

07,01

Микропластичность аморфного и кристаллизованного сплава $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$

© В.М. Иевлев^{1,2}, С.В. Канникин^{2,*}, Т.Н. Ильинова³, В.В. Вавилова⁴,
Д.В. Сериков⁵, А.С. Баикин⁴

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

² Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

³ Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,
Воронеж, Россия

⁴ Институт металлургии и материаловедения РАН им. А.А. Байкова,
Москва, Россия

⁵ Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

* E-mail: svkannykin@gmail.com

Поступила в Редакцию 18 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 6 марта 2019 г.

Принята к публикации 12 марта 2019 г.

С целью установления механизма пластической деформации сопоставлены твердость и локальная пластичность аморфного сплава (АС) $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ и на разных стадиях его кристаллизации, активируемой термической (ТО) при 300–750 °С или кратковременной фотонной обработкой (ФО) с дозой поступающего на образец излучения 10–60 Дж/см². Фазовый состав и структуру исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. При общей последовательности структурных изменений скорость кристаллизации при ФО более чем на два порядка величины больше, чем при ТО, что свидетельствует об эффекте большой скорости ввода энергии активации процесса.

Установлена немонотонная зависимость твердости, модуля упругости и доли пластической деформации в работе индентирования в зависимости от температуры отжига или дозы поступающего на образец излучения, как следствие структурных изменений в сплаве. При этом локальная пластичность исходного сплава и полностью кристаллизованного близки по величине. Исходя из особенностей кристаллической структуры фазы Fe_3P (соответственно, невозможности дислокационного механизма пластической деформации) и в предположении об идентичности структурной единицы (тетраэдрический кластер Fe_3P) кристаллизованного и аморфного сплава, сформулирован вывод о кластерном механизме пластической деформации АС.

Ключевые слова: аморфные сплавы, кластеры, пластичность, кристаллизация, фотонная обработка.

DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47840.343

1. Введение

Ограниченность экспериментальных данных о локальном атомном строении, отсутствие трансляционной симметрии, а также неприменимость представлений о видах дефектов присущих кристаллическим материалам, оставляет пока не раскрытой природу пластичности аморфных сплавов (АС). В настоящее время существует общепринятая точка зрения о том, что элементарный процесс, лежащий в основе деформации АС, состоит в локальном перестроении малоатомных скоплений, принимающих на себя напряжение сдвига [1]. Пример такого локального перестроения был впервые предложен в работе [2] на основе атомно-аналоговой пузырьковой модели. Он получил название „дефекта текучести“ или „ τ -дефекта“ [3], а в последнее время стал использоваться термин „зона сдвиговой трансформации“ (ЗСТ) [4]. ЗСТ представляет собой локальную группу атомов, претерпевающих сдвиговое изменение

конфигурации относительно малой энергии во вторую аналогичную конфигурацию. Альтернативная трактовка механизма пластичности в АС дается в рамках классической модели „свободного объема“ в том виде, в котором она была разработана в [5] и применена в рассмотрении деформации металлических стекол [6]. Оба подхода являются по сути феноменологическими и не учитывают особенностей реального строения АС.

Как один из возможных механизмов проявления микропластичности АС и большой доли пластической деформации в работе деформации наноиндентирования не исключается межкластерное проскальзывание (аналог межзеренного проскальзывания в нанокристаллических материалах).

Идея кластерного механизма деформации АС не нова, она представлена в [7] без конкретизации материалов и, соответствующих малоатомных кластеров. Кластерная организация структуры силикатного стекла дискутировалась в течение нескольких десятилетий и в настоящее

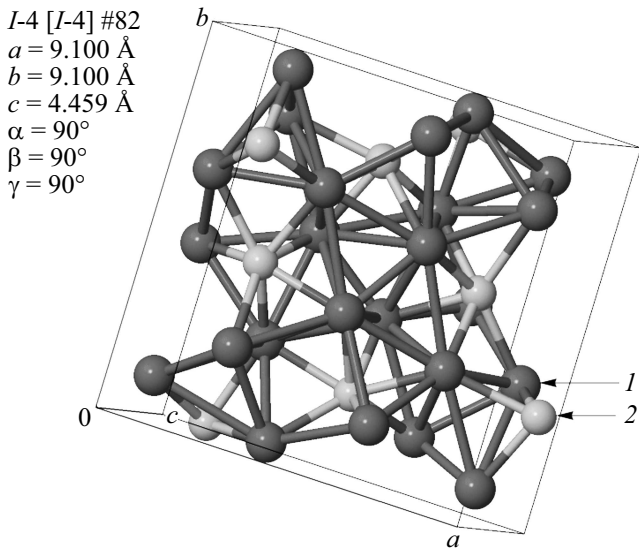


Рис. 1. Элементарная ячейка фазы Fe_3P (1-Fe, 2-P) [13].

время считается доказанной [8]¹. Организация структуры АС металл–металлоид на основе кластерной модели исследована методом молекулярной динамики на примерах систем Fe–В и Fe–Р [10]. Общность характерной структурной единицы кристаллического гидроксиапатита и аморфного фосфата кальция того же состава при невозможности дислокационного механизма пластической деформации кристаллического гидроксиапатита была положена в обоснование большой по величине микропластичности в кристаллическом и аморфном состоянии [11] при их сильно выраженной хрупкости, а также структурных превращений в условиях всестороннего обжатия микрокристаллического образца [12]².

Цель настоящего исследования — в предположении кластерной организации АС и исходя из структурной организации кристаллического соединения Fe_3P сопоставить локальную пластичность аморфного и кристаллизованного сплава состава $Fe_{78}P_{20}Si_2$.

Основание к выбору сплава $Fe_{78}P_{20}Si_2$ — возможность согласно диаграмме состояния системы Fe–Р иметь в результате кристаллизации основной (до 80 vol.%) кристаллическую фазу Fe_3P атомная структура которой представлена на рис. 1 по данным [13]. Столь низкая трансляционная симметрия кристаллической решетки исключает возможность дислокационного механизма пластической деформации кристаллического Fe_3P .

Исходя из особенностей структуры кристаллической фазы Fe_3P можно полагать, что и в АС соответствующего состава основная структурная единица, как энергетически выгодная, такая же. Для нее характерна,

¹ В рамках темы статьи следует отметить, что и плавленый кварц, и натрий-силикатное стекло имеют значительную долю пластической составляющей в работе деформации наноиндентирования [9].

² Слабо выраженная трансляционная симметрия кристаллического гидроксиапатита исключает образование дислокаций деформационного происхождения.

соответствующая формуле соединения тетраэдрическая структурная единица. На элементарную ячейку из тридцати двух атомов приходится восемь таких единиц, и они в ее пределах взаимно разориентированы.

2. Методика исследования

Аморфный сплав состава (Fe — 78, P — 20, Si — 2 at.%) был получен методом закалки из жидкого состояния в виде лент шириной 3 mm и толщиной $\sim 40 \mu m$.

ТО образцов проводили в вакууме 10^{-3} Pa в камере Anton Paar НТК-1200N при 300, 350, 400, 550, 650, 750°C в течение 10 min при каждой температуре, скорость нагрева составляла $10^\circ C/min$, после обработки образцы охлаждали вместе с камерой до комнатной температуры.

Температуру кристаллизации для заданной скорости нагрева при ТО оценивали методом ДСК. Исходя из зависимости скорости кристаллизации от температуры целесообразно было провести сравнительную оценку эффекта быстрой фотонной обработки в кристаллизации АС. ФО проводили в вакууме 10^{-3} Pa излучением импульсных ксеноновых ламп ИНП 16-250A ($\lambda = 0.2-1.2 \mu m$) при дозе (D) энергии поступающего на образец излучения 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 60 J/cm² (соответствующее этим дозам время обработки: 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2 и 3 s на установке УОЛП-1М).

Фазовые и структурные превращения методом рентгеновской дифрактометрии (РД) исследовали на приборе ARL X'TRA (Thermo Scientific) в геометрии параллельного пучка (оптическая схема: параболическое зеркало — тонкопленочный коллиматор). Съемку производили в режиме $\theta-\theta$, образцы помещали на кремниевые подложки с „нулевым фоном“. В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом (CuK_α), а дискриминацию неупруго рассеянного излучения осуществляли полупроводниковым энергодисперсионным детектором разрешением 250 eV с охладителем на элементах Пельтье. Долю кристаллической фазы оценивали по методу Хуанга [14] из соотношения:

$$V_{cr} = I_{cr} \cdot (I_{cr} + \alpha I_a)^{-1},$$

где I_{cr} и I_a — интегральные интенсивности отражений от кристаллической и аморфной фазы соответственно, α — константа (параметр Хуанга), которая для сплавов на основе железа близка к единице [15]. Расчет выполняли в программе „Crystallinity“, входящей в состав программного комплекса WinXRD-2.05. Приготовленные на установке Quanta 3D ультратонкие срезы исследованы методом ПЭМ (FEI Titan 80-300).

Локальную пластичность образцов оценивали методом динамического наноиндентирования на приборе NanoHardnessTester (CSM Instruments). При наноиндентировании использовали линейный режим нагружения и разгрузки индентора; скорость нагружения составляла 0.02 N/min, выдержка при максимальной нагрузке 1 s,

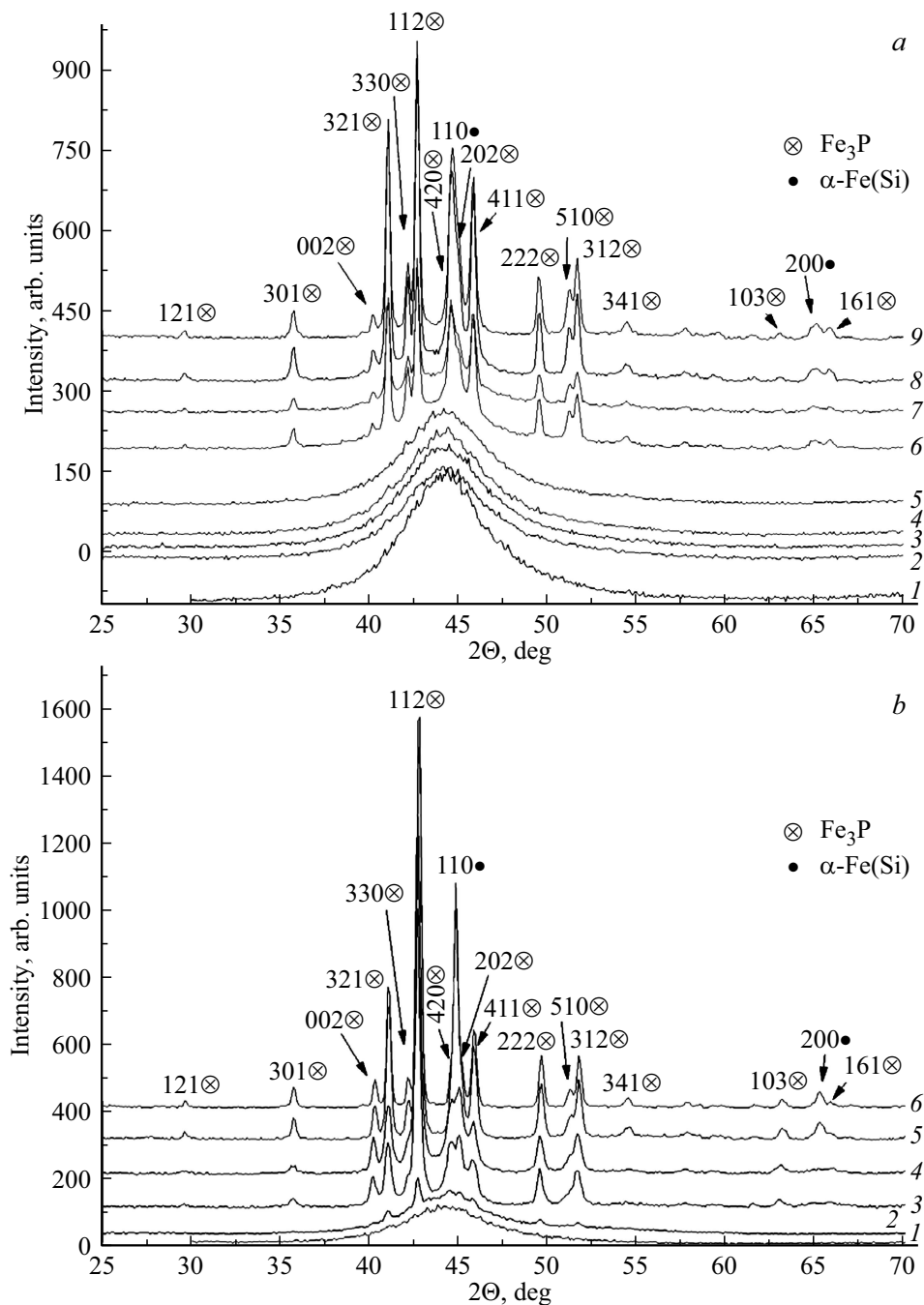


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы (а) исходного АС (1), после ТО при $T = 300$ (2), 350 (3), 400 (4), 650 (5), 750 (6) °С в течение 10 мин и после ФО (b) (1 — исходный АС, при дозе поступающего на образец излучения $D = 10$ (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 30 (6), 35 (7), 40 (8), 60 (9) J/cm^2 .

скорость разгрузки 0.03 N/min. Индентирование проводили с максимальной нагрузкой на индентор (P) 30 mN. Твердость по Мейру, модуль упругости и долю пластической деформации в работе индентирования определяли по методу Оливера и Фарра [16]. Для каждой нагрузки их средние величины определяли по результатам не менее двадцати измерений. Ранее [17] мы установили, что при нагрузке в 30 mN в зоне индентирования кристаллизация исследуемого АС не происходит.

3. Результаты и обсуждение

Кристаллизация

Рентгеновские дифрактограммы на рис. 2 характеризуют исходную атомную структуру и изменение фазового состава сплава на последовательных стадиях ТО (a) и ФО (b). Исходная структура аморфная. ПЭМ-изображение высокого разрешения поперечного среза образца

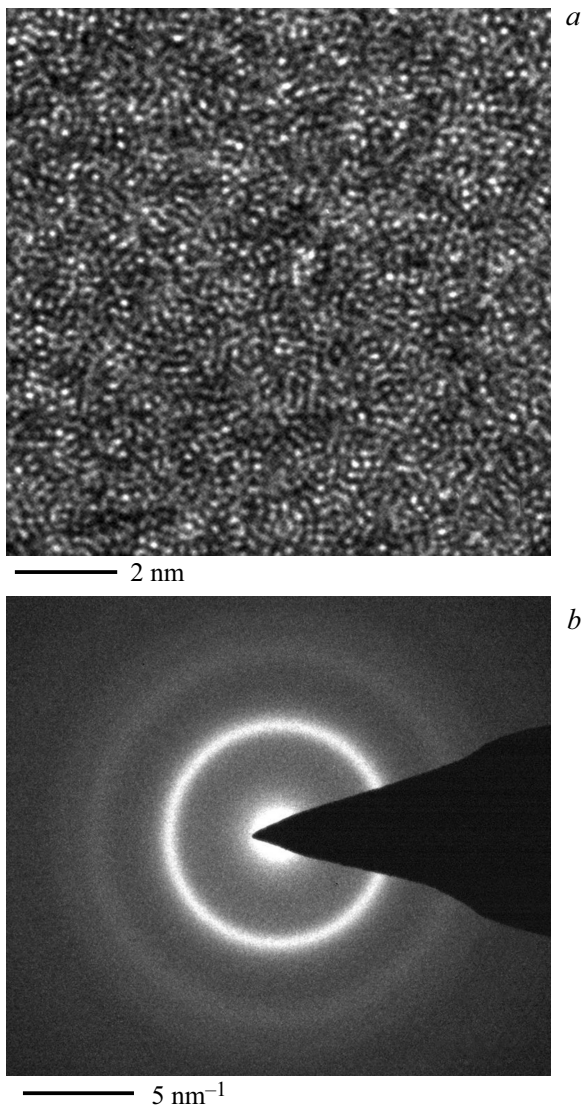


Рис. 3. ПЭМ-изображение высокого разрешения (a) и микроэлектронграмма (b) исходного АС.

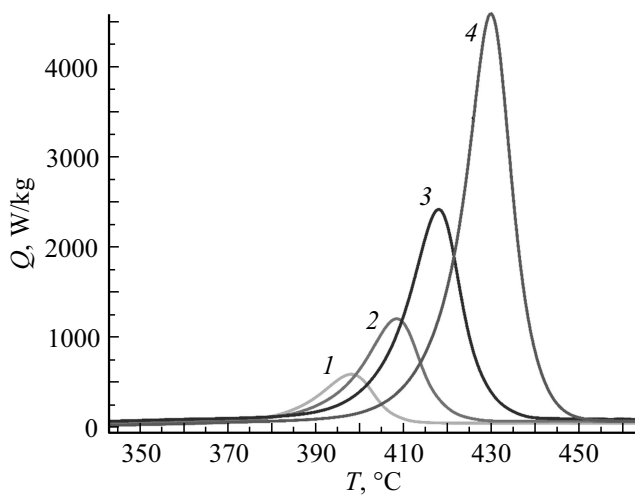


Рис. 4. ДСК-характеристики нагревания исходного АС при скорости 5 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4) °C/min соответственно.

и микроэлектронграмма приведены на рис. 3. Положение максимума первого гало на электронограмме и на рентгеновской дифрактограмме для аморфной фазы соответствуют в пределах погрешности положению рефлексов 110 α -твердого раствора Fe и 420 кристаллического Fe_3P . Особенности кластерной организации структуры АС сказываются и на наблюдаемом контрасте изображения высокого разрешения.

Начало кристаллизации соответствует результатам ДСК для используемого режима нагрева (10°C/min,

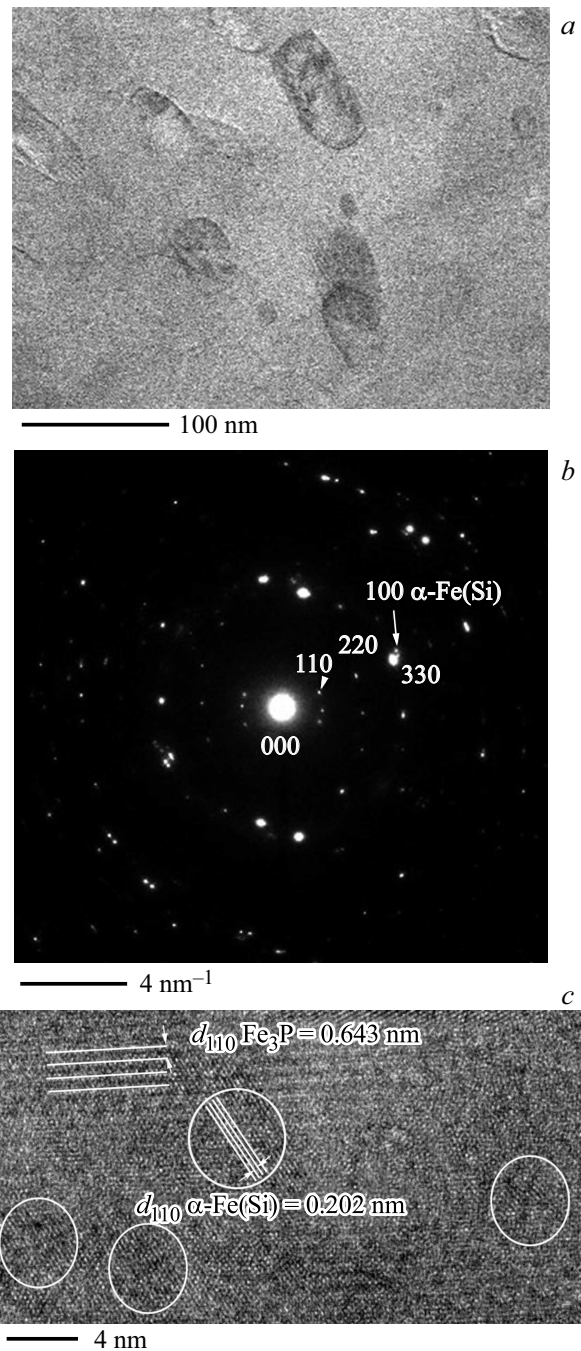


Рис. 5. ПЭМ-изображение (a), микроэлектронграмма (b), ПЭМ-изображение высокого разрешения в отражении (110) α -Fe(Si) (c) образца, прошедшего ТО при $T = 650^\circ C$.

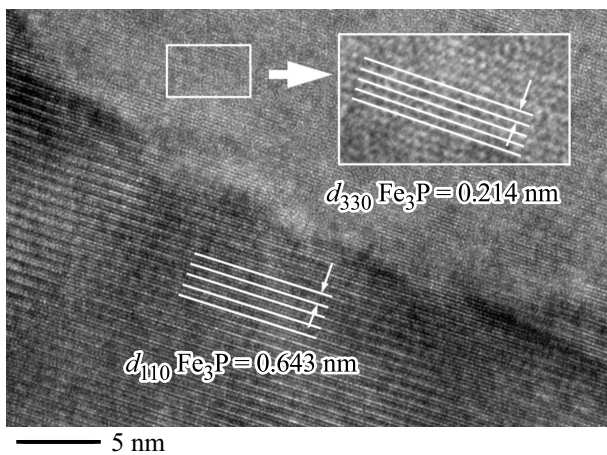


Рис. 6. ПЭМ-изображение высокого разрешения образца, прошедшего ТО при $T = 650^\circ\text{C}$.

рис. 4). В данном режиме отжига кристаллизация АС начинается с выделения основной кристаллической фазы (четкое проявление рефлексов 112 и 321 Fe_3P начиная с $T = 300^\circ\text{C}$). С увеличением температуры дополнительно формируется и твердый раствор $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Практически полностью кристаллизация завершается при 600°C .

На рис. 2, *b* приведены рентгеновские дифрактограммы характеризующие кристаллизацию АС при ФО. Начало кристаллизации АС происходит при $D = 30 \text{ J/cm}^2$, завершение при $D = 60 \text{ J/cm}^2$. Из сопоставления рис. 2, *a* и *b* следует, что качественный фазовый состав в результате ФО, такой же, как и в результате ТО. С учетом соответствующей дозы энергии поступающего на образец излучения продолжительности ФО (0.5–4 s) скорость процесса кристаллизации в среднем в 200 раз больше чем при ТО.

ПЭМ изображение (рис. 5, *a*) характеризует зеренную структуру кристаллизованных в процессе ТО образцов: размер зерен фазы Fe_3P и фазы твердого раствора субмикронный (от 10 до 100 nm). Микроэлектронограмма (рис. 5, *b*) области изображения содержит отражения, соответствующие обеим фазам, выделения малых частиц твердого раствора в пределах больших зерен хорошо выявляются на изображениях высокого разрешения (рис. 5, *c*) при действующем отражении 110 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ (выделены штриховкой).

Существенно более высокая амплитуда атомного рассеяния электронов по сравнению с рентгеновскими лучами позволяет наблюдать дифракцию на плоскостях наибольшего периода (плоскости (110) Fe_3P (рис. 5, *b*, выделены вследствие предельного слабого контраста) несмотря на то, что интенсивность РД на них составляет всего 0.001 от максимальной (100 для (321)), и соответственно формировать периодический контраст на ПЭМ-изображении высокого разрешения (рис. 6) в пределах зерен Fe_3P для действующих отражений 110 и им кратных (220 и 330 (рис. 6)).

В условиях разных действующих отражений не выявлены дислокации, что подтверждает основанное на особенностях атомной структуры кристалла исходное предположение о невозможности существования дислокаций деформационного происхождения в кристаллах Fe_3P .

Механические свойства

Из диаграмм нагрузка (P) — глубина проникновения индентора (h) следует, что деформация исходных и кристаллизованных АС при разных режимах ТО и ФО носит упругопластический характер (рис. 7 и 8). Твердость и модуль упругости исходного сплава 8 ± 0.5 и $130 \pm 5 \text{ GPa}$ соответственно. Немонотонное изменение величины H (рис. 9, 10) с увеличением D или T в об-

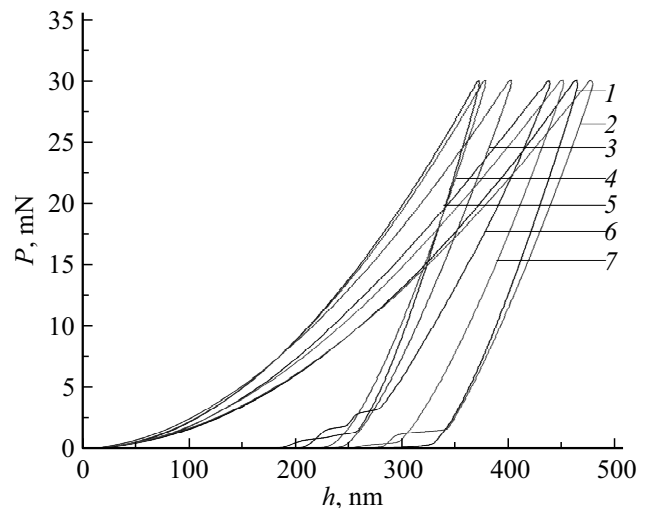


Рис. 7. Диаграммы ($P-h$) образца исходного (1) и прошедших ТО при $T = 300$ (2), 350 (3), 400 (4), 550 (5), 650 (6), 750 (7) $^\circ\text{C}$ в течение 10 мин.

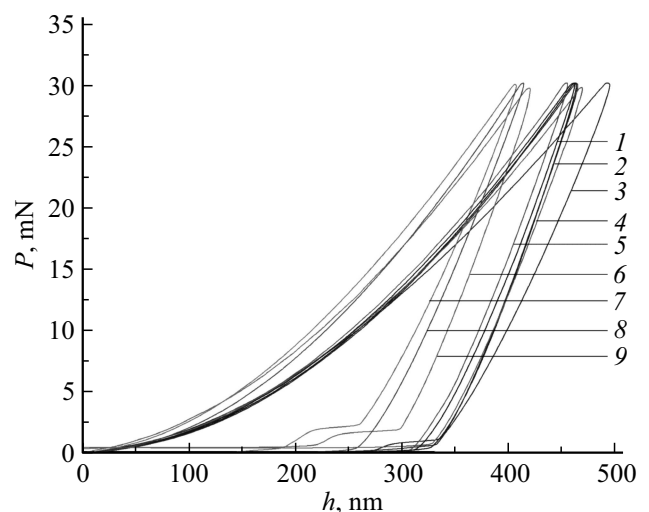


Рис. 8. Диаграммы ($P-h$) образца исходного (1) и прошедших ФО при дозе поступающего на образец излучения $D = 10$ (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 30 (6), 35 (7), 40 (8), 60 (9) J/cm^2 .

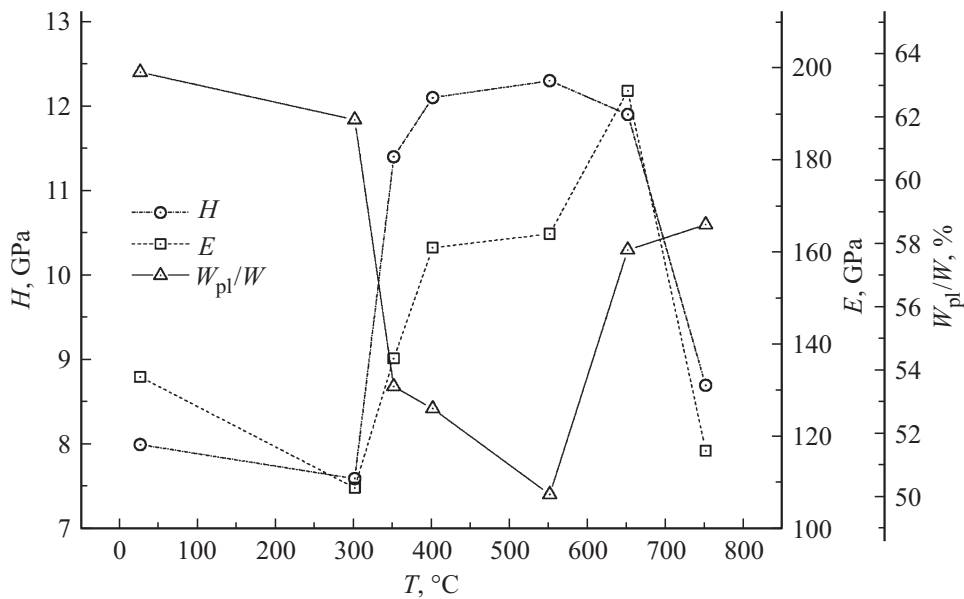


Рис. 9. Твердость, модуль упругости и доля пластической деформации в работе наноиндентирования исходного образца и после ТО при соответствующих температурах.

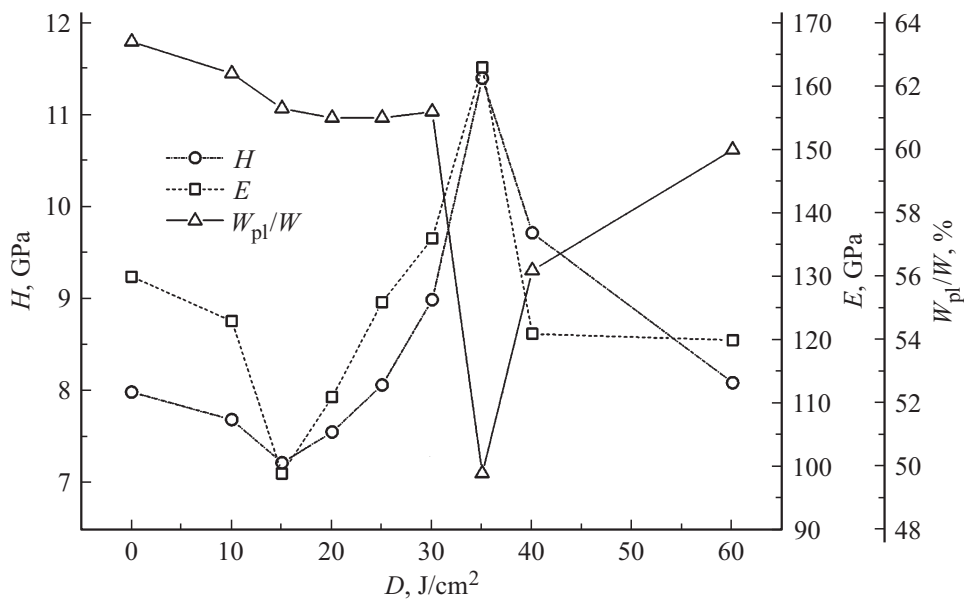


Рис. 10. Твердость, модуль упругости и доля пластической деформации в работе наноиндентирования исходного образца и после ФО при соответствующих дозах поступающего на образец излучения.

шем имеет одинаковый характер и отражает последовательность структурных превращений, активируемых ФО или ТО. Изменение величины модуля упругости есть следствие композиционного характера структуры. Большая доля (около 60%) пластической деформации в работе наноиндентирования сохраняется до 300 $^{\circ}C$ при ТО и до 15 J/cm^2 при ФО с незначительным уменьшением как следствие завершения стадии релаксации структуры аморфной фазы.

Зарождение кристаллических фаз приводит к повышению твердости и модуля Юнга, а также снижению доли

пластической деформации в работе наноиндентирования. При $T = 350^{\circ}C$ твердость составляла 11.4 ± 0.5 GPa, модуль Юнга 137 ± 5 GPa при доле пластической деформации 54%. С повышением температуры отжига до 400 $^{\circ}C$ твердость и модуль упругости увеличились до 12.1 ± 0.5 и 161 ± 5 GPa соответственно, при доле пластической деформации 52%. Максимальные величины твердости и модуля упругости 12.3 ± 0.5 и 164 ± 5 GPa при доле пластичности в работе деформации 50%, а также 11.4 ± 0.5 и 163 ± 5 GPa при доле пластичности 50% при ТО и ФО соответствуют $T = 550^{\circ}C$ и $D = 35 J/cm^2$.

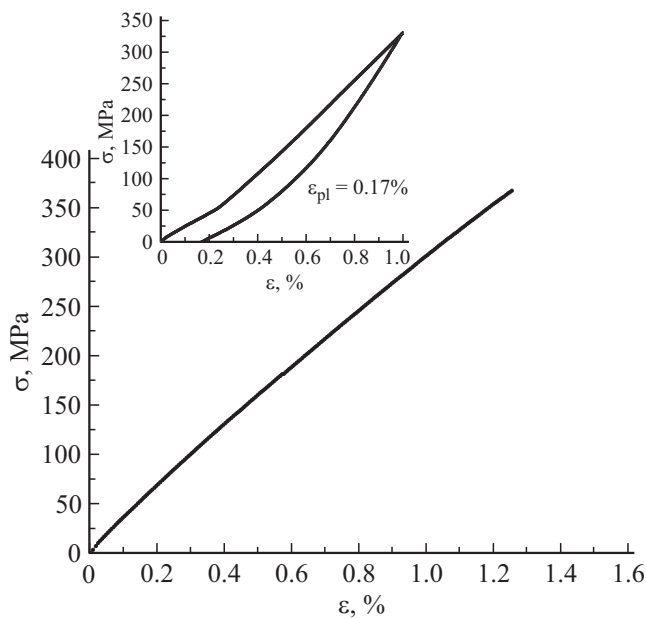


Рис. 11. Диаграмма зависимости напряжение-деформация при испытаниях на разрыв исходного АС (на вставке показана диаграмма циклического растяжения АС с последующим снятием нагрузки).

Для обоих видов обработки максимальная твердость приходится на композитную структуру с большим содержанием нанокристаллических интерметаллидов (их доля $\sim 80\%$), ограничивающих пластическую деформацию аморфной фазы. Дальнейшее увеличение T или D приводит к снижению твердости и повышению доли пластической деформации практически до величин исходного АС. Эти закономерности согласуются с общим заключением авторов [18] о потере пластичности и увеличении модуля упругости. Несмотря на общеизвестное положение о том, что после полной кристаллизации пластичность становится близкой к нулевой, локальная пластичность в полностью кристаллизованном образце сопоставима с исходной (то есть в аморфном образце). Исходя из структурной организации кристаллической фазы Fe_3P это отражает общность механизма пластической деформации при действии сосредоточенной нагрузки (наноиндентирование): межкластерное проскальзывание как аналог междолинного проскальзывания (отрицательный эффект Холла–Петча). Проскальзывание обеспечивает меньшая величина металлической связи ($\text{Fe}-\text{Fe}$) относительно ковалентной в тетраэдрическом кластере Fe_3P . В системе $\text{Fe}-\text{P}$ в результате коллективизации валентных электронов фосфора возбуждается p^6 оболочка, перекрытие их с $3d^6$ оболочкой железа обеспечивает сильную связь атомов, что может способствовать зарождению структурных тетраэдрических единиц в процессе образования аморфной фазы, когда соответствующая большой скорости охлаждения кинетика еще не позволяет образоваться зародышам кристаллической фазы столь сложной структурной организации.

Из рис. 11 следует, что при одноосном растяжении АС деформация имеет упругий характер. Ее величина достигает $\sim 1.25\%$, при $\sigma_B = 370$ МПа. Петля механического гистерезиса при циклическом нагружении–разгрузении (вставка к рис. 11) свидетельствует об остаточной пластической деформации образца, которая при деформации 1% составляла 0.17%. Отсюда следует, что малая пластичность АС может отражать проявление микропластичности на каждом этапе нагружения как результат проскальзывания кластеров-зародышей кристаллических фаз. В основном упругая деформация АС подтверждает тот факт, что им свойственна только высокая локальная пластичность, как следствие принципиального отличия механизма проскальзывания от дислокационного механизма, реализуемого в кристаллических телах. Дислокации в кристаллах движутся со скоростью звука, что невозможно для движения кластеров. Поэтому, в отличие от дислокационного механизма кооперативный эффект эстафетного перемещения кластеров проявляется в деформации медленно, что согласуется с представлениями о перемещении групп атомов в процессе деформации АС [6].

4. Выводы

1. При общей последовательности структурных изменений скорость кристаллизации при ФО более чем на два порядка величины больше, чем при ТО, что свидетельствует об эффекте большой скорости ввода энергии активации процесса.

2. Установлена немонотонная зависимость твердости, модуля упругости и доли пластической деформации в работе индентирования в зависимости от температуры отжига или дозы поступающего на образец излучения, как следствие структурных изменений в сплаве.

3. Исходя из особенностей кристаллической структуры фазы Fe_3P (соответственно, невозможности дислокационного механизма пластической деформации) и в предположении об идентичности структурной единицы (тетраэдрический кластер Fe_3P) кристаллизованного и аморфного сплава, сформулирован вывод о кластерном механизме пластической деформации АС.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-03-01140 А) с использованием оборудования ЦКПНО Воронежского государственного университета.

Благодарности

Авторы благодарят Г.В. Афолина (ВГПУ) за помощь в проведении исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty. *Acta Mater.* **55**, 4067 (2007).
- [2] A.S. Argon, H.Y. Kuo. *Mater. Sci. Eng. A* **39**, 101 (1979).
- [3] D. Srolovitz, V. Vitek, T. Egami. *Acta Met.* **31**, 335 (1983).
- [4] J.S. Langer. *Scripta Mater.* **54**, 375 (2005).
- [5] M.H. Cohen, D. Turnbull. *J. Chem. Phys.* **31**, 1164 (1959).
- [6] F. Spaepen. *Acta Met.* **25**, 407 (1977).
- [7] А.С. Бакай. Поликластерные аморфные тела. Энергоатомиздат, М. (1987). 192 с.
- [8] ИХС РАН-80 лет. Исторические очерки / Под ред. В.Я. Шевченко. Арт-Экспресс, Спб. (2016). 236 с.
- [9] Ю.И. Головин. Наноиндентирование и его возможности. Машиностроение, М. (2009). 312 с.
- [10] А.В. Евтеев, А.Т. Косилов, Е.В. Левченко. Сб. трудов конф. „Аморфные прецизионные сплавы“. М. (2000). С. 62.
- [11] В.М. Иевлев, А.В. Костюченко, Б.М. Даринский, С.М. Баринов. *ФТТ* **56**, 318 (2014).
- [12] V.M. Ievlev, S.M. Barinov, V.S. Komlev, A.Y. Fedotov, A.V. Kostyuchenko. *Ceram. Int.* **41**, 10526 (2015).
- [13] https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0452183
- [14] S. Huang. *Structure and structure analysis of amorphous materials*. Clarendon, Oxford. (1984). 48 p.
- [15] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Н.Н. Холстин. *ФТТ* **52**, 417 (2010).
- [16] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [17] М.С. Антонова, Е.К. Белоногов, А.В. Боряк, В.В. Вавилова, В.М. Иевлев, С.В. Канныкин, Н.А. Палий. *Неорганические материалы* **51**, 333 (2015)
- [18] А.М. Глезер. Нанокристаллы, закаленные из расплава. Физматлит, М. (2012). 359 с.

Редактор Т.Н. Василевская