

УДК 539.67

©1995

О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ФОНЕ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

И.В.Золотухин, Ю.Е.Калинин

Воронежский государственный технический университет

Поступила в Редакцию 14 апреля 1994 г.

В окончательной редакции 8 августа 1994 г.

Проанализированы экспериментальные данные по высокотемпературному фону внутреннего трения в кристаллических и аморфных металлах и сплавах. Отмечены общие закономерности поведения высокотемпературного фона внутреннего трения в твердых телах независимо от структуры: на зависимостях $\ln Q^{-1} - 1/T$ наблюдаются два прямолинейных участка с различной эффективной энергией активации и одинаковым изменением с частотой $Q^{-1} \sim \omega^{-1/2}$. Наблюдаемый экспоненциальный рост внутреннего трения связывается с миграцией точечных дефектов структуры.

Имеющиеся экспериментальные результаты по температурной зависимости внутреннего трения (ВТ) выше $0.5T_s$ многих твердых тел (металлов, полупроводников, стекол и др.) характеризуются экспоненциально возрастающим фоном $[1-2]$ (T_s — температура плавления). Эмпирическое соотношение $[3]$

$$Q^{-1} = \frac{A}{\omega^n T} \exp\left(-\frac{U_f}{kT}\right) \quad (1)$$

имеет лишь символическое значение и не раскрывает физической природы и механизмов возникновения высокотемпературного фона ВТ. Здесь A — величина, не зависящая от температуры, U_f — энергетический параметр, ω — круговая частота, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $n \leq 1$.

Экспоненциальный рост ВТ при высоких температурах сказывается с перемещением вакансий, диффузией атомов, неконсервативным движением дислокаций в поле знакопеременных механических напряжений $[4]$. Однако единой точки зрения на микроскопический механизм ВТ в настоящее время не существует, а единственная характеристика, определяемая в эксперименте, эффективная энергия активации фона U_f (обычно имеющая очень низкое значение) совершенно несопоставима с энергетическими характеристиками дефектов кристаллической

решетки (вакансий, междоузельных атомов, их комплексов) или с энергией активации движения дислокаций. Все вышесказанное привело к тому, что высокотемпературный фон ВТ стали рассматривать как досадную помеху, из которой трудно или даже невозможно извлечь полезную информацию. Предложенная работа посвящена анализу экспериментальных результатов исследования высокотемпературного фона ВТ в кристаллических металлах и аморфных сплавах и модельным представлениям, объясняющим его.

1. Кристаллические металлы и сплавы

Анализ экспериментальных результатов высокотемпературного фона ВТ показывает, что как значение энергетического параметра U_f , так и величина ВТ в существенной степени зависят от частоты механических колебаний. Если считать, что фон ВТ обусловлен диффузией вакансий, то для частот, когда вакансии за период колебаний не успевают продиффундировать от растянутых участков образца к сжатым [1], имеем

$$Q^{-1} = \frac{Gb^3 D_0}{\sqrt{2\omega kTl} \sqrt{D'_0}} \exp\left(-\frac{E_v + \frac{1}{2}E_m}{kT}\right), \quad (2)$$

где G — модуль сдвига, b — межатомное расстояние, равное вектору Бюргерса, D_0 — предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии из формулы $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_m + E_v}{kT}\right)$, ω — круговая частота, l — расстояние между гравями кристалла, D'_0 — предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии из формулы $D' = D'_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$, E_v и E_m — энергии образования и активации миграции дефекта соответственно.

С физической точки зрения это означает, что ВТ пропорционально концентрации дефектов n и средней длине их миграции l , т.е.

$$Q^{-1} \sim nl \sim n\sqrt{Dt} \sim \frac{n}{\omega^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_m}{2kT}\right), \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии, E_m — энергия активации миграции дефекта, ω — круговая частота механических колебаний, n — концентрация дефектов, зависящая от температуры по закону

$$n = n_0 \exp[-U_v/(kT)] \quad (4)$$

(где U_v — энергия образования вакансий).

Для более низких частот, когда вакансии за период колебаний успевают продиффундировать на всю толщину образца, имеем

$$Q^{-1} \cong \frac{4GbD_0}{\omega kT} l^{-2} \exp\left(-\frac{E_v + E_m}{kT}\right). \quad (5)$$

Поскольку в реальных условиях за период механических колебаний вакансии не успевают продиффундировать через всю толщину образца,

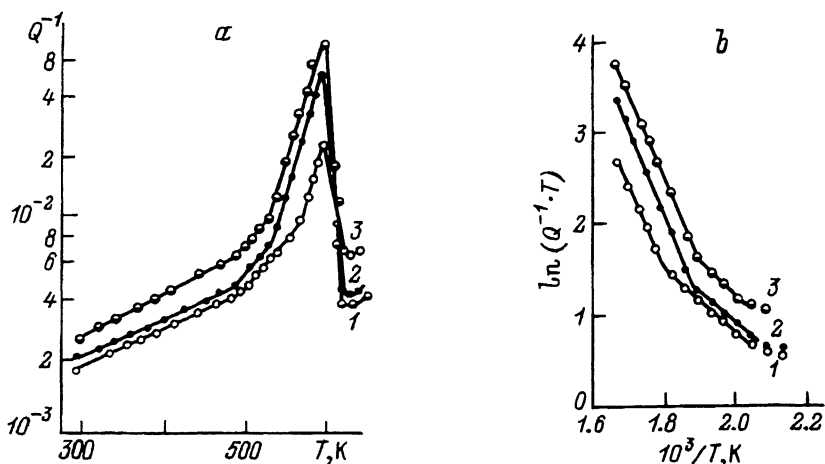


Рис. 1. Температурная зависимость ВТ (а) и $\ln(Q^{-1} \cdot T) - 1/T$ (б) пропитанных свинцом композиций никеля.

Пористость до наполнения: 1 — 43, 2 — 65, 3 — 81%.

эффективная энергия активации фона ВТ U_f всегда должна быть меньше энергии самодиффузии атомов материала (см. формулу (2)). Кроме того, как показали измерения ВТ в свинце [5], изменение концентрации вакансий до равновесного значения за время измерения может быть осуществлено лишь при температурах, близких к температуре плавления (для того, чтобы измерить ВТ в свинце до температуры плавления, в работе [5] использовался наполненный свинцом композиционный образец на основе никеля). На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе представлена температурная зависимость ВТ композиции Pb-Ni с различной пористостью никелевой матрицы. Для всех используемых композиций при температурах выше 500 К наблюдаются два прямолинейных участка фона ВТ: низкотемпературный и высокотемпературный, которые обусловлены в основном потерями энергии в свинце [5], поскольку после плавления свинца ВТ уменьшается до значения, характерного для пористой никелевой матрицы. Из графика зависимости $\ln(Q^{-1} \cdot T) - 1/T$ (рис. 1, б) был определен энергетический параметр U_f , который оказался равным $U_{f1} = 0.28 \pm 0.02$ eV и $U_{f2} = 0.80 \pm 0.03$ eV на первом и втором участках фона ВТ соответственно. Анализ высокотемпературного фона ВТ показал, что ВТ на высокотемпературном участке хорошо описывается выражением (2), когда концентрация n изменяется от температуры по экспоненциальному закону (4). Полученные значения U_f при этом в пределах ошибки совпадают с табличными значениями энергий образования и активации миграции для свинца: $E_v = 0.49$ и $E_m = 0.56$ eV [2], т.е. $U_{f2} = 0.49 + 0.28 = 0.77$ eV.

Низкотемпературный участок фона ВТ также может быть связан с миграцией вакансий, если считать, что в широкой области температур (от 0 К до $0.8T_s$) реальный кристалл не является термодинамически равновесной системой в отношении вакансий. Даже в таком легкоплавком металле, каким является свинец, при охлаждении ниже температуры, где осуществляется пересечение прямолинейных участков на рис. 1, б, вакансии не успевают релаксировать к равновесному

состоянию, описываемому соотношением (4), поскольку длина их миграции $l \sim \sqrt{Dt}$ (где D — коэффициент диффузии вакансий) становится значительно меньше толщины образца. Так, с учетом $U_m = 0.56$ eV за время $t \approx 100$ s при $T = 450$ K получим $l \sim 1 \mu\text{m}$. При более низких температурах длина пути миграции вакансий становится еще короче и, таким образом, при более низкой, в том числе и комнатной, температуре концентрация вакансий является неравновесной.

Анализ экспериментальных данных на низкотемпературном участке фона с учетом вышесказанного показал, что ВТ хорошо описывается выражением (3), когда концентрация вакансий n в свинце не меняется за время измерения по экспоненциальному закону; а эффективная энергия активации фона равна половине энергии активации миграции вакансий $U_{f1} = 0.5 \cdot 0.56 = 0.28$ eV. Следовательно, при сравнительно умеренных температурах концентрация вакансий в металлах за время измерения ВТ не успевает изменяться до равновесного значения, и фон ВТ определяется лишь одной составляющей энергии самодиффузии материала — энергией активации миграции точечных дефектов — и описывается формулой (3) с постоянной концентрацией n . Равновесное же значение концентрации вакансий в процессе измерений ВТ реализуется лишь при температурах на несколько десятков градусов ниже температуры плавления, что отражается в дополнительном увеличении величины фона ВТ, описываемого формулой (2). Отметим, что еще в [6] для некоторых металлов и сплавов вблизи температуры плавления были отмечены аномалии ВТ, связанные с дополнительным увеличением фона ВТ. На наш взгляд, рост фона ВТ в этом случае и связан с термоактивированным образованием вакансий в процессе нагрева образца. Этот вывод согласуется и с заключением авторов [6], которые считают, что аномально высокие значения ВТ в предплавленной области температур имеют такую же природу теплового расширения и ряда других физических свойств, наблюдаемых вблизи термодинамической точки плавления, что и аномальные значения теплоемкости.

Сравним известные из литературы значения энергией активации фона ВТ с энергией активации миграции точечных дефектов других металлов. При исследовании высокотемпературного фона ВТ десяти различных металлов было показано [7], что «кажущаяся» энергия активации фона U_f может быть представлена зависимостью

$$U_f = nU_0, \quad (6)$$

где $n \approx 0.2-0.3$, а U_0 — величина, близкая к энергии активации самодиффузии. Считая энергию самодиффузии суммой энергии образования и активации миграции вакансий, можно утверждать, что полученные значения U_f хорошо коррелируют с энергией активации миграции вакансий. Если считать энергию образования равной энергии активации миграции вакансий, то получим $n \approx 0.25$.

При температурах более низких, чем температура плавления, возможны и другие механизмы диссипации энергии колебаний. Причем, как показано в [8-9], в разных температурных интервалах механизмы затухания изменяются. В частности, в некотором температурном интервале фон ВТ может быть обусловлен миграцией других точечных

дефектов структуры: внедренных атомов, бивакансий и т. д. Об этом свидетельствует сильная зависимость энергии активации фона ВТ с изменением содержания примеси [7]: если предположить, что фон ВТ обусловлен миграцией внедренных атомов примеси, то повышение концентрации межузельных атомов примеси сопровождается увеличением периода кристаллической решетки и как следствие уменьшением энергии активации миграции.

Таким образом, исследование высокотемпературного фона ВТ может быть использовано для определения энергетических характеристик точечных дефектов кристаллической решетки металлов.

2. Аморфные металлические сплавы

Анализ экспериментальных результатов по исследованию спектров ВТ как аморфных металлических сплавов (АМС) [10], так и неорганических стекол [11] показал, что высокотемпературную часть фона ВТ также можно представить в виде двух отрезков прямых на зависимости $\ln Q^{-1}$ от $1/T$ с точкой пересечения около температуры стеклования.

На рис. 2 приведена температурная зависимость ВТ аморфного сплава $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$, полученного методом закалки из жидкого состояния (ЗЖС) [12]. На зависимости $Q^{-1}(T)$ при $f \approx 220$ Hz (кривая 1) экспоненциальный рост ВТ начинается уже при $T \approx 323$ К. При температуре структурного стеклования ($T_g \approx 453$ К) наблюдается более быстрое возрастание ВТ, достигающее максимального значения при $T \approx 495$ К. Процесс кристаллизации аморфной структуры сопровождается уменьшением ВТ. Результаты исследования частотной зависимости ВТ показали, что в области экспоненциального роста ВТ пропорционально $f^{-1/2}$. Температурная зависимость ВТ, перестроенная в координатах $\ln(Q^{-1} \cdot T) - 1/T$, позволяет по тангенсу угла наклона на прямолинейных участках определить значения энергии активации фона, которые оказались равны $U_{f1} = 0.44 \pm 0.04$ eV и $U_{f2} = 1.2 \pm 0.1$ eV для низко-

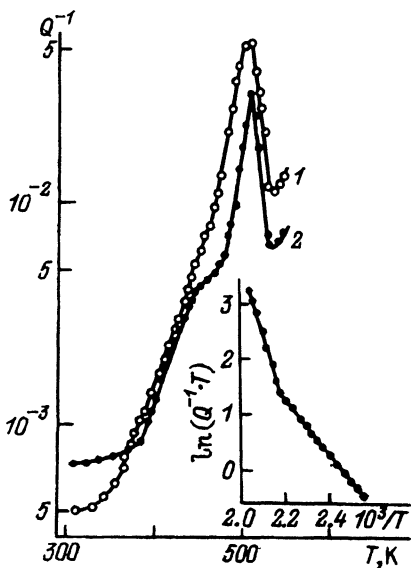


Рис. 2. Температурная зависимость ВТ аморфного сплава $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$.

Частота механических колебаний: 1 — 220, 2 — 1000 Hz. На вставке — зависимость $\ln Q^{-1} - 1/T$ для аморфного сплава $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ при $f \approx 220$ Hz.

высокотемпературного участков соответственно. Следовательно, как и в случае кристаллических металлов, область высокотемпературного фона ВТ аморфных сплавов можно разделить на два участка: до температуры стеклования T_g и после T_g с более крутым подъемом ВТ.

Тот факт, что ВТ в области высокотемпературного фона пропорционально $\omega^{-1/2}$, свидетельствует о диффузионной природе затухания упругих колебаний. Полагая, что экспоненциальный рост ВТ и в этом случае обусловлен миграцией вакансиоподобных дефектов, используем формулу (3) для оценки энергетических характеристик дефектов аморфной структуры. При этом будем считать, что концентрация дефектов определяется как

$$n = \begin{cases} n_0 & \text{при } T \leq t_g, \\ A \exp(-U_d/kT) & \text{при } T_g \leq T < T_x. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь n_0 и A — const, U_d — энергия образования дефектов, T_x — температура кристаллизации.

Анализ результатов расчета для некоторых аморфных металлических сплавов, представленных в табл. 1, показывает, что значения энергий образования дефектов в аморфной структуре несколько меньше энергии активации миграции. Такая особенность, видимо, связана с тем, что аморфные металлические сплавы представляют собой многокомпонентные системы с разными энергиями связи между различными атомами и образование дефекта при термической активации обусловлено разрывом наиболее слабых химических связей, в то время как миграция на большие расстояния от растянутых областей к сжатым требует разрыва и более прочных связей.

Исследования высокотемпературного ВТ в аморфных сплавах, полученных методом ионно-плазменного напыления (ИПН), показали, что процесс кристаллизации таких АМС начинается задолго до температуры стеклования и в них не должно быть дополнительного увеличения фона ВТ, связанного с образованием вакансиоподобных дефектов структуры. Однако на зависимости $\ln(Q^{-1} \cdot T)$ от $1/T$ также наблюдаются два прямолинейных участка с небольшим различием в углах наклона. В качестве примера на рис. 3 приведены температурные зависимости ВТ аморфного сплава $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$, полученного методом ИПН. На температурной зависимости ВТ аморфного сплава (кривая 1) выше $T \cong 620$ К наблюдается экспоненциальный рост ВТ, достигающий максимального значения при $T \cong 770$ К. Процесс кристаллизации со-

Таблица 1

Определенные по фону ВТ энергетические характеристики некоторых АМС, полученных методом ЗЖС (в eV)

Исследуемый сплав	T_x , К	U_1	U_2	E_m	E_v	Литературная ссылка
$\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$	495	0.44	1.2	0.88	0.8	[12]
$\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$	768	0.75	2.1	1.5	1.35	[13]
$\text{Cu}_{66}\text{Ti}_{34}$	680	0.47	1.4	1.0	0.93	[14]

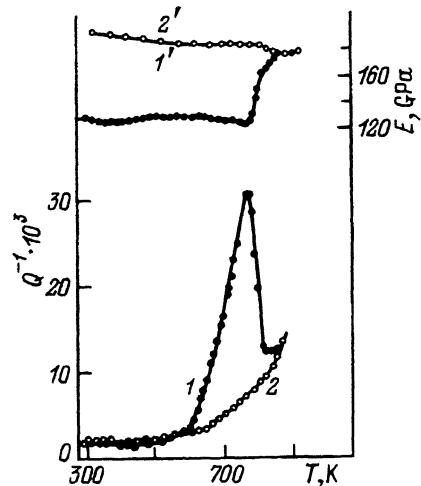


Рис. 3. Температурные зависимости ВТ (1, 2) и модуля упругости (1', 2') аморфного сплава $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$.

1, 1' — аморфное состояние; 2, 2' — кристаллическое состояние.

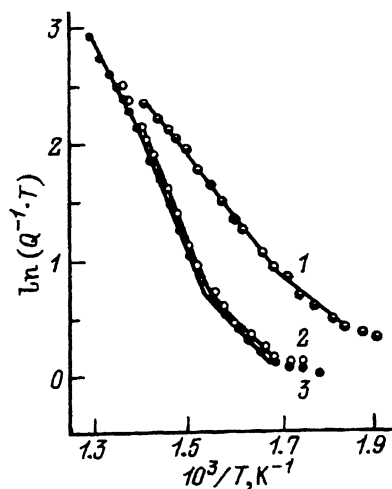


Рис. 4. Зависимость $\ln(Q^{-1} \cdot T) - 1/T$ в аморфном сплаве $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ после последовательных отжига.

1 — исходное состояние, 2 — после отжига при $T = 703 \text{ K}$ в течение 120 min, 3 — после дополнительного отжига при $T = 733 \text{ K}$ в течение 90 min и отжига при $T = 753 \text{ K}$ в течение 5 min.

проводится уменьшением ВТ до значений характерных для кристаллического состояния (кривая 2). Энергия активации фона ВТ, определенная по тангенсу угла наклона зависимости $\ln(Q^{-1} \cdot T) - 1/T$ (кривая 1 на рис. 4), оказывается равной $U_1 = 0.4 \pm 0.05 \text{ eV}$ и $U_2 = 0.5 \pm 0.05 \text{ eV}$. Мы считаем, что высокотемпературный фон ВТ и в этом случае также обусловлен миграцией вакансиоподобных дефектов аморфной структуры, элементарным актом которой являются перескоки атомов на расстояния порядка межатомного. Различие эффективной энергии активации высокотемпературного фона многокомпонентных аморфных сплавов связываются с перескоками атомов разного сорта. Оценки эффективных энергий активации миграции дефектов аморфной структуры представлены в табл. 2 [5]. Анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что значения энергий активации миграции вакансиоподобных дефектов аморфной структуры меньше, чем соответствующие значения для вакансий кристаллической решетки, что обуславливает более ранний рост фона ВТ в АМС по сравнению с их кристаллическими аналогами.

Следовательно, высокотемпературный фон ВТ аморфных металлических сплавов имеет те же закономерности, что и для кристаллов. Поэтому аналогично кристаллическим металлам и сплавам его можно связать с миграцией избыточного свободного объема, распределенного в виде вакансиоподобных дефектов. Причем сравнение высокотемпературного фона ВТ аморфных и кристаллических твердых тел показывает, что температура стеклования аморфных сплавов аналогична температуре замерзания вакансий кристаллической решетки.

Уменьшение фона ВТ в кристаллических металлах и сплавах обычно связывается с отжигом точечных дефектов. В металлических спла-

Определенные по фону ВТ энергетические характеристики
некоторых АМС, полученных методом ИПН (в eV)

Исследуемый сплав	T_x, K	U_1	U_2	E_{m1}	E_{m2}
$Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$	770	0.4	0.5	0.8	1.0
$Co_{75.3}Fe_{4.7}Si_4B_{16}$	610	0.3	0.6	0.6	1.2
$Co_{84}Nb_7Zr_{3.5}Mo_2Cr_{1.5}$	740	—	0.5	—	1.0
$(Co_{58}Fe_{36}Ni_3V_3)_{75}Si_{10}B_{15}$	700	0.45	0.72	0.9	1.4
$Co_{57}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{17}$	770	0.4	0.8	0.8	1.6

вах с аморфной структурой в области высокотемпературного фона ВТ также стремится к значению, характерному для метастабильного равновесия при данных внешних условиях [16–17]. Причем процессы релаксации при температурах ниже температуры стеклования подчиняются закону Кольрауша [18].

Данные о влиянии структурной релаксации на высокотемпературный фон ВТ и модуль Юнга в аморфных сплавах представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, последовательные изотермические отжиги при температурах, близких к температуре кристаллизации, приводят к росту модуля Юнга (кривые 2', 3') и уменьшению ВТ в области высокотемпературного фона (кривые 2, 3). Причем и модуль упругости и ВТ последовательно приближаются к соответствующим значениям, характерным для релаксированного АМС. При этом увеличивается эффективная энергия высокотемпературного фона, характеризующая энергию активации миграции дефектов структуры. Так, в рассма-

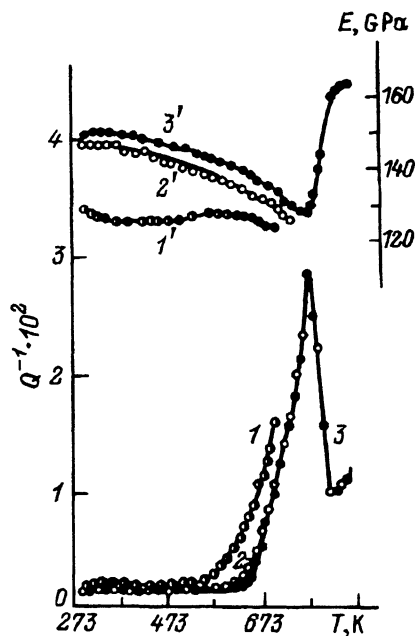


Рис. 5. Температурная зависимость ВТ и модуля Юнга в аморфном сплаве $Fe_{45}Co_{45}Zr_{10}$ после последовательных отжигов.

1 — исходное состояние, 2 — после отжига при $T = 703 K$ в течение 120 min, 3 — после дополнительного отжига при $T = 733 K$ в течение 90 min и отжига при $T = 753 K$ в течение 5 min.

триваемом аморфном сплаве $\text{Fe}_{45}\text{CO}_{45}\text{Zr}_{10}$ энергия активации высокотемпературного фона, определяемая из тангенса угла наклона прямой на зависимости $\ln Q^{-1} - 1/T$ (рис. 4), увеличивается с $U = 0.50 \pm 0.05$ eV в исходном состоянии до $U = 0.77 \pm 0.09$ eV после термообработки. Этот результат свидетельствует о высокой степени дефектности АМС, полученных методом ИПН, в исходном состоянии. В процессе релаксации структуры концентрация дефектов уменьшается, что приводит к увеличению плотности материала и росту энергии активации миграции дефектов.

В рамках рассмотренных выше модельных представлений становятся понятными обратимые изменения ВТ в области высокотемпературного фона. Так, высокотемпературный отжиг аморфных металлических сплавов, проводимый после длительного отжига при более низких температурах, увеличивает величину фона ВТ [19–20], что обусловлено протеканием так называемой «обратной» структурной релаксации [10]. Предварительный низкотемпературный отжиг в течение длительного времени приводит к понижению концентрации вакансиоподобных дефектов и, следовательно, к уменьшению фона ВТ. Повышение температуры отжига предварительно термообработанного аморфного сплава увеличивает равновесную концентрацию дефектов и как следствие величину фона ВТ.

Таким образом, экспериментальные результаты для кристаллических и аморфных твердых тел показывают, что в области высокотемпературного фона ВТ затухание упругих колебаний пропорционально $\omega^{-1/2}$, что позволяет связать его с миграцией точечных дефектов под действием знакопеременных механических напряжений. Причем высокотемпературный участок фона ВТ объясняется миграцией равновесных точечных дефектов структуры, а эффективная энергия активации фона определяется двумя составляющими энергии самодиффузии: энергией активации миграции и энергией образования дефектов. Низкотемпературный участок фона ВТ связывается с миграцией неравновесных дефектов, когда энергия активации фона ВТ включает лишь одну составляющую — энергию активации миграции дефектов.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда.

Список литературы

- [1] Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.
- [2] Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
- [3] Постников В.С. Релаксационные явления в твердых телах. М.: Металлургия, 1968. С. 11–30.
- [4] Шаповал Б.И., Аржавитин В.М. Механизмы высокотемпературного фона внутреннего трения металлов: Обзор. М.: ЦНИИатоминформ, 1988. 49 с.
- [5] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 12. С. 96–99.
- [6] Мальцева Г.К., Ивлев В.И. // ФММ. 1969. Т. 27. В. 2. С. 354–356.
- [7] Пинес Б.Я., Кармазин А.А. // ФММ. 1966. Т. 22. В. 4. С. 632–635.
- [8] Гумен Н.М., Линевиц А.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 2. С. 169–473.
- [9] Александров Л.К., Мордюк В.С. // ФММ. 1966. Т. 21. В. 1. С. 103–110.
- [10] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. // УФН. 1990. Т. 160. В. 3. С. 75–110.
- [11] Андреев И.В., Балашов Ю.С., Мазурин О.В. // ФХС. 1980. № 2. С. 203–210.

- [12] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Рощупкин А.М. // ФХС. 1991. Т. 18. № 1. С. 157-162.
- [13] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. // Труды XV Междунар. конгресса по стеклу. Л.: Наука, 1989. Т. 16. С. 346-349.
- [14] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Рощупкин А.М. // ФММ. 1992. Т. 73. № 1. С. 121-125.
- [15] Калинин Ю.Е., Сафонов И.А. // Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов: Тез. докл. III Всес. конф. М., 1988. С. 175-176.
- [16] Morito N., Egami T. // IEEE Trans. Magn. 1983. V.Mag-19. N 5. P. 1898-1900.
- [17] Morito N., Egami T. // IEEE Trans. Magn. 1983. V.Mag-19. N 5. P. 1901-1903.
- [18] Калинин Ю.Е., Сафонов И.А., Толстых С.В. // Металлоаморфные материалы. Ижевск: Изд-во УдГУ, 1988. С. 50-54.
- [19] Morito N. // Mater. Sci. Eng. 1983. V. 60. N 3. P. 261-268.
- [20] Morito N., Egami T., Chen H.S. // J. Jap. Inst. Metals. 1987. V. 51. N 4. P. 271-277.