аморфной матрицы высока. Поэтому количество нанокристаллов по данным рентгенографии (рис. 2) мало.

Полученное значение истинной деформации, коррелирует с данными по образованию нанокристаллов под действием деформации в полосах сдвига в других сплавах. Ранее мы наблюдали образование нанокристаллов в сплаве $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ [24] при деформации методом кручения под давлением при $e = 4.96$. Значение степени деформации было получено на основе данных для морфологии поверхности, на которую непосредственно воздействовала наковальня Бриджмена. После кручения под высоким давлением количество ступенек на поверхности образца в виде диска было очень большим и истинная деформации этой области (она находилась на расстоянии 0.5 радиуса образца от его центра) составляла 4.83. Поэтому общее количество нанокристаллов, образовавшихся при кручении под высоким давлением, было существенно больше, чем в настоящей работе при деформации сжатием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При деформации сжатием образца массивного аморфного сплава $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ на боковой поверхности, не контактирующей с деформирующим инструментом, образуются системы ступенек, обусловленные выходом полос сдвига на поверхность. Величина истинной деформации в полосах сдвига достигает значения 5.43 и оказывается достаточной для начала образования нанокристаллов. Структура ступенек на поверхности сложная, и большие ступеньки состоят из элементарных ступенек толщиной 15–30 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00122).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma, E. // Mater. Sci. Eng. R Rep. 2013. V. 74. P. 71.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
2. Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R., Wilde G. // Scr. Mater. 2005. V. 53. P. 823.
<https://www.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.06.004>
3. Ma G.Z., Song K.K., Sun B.A., Yan Z.J., Kühn U., Chen D., Eckert J. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 6825.
<https://www.doi.org/10.1007/s10853-013-7488-1>
4. Maaß R., Löffler J.F. // Adv. Funct. Materials. 2015. V. 25. P. 2353.
<https://www.doi.org/10.1002/adfm.201404223>
5. Šopu D., Scudino S., Bian X.L., Gammer C., Eckert, J. // Scr. Mater. 2020. V. 178. P. 57.
<https://www.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.006>
6. Hebert R.J., Boucharat N., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G. // J. Alloys Compd. 2007. V. 434-435. P. 18.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.134>
7. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. // Mech. Mater. 2017. V. 113. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
8. Hassanpour A., Vaidya M., Divinski S.V., Wilde G. // Acta Mater. 2021. V. 209. P. 116785.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116785>
9. Wilde G., Rösner H. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 251904.
<https://doi.org/10.1063/1.3602315>
10. Kang S.J., Cao Q.P., Liu J., Tang Y., Wang X.D., Zhang D.X., Ahn I. S., Caron A., Jiang J.Z. // J. Alloys Compd. 2019. V. 795. P. 493.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.026>
11. Abrosimova G., Aronin A., Barkalov O., Matveev D., Rybchenko O., Maslov V., Tkatch V. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. P. 229.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063783411020028>
12. Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G. // Ultramicroscopy. 2014. V. 142. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006>
13. Chen N., Frank R., Asao N., Louzguine-Luzgin D.V., Sharma P., Wang J.Q., Xie G.Q., Ishikawa Y., Hatakeyama N., Lin Y.C. // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 6433.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.007>
14. Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y. // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 5146.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.047>
15. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R. // Acta Mater. 2017. V. 140. P. 206.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
16. Maaß R., Löffler J.F. // Adv. Funct. Materials. 2015. V. 25. P. 2353.
<https://www.doi.org/10.1002/adfm.201404223>
17. Chen Y.M., Ohkubo T., Mukai T., Hono K. // J. Mater. Res. 2009. V. 24. P. 1.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0001>
18. He J., Kaban I., Mattern N., Song K., Sun B., Zhao J., Kim D. H., Eckert J., Greer A. L. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 25832.
<https://www.doi.org/10.1038/srep25832>
19. Mironchuk B., Abrosimova G., Bozhko S., Pershina E., Aronin A. // J. Non-Crystal. Solids. 2022. V. 577. P. 121279.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121279>
20. Aronin A.S., Aksenov O.I., Matveev D.V., Pershina E.A., Abrosimova G.E. // Mater. Lett. 2023. V. 344. P. 134478.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134478>
21. Aronin A.S., Volkov N.A., Pershina E.A. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2024. V. 18. P. 27.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451024010051>
22. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холстинина Н.Н. // ФТТ. 2010. Т. 52. P. 417.
23. Glezer A.M., Louzguine-Luzgin D.V., Khriplivets I.A., Sundeev R.V., Gunderov D.V., Bazlov A.I., Pogozhev Y.S. // Mater. Lett. 2019. V. 256. P. 126631.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126631>
24. Abrosimova G., Aksenov O., Volkov N., Matveev D., Pershina E., Aronin A. // Metals. 2024 V. 14. P. 771.
<https://doi.org/10.3390/met14070771>

Structure of Surface Steps in the Deformed $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_6\text{Al}_{10}$ Amorphous Alloy

G. E. Abrosimova¹, N. A. Volkov¹, A. S. Aronin^{1,*}

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: aronin@issp.ac.ru*

The structure of the side surfaces of the bulk $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_6\text{Al}_{10}$ amorphous sample after compressive deformation at room temperature was studied using X-ray diffraction and scanning electron microscopy methods. After preparation, the samples of the amorphous alloy had a square cross-section of 5×5 mm and a length of 40 mm. Examining the side surface allows one to avoid influencing the surface structure of the tool used for deformation. Plastic deformation of amorphous alloys occurs through the formation and propagation of shear bands. During compressive deformation at room temperature, a system of steps was formed on the end surfaces of the sample, caused by shear bands coming to the surface. Steps on surfaces have different sizes (thickness and height). It has been established that the structure of large steps is complex: they consist of elementary steps 15–30 nm thick. The local deformation was estimated based on the size of the steps. The formation of a small number of nanocrystals during deformation was discovered. The nanocrystals are approximately 10 nm in size. The results obtained open a new direction for research into the structure of deformed amorphous alloys and nanocrystallization processes under the influence of deformation.

Keywords: plastic deformation, nanocrystals, amorphous alloys, surface, shear bands, steps.