

РАМАНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ β -УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ Al-Cu-Fe В ОКРЕСТНОСТИ ОТПЕЧАТКА НАНОИНДЕНТОРА

Е.В. Шалаева¹, Д.А. Замятин², Е.О. Смирнова³, И.В. Бакланова¹, А.Ф. Прекул⁴

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела УрО РАН

ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, Российская Федерация;

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, Российская Федерация;

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения УрО РАН

ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация;

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация,

e-mail: shalaeva@ihin.uran.ru

RAMAN-STUDY OF β -BASED ORDERED Al-Cu-Fe PHASES IN VICINITY NANOINDENTOR PRINT

E.V. Shalaeva¹, D.A. Zamyatin², E.O. Smirnova³, I.V. Baklanova¹, A.F. Prekul⁴

¹Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
91 Pervomayskaya str., Yekaterinburg, Russian Federation;

²The Institute of Geology and Geochemistry n.a. A.N. Zavaritskiy of the UB of the RAS,
15 Academica Vonsovskogo str., Yekaterinburg, Russian Federation;

³Institute of Engineering Sciences of the UB of the RAS,
34 Komsomol'skaya str., Yekaterinburg, Russian Federation;

⁴Institute of Metal Physics n.a. M.N. Mikheev of the UB of the RAS,
18 S. Kovalevskoy str., Yekaterinburg, Russian Federation,

e-mail: shalaeva@ihin.uran.ru

Впервые получены рамановские спектры первого порядка для аппроксимантных сплавов β (CsCl)-Al₅₀Cu₃₃Fe₁₇ и Al₅₀Cu₄₄Fe₆ с признаками упорядочения $\beta \rightarrow \eta$. Фононный спектр $g(E)$, восстановленный из спектров, согласуется с *ab initio* данными. Смещения полос в спектрах для β -Al₅₀Cu₃₃Fe₁₇ и размытие максимумов для η -Al₅₀Cu₄₄Fe₆, наблюдаемые с областей отпечатков, свидетельствуют, что индентирование не приводит к фазовым превращениям, а вызывает разупорядочение. Для β -сплава предполагается разупорядочение между подрешетками, для η -сплава - падение параметра дальнего порядка с образованием областей с ближним η -порядком.

Raman spectra have been obtained for the first time for approximant alloys β (CsCl)-Al₅₀Cu₃₃Fe₁₇ and Al₅₀Cu₄₄Fe₆ with the $\beta \rightarrow \eta$ ordering transformation signs. Phonon $g(E)$ spectrum recovered from the Raman spectra agrees well with *ab initio* calculations data. Shifts of spectral bands for β -Al₅₀Cu₃₃Fe₁₇ and broadening of peaks for η -Al₅₀Cu₄₄Fe₆ observed in spectra from indentation prints indicate that the indentation induces no phase transformations, but causes disordering. For β -alloy, the disordering between sublattices is assumed to take place, and for η -alloy, decreasing long-range order parameter with formation of areas with short-range order of η -type is perceived to be.

В последние десятилетия перспективы применения квазикристаллических сплавов Al-Tm (Tm-переходный металл) в качестве термо-барьерных покрытий с высокими прочностными

свойствами вызывают интерес к изучению их деформационного поведения под индентором [1]. Тесты наноиндентирования характеризуются схемой деформации, когда одноосная нагрузка сочетается с высоким гидростатическим давлением до ~ десяти ГПа, что может индуцировать не только собственную упругую и пластическую деформацию, но могут происходить фазовые превращения и явление разупорядочения [2,3]. Предполагается, что в условиях схем деформации, подобных индентированию, квазикристаллические сплавы Al-Tm могут испытывать фазовое превращение с образованием непосредственно под индентором, в так называемой “гидростатической зоне”, более пластичных кристаллических аппроксимантных фаз [1,4,5]. Для икосаэдрической фазы Al-Cu-Fe, наиболее важной с точки зрения практических приложений, такими аппроксимантными фазами являются упорядоченные фазы на основе β -твердого раствора Al(Cu,Fe). Однако, электронно-микроскопические исследования структурно-фазовых превращений икосаэдрического квазикристалла под индентором единичны [6,7]. Работы по Рамановской микроспектроскопии икосаэдрического квазикристалла и аппроксимантных фаз в окрестности отпечатка отсутствуют. Вместе с тем, рамановские оптические колебательные спектры фаз (или спектры комбинационного рассеяния (КР)) являются источником информации об их структуре, совершенстве и перестройке при фазовых переходах и широко используются для изучения структурно-фазовых превращений, индуцированных наноиндентированием [2]. Известны существенные ограничения в применении этого метода для металлов и сплавов из-за большого коэффициента поглощения в оптическом диапазоне, благодаря высокой концентрации электронов проводимости. Квазикристаллические сплавы, а также аппроксимантные сплавы Al-Cu-Fe, упорядоченные на основе β (CsCl)-твердого раствора, обладают проводимостью на несколько порядков ниже, чем традиционные металлы [8], и как продемонстрировано в работе [9], для квазикристаллических сплавов Al-Tm могут быть получены Рамановские спектры (или спектры комбинационного рассеяния (КР)). В данной работе предпринято исследование Рамановских спектров отпечатков наноиндентора аппроксимантных сплавов β (CsCl)-Al₅₀Cu₃₃Fe₁₇ и η 1-Al₅₀Cu₄₄Fe₆, упорядоченного на основе β -фазы с наноразмерными упорядоченными областями. Цель – выяснить какие длинно-волновые оптические колебания определяют рамановский спектр этих фаз, и как спектры и структурное состояние β - и η -фаз изменяются при наноиндентировании.

Тесты наноиндентирования проведены на электролитически полированных сплавах, диаграммы нагружения P - h получены в режиме регистрации силы вдавливания (P) и глубины отпечатка (h) в процессе индентирования с использованием комплекса для наномеханических испытаний TRIBOINDENTER TI900. Оценка упругих модулей Юнга (E) выполнена в приближении Оливера-Фарра [2]. КР-спектры получены непосредственно с области отпечатка индентора с размером до 3-4 мкм и вдали на приборе HORIBA LabRAM HR800 с лазером длиной волны 633 нм, спектральным разрешением $\sim 3 \text{ см}^{-1}$, пространственным разрешением до 2 мкм. Пиковые нагрузки составляли 75, 100 и 200 мН, скорость нагружения до 2 мН/сек.

Для β - и η -сплавов полученные диаграммы P (нагрузка) – h (смещение) не проявляют скачки или разрывы, свидетельствующие о протекании каких-либо фазовых превращений под индентором (рис1). Согласно сделанным оценкам, формирование упорядоченной η -фазы в

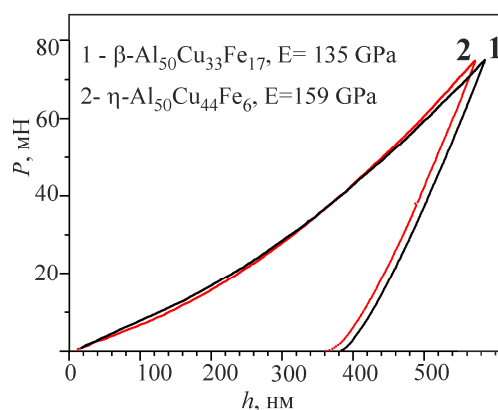


Рис. 1 - Диаграммы нагружения P - h сплавов Al-Cu-Fe, тест наноиндентирования

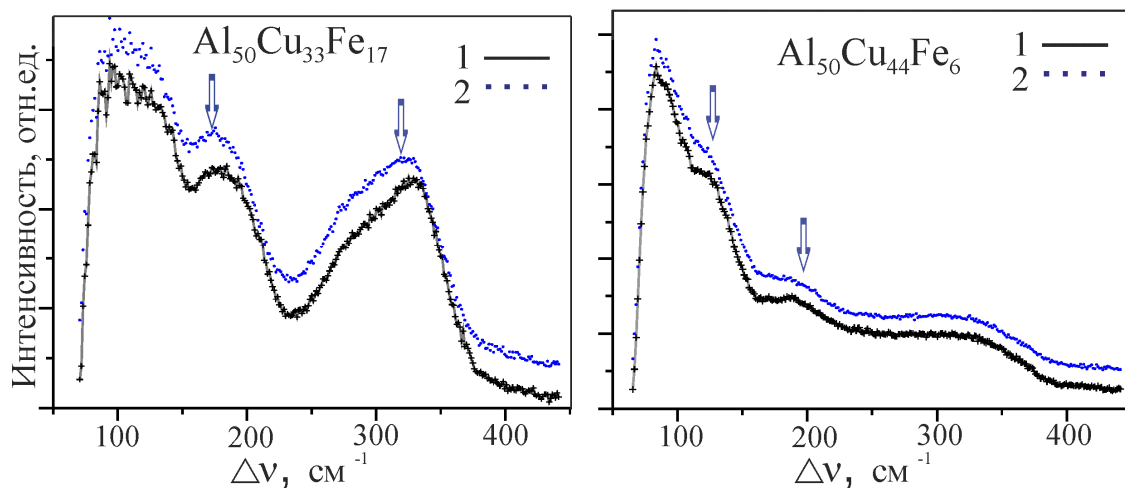


Рис. 2 - КР-спектры сплавов Al-Cu-Fe, полученные с неиндентированной области (1) и с отпечатка наноиндентора (2). Лазер 633 нм, мощность ~ 10 мВт

решетке β -твердого раствора $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$ сопровождается повышением модуля упругости по сравнению с β -сплавом $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$. На рисунке 2 приведены КР-спектры для обоих сплавов, полученные с отпечатка индентора и вдали от него.

В спектрах неиндентированного β -сплава $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$ не наблюдается узких рамановских линий, но присутствуют три размытых полосы с максимумами ~ 105 , 181.8 и 330.2 см^{-1} . Согласно правилам отбора в совершенных периодических кристаллах, структура типа CsCl, содержащая в элементарной ячейке 2 атома, не имеет активных мод колебаний в рамановских спектрах первого порядка. Однако, при возникновении беспорядка, в данном случае, в обеих подрешетках (Тm-металлов и алюминия) благодаря присутствию третьего компонента, колебательные моды всей зоны Бриллюэна могут стать активными при рамановском рассеянии первого порядка. Тогда спектр рассеяния отражает плотность фононных состояний $g(E)$, которая может быть рассчитана в рамках подхода, предложенного в работе [10]. Восстановленная плотность колебательных состояний для β -сплава $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$, представленная на рисунке 3, хорошо воспроизводит основную двух-полосную структуру колебательного спектра CsCl-FeAl, рассчитанного *ab initio* методами [11]. Первая полоса, как следует из *ab initio*-расчетов, соответствует колебательным модам, в основном, атомам алюминия, вторая, атомам железа. Пик-наплыв, наблюдаемый во второй более низко-энергетической полосе в окрестности 4ТГц ($\sim 16 \text{ мэВ}$), может быть отнесен к колебательным состояниям атомов меди. КР-спектр, полученный с отпечатка в β -сплаве, имеет те же 3 полосы, что указывает на отсутствие фазового превращения под индентором, но полосы смещены в более низко-частотную область на 6.3 см^{-1} (рис.2). Фононный спектр, восстановленный из КР-

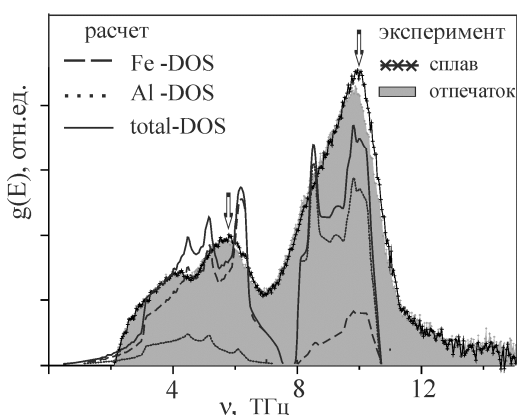


Рис. 3 - Плотности колебательных состояний, восстановленные из КР-спектров для сплава $\beta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$ (с отпечатка индентора и вдали от него), и $g(E)$, рассчитанная для CsCl-FeAl [11]

спектра, записанного с области отпечатка, также обнаруживает заметное смещение в область более низких частот на величину 0.22 ТГц (или 0.9 мэВ) (рис.3), что указывает на размягчение решетки β -сплава $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$ под индентором. Подобные эффекты мы связываем с разупорядочением сплава (то есть возникновением анти-сайт дефектов в обеих подрешетках), что снижает энтальпию образования, как установлено первопринципными расчетами [12], и следовательно, упругие модули и частоты фононных колебаний. Возможный после наноиндентирования вклад остаточных растягивающих напряжений, очевидно, не велик, так как должен сопровождаться заметным уширением полос спектра, которое не наблюдается.

КР-спектр неиндентированного сплава $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$ с признаками η -упорядочения сохраняет трех-полосную структуру, обнаруженную ранее для $\beta(\text{CsCl})$ -фазы, но существенно изменяется соотношение максимумов полос. Кроме того, менее четко выражен максимум высокоэнергетической полосы, связанной с колебаниями алюминия, в низкоэнергетической полосе наблюдается дополнительный наплыв в окрестности 116.3 см^{-1} , а максимум средней полосы смещен в область более высоких частот 188.2 см^{-1} (рис.2). В рамановском спектре с отпечатка индентора основное изменение по сравнению со спектром от неиндентированного сплава $\eta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$ состоит в размытии и сглаживании максимумов с частотами 116.3 см^{-1} и 188.2 см^{-1} (рис.2), смещение максимумов полос не выявляется. Обнаружено, что спектр с области отпечатка индентора $\eta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$, в основном, идентичен рамановскому спектру, полученному от закаленного сплава $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$ с областями ближнего порядка, связанными с превращением $\beta \rightarrow \eta$. КР-спектр сплава $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$ с областями ближнего порядка также характеризуется сглаженными максимумами в области указанных частот. Эти результаты свидетельствуют, что, во-первых, для $\eta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$, как и для β -сплава, при КР-рассеянии первого порядка активны все колебательные моды зоны Бриллюэна. Во-вторых, индентирование $\eta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$ сопровождается снижением параметра дальнего порядка для η -фазы и образованием областей только с ближним порядком.

В работе, таким образом, продемонстрирована возможность получения рамановских спектров для сплавов $\beta(\text{CsCl})\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$ и $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$, проявляющих признаки упорядочения $\beta \rightarrow \eta$ с наноразмерными областями η -фазы, а также с областями ближнего порядка. Плотность колебательных состояний $g(E)$, восстановленная из КР-спектров $\beta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$, хорошо согласуется с рассчитанным *ab initio* методами фононным спектром CsCl-FeAl . Наблюдаемые смещения полос КР-спектров для $\beta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$ и размытие максимумов для $\eta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$ свидетельствуют, что наноиндентирование не приводит к фазовым превращениям, а вызывает эффекты разупорядочения: в $\beta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$ – разупорядочение между подрешетками, в $\eta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$ – снижение параметра дальнего порядка с образованием областей с ближним η -порядком.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-16-02-00085.

Список использованных источников:

1. *Paufler P., Wolf B.* Deformation of quasicrystals by indentation, in *Quasicrystals, Structure and Physical Properties* // Ed. Trebin H.R., Wiley-VCH, Weinheim, 2003. P.501.
2. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и его возможности, Машиностроение, Москва, 2009.
3. *Domnich V., Gogotsi Yu.* // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2002. - V.3. - P.1
4. *Dub S.N., Milman Yu.V., Lotsko D.V., Belous A.N.* // *J. Material Science Letters*. 2001.- V.20.- P.1043.
5. *Dubois J.M.* Useful Quasicrystals, World Scientific, Singapore, 2005.
6. *Wolgarten M., Saka H., Inoue A.* // *Philosophical Magazine A*. 1999. -V.79.- P.2195.
7. *Шалаева Е.В., Селянин И.О., Смирнова Е.О., Смирнов С.В., Новачек Д.Д.* // *Физика твердого тела*. 2018. -Т. 60.- С.307.
8. *Shchegolikhina N.I., Kuz'min, Prekul A.F.* // *Physics of Metals and Metallography*. 2004. -V.97. - P.358.
9. *Ponosov Yu.S., Shchegolikhina N.I., Prekul A.F.* // *J. Non-Crystalline Solids*. 2011. -V.357. - P.1235.
10. *Shuker R., Gammon R.W.* // *Physical Review Letters*. 1970. -V.25. - P.222.
11. *Meyer B., Schott V., Fahnle M.* // *Physical Review B*. 1998. -V.58. - R-14673.
12. *Шалаева Е.В., Медведева Н.И., Шейн И.П.* // *Физика твердого тела*. 2007. - Т.49. - С.1253.