

01,11,07

## Изучение внутреннего трения объемного металлического стекла $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ в аморфном и кристаллическом состояниях

© В.М. Аржавитин, А.А. Васильев, К.В. Ковтун, М.С. Сунгуров, О.В. Трембач, В.А. Финкель

Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“ НАН Украины,  
Харьков, Украина

E-mail: Arzhavitin@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 12 января 2015 г.)

Исследованы низкочастотные температурные зависимости внутреннего трения и модуля Юнга сплава Vitreloy-1 ( $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ ) в аморфном и кристаллическом состояниях. Рост и максимумы модуля Юнга, обусловленные структурными превращениями, наблюдаются в процессе кристаллизации сплава Vitreloy-1 из аморфной фазы в интервале от температуры стеклования ( $325^\circ\text{C}$ ) до температуры вторичной кристаллизации ( $460^\circ\text{C}$ ). При  $200^\circ\text{C}$  в частично закристаллизованном сплаве Vitreloy-1 обнаружен пик внутреннего трения, предположительно межфазной природы.

### 1. Введение

Металлическим стеклом называют некристаллическое структурное состояние, которое получают при быстром охлаждении расплава. Такое стекло находится в состоянии замороженной жидкости, в котором отсутствует дальний порядок, свойственный кристаллическому состоянию, т.е. стекло является аморфным. Наличие релаксационных максимумов внутреннего трения во многих аморфных материалах свидетельствуют о присутствии в них неких структурных дефектов, таких как регулярные и частичные вакансии, междоузлия, распределенные дефекты — области повышенного сжатия, растяжения или повышенной деформации сдвига, аналоги дислокаций и прочее [1].

В последние годы большой интерес вызывают объемные металлические стекла, которые обычно являются многокомпонентными системами [2]. В системе сплавов Zr–Ti–Cu–Ni–Be (семейство Vitreloy) получены одни из лучших металлических стекол, известных в настоящее время. Vitreloy — коммерческое название ряда аморфных металлических сплавов на основе Zr, которые содержат в качестве одного из основных компонентов бериллий [3,4]. Повышенный интерес к сплавам Vitreloy обусловлен также тем обстоятельством, что в аморфном состоянии их получают не сверхбыстрой закалкой расплава, а металлургическим путем.

Эти сплавы существуют как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. При комнатной температуре Vitreloy после получения может бесконечно долго оставаться в аморфном состоянии, а при повышенных температурах происходит смена агрегатного состояния „аморфное вещество–кристалл“. Вследствие первичной кристаллизации вначале, как правило, происходит зарождение микрокристаллической фазы непосредственно из аморфной фазы, а затем распространение ее на весь объем. Вторичная кристаллизация происходит после завершения первичной и характеризуется сменой кристаллических решеток в твердом состоянии и изме-

нением структуры [4,5]. При изучении процессов смены агрегатного состояния „аморфное вещество–кристалл“ принципиально важно получение информации о температурной зависимости эволюции структуры и упругих свойств, так как при переходе из аморфного в кристаллическое состояние кардинально модифицируется фоннный спектр.

Весьма эффективным методом изучения процессов изменения структуры в твердых телах является метод температурно-зависимого внутреннего трения. Исследования релаксационных максимумов внутреннего трения в аморфных сплавах проведены как в низкотемпературном интервале от гелиевых до комнатных температур [6], так и при более высоких температурах [7,8]. В то же время, информация в температурных спектрах внутреннего трения аморфных сплавов Vitreloy как при низких, так и повышенных температурах в литературе отсутствует. Процессы кристаллизации в многокомпонентных системах очень сложны, а результаты исследования кристаллизационных процессов в них зачастую неоднозначны. Поэтому несомненный интерес представляет изучение температурных зависимостей внутреннего трения и модулей упругости в диапазоне температур кристаллизации и взаимосвязь упругих и неупругих свойств многокомпонентных сплавов Vitreloy со структурными характеристиками.

### 2. Синтез образцов и методика экспериментов

Один из наиболее интенсивно исследуемых сплавов семейства Vitreloy — коррозионностойкий сплав Vitreloy-1 состава  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ , имеет температуру плавления  $T_m = 664^\circ\text{C}$ , температуру стеклования  $T_g = 325^\circ\text{C}$ , температуру начала первичной кристаллизации  $T_{x1} = 432^\circ\text{C}$ , температуру начала вторичной кристаллизации  $T_{x2} = 462^\circ\text{C}$ , низкую критическую ско-

рость охлаждения  $\sim 1$  K/s и может отливаться в стержни с аморфной структурой диаметром до 5 см [5].

Объемный аморфный сплав  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  был изготовлен из исходных компонентов чистотой не менее 99.9 wt% методом дуговой плавки в аргоне на медном водоохлаждаемом поддоне.

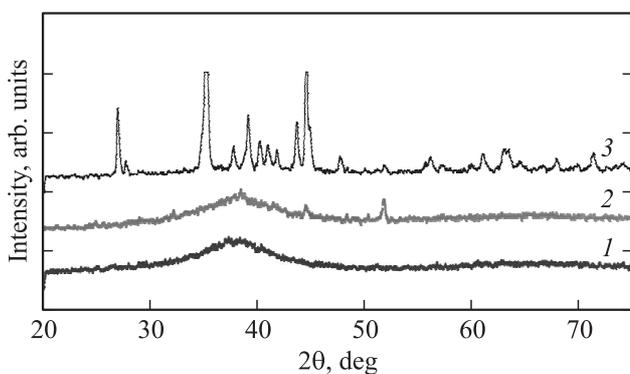
Образцы сплава Vitreloy-1 для измерения температурной зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}(T)$  имели длину рабочей части 15 mm и прямоугольное сечение  $1.5 \times 1.5$  mm. Регистрация внутреннего трения проводилась с помощью методики, описанной в [9]. В данной методике величина модуля Юнга пропорциональна квадрату резонансной частоты изгибных колебаний  $E \sim f^2$ . Резонансная амплитуда изгибной деформации исследуемых образцов при комнатной температуре составляла  $5 \cdot 10^{-4}$ . Скорость нагрева образцов при измерении внутреннего трения 2 K/min.

Следует также отметить, что зарегистрировать температурные изменения модуля упругости сплава Vitreloy-1 другими методами, отличными от методов внутреннего трения, вряд ли возможно из-за чрезвычайной хрупкости аморфных образцов.

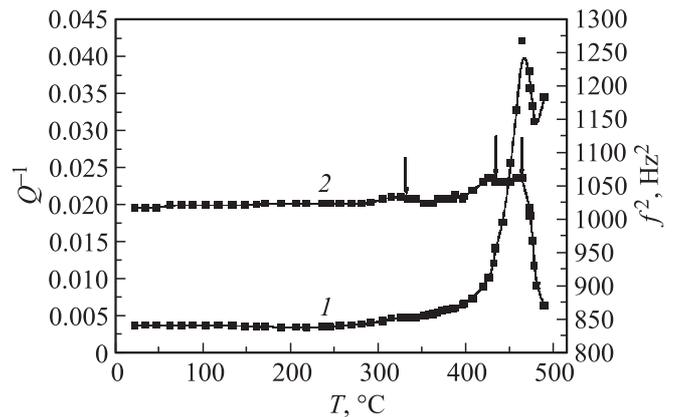
### 3. Результаты экспериментов

На рис. 1 приведен набор рентгенограмм сплава Vitreloy-1. Рентгенограмма исходного объемного закристаллизованного образца (кривая 1) содержит широкое гало, указывающее на то, что в исследуемом сплаве Vitreloy-1 преобладает аморфная фаза.

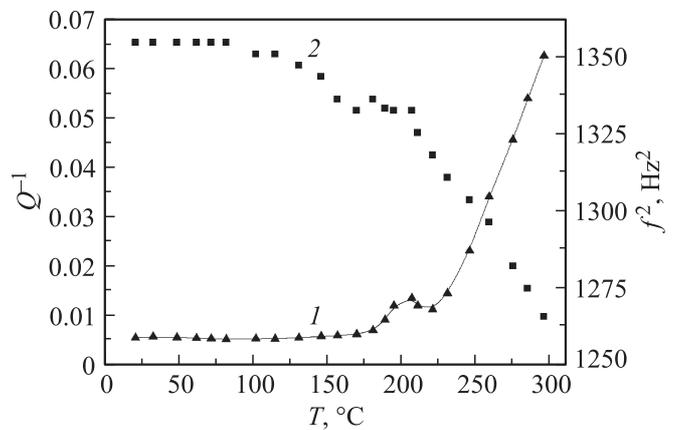
На рис. 2 приведены зависимости внутреннего трения и модуля Юнга сплава Vitreloy-1 от температуры при нагреве в исходном аморфном состоянии. На температурных зависимостях модуля Юнга зарегистрированы три максимума (отмеченных на рис. 2 стрелками) при температурах 325, 425 и 460°C. На кривых зависимости внутреннего трения от температуры наблюдаются перегибы при 325 и 425°C, а также максимум при 462°C



**Рис. 1.** Рентгенограммы сплава Vitreloy-1 в различных состояниях. 1 — исходный образец, 2 — образец нагретый до 400°C и охлажденный до комнатной температуры, 3 — нагретый до 500°C и охлажденный до комнатной температуры.



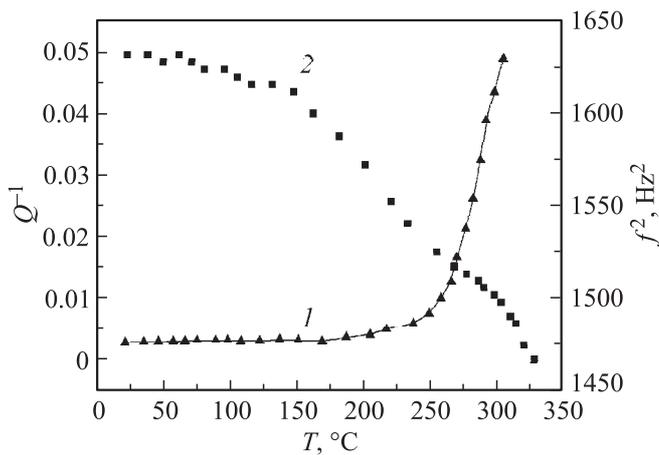
**Рис. 2.** Зависимость внутреннего трения (1) и модуля Юнга (2) сплава Vitreloy-1 от температуры при нагреве в исходном аморфном состоянии.



**Рис. 3.** Зависимости внутреннего трения (1) и модуля Юнга (2) от температуры для образца сплава Vitreloy-1, предварительно нагретого до температуры 400°C и охлажденного до комнатной температуры.

(рис. 2). Перечисленные температуры особенностей модуля упругости и внутреннего трения практически точно совпадают с измеренными методом дифференциальной сканирующей калориметрии температурами стеклования, первичной кристаллизации и вторичной кристаллизации [5]. От комнатной температуры и до температуры стеклования (325°C) модуль Юнга существенно не меняется. Однако между температурами стеклования и вторичной кристаллизации (325 и 460°C) модуль Юнга неуклонно увеличивается и, лишь пройдя температуру вторичной кристаллизации, модуль упругости резко уменьшается.

На рис. 3 показаны зависимости внутреннего трения и модуля Юнга от температуры для образца, предварительно нагретого до температуры 400°C (находящейся между температурой стеклования и температурой первичной кристаллизации) и охлажденного до комнатной температуры. Температурные зависимости модуля Юнга и внутреннего трения приобретают типичный



**Рис. 4.** Зависимости внутреннего трения (1) и модуля Юнга (2) от температуры для образца сплава Vitreloy-1, предварительно нагретого до температуры 500°C и охлажденного до комнатной температуры.

для металлических материалов характер — начиная со 100°C, наблюдается падение величины модуля упругости и нарастающий с температурой фон внутреннего трения. При 200°C ( $(0.5-0.6)T_m$ , где  $T_m$  — температура плавления сплава в градусах Кельвина) зарегистрирован пик внутреннего трения и отмечено не монотонное поведение модуля Юнга.

Из рентгенограммы (рис. 1, кривая 2) видно, что у нагретого со скоростью 2 K/min, а затем охлажденного на воздухе от 400°C образца Vitreloy-1 появляются первые пики, свидетельствующие о появлении кристаллической фазы.

На рис. 4 приведены зависимости внутреннего трения и модуля Юнга от температуры для сплава Vitreloy-1 после его нагрева до температуры 500°C и охлаждения до комнатной температуры. Эта температура нагрева превышает температуру вторичной кристаллизации. После такой обработки 200° пик внутреннего трения практически исчезает. Существует очень слабый перегиб, который более заметен на кривой зависимости модуля Юнга при температуре 150°C.

Рентгенограмма (рис. 1, кривая 3) свидетельствует о том, что нагретый со скоростью 2 K/min, а затем охлажденный от 500°C образец Vitreloy-1 является чисто кристаллическим.

#### 4. Обсуждение результатов экспериментов

Релаксационные максимумы внутреннего трения, обусловленные присутствием каких-либо структурных дефектов в аморфном материале, при нагреве в области 20–500°C не наблюдаются (рис. 2). Резкий рост внутреннего трения, наблюдаемый при температуре 425°C, можно объяснить увеличением диффузионной подвиж-

ности атомов [10]. Эта температура равна  $0.74T_m$ , при которой, согласно карте механических состояний аморфных металлических сплавов [11], в них происходит переход от неоднородной к однородной пластической деформации. Максимумы, наблюдаемые (рис. 2) на зависимости модуля Юнга от температуры, особенно выше температуры 425°C, скорее всего, связаны с образованием первичных кристаллических структур, их эволюцией, и появлением в дальнейшем целого ряда новых фаз, как это наблюдается при выдержке при неизменной температуре [12] или при медленном повышении температуры [13,14].

О том, что в процессе нагрева аморфного образца от 325°C до 460°C в нем образуются кристаллические фазы, свидетельствует также постепенное увеличение модуля Юнга в том же температурном интервале. Представляется естественным объяснить этот прирост модуля Юнга тем обстоятельством, что новые кристаллические фазы имеют большую величину модуля Юнга, чем у аморфной матрицы.

Обнаруженный пик внутреннего трения (рис. 3) в частично закристаллизованном образце сплава Vitreloy-1 может быть связан с неупругим поведением межфазных границ между аморфной и кристаллической фазой. Об этом косвенно свидетельствует исчезновение 200° пика (рис. 4) в полностью закристаллизованном образце сплава Vitreloy-1. В кристаллическом состоянии (рис. 1, кривая 1) образца такие межфазные границы отсутствуют.

#### 5. Заключение

Проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей низкочастотного внутреннего трения и модуля Юнга сплава Vitreloy-1 в двух предельных состояниях: аморфном и кристаллическом. Полученные температурные зависимости внутреннего трения и модуля Юнга в этих состояниях качественно различны. При кристаллизации из аморфной фазы (переходе из одного предельного состояния в другое) регистрируется постепенный рост и максимумы модуля Юнга, обусловленные структурными превращениями, в интервале от температуры стеклования (325°C) до температуры вторичной кристаллизации (460°C). При 200°C в частично закристаллизованном сплаве Vitreloy-1 обнаружен пик внутреннего трения, предположительно межфазной природы.

#### Список литературы

- [1] А.С. Бакай. Поликластерные аморфные тела. Синтекс, Харьков (2013). 351 с.
- [2] W.L. Johnson. Current Opinion Solid State Mater. Sci. **1**, 3, 383 (1996).
- [3] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. Mater. Trans. JIM **31**, 5, 425 (1990).
- [4] Walsh A. Kenneth. Beryllium Chemistry and Processing. Deceased Copyright (2009). 400 p.

- [5] A. Peker, W.L. Johnson. Appl. Phys. Lett. **63** (17), 2342 (1993).
- [6] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин. ФГТ **37**, 2, 537 (1995).
- [7] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. ФГТ **48**, 3, 389 (2006).
- [8] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. ФГТ **45**, 12, 2124 (2003).
- [9] В.М. Аржавитин. Завод. лаб. Диагностика материалов **75**, 12, 32 (2009).
- [10] С.А. Бакай, И.М. Неклюдов, В.И. Савченко, Ю. Экерт. Вопр. атом. науки и техн. Физика радиационных повреждений и материаловедение **2** (79), 12 (2001).
- [11] S.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty. Acta Mater. **55** (12), 4067 (2007).
- [12] P. Wadhwa, J. Heinrich, R. Busch. J. Alloys Comp. **434–435**, 259 (2007).
- [13] C. Yang, Z.J. Zhan, C.Z. Fan, R.P. Liu, W.K. Wang. Mater. Sci. Eng. A **449–451**, 617 (2007).
- [14] H.J. Jun, K.S. Lee, Y.W. Chang. Mater. Sci. Eng. A **449–451**, 526 (2007).