

УДК 535.51:539.374

PACS number(s): 78.66.Bz, 61.43.Dq, 62.20.Fe

## ЕЛІПСОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ЗМІН АМОРФНИХ СПЛАВІВ УНАСЛІДОК ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

У. Швець, В. Карпуша

*Сумський державний університет  
кафедра моделювання складних систем  
вул. Римського-Корсакова, № 2, 40007 Суми, Україна  
ushvets@yandex.ru*

До сьогодні залишається дискусійним питання впливу пластичної деформації на структуру аморфних сплавів. У статті досліджено структурні зміни аморфного сплаву  $Ni_{85}C_{15}$  внаслідок пластичної деформації. Вплив деформування оцінювали за допомогою порівняння оптичних характеристик аморфного, кристалічного і деформованого сплавів. Їх отримано під час еліпсометричних досліджень з використанням моделей ефективного середовища. Результати свідчать про збільшення концентрації кристалічних увімкнень в аморфній матриці приповерхневого прошарку.

*Ключові слова:* аморфний сплав, пластична деформація, еліпсометрія, модель ефективного середовища.

Незважаючи на досить великий обсяг наявних експериментальних даних [1–10], чіткого уявлення про вплив механізму деформації на стабільність аморфного стану і процес кристалізації не має. При різних типах деформування (вигин, розтягування, гідростатичне стиснення), залежно від рівня напруження та системи сплавів, простежували як прискорення, так і затримку кристалізації [4]. Холодна пластична деформація може призвести до зміцнення аморфних сплавів та до зменшення їх міцності. Деформаційне зміцнення під час холодного волочіння простежував К. Такаяма [1], який пояснив його перетином ліній ковзання. В іншому випадку, у разі холодного прокачування, міцність аморфного сплаву  $Pd_{80}Si_{20}$  зменшувалась після обтискання. Майже на 30% підвищувалась м'якість аморфного сплаву  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  під час стискання в умовах плоскої деформації. Як стверджували Т. Кімура та Х. Масумото, схоже розупорядкування неможливо пояснити, спираючись на механіку ідеальної пластичної течії. Воно може бути наслідком структурних змін зсередини ліній ковзання [1].

Одним із методів впливу на структуру аморфних сплавів став метод інтенсивної пластичної деформації (ІПД). Метод полягає у значному деформуванні матеріалу під час відносно низьких температур (меншими за 0,5 від температури плавлення) з великою гідростатичною компонентою, що заважає руйнуванню зразка. Як засвідчують останні роботи, у процесі ІПД утворюються нанокристали

[3–6]. Зокрема, унаслідок дослідження Д.В. Гундерова впливу ІПД на аморфні сплави  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  та  $Nd-Fe-B$  було визначено, що відбувається нанокристалізація у вихідній аморфній фазі [6]. Він пояснює це явище збільшенням дифузійної активності, викликане підвищенням концентрації областей вільного об'єму. У своєму дослідженні він висловлює припущення, що під час ІПД у всьому об'ємі аморфного матеріалу відбуваються процеси релаксації шляхом формування областей з атомним порядком. Основний матеріал під час структурного аналізу сприймається за аморфний через те, що сучасні методи дослідження не відрізняють кристалічні утворення, менші ніж 2 нм.

Г.Є. Абросимова, А.С. Аронін та інші досліджували механізми нанокристалізації у двокомпонентному сплаві  $Fe_{80}B_{20}$  під час інтенсивного кручення під тиском  $P = 4$  ГПа при температурі 20 та 200°C [4]. Було виявлено, що деформація за цих температур призводила до утворення кристалів  $\alpha-Fe$ , розміром 5,5–6 нм. Дослідження аморфних сплавів на основі заліза  $Fe-Si-B$  і  $Fe-B$ , що були деформовані за кімнатної та підвищених температур (20 та 200, 400°C) засвідчили, що у всіх сплавах була сформована нанокристалічна структура, проте розподіл їх у зразку залежав від складу сплаву [3]. Причому за кімнатної температури локалізація кристалізаційного процесу відбувалася на лініях зсуву, для інших випадків характерним був рівномірний розподіл нанокристалів у аморфній матриці. Причини таких структурних перетворень автори пов'язують з можливим локальним підвищенням температури на лініях зсуву чи підвищенням у них дифузії тепломасоперенесення внаслідок зміни структури (збільшення концентрації вільного об'єму).

У дослідженні автори зазначають, що під час пластичної деформації, навпаки, можлива аморфізація матеріалу. Наприклад, у разі кручення під високим тиском за кімнатної температури  $Ni-Ti$  сплавів, залежно від початкового стану, формуються різні структури: аустенітна початкова структура призводить до нанокристалізації, мартенситна – до аморфної.

Неоднозначність в інтерпретації експериментальних результатів, імовірно, пов'язана з великою кількістю чинників, що визначають механізми і параметри кристалізації у кожному з випадків. Це можуть бути [4]: тип кристалізації (первинна, евтектична, поліморфна); співвідношення температури експерименту та характеристичних температур сплаву; перебіг процесів структурної релаксації; тип, ступінь та швидкість деформації та ін.

Отож, характер зміни властивостей аморфних сплавів (ефект анізотропії пластичної деформації в ізотропних аморфних сплавах [8], аморфізація або структурне впорядкування) залежно від зміни структури у разі пластичної деформації не є встановленим фактом і потребує подальшої експериментальної перевірки і підтвердження.

Особливе місце у вивченні приповерхневих властивостей структурно і хімічно неоднорідних об'єктів займають оптичні методи, які характеризуються безконтактністю і чутливістю [11–13]. До них належить спектроеліпсометричний метод Бітті–Кона [10], що дає змогу отримати дисперсійні залежності оптичних параметрів досліджуваних зразків. Аналіз спектральних залежностей оптичної товщини приповерхневого шару, оптичної провідності аморфного, деформованого і кристалічного сплавів дозволяє визначити вплив деформаційної дії на їх структуру.

Метою статті є визначення та дослідження оптичних характеристик аморфного сплаву  $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ , а також аналіз структурних змін у приповерхневому шарі, які відбуваються внаслідок пластичної деформації цього зразка.

Вихідні зразки аморфного сплаву  $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$  були отримані методом плазмового напилення. З метою створення дзеркальної поверхні і зняття поверхневого шару, завтовшки в декілька нанометрів, застосоване механічне полірування з використанням алмазних паст типу АСМ. Пластична деформація зразків відбулася шляхом холодного плющення їх між двома валами за відносного стиснення за товщиною на 20–30%. Водночас для порівняльної оцінки досліджено зразки  $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ , що мають кристалічну будову.

Щоб визначити оптичні параметри аморфних сплавів був використаний спектроскопічний метод Бітті–Кона для кута падіння світла  $\varphi = 72^\circ$  у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 800\text{--}2\ 600$  нм. Оптичні характеристики досліджуваних зразків (коефіцієнт заломлення  $n_1$  і поглинання  $k_1$  плівки, коефіцієнт заломлення  $n_2$  і поглинання  $k_2$  підкладки, оптична товщина приповерхневого шару  $d$ ) отримані для моделі “тонка однорідна плівка–однорідна підкладка” на підставі основного рівняння еліпсометрії:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \text{tg}\psi e^{i\Delta}, \quad (1)$$

де  $R_p, R_s$  – комплексні коефіцієнти відбиття  $p$ - і  $s$ -компонент поляризованого світла відповідно;  $\Delta$  – зсув фаз між ортогональними компонентами еліптично-поляризованого світла;  $\psi$  – азимут відновленої лінійної поляризації.

Обчислення параметрів сплавів виконували при вирішенні оберненої задачі еліпсометрії. За приблизне рішення приймали такий елемент  $(n_1, k_1, n_2, k_2, d)$  з множини заздалегідь обмеженого підкласу можливих рішень, на якому нев’язка  $F$  сягала свого мінімуму [10–13]:

$$F = \sum_{i=1}^M \left[ (\Delta_i^c - \Delta_i^m)^2 + (\psi_i^c - \psi_i^m)^2 \right] \rightarrow \min, \quad (2)$$

де  $(\Delta_i^c, \psi_i^c)$  – розраховані на основі цієї моделі еліпсометричні параметри;  $(\Delta_i^m, \psi_i^m)$  – еліпсометричні параметри, експериментально отримані методом Бітті–Кона.

Для аналізу компонентного складу приповерхневого шару аморфного сплаву до і після деформації було вибрано модель ефективного середовища, що відображала розподіл аморфної і кристалічної фаз. Моделювання топології гетерогенних систем виконане з урахуванням наближень [14] Максвелла–Гарнета

$$\frac{\tilde{\varepsilon}^{a,d} - \varepsilon_1^a}{\tilde{\varepsilon}^{a,d} + 2\varepsilon_1^a} = f_2 \frac{\varepsilon_2^{cr} - \varepsilon_1^a}{\varepsilon_2^{cr} + 2\varepsilon_1^a} \quad (3)$$

і Бруггемана

$$f_1 \frac{\varepsilon_1^a - \tilde{\varepsilon}^{a,d}}{\varepsilon_1^a + 2\tilde{\varepsilon}^{a,d}} + f_2 \frac{\varepsilon_2^{cr} - \tilde{\varepsilon}^{a,d}}{\varepsilon_2^{cr} + 2\tilde{\varepsilon}^{a,d}} = 0, \quad (4)$$

де  $\tilde{\varepsilon}^{a,d} = \tilde{\varepsilon}^{a,d}(n_1^{a,d}, k_1^{a,d})$  – значення ефективного діелектричного проникності;

$\varepsilon_1^a = \varepsilon_1^a(n_2^a, k_2^a)$ ,  $\varepsilon_2^{cr} = \varepsilon_2^{cr}(n_2^{cr}, k_2^{cr})$  – значення діелектричної проникності аморфної і кристалічної фаз, відповідно;  $f_1, f_2$  – об'ємні частини аморфної і кристалічної фаз, відповідно;  $a, d, cr$  – індекси, що відповідають аморфному, деформованому аморфному і кристалічному сплавам.

У наслідок виконаних експериментів в діапазоні довжин хвиль падаючого світла  $\lambda = 800\text{--}2600$  нм і виконаних розрахунків отримано спектральні залежності оптичної товщини  $d$  приповерхневого шару аморфного сплаву  $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$  до (рис. 1) після деформації, а також матеріалу такого ж хімічного складу з кристалічною структурою.

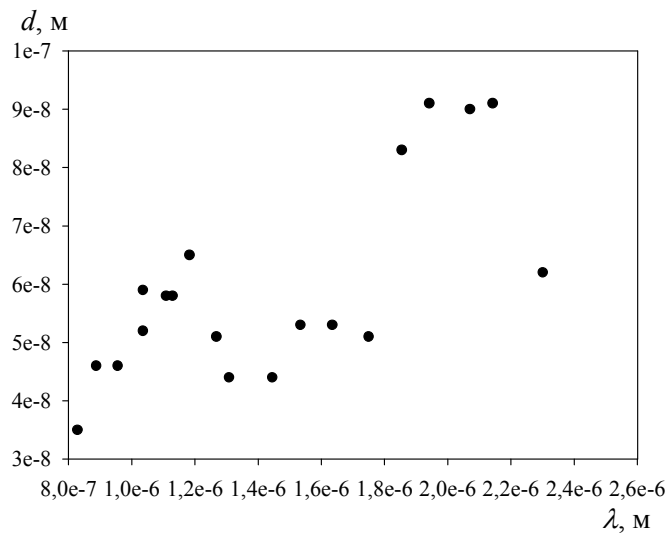


Рис. 1. Спектральна залежність оптичної товщини  $d$  приповерхневого шару недеформованого аморфного сплаву  $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$

Аналіз спектральних залежностей з усередненням набутих значень (рис. 2), засвідчив, що залежність оптичної товщини  $d$  приповерхневого шару від довжини світлової хвилі  $\lambda$  у зразків, що піддаються пластичній деформації та із кристалічною структурою змінюється однаково по відношенню до вихідного зразка аморфного сплаву.

Отож, можна припустити, що фізичні властивості зразків аморфного сплаву  $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$  після пластичної деформації наближаються до властивостей матеріалу такого ж хімічного складу з кристалічною структурою. Це може бути результатом перетворення структури аморфного сплаву під впливом пластичної деформації у кристалічну структуру. Відомо [15], що структурні перетворення в аморфних тілах відбуваються у разі зміни інтенсивності руху атомів і відстані між ними. Оскільки аморфний стан не є постійним і є термодинамічно нерівноважним, то у разі підвищення внутрішньої енергії за рахунок виконання механічної роботи або передання тепла можливий процес початку кристалізації. У працях [3, 4] також зазначено, що механізм кристалізації пов'язаний з підвищенням температури на

лініях зсуву. Отже, зближення значень оптичної товщини  $d$  пластично деформованого і кристалічного сплавів цієї сукупності атомів (рис. 2), може бути ознакою утворення схожих структур.

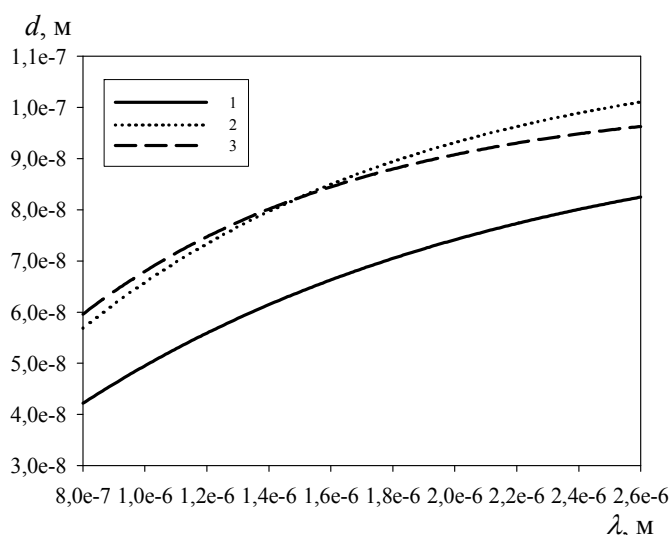


Рис. 2. Спектральні залежності оптичної товщини  $d$  приповерхневого шару зразків: 1 – аморфний  $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ ; 2 –  $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$  кристалічний; 3 –  $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$  після деформації

На рис. 3 показано спектральні залежності об'ємної частки  $f_2$  кристалічної фази у приповерхневому шарі аморфного сплаву до і після деформації в рамках моделі ефективного середовища. Аналіз цих даних дав змогу отримати додаткову інформацію щодо якісної зміни структури приповерхневого шару унаслідок деформаційної дії. Видно, що такий вплив спричиняє збільшення концентрації кристалічної фази, що підтверджує припущення про впорядкування структури внаслідок пластичної деформації.

Тип спектральних залежностей об'ємної частки  $f_2$  кристалічної фази свідчить про те, що зі збільшенням довжини хвилі  $\lambda$  падаючого світла спостерігається зменшення концентрації кристалічних включень. Цей факт може бути пояснений тим, що зі зростанням довжини хвилі  $\lambda$  збільшується товщина інформативного приповерхневого шару. Враховуючи, що для аморфних сплавів характерна структурна і хімічна неоднорідність, а так само зміна концентрації окремих атомів у глибину, отримана залежність свідчить про те, що деформація аморфного сплаву спричинила впорядкування приповерхневої структури сплаву, тобто призвела підвищення концентрації кристалічних включень, яка зменшується при віддаленні від поверхні зразка.

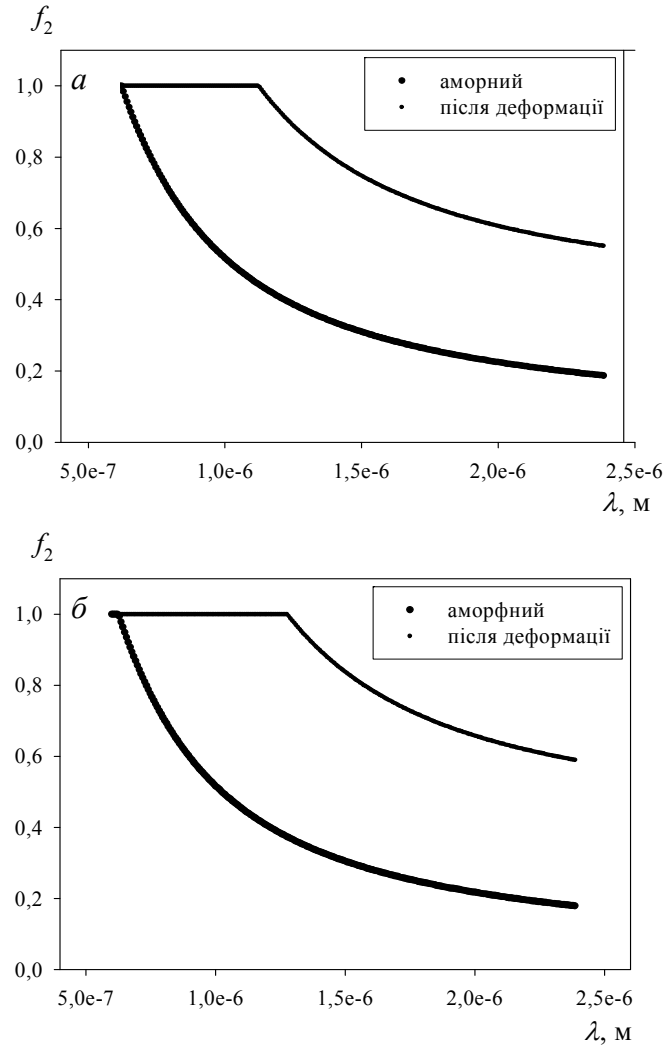


Рис. 3. Спектральні залежності об'ємної частки  $f_2$  кристалічної фази у приповерхневому шарі аморфного зразка  $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$  до та після деформації (для наближень –  $a$  – Максвелла-Гарнета,  $b$  – Бруггемана)

Дослідження спектральних залежностей оптичної товщини і концентрації кристалічних включень приповерхневого шару аморфних зразків після пластичної деформації виявило, що пластична деформація аморфного сплаву змінює його оптичні характеристики у бік властивостей сплаву того самого хімічного складу з кристалічною структурою. Це дає підстави стверджувати, що при цьому відбувається зростання впорядкованих областей в аморфній матриці.

1. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Люборского Ф.Е. М.: Металлургия, 1987. 584 с.
2. Судзуки К., Фудзимори К., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
3. Аронин А. С., Абросимова Г. Е., Добаткин С. В., Матвеев Д. В. и др. Влияние деформации на нанокристаллизацию аморфных сплавов // Тез. докл. Второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007». Новосибирск, 2007. 44 с.
4. Абросимова Г. Е., Аронин А. С., Добаткин С. В., Зверькова И. И. и др. Нанокристаллизация аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  под воздействие интенсивной пластической деформации // Физика тв. тела. 2007. Т. 49. № 6. С. 983–988.
5. Valiev R. Z., Gunderov D. V., Zhilyaev A. P., Popov A. G. et al. Nanocrystallization induced by severe plastic deformation of amorphous alloys // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 2004. Vol. 22. P. 21–26.
6. Гундеров Д. В. Некоторые закономерности аморфизации и нанокристаллизации при интенсивной пластической деформации кристаллических и аморфных сплавов // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ» 1440 <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/151.pdf>.
7. Лякишев Н. П., Алымов М. И. Наноматериалы конструкционного назначения // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 71–81.
8. Верещагин М. Н., Остриков О. М., Зюков Д. Б. Неоднородность пластической деформации аморфных сплавов на основе железа // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 5. С. 82–87.
9. Глезер А. М., Добаткин С. В., Плотникова М. Р., Шалимова А. В. Наблюдение циклического характера нанокристаллизации при сверхбольших сдвиговых деформациях аморфных сплавов Ni-Fe-Co-Si-B // Тез. докл. Второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007». Новосибирск, 2007. 51 с.
10. Поперенко Л. П. Оптичні властивості опромінених металевих дзеркал. К.: ВПЦ «Київський університет», 2005. 174 с.
11. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М: Мир, 1981. 584 с.
12. Основы эллипсометрии / Под ред. А.В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1979. 424 с.
13. Гролов В. К. Введение в эллипсометрию. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. 192 с.
14. Венгер С. Ф., Гончаренко А. В., Дмитрук М. Л. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ. К.: Наукова думка, 1999. 347 с.
15. Кителъ Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.

**ELLIPSOMETRIC INVESTIGATIONS OF STRUCTURAL CHANGES OF  
AMORPHOUS ALLOYS DUE TO PLASTIC DEFORMATION****U. Shvets, V. Karpusha**

*Sumy State University, Complicated Systems Modelling Chair  
Rimsky-Korsakov Str., 2, UA-40007 Sumy, Ukraine  
e-mail: ushvets@yandex.ru*

Nowadays a debatable question of the influence of the plastic deformation effect on the structure of amorphous alloys has not been investigated sufficiently. In the present paper the structure changes of amorphous alloy Ni<sub>85</sub>C<sub>15</sub> due to plastic deformation have been studied. The deformation effect has been estimated by qualitative comparison of optical parameters of amorphous, crystalline and deformable alloys. They have been received during the ellipsometric investigations and using effective medium models. The results have shown that deformational effect lead to the increase of the concentration of crystalline phase in the amorphous matrix of the near-surface layer.

*Key words:* amorphous alloy, plastic deformation, ellipsometry, effective medium model.

Стаття надійшла до редколегії 18.06.2007  
Прийнята до друку 09.06.2008