

**ANALYSIS OF STRUCTURAL PARAMETERS OF AMORPHOUS ALLOY
Zr62Cu22Fe5Al10Dy1 AFTER SEVERE PLASTIC DEFORMATION
ACCORDING TO XRD DATA**

*Viacheslav Viktorovich Titov^{1,2a}, Dmitry Valerievich Gunderov^{1,2},
Yuriy Anatolievich Lebedev¹*

¹ Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, pr. 151 Oktyabrya, 450054, Ufa, Russia

² Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi St, 450076, Ufa, Russia

^a molotovmelnik@gmail.com

ABSTRACT

This article analyzes a zirconium-based bulk metallic glass (BMG) with the composition Zr62Cu22Fe5Al10Dy1 in its initial state and after high-pressure torsion (HPT). Structural changes in the BMG induced by HPT can be investigated through X-ray diffraction (XRD) analysis by assessing their impact on key XRD parameters, such as the center of gravity of the amorphous halo, its full width at half maximum (FWHM) and halo asymmetry. However, specific approaches and methods are required to describe the experimental halo, determine its center of gravity, FWHM and asymmetry. The article aims to identify approaches for the mathematical description of the experimental halo. The article analyzes and compares the results of describing a morphic halo using the EVA program, a Gaussian and a bigaussian. The results of analysis and comparison of halos in different states demonstrated that high-pressure torsion increases the FWHM of the amorphous halo in the alloy.

KEYWORDS

Bulk metallic glass (BMG); high-pressure torsion (HPT); X-ray diffraction (XRD) analysis; asymmetry of amorphous halo; Gaussian fitting; full width at half maximum (FWHM); phase stratification.

**АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ АМОРФНОГО СПЛАВА
Zr62Cu22Fe5Al10Dy1, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ
ДЕФОРМАЦИИ ПО ДАННЫМ РСА**

*Вячеслав Викторович Титов^{1,2a}, Дмитрий Валерьевич Гундеров^{1,2},
Юрий Анатольевич Лебедев¹*

¹ Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, пр. Октября, 151, 450054, Уфа, Россия

² Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди 32, 450076, Уфа, Россия

^a molotovmelnik@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В данной статье анализируется объемное металлическое стекло (ОМС) на основе циркония (Zr) состава $Zr_{62}Cu_{22}Fe_5Al_{10}Dy_1$ в исходном состоянии и после интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Изучение изменений в структуре ОМС, происходящих под действием ИПДК, возможно методом рентгеноструктурного анализа (РСА) по оценке изменения таких параметров, как центр тяжести аморфного гало, полуширина и асимметрия гало. Однако необходимы специальные подходы и методики для описания экспериментального гало, определения его центра тяжести, полуширины и асимметрии. Статья направлена на поиск подходов для математического описания экспериментального гало. В статье проанализированы и сравнены результаты описания морфного гало программой EVA, гауссианом и бигауссианом. Результаты анализа и сравнения гало в различных состояниях показали, что ИПДК приводит к увеличению полуширины аморфного гало аморфного сплава.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Объемное металлическое стекло (ОМС); интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК); рентгеноструктурный анализ; асимметрия аморфного гало; фиттинг гауссианом; фазовое расслоение.

Введение

Объемные металлические стекла (ОМС) на основе циркония представляют собой уникальные материалы, которые сочетают в себе высокую прочность, устойчивость к коррозии и износу благодаря отсутствию дальнего порядка в своей атомной структуре [1]. Эти свойства делают такие материалы востребованными в различных высокотехнологичных областях и дают им преимущество над материалами кристаллического строения [1–3]. Однако аморфная структура этих сплавов делает их особенно чувствительными к внешним воздействиям, таким как механическая деформация при высоких нагрузках [4].

В качестве материала исследований было выбрано многокомпонентное металлическое стекло $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$. Данный сплав имеет высокую прочность (до 1600 МПа), большее удлинение в упругой области (до 2%) и хорошую стеклообразующую способность, что позволяет получать из него аморфные пластины размером $60 \times 10 \times 2$ мм.

Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) является одним из ме-

тодов, позволяющих целенаправленно изменять микроструктуру аморфных металлических сплавов [5, 6]. Под действием ИПДК происходят значительные изменения тонкой структуры сплава, что отражается на таких важных структурных параметрах, как полуширина, положение центра тяжести аморфного гало и величина его асимметрии, измеряемых методами рентгеноструктурного анализа (РСА) [5, 6]. Так, измерение положения центра тяжести основного аморфного гало позволяли оценивать изменение свободного объема в материале после деформации [6], что помогает прогнозировать эволюцию в механическом поведении материала по сравнению с исходно литым состоянием [8]. Оценка асимметрии аморфного гало может указывать на возможное постдеформационное фазовое расслоение аморфной структуры [9]. В целом, не смотря на активные исследования [5, 6, 12, 13], многие вопросы о действии ИПДК на микроструктуру и свойства аморфных металлических сплавов остаются недостаточно изученными. Также можно отметить, что при ИПДК твердых материалов

происходит так называемое «проскальзывание» бойков по поверхности образца [14,15], но деформация происходит, несмотря на проскальзывание [15].

Таким образом, статья направлена на разработку математических методов описания экспериментального аморфного гало для характеристики структуры аморфных сплавов после воздействия ИПДК. Применение этих методов позволит более детально описать структурные изменения и выявить возможное расслоение аморфной фазы на несколько компонентов. В частности, аппроксимация экспериментального гало из данных PCA с помощью би-гауссиана может служить индикатором такого фазового расслоения.

1. Материалы и методы

В исследовании использовались рентгенографические данные для анализа аморфного сплава $Zr_{62}Cu_{22}Fe_5Al_{10}Dy_1$ (получен в НИТУ «МИСИС» Базловым А.И.), который подвергался ИПДК при комнатной температуре под давлением 6 ГПа. Деформация проводилась с разными числами оборотов на бойках с канавкой 0,5 мм, диаметром 20 мм: $n = 1, n = 10$.

Для анализа строения аморфных сплавов использовались рентгенограммы, полученные методом PCA на дифрактометре Bruker D2 PHASER с $CuK\alpha$ излучением. Для оценки изменения ключевых структурных параметров аморфного состояния, таких как центр тяжести, полуширина и асимметрия аморфного гало из соответствующих рентгенограмм, применялись пакет DIFFRAC plus EVA (Брюкер) и пакет программ для обработки данных Origin (OriginLab Corp.).

Обработка данных в EVA: первым этапом обработки было сглаживание рентгенограмм методом Голея-Савицкого. Затем выделялось положение первого пика аморфного гало. Основные параметры, такие как центр тя-

жести, полуширина аморфного гало и расчетное значения межатомного расстояния (d -spacing), извлекались для последующего сравнения и анализа. В EVA такие параметры определяется из статистических расчетов области под пиком, ограниченной интервалом между углами, который задается вручную. Полуширина аморфного гало (FWHM) представляет собой величину хорды внутри гало, лежащей на середине высоты пика, проведенной от линейного участка на выбранном интервале углов. Межплоскостное расстояние (d -spacing) и центр тяжести (Gravity C.) в EVA определяется по среднему значению каждой позиции X в интервале углов (2θ), взвешенному по чистой интенсивности (то есть, по разнице между интегрированным счетом пика и общим счетом фона).

Обработка данных в Origin: после экспорта экспериментальных данных из EVA в Origin данные сглаживались с использованием быстрого преобразования Фурье (FFT). Затем проводилась наилучшая аппроксимация аморфного гало с помощью гауссиана и бигауссиана [10, 11] Возможное расслоение аморфной фазы на несколько компонентов должно приводить к асимметрии гало, что должно выявляться фиттингом данных PCA методом бигауссиана. Результаты анализа и сравнения гало в различных состояниях показали, что интенсивная пластическая деформация кручением приводит к увеличению полуширины аморфного гало аморфного сплава. Последняя функция (2) использовалась для определения асимметрии аморфного гало. Аппроксимация с использованием функции Гаусса (1) заключалась в определении ключевых параметров, таких как положение центра тяжести (x_c) и полуширина аморфного гало (w):

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}}. \quad (1) [10]$$

При аппроксимации с помощью бигауссиана [11] оценивалась также асимметрия аморфного гало за счет разницы в «плечах» (w_1 и w_2) бигауссиана:

$$y = y_0 + He^{-0.5\left(\frac{x-x_c}{w_1}\right)^2} \quad (x < x_c)$$

$$y = y_0 + He^{-0.5\left(\frac{x-x_c}{w_2}\right)^2} \quad (x \geq x_c) \quad (2)$$

Относительное изменение свободного объема (ΔV) рассчитывалось из соотношения Вульфа-Брэгга на основе изменения межatomных расстояний между исходным состоянием и состоянием после ИПДК [12]:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}; \Delta V_{\text{отн}} = \frac{d_{\text{НРТ}}^3}{d_{\text{ит}}^3} - 1. \quad (3)$$

Эта методология позволяет провести сравнительный анализ аморфных сплавов по различным степеням деформации, выявлять изменения в структуре, вызванные ИПДК, и оценивать их влияние на основные структурные параметры материала.

2. Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены структурные параметры, полученные из экспериментальных рентгенограмм с помощью пакетов EVA и Origin (рис. 1–3) для аморфного сплава Zr62Cu22Fe5Al10Dy1 в исходном состоянии и после ИПДК при различных степенях деформации.

Таблица 1. Результаты анализа данных РСА для сплава Zr62Cu22Fe5Al10Dy1 в различных состояниях

Table 1. Results of analyzing X-ray diffraction data for Zr62Cu22Fe5Al10Dy1 alloy in different states

Образец / Sample Приближение /Fit Function	Интенс. / Gross Int.	Ц. тяжести / Gravity С. 2 θ	D, Å	$\Delta V_{\text{отн}}$	FWHM, град. / grad.		W2-W1	ΔFWHM_e
Исх. / Init. EVA	263,36	37,04	2,446	–	5,064			–
Гаусс. / Gauss.	–	36,85	2,457	–	6,258			–
Би-Гаусс. / Bi-Gauss	237,97	36,58	2,473	–	2,39633	2,92860	0,53227	
					5,325			
ИПДК / НРТ n=1 EVA	454,12	37,27	2,445	–0,17%	5,464			7,90%
Гаусс. / Gauss.	–	36,84	2,469	1,48%	6,478			3,52%
Би-Гаусс. / Bi-Gauss	407,76	36,59	2,484	1,39%	2,51336	3,00899	0,49563	3,71%
					5,52235			
ИПДК / НРТ n=10 EVA	557,16	37,04	2,450	0,45%	5,437			7,37%
Гаусс. / Gauss.	–	36,81	2,463	0,71%	6,698			7,03%
Би-Гаусс. / Bi-Gauss	502,67	36,58	2,476	0,48%	2,61066	3,08399	0,47333	6,94%
					5,69465			

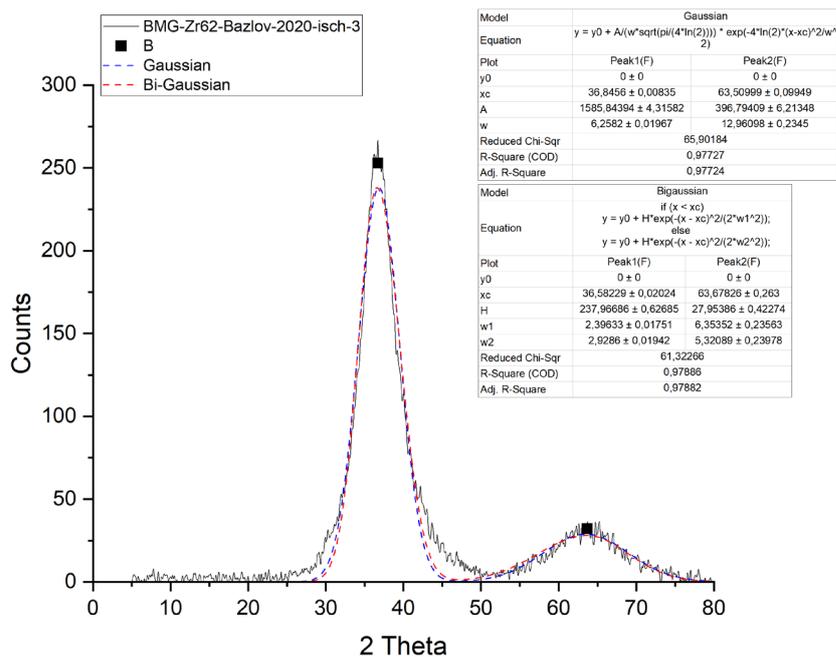


Рис. 1. Экспериментальная рентгенограмма исходного состояния и результат наилучшего приближения при ее аппроксимации функциями Гаусса и би-Гауссианом

Fig. 1. Experimental X-ray diagram of the initial state and the result of the best approximation when approximated by the Gaussian and bi-Gaussian functions

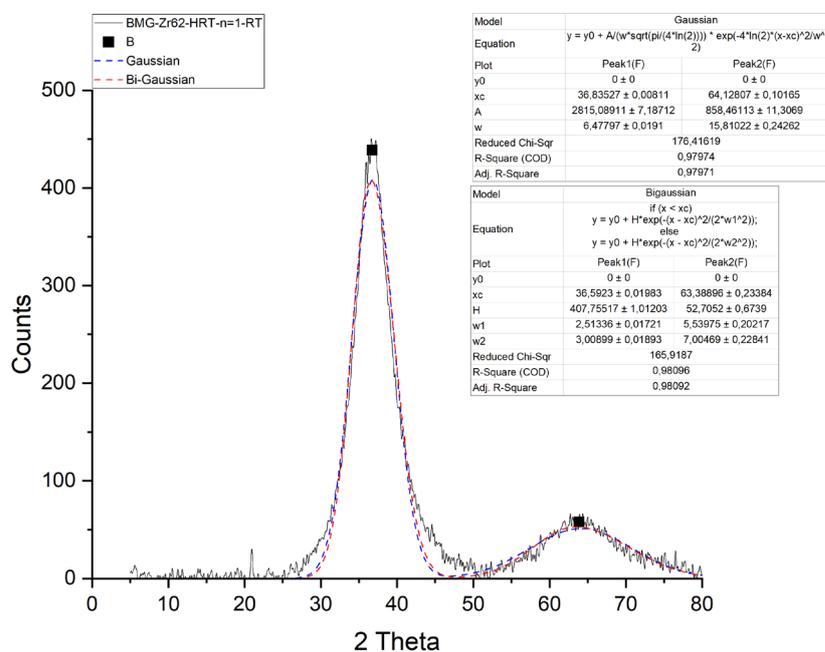


Рис. 2. Экспериментальная рентгенограмма деформированного состояния (ИПДК, n = 1) и результат наилучшего приближения при ее аппроксимации функциями Гаусса и би-Гауссианом

Fig. 2. Experimental X-ray diagram of the deformed state (HPT, n = 1) and the result of the best approximation when approximated by the Gaussian and bi-Gaussian functions

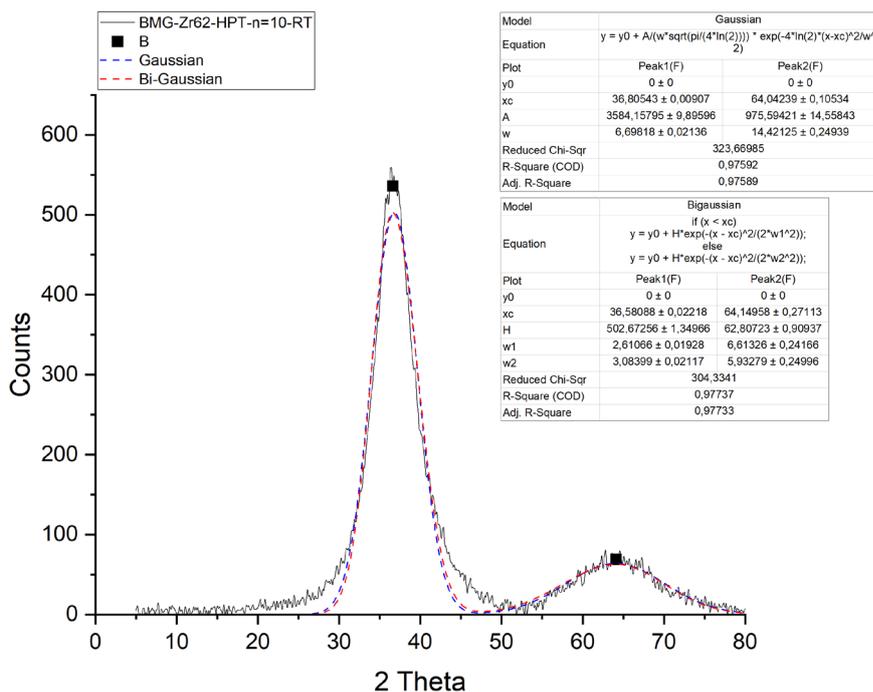


Рис. 3. Экспериментальная рентгенограмма деформированного состояния (ИПДК, $n = 10$) и результат наилучшего приближения при ее аппроксимации функциями Гаусса и би-Гауссианом

Fig. 3. Experimental X-ray diagram of the deformed state ($n = 10$) and the result of the best approximation when approximated by the Gaussian and bi-Gaussian functions

Согласно представленным данным, меж-атомное расстояние (d -spacing) из расчета по центру тяжести аморфного гало (Gravity Center) увеличивается после ИПДК незначительно (примерно до 0,45% по EVA от исходного состояния).

В исходном состоянии FWHM имеет значение 5,064 (по данным EVA). После ИПДК этот параметр увеличивается: для состояния с $n = 1$ FWHM составляет 5,464, а для $n = 10$ – 5,437. Это указывает на рост ширины аморфного пика после деформации, что свидетельствует об увеличении степени беспорядка в атомной структуре сплава.

Значения FWHM, рассчитанные с использованием аппроксимации гауссианом и би-гауссианом, также подтверждают тенденцию к увеличению полуширины после деформации. Для аппроксимации гауссианом FWHM после деформации $n = 1$ и $n = 10$ составляют 6,478 и 6,698 соответственно, что значительно больше, чем исходное значение.

В случае аппроксимации бигауссианом значения FWHM показывают аналогичное увеличение, подтверждая возросшую ширину пика после ИПДК.

Увеличение FWHM обычно связано с ростом структурной неоднородности и появлением новых дефектов или изменений в ближнем атомном порядке, что часто наблюдается в аморфных материалах после ИПДК. В данном случае, увеличение FWHM может указывать на трансформацию исходной структуры и образование дополнительных дефектов из-за деформации.

Можно отметить уменьшение разницы плеч ($w_2 - w_1$) би-Гауссиана после ИПДК, то есть уменьшение асимметрии аморфного гало, что указывает на то, что явного расслоения аморфного сплава на две фазы в результате ИПДК не наблюдается. Однако такой вывод не вполне однозначен, так как имеет место заметный рост общей ширины гало, что может все же указывать на фазовое рас-

слоение в сплаве при деформации. Необходимо развитие и продолжение данных работ.

Заключение

В ходе исследования было изучено влияние интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) на структурные изменения в аморфном сплаве на основе циркония ($Zr_{62}Cu_{22}Fe_5Al_{10}Dy_1$) по результатам РСА. Были проанализированы такие параметры сплава, как центр тяжести аморфного гало, полуширина на полувысоте гало (FWHM) и асимметрия гало.

Значение FWHM возрастает после деформации, что указывает на повышение структурной неоднородности и увеличение числа дефектов в атомной структуре сплава.

Увеличение межатомного расстояния свидетельствует об увеличении свободного объема.

Таким образом, ИПДК приводит к заметным структурным изменениям, включая увеличение полуширины аморфного гало.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при поддержке молодежной лаборатории «Комбинированные поверхностные и объемные методы обработки функциональных и конструкционных материалов» (договор № ЦПД-МЛ-10/РФ-23 от 21 ноября 2023 года).

This research was carried out with the support of the Youth Laboratory “Combined Surface and Bulk Methods for the Treatment of Functional and Structural Materials” (agreement No. TsPD-ML-10/RF-23 dated 21 November 2023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Axinte E. Metallic glasses from “alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals // *Materials & Design*. 35, 518–556 (2012). DOI: 10.1016/j.matdes.2011.09.012
2. Suzuki K., Fujimori H., Hashimoto K. Amorphous Metals. Translation from Japanese, edited by Masumoto Ts. Moscow: Metallurgy, 1987. P. 328. (In Russian) [Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / перевод с япон. под. ред. Масумото Ц. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.].
3. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. 1st Edition. Boca Raton: CRC Press, 2010. P. 593.
4. Schuh C.A., Hufnagel T.C., Ramamurty U. Mechanical behavior of amorphous alloys // *Acta Materialia*. 55(12), 4067–4109 (2007). DOI: 10.1016/j.actamat.2007.01.052
5. Gunderov D., Boltynjuk E., Churakova A., Batirshin E., Mullayanov A., Titov V., Ivanisenko J. Effect of high-pressure torsion on the mechanical behavior of a Zr-based BMG // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 672(1), 012028 (2019). DOI: 10.1088/1757-899X/672/1/012028
6. Yavari A.R., Lewandowski J.J., Eckert J. Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction // *Acta Materialia*. 53, 1611–1619 (2005). DOI: 10.1016/j.actamat.2004.12.013
7. Cheng Y.Q., Ma E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses // *Progress in Materials Science*. 56(4), 379–473 (2011). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2010.12.002
8. Abrosimova G.E., Aronin A.S. Changes in the structure of amorphous alloys under high pressure // *Physics of the Solid State*. 59(11), 2227–2234 (2017). (In Russian) [Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Изменение структуры аморфных сплавов под действием высокого давления // *Физика твердого тела*. 59(11), 2227–2234 (2017)].
9. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Gurov A.F., Zver'kova I.I., Ignat'eva E.Yu. Phase decomposition and crystallization in the Ni70Mo10P20 amorphous alloy // *Physics of the Solid State*. 40(9), 1577 (1998). (In Russian) [Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Гуров А.Ф., Зверькова И.И., Игнат'ева Е.Ю. Фазовое расслоение и кристаллизация в аморфном сплаве Ni70Mo10P20 // *Физика твердого тела*. 40(9), 1577 (1998)].
10. Peiqiang Yu. Synchrotron IR microspectroscopy for protein structure analysis: Potential and questions // *Spectroscopy*. 20, (2006) 229–251 (2006). DOI:10.1155/2006/263634
11. Samir K. Ashour, Mahmood A. Abdel-hameed. Approximate skew normal distribution // *Journal of Advanced Research*. 1(4), 341–350 (2010). DOI: 10.1016/j.jare.2010.06.004
12. D V Gunderov, E V Boltynjuk, V D Sitdikov, G E Abrosimova, A A Churakova, A R Kilmametov and R Z Valiev Free volume measurement of severely deformed Zr62Cu22Al10Fe5Dy1 bulk metallic glass. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1134 (2018) 012010 doi:10.1088/1742-6596/1134/1/012010

13. Титов В.В., Гундеров Д.В., Гундерова С.Д., Шарафутдинов А.В., Астанин В.В. Распределение полос сдвига на поверхности деформированных образцов аморфных сплавов на основе Zr. *Materials. Technologies. Design.* 2022. Т. 4. № 1 (7). С. 64-72.

14. Гундеров Д.В., Асфандияров Р.Н., Шарафутдинов А.В., Гундерова С.Д. Влияние изменения толщины заготовки на проскальзывание при

интенсивной пластической деформации кручением. *Materials. Technologies. Design.* 2024. Т. 6. № 2 (17). С. 67-73.

15. Gunderov, D.V.; Asfandiyarov, R.N.; Astanin, V.V.; Sharafutdinov, A.V. Slippage during High-Pressure Torsion: Accumulative High-Pressure Torsion—Overview of the Latest Results. *Metals* 2023, 13, 1340. <https://doi.org/10.3390/met13081340>