

УДК 539.215; 538.114.001

© 1991

## ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ АМОΡФНЫХ СПЛАВОВ

*А. Е. Волков, А. И. Рязанов, Г. Ф. Сырых*

Исследуется влияние различных примесных атомов на кинетику кристаллизации аморфных сплавов. На основании разработанной теоретической модели для исследования термической устойчивости аморфных сплавов выявлена связь между изменениями в колебательном спектре аморфной матрицы при введении в нее примесных атомов и величиной барьера нуклеации для зародышей кристаллической фазы. Показано, что введение в аморфный сплав примеси, увеличивающей среднюю частоту нормальных колебаний атомов в аморфном сплаве, при прочих равных условиях приводит к снижению температуры кристаллизации аморфного сплава. Проведенные эксперименты по исследованию температуры кристаллизации на модельных аморфных сплавах системы  $\text{CuZr}_2$ :  $((\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67})_{1-x}\text{M}_x$ ;  $\text{M}=\text{Ve}, \text{Al}$ ,  $x=0.05$ ,  $x=0.02$ ;  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{65}\text{Hf}_2$ ) подтвердили выводы предложенной теоретической модели.

Возможная кристаллизация аморфных металлических сплавов при повышенных температурах приводит к резкому изменению или потере ряда их уникальных физических свойств, таких как высокая прочность и пластичность, коррозионная стойкость т. д. Поэтому проблема исследования термической устойчивости аморфного состояния является одной из важнейших задач в физике аморфных сплавов.

Кинетике кристаллизации металлических стекол посвящено множество работ (см., например, [1-4]), предметом которых обычно является обоснование различных физических критериев оценки термической устойчивости аморфных сплавов. Причем теоретические исследования ограничиваются обычно системами, формально состоящими из одного сорта атомов.

Процесс кристаллизации аморфной системы является фазовым переходом первого рода, поэтому наиболее удобным критерием для исследования устойчивости системы к этому переходу служит величина среднего времени  $\tau$  образования в аморфной системе «критического» кристаллического зародыша, т. е. зародыша, способного самопроизвольно увеличивать свои размеры. Ранее показано [5, 6], что при заданной температуре время  $\tau$  определяется стационарной скоростью образования зародышей кристаллической фазы  $I$ , которая определяется барьером нуклеации, т. е. минимальной работой  $R_{\text{min}}^c$  по созданию в аморфной системе «критического» кристаллического зародыша [7, 8]

$$\tau \sim I^{-1} \sim \exp(-R_{\text{min}}^c/T).$$

Поэтому определение барьера нуклеации  $R_{\text{min}}^c$  из физических первопринципов является ключевой проблемой, связанной с исследованием физики кристаллизации аморфных сплавов. Особый интерес представляет рассмотрение практически не исследованного ранее влияния изменения в динамических характеристиках аморфной металлической системы и кристаллического зародыша при изменении их атомарного состава на процесс кристаллизации аморфных сплавов, поскольку частотный спектр коллек-

тивных возбуждений атомов несет в себе информацию как о типе межатомной связи, так и о характере пространственного расположения атомов в аморфной матрице и кристаллическом зародыше. Кроме того, изменения в динамических характеристиках аморфных сплавов при кристаллизации и введении примеси могут непосредственно экспериментально наблюдаться [9-11].

В представленной работе экспериментально и теоретически исследуется влияние изменений в динамических характеристиках аморфных сплавов системы  $\text{CuZr}_2$  при введении в сплавы примесных атомов (Be, Al, Hf) на температуру кристаллизации получаемых металлических стекол.

## 1. Теоретическая модель

Вначале для исследования термической устойчивости аморфных сплавов определим барьер нуклеации зародышей кристаллической фазы в аморфной матрице, состоящей из  $N_a$  атомов основного вещества и  $N_b$  примесных атомов,  $(N_a/N_b) \ll 1$ .

Процесс образования кристаллического зародыша, состоящего из  $x_a$  атомов основного вещества и  $x_b$  атомов примеси, при условии, что зародыш мал по сравнению с характерными размерами системы и приповерхностный барьер для диффузии атомов больше диффузионного барьера в объеме аморфной матрицы, определяется минимальной работой  $R_{\min}(x_a, x_b)$  [7, 8], которая представляет собой изменение свободной энергии аморфной системы при образовании в ней кристаллического зародыша

$$R_{\min}(x_a, x_b) = \Delta F_{os} + \Delta F_{mix} + \Delta F_{con} + F_s. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta F_{os}$  — изменение свободной энергии колебательного движения атомов;  $\Delta F_{mix}$  — изменение свободной энергии смешения атомов, определяемой наличием в системе двух сортов атомов и несовпадением композиционного состава аморфной матрицы и кристаллического зародыша;  $\Delta F_{con}$  — изменение свободной энергии, определяемой топологической неупорядоченностью аморфной матрицы;  $F_s$  — свободная энергия поверхности раздела зародыш—аморфная матрица.

Используя высокотемпературное разложение осцилляторного члена, описывающего колебания атомов в аморфной матрице и кристаллическом зародыше [12], и модель твердого раствора для определения энтропии смешения атомов основного вещества и примеси (эффектом возникновения композиционного ближнего порядка пренебрегаем ввиду малой концентрации примесных атомов), получим следующее выражение для  $R_{\min}$ :

$$R_{\min}(x_a, x_b) = (x_a + x_b) Q_1 + x_b Q_2 + (x_a + x_b) T S_c - T x_a \ln [(x_a + x_b)/x_a] - T x_b \ln [(x_a + x_b)/x_b] + T x_a \ln [(N_a + N_b)/N_a] + T x_b \ln [(N_a + N_b)/N_b] + 4\pi (3/4\pi)^{2/3} \gamma (x_a v_a + x_b v_b)^{2/3}. \quad (2)$$

Здесь

$$Q_1 = (\varepsilon_a^{cr} - \varepsilon_b^{cr}) + (3\hbar/2) (\langle \omega^{cr} \rangle_0 - \langle \omega^{am} \rangle_0) + 3T \ln (\bar{\omega}_0^{cr}/\bar{\omega}_0^{am}),$$

$$Q_2 = (\Delta \varepsilon_a^{cr} - \Delta \varepsilon_a^{am}) + [(\partial \varepsilon_b^{cr}/\partial c)_0 - (\partial \varepsilon_b^{am}/\partial c)_0] + \frac{3\hbar}{2} \left[ \left( \frac{\partial \langle \omega^{cr} \rangle}{\partial c} \right)_0 - \left( \frac{\partial \langle \omega^{am} \rangle}{\partial c} \right)_0 \right] + 3T \left[ \frac{1}{\bar{\omega}^{cr}} \left( \frac{\partial \bar{\omega}^{cr}}{\partial c} \right)_0 - \frac{1}{\bar{\omega}^{am}} \left( \frac{\partial \bar{\omega}^{am}}{\partial c} \right)_0 \right], \quad (3)$$

$\varepsilon_a, \varepsilon_b$  — соответственно потенциальные энергии атомов основного вещества и примеси в положениях равновесия;  $\varepsilon_a = \varepsilon_b + \Delta \varepsilon_a$ ,

$$\langle \omega \rangle = (3N)^{-1} \sum_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}, \quad \bar{\omega} = \left( \prod_{i=1}^{3N} \omega \right)^{1/3N},$$

$\{\omega_{\alpha}\}$  — спектр нормальных колебаний системы, состоящей из  $N$  атомов;  $S_c$  — конфигурационная энтропия (в расчете на один атом), связанная

с топологической неупорядоченностью аморфной системы;  $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $v_a, v_b$  — объемы, приходящиеся соответственно на один атом основного вещества и примеси.

Ввиду малой концентрации атомов примеси  $c = (N_a/N_b) \ll 1$  можно сделать следующее разложение:

$$\langle \omega(c) \rangle = \langle \omega(0) \rangle + c \left( \frac{\partial \langle \omega \rangle}{\partial c} \right)_{c=0}, \quad \bar{\omega}(c) = \omega(0) + c \left( \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial c} \right)_{c=0}.$$

Величина  $Q_1$  определяет вклад «объемной» части минимальной работы (на один атом) при образовании кристаллического зародыша в аморфной матрице, состоящей только из атомов основного вещества. Величина  $Q_2$  в приближении слабого раствора представляет собой отклонение «объемной» части минимальной работы (на один атом) от величины  $Q_1$  при замене одного атома основного вещества на один атом примеси.

Использование высокотемпературного разложения осцилляторного члена в выражении (2) оправдано результатами экспериментов. Например, согласно работе [13], в которой методом рассеяния холодных нейтронов были определены плотности колебательных состояний в металлическом стекле  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ , следует, что для этого материала  $\hbar \langle \omega \rangle \simeq 0.02$  эВ, причем спектр колебаний резко обрывается на энергиях  $\hbar \omega \simeq 0.03$  эВ. Сравнение этих значений с величиной температуры кристаллизации  $T_x$  для аморфного сплава  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$  (см. таблицу)  $T_x = 407.9^\circ\text{C} \simeq 0.06$  эВ оправдывает высокотемпературное приближение для данного металлического стекла  $T_x/\hbar \omega > 1$ . При этом отметим, что подобное поведение колебательных спектров и величина  $\hbar \langle \omega \rangle$  характерны для многих металлических стекол [9].

Система	$T_x, ^\circ\text{C}$	Тепловыделение, Дж/г
$\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$	407.9	69.46
$\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{65}\text{Hf}_2$	420.1	58.44
$(\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67})_{0.95}\text{Be}_{0.05}$	424.8	74.46
$(\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67})_{0.98}\text{Al}_{0.02}$	442.3	22.02

Минимальная работа  $R_{\min}(x_a, x_b)$  как функция размеров зародыша имеет седлообразный вид, причем для развития зародышей наиболее выгоден путь вдоль «ложбины» седловой поверхности, поэтому значение  $R_{\min}(x_a^c, x_b^c) = R_{\min}^c$  в седловой точке  $(x_a^c, x_b^c)$  определяется из решения системы уравнений  $\partial R_{\min}/\partial x_a = 0, \partial R_{\min}/\partial x_b = 0$ . Величина  $R_{\min}$  имеет смысл барьера нуклеации и определяется следующим выражением:

$$R_{\min}^c = \frac{16\pi}{3} \gamma^3 v_a^2 \left( 1 + \frac{N_b}{N_a} \frac{v_b - v_a}{v_b} \right)^2 \cdot \quad (4)$$

Из выражения (4) видно, что влияние примесных атомов на величину барьера нуклеации в основном определяется величиной  $Q_2$  и ее знаком, а также разницей в объемах  $(v_a - v_b)$ .

Исследуем влияние динамических характеристик на величину  $Q_2$ . Поэтому опустим в выражении (3) первый член. Предположив наличие слабой концентрационной зависимости величин, входящих в определение  $Q_2$ , пренебрегаем разностью производных во втором и третьем членах выражения (3). В этом случае величина  $Q_2$  определяется следующим выражением:

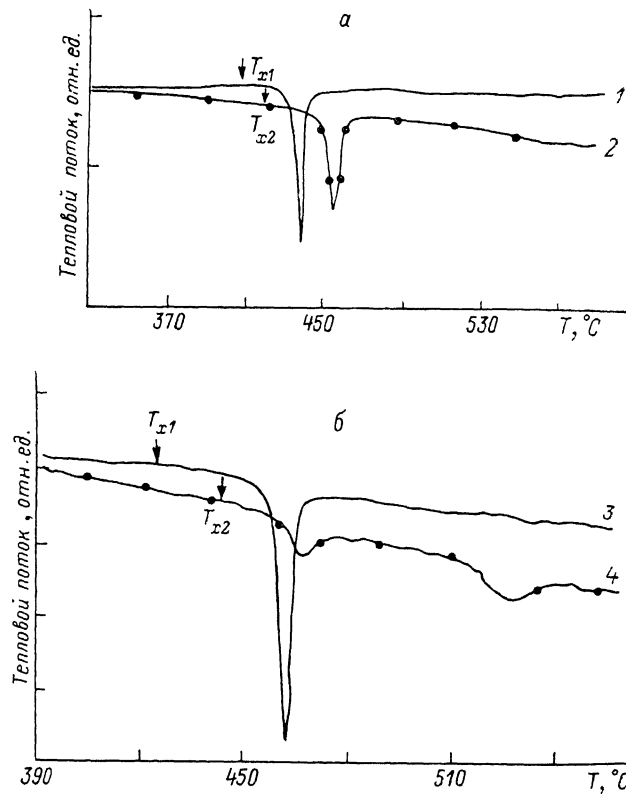
$$Q_2 \simeq 3T (\partial \bar{\omega} / \partial c)_0 (1/\bar{\omega}_{cr} - 1/\bar{\omega}_{am}). \quad (5)$$

Так как  $\bar{\omega}_{cr} > \bar{\omega}_{am}$  (см., например, [11]), то знак  $Q_2$  противоположен знаку производной  $(\partial \bar{\omega} / \partial c)_0$ . Поэтому из выражения (4) следует, что при прочих равных условиях а) примесь, увеличивающая  $\bar{\omega}$ , снижает барьер

нуклеации и, следовательно, уменьшает температуру кристаллизации  $T_x$ ; б) атомы примеси, вносящие в систему меньший объем по сравнению с атомами основного вещества, снижают барьер нуклеации и, следовательно, уменьшают температуру кристаллизации  $T_x$ .

## 2. Экспериментальные исследования

Экспериментальная проверка предложенной теоретической модели проводилась на основании данных по определению температуры кристаллизации  $T_x$  аморфных сплавов на основе  $\text{CuZr}_2$  с добавлением различных при-



Кривые тепловыделения. Скорость нагрева  $40^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

1 —  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ , 2 —  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{65}\text{Hf}_2$ , 3 —  $(\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67})_{0.95}\text{Be}_{0.05}$ , 4 —  $(\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67})_{1.98}\text{Al}_{0.02}$ .

месных атомов (Al, Be, Hf). Отметим, что для аморфных сплавов системы Cu—Zr ранее получена [14] корреляция между изменением температуры кристаллизации  $T_x$  и изменением усредненной по составу энергии связи (в расчете на один атом)  $E_{\text{св}}$  в кристаллическом состоянии при введении в исходный сплав различных примесных атомов. Поэтому для исследования влияния динамических факторов на температуру кристаллизации аморфных сплавов выбирались примесные атомы, обеспечивающие одну и ту же усредненную энергию связи, но обладающие различными массами и, следовательно, по-разному изменяющими спектр нормальных колебаний системы. Эксперименты проводились на аморфных сплавах  $(\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67})_{0.95}\text{Be}_{0.05}$ ,  $(\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67})_{0.98}\text{Al}_{0.02}$ ,  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{65}\text{Hf}_2$ ,  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ , для которых энергии связи примесных атомов (в расчете на один атом) имеют следующие значения [15]:  $E_{\text{св}}^{\text{Al}} = 3.34$ ,  $E_{\text{св}}^{\text{Be}} = 3.35$ ,  $E_{\text{св}}^{\text{Hf}} = 6.35$ ,  $E_{\text{св}}^{\text{Zr}} = 6.3$  эВ.

Аморфные сплавы были приготовлены методом быстрой закалки из расплава. Исходные материалы имели чистоту не менее 99.9%. Нагрев металла осуществлялся высокочастотным способом с помощью высокочастот-

ного генератора ВЧГ-6-60/044 МГц. При нагреве использовались ампулы специальной конструкции из нитрида бора (этот материал наиболее стоек к расплавленным переходным металлам). Расплавленный металл выдавливался избыточным давлением газа  $\sim 0.4$  атм через отверстие диаметром  $\sim 0.5$  мм на быстро вращающийся медный барабан. Линейная скорость поверхности барабана составляла  $\sim 40$  м/с. По оценкам скорость закалки достигала  $\sim 10^6$  К/с. Процесс закалки проводился в атмосфере очищенного Ar. Аморфные металлические сплавы получались в виде лент шириной  $\sim 2$  мм и толщиной 30—40 мкм.

Контроль аморфного состояния образцов выполнялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Все рентгенограммы имели характерное для аморфных сплавов галло.

Для определения температуры кристаллизации аморфных сплавов использовался дифференциальный сканирующий калориметр DSC-7 PERKIN ELMER (предельная температура нагрева  $600^\circ\text{C}$ , атмосфера — инертный газ).

Температура кристаллизации фиксировалась по началу пика тепловыделения (в случае системы  $(\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67})_{0.98}\text{Al}_{0.02}$  — по началу первого пика тепловыделения). Результаты экспериментов представлены на рисунке и в таблице.

### 3. Анализ экспериментальных данных и сопоставление их с теоретической моделью

Из приведенных экспериментов следует, что при введении в аморфную матрицу двух сортов примесных атомов, обладающих одинаковой энергией связи в кристаллическом состоянии (пары Al—Be, Zr—Hf) температура кристаллизации выше для того сплава, в котором ниже средняя частота колебаний  $\bar{\omega}$ . Так, для сплава  $(\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67})_{0.95}\text{Be}_{0.05}$  температура кристаллизации  $T_x = 424.8^\circ\text{C}$ , а для сплава  $(\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67})_{0.98}\text{Al}_{0.02}$   $T_x = 442.3^\circ\text{C}$ . Энергия связи на один атом в кристаллическом состоянии для Al и Be составляет величину  $E_{\text{св}} \approx 3.34$  эВ, атомы имеют сравнимые размеры, но атом Al примерно в три раза тяжелее атома Be. Поэтому введение атомов Al в сплав  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$  понижает среднюю частоту колебаний атомов  $\bar{\omega}$  этого сплава по сравнению с подобным введением в этот же аморфный сплав атомов Be. Аналогично при замене атомов Zr на атомы Hf в металлическом стекле  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$  наблюдается изменение температуры кристаллизации  $T_x$  с  $407.9$  до  $420.1^\circ\text{C}$  ( $E_{\text{св}} \approx 6.35$  эВ). Следует отметить, что полученные экспериментальные результаты подтверждают разработанную авторами модель и не могут быть объяснены на основании предлагаемых ранее моделей (например, [14]).

Авторы выражают благодарность А. Мясодеву за помощь в проведении экспериментов.

### Список литературы

- [1] Кестер У., Герольд У. // Металлические стекла. I / Под ред. Г. Гюнтеродта и Г. Бека. М.: Мир, 1983. 376 с.
- [2] Thompson C. V., Spaepen F. // Acta Met. 1983. V. 31. N 12. P. 2021—2027.
- [3] Morris D. G. // Acta Met. 1983. V. 31. N 10. P. 1479—1489.
- [4] Greer A. L. // Proc. 5th Int. Conf. / Ed. S. Steeb, H. Warlimont. N. Holl., 1985. 1090 p.
- [5] Гардинер К. В. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир, 1986. 526 с.
- [6] Рязанов А. И. // Препринт. ИАЭ-2778. М., 1977. 20 с.
- [7] Волков А. Е., Рязанов А. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2111—2117.
- [8] Волков А. Е., Рязанов А. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 187—196.
- [9] Сак Ж. Б., Рудин Х. // Металлические стекла. II / Под ред. Р. Бека., Г. Гюнтера. М.: Мир, 1986. 454 с.
- [10] Землянов М. Г., Сырых Г. Ф., Черноплеков Н. А., Шваб Э. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 11. С. 365—369.

- [11] Сырых Г. Ф., Архипов В. Е., Гошицкий Б. Н., Землянов М. Г., Черноплёков Н. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1294—1296.
- [12] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
- [13] Сырых Г. Ф. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. № 4. С. 1454—1458.
- [14] Lasacka M., Harmelin M., Bigot J. // Proc. 5th Int. Conf. / Ed. S. Steeb. N. Warlimont. N. Holl., 1985. 1090 p.
- [15] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.

Институт атомной энергии  
им. И. В. Курчатова  
Москва

Поступило в Редакцию  
23 мая 1990 г.

В окончательной редакции  
22 октября 1990 г.

