

УДК 539.213:539.26

ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© 2025 г. В. В. Чиркова^{a,*}, Н. А. Волков^a, Г. Е. Абросимова^a, А. С. Аронин^a

^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 31.10.2024 г.

После доработки 11.11.2024 г.

Принята к публикации 11.11.2024 г.

Методами рентгенографии и растровой электронной микроскопии были исследованы морфология поверхности и структура аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$, подвергнутого деформации методом многократной холодной прокатки. Показано, что при пластической деформации на поверхности аморфного сплава появляются ступеньки, что обусловлено выходом полос сдвига на поверхность. Обнаружено, что в деформированном сплаве происходит образование кристаллов алюминия. По изображениям, полученным методом растровой электронной микроскопии, проанализированы ступеньки на поверхности деформированного сплава. Показано, что длина ступенек остается примерно одинаковой на разных участках поверхности деформированного сплава. Проведена оценка изменения доли свободного объема в исследуемом сплаве при пластической деформации. Использованная методика позволяет оценить разницу плотности недеформированных и деформированных сплавов различного состава по изображениям, полученным методом растровой электронной микроскопии. Определение изменения содержания свободного объема в аморфных сплавах, подвергнутых пластической деформации, является ключевым фактором при исследовании путей формирования аморфно-нанокристаллических структуры материала с повышенными механическими характеристиками.

Ключевые слова: металлические стекла, аморфная фаза, свободный объем, пластическая деформация, кристаллизация, рентгеноструктурный анализ, полосы сдвига, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096025040166, **EDN:** FDAEDY

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы — материалы с выдающимися физическими свойствами, которые привлекают внимание ученых уже не одно десятилетие [1–3]. Отсутствие периодичности и дальнего порядка в расположении атомов приводит к уникальному комплексу свойств, которые определяют возможности практического приложения этих материалов. Так, например, аморфные сплавы на основе ферромагнитных элементов (Fe, Co, Ni) используют в качестве чувствительных элементов датчиков различных величин [4]. Легкие аморфные сплавы на основе Al и Mg обладают высокой прочностью, необходимой в авиационной промышленности, а многокомпонентные сплавы на основе Zr нашли широкое применение в меди-

цине [5, 6]. Аморфные сплавы получают разными способами [7], однако наибольшую популярность получил метод скоростной закалки расплава [8]. Чаще всего для закалки расплава используют быстров движущуюся подложку, сделанную из материала с высокой теплопроводностью, например из меди.

При закалке фактически фиксируется или, иначе говоря, “замораживается” структура расплава и образец оказывается некристаллическим. Поскольку плотность расплава меньше плотности соответствующего кристаллического материала, полученный таким способом аморфный сплав характеризуется меньшей плотностью по сравнению с кристаллическими аналогами. Основной характеристикой структуры аморфной

фазы является свободный объем. Под “свободным объемом” подразумевают увеличенное расстояние между атомами [9]. Это означает, что структура аморфной фазы, полученной закалкой расплава, характеризуется большим количеством свободного объема по сравнению с кристаллическими аналогами. Содержание свободного объема в аморфной фазе существенно зависит от условий получения аморфного сплава (скорости закалки, температуры расплава перед закалкой и т. д.). Термин “свободный объем” нашел широкое применение в развитии физики аморфных сплавов [10, 11]. От содержания свободного объема зависит ряд физических свойств аморфных сплавов [12–15]. Изменение свойств аморфных сплавов при различных внешних воздействиях (термических, деформационных) связывают с изменением содержания свободного объема. Например, при нагреве, как известно, происходит ухудшение пластичности некоторых аморфных сплавов, что обусловлено уменьшением содержания свободного объема в аморфной фазе.

Термин “свободный объем” используют и для описания механизмов деформации аморфных сплавов [16, 17]. Пластическая деформация аморфных сплавов при низких (комнатных) температурах и высоких скоростях нагружения является сильно локализованной и приводит к образованию полос сдвига [18]. Полоса сдвига является областью локализации пластической деформации. На поверхности деформированных сплавов появляются ступеньки, обусловленные выходом полос сдвига на поверхность. Было показано, что в полосах сдвига плотность аморфной фазы оказывается ниже, чем плотность окружающей аморфной фазы [19], поэтому количество свободного объема в этих местах оказывается повышенным. Согласно литературным данным, плотность в полосах сдвига может быть на 10% ниже плотности окружающей полосы сдвига недеформированной аморфной фазы [20].

Свободный объем влияет на кинетику кристаллизации аморфной фазы [21]. Частичная кристаллизация аморфной фазы с образованием нанокристаллов может приводить к заметному улучшению свойств аморфных сплавов [22]. Существуют различные способы воздействия на аморфную фазу, способствующие ее кристаллизации [23–25]. В настоящее время изучение процессов кристаллизации при пластической деформации является одним из наиболее активно развивающихся направлений в физике неравновесного состояния. Было установлено, что образование кристаллов при деформации происходит преимущественно в полосах сдвига и их

окрестностях, что связано с повышенным содержанием свободного объема в этих областях [26]. В полосах сдвига коэффициент диффузии на 5–6 порядков выше по сравнению с коэффициентом диффузии в окружающей матрице [27]. Такое повышение коэффициента диффузии способствует существенному ускорению массопереноса и кристаллизации в этих местах.

Из вышесказанного следует, что свободный объем является одним из основных параметров, определяющий не только физические свойства аморфных сплавов, но и фазовые превращения, происходящие в аморфных сплавах. Различные методы пластической деформации позволяют изменять содержание свободного объема в аморфной фазе. Было показано, что с увеличением степени деформации растет содержание свободного объема [28]. Варьируя содержание свободного объема в аморфной фазе, можно управлять параметрами образующейся кристаллической структуры в аморфной фазе и в результате физическими свойствами сплавов. Поэтому важным моментом при исследовании корреляции структуры и свойств аморфных сплавов является определение изменения доли свободного объема. Работа посвящена определению изменения доли свободного объема при деформации аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$, относящегося к группе легких сплавов с повышенными прочностными характеристиками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аморфный сплав номинального состава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ был получен в виде ленты методом скоростной закалки расплава с помощью движущегося колеса. Скорость охлаждения составляла около 10^6 К/с, толщина лент 40 мкм. Аморфный сплав подвергали пластической деформации методом холодной многократной прокатки. Величину деформации рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \Delta h / h_0, \quad (1)$$

где $\Delta h = h_0 - h_1$ — разница в толщине образца до (h_0) и после деформации (h_1).

Структуру образцов (до и после деформации) исследовали методом рентгенографии на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием излучения Со $\text{K}\alpha$. Поверхность образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Zeiss Supra 50VP.

Для оценки плотности расположения полос сдвига в деформированном образце и изменения содержания свободного объема использовали новую методику, описанную в работе [29]. Подробности эксперимента представлены ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Схема эксперимента для анализа поверхности деформированных сплавов

Поверхность сплавов после деформации исследовали следующим образом. На первом этапе определяли наличие ступенек на поверхности деформированных сплавов. Поскольку ступеньки являются местами выхода полос сдвига на поверхность, их присутствие на поверхности свидетельствует о том, что сплавы пластиически деформированы и произошло образование полос сдвига. Методом растровой микроскопии проводили исследования поверхности при разном увеличении, чтобы выбрать такое, при котором достигается наилучшая визуализация ступенек. Пример анализа ступенек в деформированном сплаве $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ представлен ниже. После выбора оптимального увеличения изображения поверхности образца снимали последовательно, начиная от его края. Таким образом, было получено n изображений размерами $a \times b$, которые следовали от края образца друг за другом без зазоров и наложений (рис. 1). В результате была исследована полоска поверхности образца длиной nb .

Принципы расчета объемной доли полос сдвига в деформированных сплавах

Полосы сдвига выходят на поверхность при деформации образцов в виде ступенек. Будем считать, что каждая такая ступенька на поверхности деформированного образца соответствует одной полосе сдвига шириной w . Полоса сдвига, проходя через весь образец без ветвления, доходит до противоположной поверхности (т. е. она проходит через всю толщину образца h). При деформировании полосы сдвига расположены под углом около 45° к поверхности образца, при расчете объемной доли полос сдвига учитывали их положение в деформированном образце. Если анализ ступенек проводили в пределах каждого изображения площадью, $a \times b$, тогда объем материала в полосах сдвига на этом участке образца составляет lwh , где l — суммарная длина ступенек (полос сдвига) на одном изображении.

Тогда объемная доля полос сдвига v в пределах одного анализируемого участка образца будет равна

$$v = lwh / (abh) = wl / (ab). \quad (2)$$

Так, для определения объемной доли материала в полосах сдвига необходимо предварительно проанализировать ступеньки на поверхности деформированных сплавов и определить суммарную длину ступенек в кадрах.

Расчет объемной доли полос сдвига в деформированном сплаве $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$

Сплав после получения был аморфным: на рентгенограмме отсутствуют признаки кристаллических фаз и есть только диффузные отражения, характерные для аморфного состояния (рис. 2). Деформация прокаткой приводит к кристаллизации аморфного сплава: в аморфной фазе появились кристаллы алюминия. На рентгенограмме (рис. 3) показаны отражения от кристаллов алюминия в образце, деформированном на 65%.

По полученным изображениям поверхности деформированного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ была проведена оценка плотности расположения ступенек на поверхности. Для этого была получена серия изображений поверхности с увеличением в 5000 раз. Площадь одного изображения при $a = 45$,

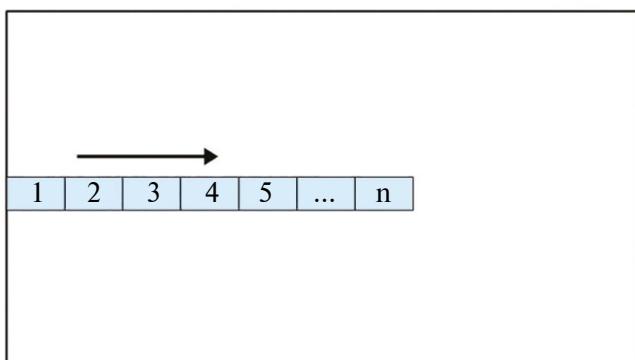


Рис. 1. Схема исследования поверхности деформированного сплава с помощью растровой электронной микроскопии; n — количество получаемых изображений.

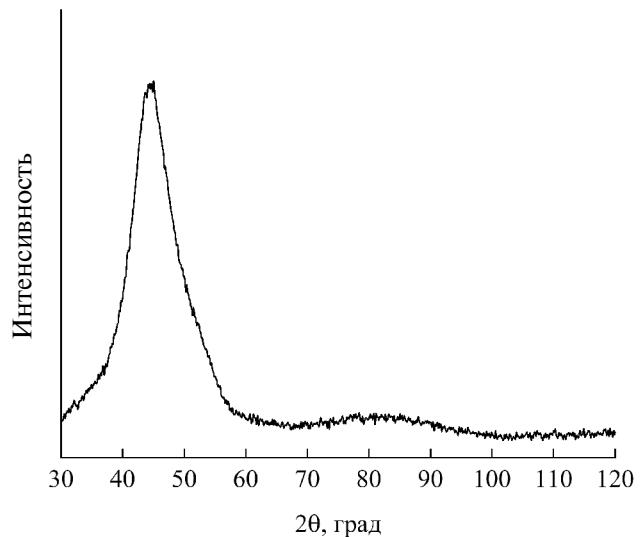


Рис. 2. Рентгенограмма аморфного сплава до деформации.

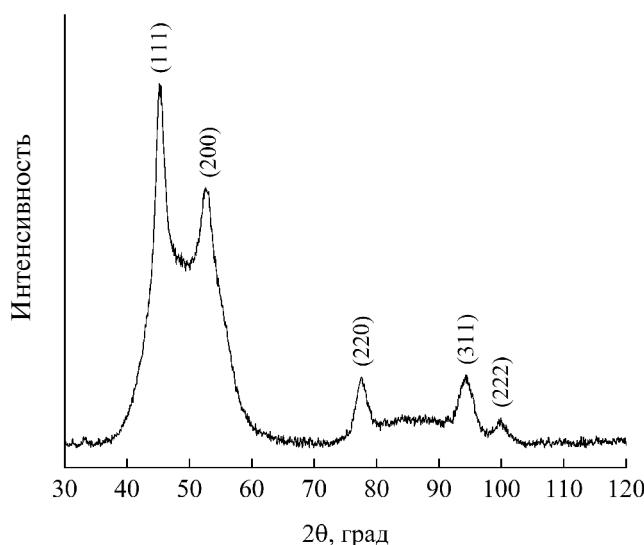


Рис. 3. Рентгенограмма сплава после деформации с указанием индексов отражений от кристаллов алюминия.

$b = 70 \text{ мкм}$ составляет 3150 мкм^2 ; количество изображений $n = 65$. Таким образом, были получены изображения полоски образца длиной 4550 мкм.

Представленные изображения поверхности деформированного сплава (рис. 4) являются кадрами из серии, полученными с участка образца, близкого к краю образца (рис. 4а) и к его середине (рис. 4б). Видно, что морфология поверхности практически не меняется, ступеньки присутствуют на всех участках образца, а их количество и расположение примерно одинаково.

Затем в пределах каждого изображения, входящего в серию, считали суммарную длину ступенек (сумму отдельных ступенек на изображении). Для этого сначала были выделены ступеньки, которые образовались при деформации образца. Типичные изображения поверхности с выделенными ступеньками (белые линии) показаны на рис. 5.

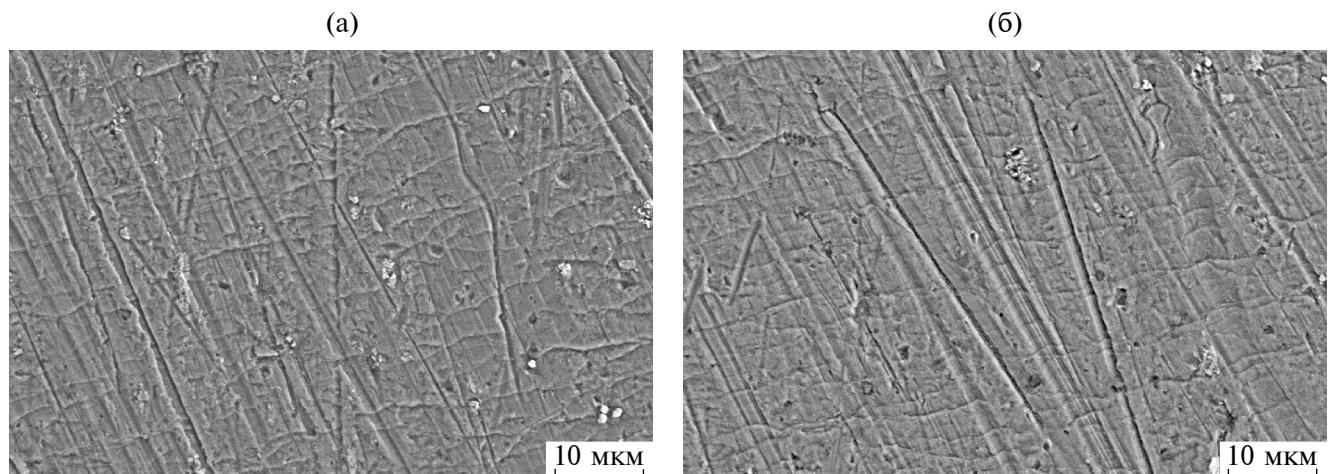


Рис. 4. Примеры изображений поверхности деформированного сплава: участок вблизи края (а) и в середине образца (б).

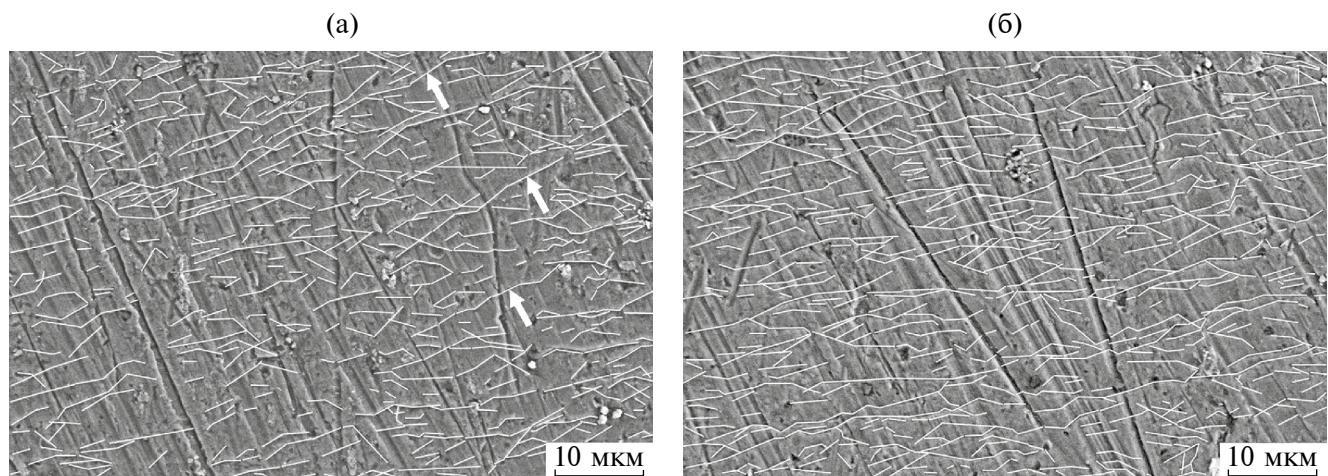


Рис. 5. Примеры изображений поверхности деформированного сплава с выделенными ступеньками: участок вблизи края (а) и в середине образца (б).

По полученным данным о величине суммарной длины ступенек на каждом изображении был построен график зависимости суммарной длины ступенек l от расстояния от края образца (рис. 6). Видно, что длина ступенек, приходящаяся на единицу площади поверхности образца, остается примерно постоянной. Она составляет приблизительно 1000 мкм на одном изображении.

Согласно литературным данным [30], полоса сдвига имеет ширину, примерно равную 20 нм. Тогда объем материала в полосах сдвига на участке образца площадью 3150 мкм² равен $lwh = 28h$ мкм³. Следовательно, согласно формуле (2), объемная доля материала в полосах сдвига v при суммарной длине ступенек $l = 1000$ мкм и ширине полосы сдвига $w = 20$ нм, составит 0.9%.

Если, в соответствии с литературными данными, считать, что плотность аморфной фазы в полосах сдвига отличается от плотности аморфной фазы в остальной (недеформированной) части матрицы на 10% [20], легко определить, что средняя плотность деформированного образца будет оставлять 0.9991 плотности недеформированного образца. Разница в плотности деформированного и недеформированного образца составит, таким образом, примерно 0.099%.

Изменение плотности аморфной фазы при деформировании (изменение доли свободного объема) можно оценить, используя метод рентгенографии. По положению диффузного максимума с помощью уравнения Эренфеста можно определить радиус первой координационной сферы (кратчайшее расстояние между атомами в аморфной фазе). Сравнение величины радиуса

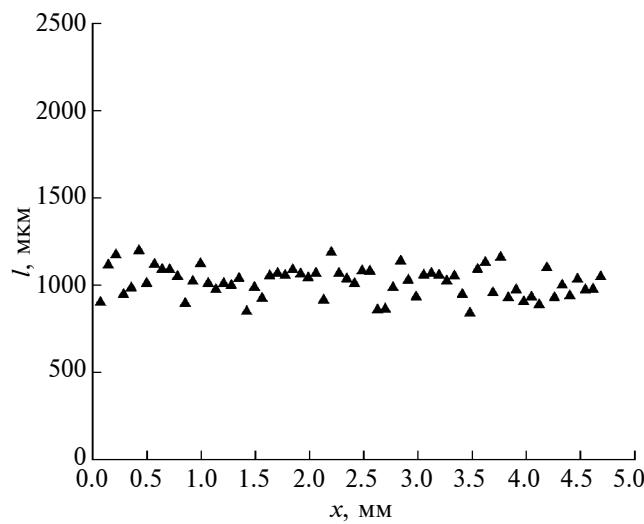


Рис. 6. Зависимость суммарной длины ступенек l от расстояния от края образца x сплава после деформации.

первой координационной сферы в исходном и деформированном образцах позволяет определить изменение доли свободного объема в процессе деформирования. Проведенные ранее исследования структуры деформированного прокаткой аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ [29] показали, что изменение свободного объема составляет около 1%. Величина, рассчитанная методом, представленным в настоящей работе, меньше значения, которое было получено по рентгеновским данным [29], хотя и довольно близка. Последние работы по исследованию морфологии поверхности деформированных сплавов и полос сдвига показали, что ступеньки образуются в результате действия совокупности полос сдвига и, таким образом, имеют сложную структуру [26]. Поэтому при расчете разницы доли свободного объема методом, представленным в настоящей работе, необходимо учитывать тонкую структуру полос сдвига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование морфологии поверхности и структуры пластиически деформированного многократной холодной прокаткой аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$.

Методами рентгенографии и растровой электронной микроскопии было показано следующее:

- деформация приводит к образованию в аморфной фазе кристаллов алюминия;
- пластическая деформация аморфного сплава сопровождается образованием на поверхности ступенек, которые являются местами выхода полос сдвига на поверхность;
- длина ступенек на поверхности деформированного сплава остается примерно постоянной при исследовании поверхности с различных участков сплава.

Проведена оценка изменения доли свободного объема в исследуемом сплаве при пластической деформации. Использованная методика позволяет по изображениям, полученным с методами микроскопии, оценить разницу плотности сплавов различного состава до и после деформации. Определение изменений структуры и содержания свободного объема в аморфных сплавах при пластической деформации открывает новые возможности по разработке путей создания материалов с различными структурными параметрами, что в результате позволит управлять физическими свойствами материалов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Becker M., Kuball A., Ghavimi A., Adam B., Busch R., Gallino I., Balle F. // Materials. 2022. V. 15. № 21. P. 7673.
<https://www.doi.org/10.3390/ma15217673>
2. Gao M.H., Zhang S.D., Yang B.J., Qiu S., Wang H.W., Wang J.Q. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 530. P. 147211.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147211>
3. Ming W., Guo X., Xu Y., Zhang G., Jiang Z., Li Y., Li X. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 2. P. 1585.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.349>
4. Meenuga S.R., Babu D.A., Majumdar B., Birru A.K., Guruvidyathri K., Raja M.M. // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 584. P. 171087.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171087>
5. Jin Y., Inoue A., Kong F.L., Zhu S.L., Al-Marzouki F., Greer A.L. // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154997.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154997>
6. Zhang C.Y., Zhu Z.W., Li S.T., Wang Y.Y., Li Z.K., Li H., Yuan G., Zhang H.F. // J. Mater. Sci. 2024. V. 181. P. 115.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmst.2023.09.022>
7. Люборский Ф.Е. Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987. 584 с.
8. Greer A.L. // Science. 1995. V. 267. № 5206. P. 1947.
<https://www.doi.org/10.1126/science.267.5206.1947>
9. Turnbull D., Cohen M.H. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 6. P. 3038.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1673434>
10. Astanin V., Gunderov D., Titov V., Asfandiyarov R. // Metals. 2022. V. 12. № 8. P. 1278.
<https://www.doi.org/10.3390/met12081278>
11. Chen Z.Q., Huang L., Wang F., Huang P., Lu T.J., Xu K.W. // Mater. Des. 2016. V. 109. P. 179.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.069>
12. Doolittle A.K. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. № 12. P. 1471.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1699894>
13. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. // J. Non. Cryst. Solids. 1977. V. 24. № 1. P. 109.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-3093\(77\)90065-5](https://www.doi.org/10.1016/0022-3093(77)90065-5)
14. Soshiroda T., Koiba M., Masumoto T. // J. Non. Cryst. Solids. 1976. V. 22. № 1. P. 173.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90017-X](https://www.doi.org/10.1016/0022-3093(76)90017-X)
15. Lou Y., Liu X., Yang X., Ge Y., Zhao D., Wang H., Zhang L.-C., Liu Z. // Intermetallics. 2020. V. 118. P. 106687.
<https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106687>
16. Spaepen F. // Acta Metall. 1977. V. 25. № 4. P. 407.
[https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90232-2](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(77)90232-2)
17. Argon A.S. // Acta Metall. 1979. V. 27. № 1. P. 47.
[https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90055-5](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(79)90055-5)
18. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // Mater. Sci. Eng. R. 2013. V. 74. № 4. P. 71.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
19. 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>
20. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maafà R. // Acta Mater. 2017. V. 140. P. 206.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
21. Чиркова В.В., Абросимова Г.Е., Першина Е.А., Волков Н.А., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 11. С. 16.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096023110080>
22. Tsai A.-P., Kamiyama T., Kawamura Y., Inoue A., Masumoto T. // Acta Mater. 1997. V. 45. № 4. P. 1477.
[https://www.doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00268-6](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00268-6)
23. Anghelus A., Avettand-Fénoël M.-N., Cordier C., Taillard R. // J. Alloys Compd. 2015. V. 651. V. 454.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.102>
24. Park J.S., Lim H.K., Kim J.-H., Chang H.J., Kim W.T., Kim D.H., Fleury E. // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. № 24-26. P. 2142.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JNONCRYSL.2005.04.070>
25. Hebert R.J., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G. // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V. 7. № 1. P. 1428.
<https://www.doi.org/10.3762/bjnano.7.134>
26. Аронин А.С., Волков Н.А., Першина Е.А. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2024. № 1. С. 33.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096024010054>
27. Aronin A.S., Louguine-Luzgin D.V. // Mech. Mater. 2017. V. 113. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
28. Gunderov D., Astanin V., Churakova A., Sitzikov V., Ubyivovk E., Islamov A., Wang J.T. // Metals. 2020. V. 10. № 11. P. 1433.
<https://www.doi.org/10.3390/met10111433>
29. Абросимова Г.Е., Астанин В.В., Волков Н.А., Гундеров Д.В., Постнова Е.Ю., Аронин А.С. // ФММ. 2023. Т. 124. № 7. С. 622.
<https://www.doi.org/10.31857/S0015323023600521>
30. He J., Kaban I., Mattern N., Song K., Sun B., Zhao J., Kim D.H., Eckert J., Greer A.L. // Sci. Reports. 2016. V. 6. P. 25832.
<https://www.doi.org/10.1038/srep25832>

Change in the Free Volume in Amorphous $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ Alloy under Plastic Deformation

V. V. Chirkova^{1,*}, N. A. Volkov¹, G. E. Abrosimova¹, A. S. Aronin¹

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

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

The surface morphology and structure of the amorphous $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ alloy subjected to deformation by multiple cold rolling were studied using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was shown that during plastic deformation, steps are formed on the surface of the amorphous alloy due to the emergence of shear bands on the surface. It was found that aluminum crystals are formed in the deformed alloy. The steps on the surface of the deformed alloy were analyzed using the images obtained by the scanning electron microscopy method. It was shown that the length of the steps remains approximately the same when examining the surface of different areas of the deformed alloy. An assessment was made of the change in the fraction of free volume in the studied alloy during plastic deformation. The applied methodology made it possible to assess the difference in the density of undeformed and deformed alloys of different compositions using electron microscopic images. Determining the change in free volume content in amorphous alloys subjected to plastic deformation is a key factor in studying the ways of forming amorphous-nanocrystalline structures with improved mechanical properties.

Keywords: metallic glasses, amorphous phase, free volume, plastic deformation, crystallization, X-ray structural analysis, shear bands, scanning electron microscopy.