

Сдвиговая вязкость металлического стекла $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$ в условиях изохронного нагрева ниже температуры стеклования

© А.В. Лысенко, С.А. Ляхов, В.А. Хоник, М.Ю. Язвицкий*

Воронежский государственный педагогический университет,
Воронеж, Россия

* Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина,
Москва, Россия

E-mail: khonik@vspu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 13 марта 2008 г.)

Проведены измерения сдвиговой вязкости в условиях изохронного (линейного) нагрева ниже температуры стеклования металлического стекла $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$, особенность которого состоит в полиморфной кристаллизации в тетрагональную фазу Pd_2Cu_2P , имеющую меньшую плотность, чем исходное стекло. Показано, что скоростная зависимость сдвиговой вязкости может быть интерпретирована как результат необратимой структурной релаксации аналогично случаю ранее исследованных металлических стекол, несмотря на необычное соотношение плотностей материала в некристаллическом и кристаллическом состояниях.

PACS: 61.43.Fs, 62.20.F-, 62.20.Hg

1. Введение

Сдвиговая вязкость является одной из важнейших характеристик стекол, которая интегрально отражает кинетику их атомной подвижности. Однако адекватное понимание закономерностей кинетики сдвиговой вязкости металлических стекол (и стекол вообще) в различных условиях в настоящее время отсутствует. В особенности, это относится к изохронному нагреву (т.е. нагреву с постоянной скоростью \dot{T}). При этом для металлических стекол (МС) при температурах выше температуры стеклования T_g в литературе имеется довольно большой объем экспериментальных данных, которые, как правило, интерпретируются в рамках эмпирического уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана и его модификации [1–7]. Для температур $T \leq T_g$ нам известны лишь работы [8–11], посвященные измерению сдвиговой вязкости МС $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_{19}$ (Finemet) [8] и $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ [9–11] в изохронных условиях. Во всех случаях установлена довольно сильная зависимость сдвиговой вязкости от скорости нагрева, которая интерпретирована [9,10] как результат необратимой структурной релаксации, имеющей место в процессе нагрева.

Между тем, в литературе зависимость сдвиговой вязкости от скорости нагрева ниже и вблизи T_g обычно просто игнорируется. Например, часто используется в литературе индекс хрупкости (fragility) $m = d \lg \eta / d \lg(T_g/T)|_{T=T_g}$ вычисляется из графика Анжелы в предположении, что $\eta(T = T_g) = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ [12]. Однако сдвиговая вязкость вблизи T_g сильно зависит от скорости нагрева и может быть на четыре (и более) порядка ниже этого значения [11] (которое, кстати говоря, довольно произвольно принимается за границу, отделяющую переохлажденную жидкость от твердого стекла при закалке расплава), так что m может оказаться зависящим от скорости нагрева.

Учитывая изложенные выше обстоятельства, накопление и интерпретация экспериментальной информации

о зависимости сдвиговой вязкости стекол от скорости нагрева представляется весьма актуальной задачей. В настоящей работе представлены результаты изучения этой зависимости для МС $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$. Несмотря на его относительно небольшое химическое отличие от вышеупомянутого $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, исследуемое стекло имеет следующие важные особенности. Оно кристаллизуется полиморфно (т.е. без изменения локального химического состава) в тетрагональную фазу Pd_2Cu_2P (структурный тип Pd_4Se) [13,14], что само по себе является весьма редким случаем для металлических стекол (такие ситуации были известны ранее только для бинарных МС). При этом, по всей видимости, химический ближний порядок в стекле и в кристалле весьма сходен: атомы Р окружены атомами металлов, прямые контакты Р–Р отсутствуют, а химический порядок в металлической подсистеме несущественен [14]. Кроме того, измерения [13,14] показали, что его плотность выше плотности соответствующего кристалла (т.е. фазы Pd_2Cu_2P). Эта ситуация является уникальной и, насколько нам известно, в МС других систем не наблюдается.

Измерения сдвиговой вязкости стекла $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$ позволяют получить новую информацию о роли избыточного свободного объема в формировании закономерностей гомогенного течения МС. С одной стороны, в литературе доминирует мнение о том, что именно избыточный свободный объем определяет скорость гомогенного течения и соответственно сдвиговую вязкость (при прочих равных условиях, см., например, недавний обзор [15]). С другой стороны, исследование массивных и ленточных МС, отличающихся на четыре порядка по скорости закалки при их изготовлении и имеющих поэтому примерно вдвое различающийся исходный избыточный свободный объем, не выявили сколько-нибудь существенной разницы их сдвиговых вязкостей (см. работу [11] и цитируемую в ней литературу). Если величина избыточного свободного объема действительно контролирует кинетику гомогенного течения, то можно

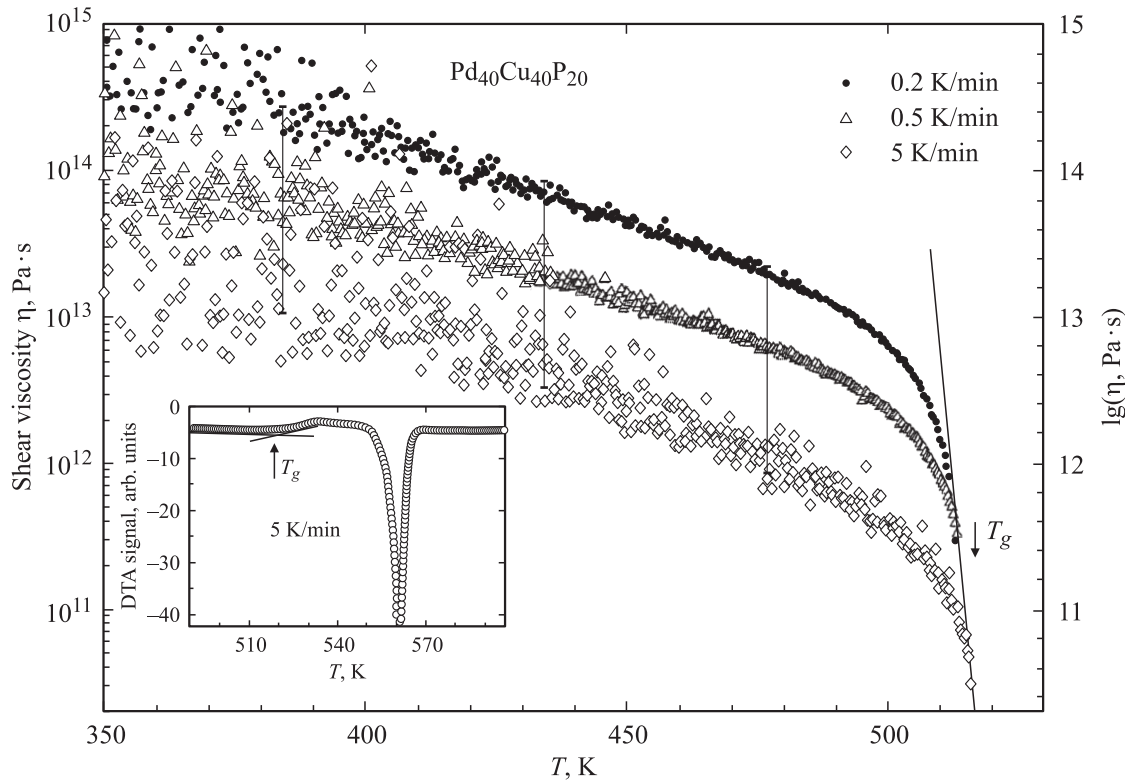


Рис. 1. Температурные зависимости сдвиговой вязкости при скорости нагрева 0.2, 0.5 и 5 K/min и термограмма дифференциального термического анализа (на вставке). Три маркера показывают, что температурные зависимости сдвиговой вязкости при скоростях нагрева 0.2 и 5 K/min смещены друг относительно друга вдоль оси ординат на величину, равную логарифму обратного отношения этих скоростей, в соответствии с уравнением (3). Прямая линия — аппроксимация вязкости в переохлажденном жидком состоянии. Стрелками показана температура стеклования.

ожидать аномально высокую вязкость МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ по крайней мере в сравнении с близкими по составу стеклами. Представленные в настоящей работе результаты, однако, это предположение не подтвердили.

2. Методика эксперимента

Исходный сплав $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ (at.%) приготавливался прямым сплавлением компонентов (чистота не хуже 99.95) двухзонным методом в толстостенной кварцевой ампуле в условиях контролируемого давления фосфора. Полученный сплав использовался далее для приготовления ленты толщиной около $30\ \mu\text{m}$ стандартным методом одновалкового спиннингования. Аморфность ленты контролировалась рентгеновской дифрактометрией. Сдвиговая вязкость η определялась по данным измерений ползучести в условиях растяжения при семи различных скоростях нагрева в диапазоне $0.2 \leq \dot{T} \leq 5\ \text{K/min}$. С целью компенсации значительного паразитного теплового расширения измерительной кварцевой установки каждая кривая $\eta(T)$ получалась по результатам двух измерений ползучести при одинаковой \dot{T} , но двух разных напряжениях — низком, $\sigma_l \approx 10\ \text{MPa}$, и высоком, $\sigma_h \approx 120\ \text{MPa}$. Сдвиговая вязкость рассчитывалась далее как $\eta = \sigma_{\text{eff}}/3\dot{\epsilon}_{\text{eff}}$, где эффективное напряже-

ние $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_h - \sigma_l$, а эффективная скорость деформации $\dot{\epsilon}_{\text{eff}} = \dot{\epsilon}_h - \dot{\epsilon}_l$ ($\dot{\epsilon}_h, \dot{\epsilon}_l$ — скорости деформации, отвечающие напряжениям σ_h и σ_l соответственно). Измерения ползучести проводились в вакууме $\approx 10^{-3}\ \text{Pa}$, частота съема экспериментальных точек составляла 0.1–0.01 Hz в зависимости от скорости нагрева, абсолютная погрешность измерений продольного удлинения Δl — около $0.01\ \mu\text{m}$. Рабочая длина l_0 образцов составляла $\approx 20\ \text{mm}$. Температурные зависимости деформации $\epsilon = \Delta l/l_0$ сглаживались методом скользящего среднего и численно дифференцировались, после чего вычислялась сдвиговая вязкость по приведенной выше формуле. Представленные далее результаты были получены при эффективном напряжении $\sigma_{\text{eff}} \approx 100\text{--}120\ \text{MPa}$, что соответствует ньютоновскому режиму деформации. Некоторые другие детали эксперимента приведены в работах [8,11].

3. Результаты и обсуждение

На вставке к рис. 1 термограмма дифференциального термического анализа (ДТА) исследуемого МС при скорости нагрева 5 K/min. Начало эндотермической реакции, показанное стрелкой, соответствует температуре стеклования $T_g \approx 518\ \text{K}$. На рис. 1 приведены температурные зависимости сдвиговой вязкости η , полученные

при скоростях нагрева $\dot{T} = 0.2, 0.5$ и 5 K/min. Видно, что зависимость $\eta(\dot{T})$ довольно сильна: рост \dot{T} в 25 раз сдвигает зависимость $\eta(T)$ при $T < T_g$ на полтора порядка вниз вдоль оси ординат примерно параллельно самой себе. Выше ≈ 500 K скорость уменьшения η с температурой начинает резко расти, что соответствует достижению нижней границы интервала стеклования. Калориметрическая температура стеклования (соответствующая термограмме ДТА на вставке к рис. 1) показана стрелкой. Выше этой температуры стекло находится в состоянии переохлажденной жидкости. Температурная зависимость η в этом состоянии аппроксимирована прямой линией.

Интерпретация температурной зависимости η для температур $T < T_g$ как результата необратимой структурной релаксации с распределенными энергиями активации приводит к выражению [9,10]

$$\eta(T, \dot{T}) = [N_0(E_0(T))\Omega CA\dot{T}]^{-1}, \quad (1)$$

где N_0 — объемная плотность „центров релаксации“ в расчете на единичный интервал энергии активации, E_0 — характеристическая энергия активации, линейно зависящая от температуры, $E_0 = AT$, $A = \text{const} = 3.1 \cdot 10^{-3}$ eV/K, Ω — объем центра релаксации и C — параметр, учитывающий ориентирующее влияние внешнего напряжения на атомные перестройки в центрах релаксации. Из формулы (1) следует, что

$$\lg \eta(T, \dot{T}) = B(T) - \lg \dot{T}, \quad (2)$$

где величина $B(T) = -\lg[N_0(E_0(T))\Omega CA]$ зависит только от температуры. Тогда, если осуществляются измерения вязкости двух исходных образцов при двух разных скоростях нагрева, \dot{T}_1 и \dot{T}_2 , то для любой температуры должно выполняться

$$\lg \frac{\eta_1}{\eta_2} = \lg \frac{\dot{T}_2}{\dot{T}_1}, \quad (3)$$

где η_1, η_2 — вязкости, соответствующие скоростям нагрева \dot{T}_1 и \dot{T}_2 . Формула (3) показывает, что при повышении (понижении) скорости нагрева зависимость $\eta(T)$ должна смещаться вниз (вверх) вдоль оси ординат параллельно самой себе, что примерно и имеет место для температур $T < T_g$ (рис. 1). Для скоростей нагрева $\dot{T}_1 = 0.2$ и $\dot{T}_2 = 5$ K/min имеем $\lg \approx 1.40$, так что зависимости $\eta_1(T, \dot{T}_1)$ и $\eta_2(T, \dot{T}_2)$ должны быть разнесены вдоль оси ординат на ту же величину. Три вертикальных маркера этой длины на рис. 1 показывают, что величина этого смещения в эксперименте примерно именно такова.

Если рассматривать сечения зависимостей $\eta(T, \dot{T})$ при фиксированных температурах, то, согласно уравнению (2), логарифм вязкости должен линейно расти с логарифмом обратной скорости нагрева. Соответствующая зависимость показана на рис. 2 для шести температур в интервале $350 \leq T \leq 475$ K $< T_g$. Как видно, такое поведение в действительности и наблюдается, причем угловой коэффициент зависимостей $\lg \eta = f(\lg 1/\dot{T})$ в пределах разброса данных равен единице в соответствии с уравнением (2). Полученные результаты показывают, что температурная зависимость сдвиговой вязкости исследуемого стекла подчиняется уравнению (1) и соот-

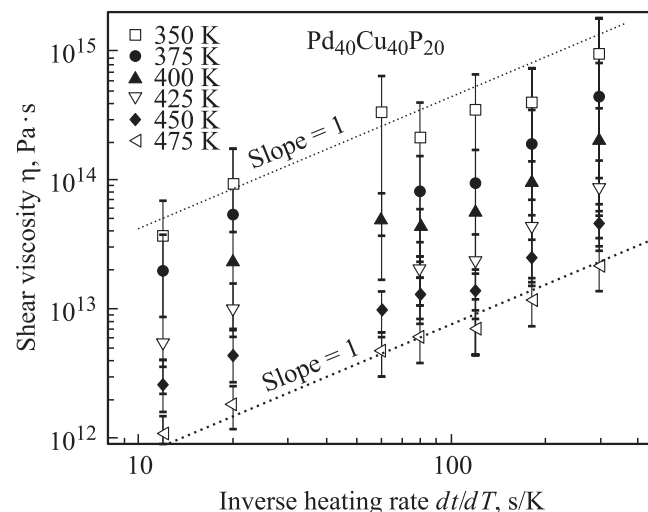


Рис. 2. Зависимости логарифма сдвиговой вязкости от логарифма обратной скорости нагрева при различных температурах. Пунктирные линии проведены с наклоном, равным единице.

ветственно может быть интерпретирована как результат необратимых атомных перестроек в центрах релаксации с распределенными энергиями активации.

Как отмечалось выше, важным является вопрос о том, связаны ли эти центры релаксации с избыточным свободным объемом. С этой точки зрения интересно сравнить вязкости исследуемого стекла Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ и МС Pd₄₀Cu₃₀N₁₀P₂₀, ибо первое, как упоминалось, плотнее его кристаллического аналога Pd₂Cu₂P, тогда как плотность второго стекла меньше плотности продуктов его кристаллизации [11]. Поскольку температуры стеклования этих МС заметно различаются (518 и 559 K при $\dot{T} = 5$ K/min для первого и второго МС соответственно), а вязкость довольно сильно зависит от температуры, это сравнение необходимо проводить не на абсолютной, а на гомологической шкале температур. При этом в качестве гомологической температуры естественно выбрать величину T/T_g . Зависимости сдвиговой вязкости указанных стекол от T/T_g при одинаковой скорости нагрева показаны на рис. 3. Как видно, вязкость МС Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ примерно совпадает или даже несколько ниже вязкости стекла Pd₄₀Cu₃₀N₁₀P₂₀. В силу этого объемные плотности центров релаксации в них также примерно одинаковы (см. уравнение (1)). Этот факт может свидетельствовать об отсутствии сколько-нибудь существенной связи между избыточным свободным объемом и центрами релаксации, ответственными за структурную релаксацию и обусловленное ею гомогенное течение МС ниже температуры стеклования. Ранее тот же самый вывод был сделан на основе сравнительного изучения кинетики гомогенного течения (см. работу [11] и цитируемую в ней литературу) и электросопротивления [16] МС в массивном и ленточном состояниях, значительно различающихся по исходной плотности и соответственно по величине исходного избыточного свободного объема.

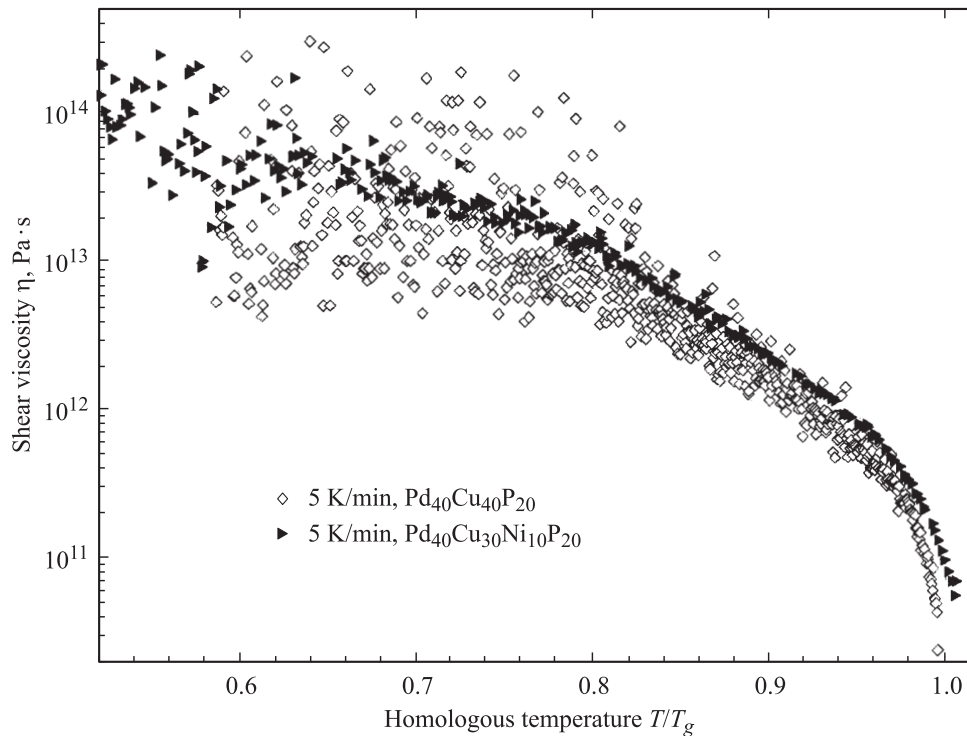


Рис. 3. Зависимости сдвиговой вязкости стекол $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ и $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ от гомологической температуры T/T_g при $\dot{T} = 5 \text{ K/min}$, перестроенные по данным рис. 1 и работы [11] соответственно.

Интересно отметить, что несмотря на более высокую плотность массивного стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ (на 1%, что является, по существу, весьма большой разницей), его модуль сдвига значительно меньше (на 13–36%), чем любой из четырех модулей сдвига тетрагонального монокристалла $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$ [14]. Этот факт также прямо указывает на то, что снижение модуля сдвига в стекле не связано с избыточным свободным объемом. Видимо, роль избыточного свободного объема в формировании как собственно свойств МС, так и их изменений при структурной релаксации подлежит объективному переосмыслению.

4. Заключение

Проведенное исследование показало, что, с одной стороны, зависимость сдвиговой вязкости исследуемого МС от скорости нагрева вполне аналогична таковой для ранее изученных МС [8–11] и может быть интерпретирована в рамках уравнения (1) как результат необратимой структурной релаксации с распределенными энергиями активации. С другой стороны, установленный факт примерной одинаковой вязкости стекол $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ и $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, противоположно различающихся по соотношению плотностей в сравнении с их кристаллическими состояниями, может свидетельствовать об отсутствии значимой связи избыточного свободного объема стекла с центрами релаксации, ответственными за структурную релаксацию и гомогенное течение ниже T_g .

Список литературы

- [1] K.H. Tsang, S.K. Lee, H.W. Kui. *J. Appl. Phys.* **70**, 4837 (1991).
- [2] E. Bakke, R. Busch, W.L. Johnson. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3260 (1995).
- [3] T.A. Waniuk, R. Busch, A. Masuhr, W.L. Johnson. *Acta mater.* **46**, 5229 (1998).
- [4] Y. Kawamura, A. Inoue. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1115 (2000).
- [5] S. Mukherjee, J. Schroers, Z. Zhou, W.L. Johnson, W.-K. Rhim. *Acta Mater.* **52**, 3689 (2004).
- [6] G.J. Fan, H.-J. Fecht, E.J. Lavernia. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 487 (2004).
- [7] T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H.M. Kimura, A. Inoue. *Mater. Trans. JIM.* **46**, 2746 (2005).
- [8] V.A. Khonik, M. Ohta, K. Kitagawa. *Scr. Mater.* **45**, 1393 (2001).
- [9] A.E. Berlev, O.P. Bobrov, V.A. Khonik, K. Csach, A. Jurfková, J. Miškuf, H. Neuhäuser, M.Yu. Yazvitsky. *Phys. Rev. B* **68**, 132 203 (2003).
- [10] K. Csach, O.P. Bobrov, V.A. Khonik, K. Kitagawa. *Phys. Rev. B* **73**, 092 107 (2006).
- [11] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, S.A. Lyakhov, K. Csach, K. Kitagawa, H. Neuhäuser. *J. Appl. Phys.* **100**, 033 518 (2006).
- [12] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, S.W. Martin. *J. Appl. Phys.* **88**, 3113 (2000).
- [13] T.D. Shen, U. Harms, R.B. Schwarz. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4512 (2003).
- [14] D.J. Safarik, R.B. Schwarz. *Acta Mater.* **55**, 5736 (2007).
- [15] C.F. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty. *Acta Mater.* **55**, 4067 (2007).
- [16] С.В. Хоник, В.В. Свиридов, Н.П. Кобелев, М.Ю. Язвицкий, В.А. Хоник. *ФТТ* **49**, 1345 (2007).