

# Влияние термической обработки на структуру и упругие свойства объемного металлического стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$

© Г.Е. Абросимова, Н.С. Афоникова, Н.П. Кобелев, Е.Л. Кольванов, В.А. Хоник\*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\* Воронежский государственный педагогический университет,  
394043 Воронеж, Россия

E-mail: kobelev@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 19 февраля 2007 г.  
В окончательной редакции 3 апреля 2007 г.)

Исследовано влияние температурной обработки в диапазоне от комнатной температуры до  $500^\circ\text{C}$  на упругие свойства объемного аморфного сплава  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ . Обнаружено, что увеличение модуля сдвига при кристаллизации сплава имеет двухстадийный характер, причем наиболее сильный прирост модуля происходит на второй стадии. Полученные результаты сопоставляются с данными рентгеноструктурных исследований. Обнаружено также, что в процессе трансформации структуры сплава от *as-cast*-аморфной к кристаллической его плотностные характеристики меняются очень мало, причем при кристаллизации наблюдается небольшое уменьшение плотности.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проекты № 05-02-17726 и 04-02-17345), Минобрнауки РФ (проект № НШ-2169.2003.2) и программу ОФН РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ за финансовую поддержку работы.

PACS: 62.20.Dc, 61.43.Dq

## 1. Введение

Исследования изменений упругих свойств объемных металлических стекол [1] при термической обработке, в том числе и выше температуры кристаллизации, имеют как прикладное, так и фундаментальное значение, поскольку, с одной стороны, существует перспектива их использования как конструкционных материалов, причем не только в аморфном, но и нанокристаллизованном состоянии. С другой стороны, эти исследования могут дать дополнительные сведения об особенностях эволюции структуры материала. В то же время имеющиеся в литературе сведения о поведении упругих характеристик объемных металлических стекол особенно в области выше температуры кристаллизации не слишком многочисленны [2–14]. Эти измерения проводились на стеклах разного химического состава, при разных температурно-временных режимах и не всегда сопровождалась структурными исследованиями, что затрудняет их сопоставление. При этом следует отметить, что в ряде случаев поведение упругих свойства в объемных металлических стеклах при их кристаллизации существенно отличается от их поведения в обычных (ленточных) металлических стеклах. Например, недавно нами было обнаружено [14], что при кристаллизации объемного металлического стекла  $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$  наблюдается немонотонное изменение его упругих характеристик, причем на определенном этапе упругие модули кристаллизованного сплава оказываются даже меньше по величине, чем в аморфном состоянии. Таким образом, очевидно, что исследования поведения упругих характеристик объем-

ных металлических стекол остаются по-прежнему актуальными.

Данная работа посвящена изучению эволюции упругих характеристик объемного аморфного сплава  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ , обладающего одной из лучших стеклообразующих способностей.

## 2. Методика

Исходный сплав приготавливался прямым сплавлением компонентов (чистота не хуже 99.95%) двухзонным методом в откачанной толстостенной кварцевой ампуле. Затем сплав подвергался закалке в медную изложницу, имеющую полость размером  $3 \times 6 \times 60$  мм. Скорость закалки составляла  $\approx 10^2$  K/s вблизи температуры стеклования  $T_g$  [15]. Образцы для измерений готовились с помощью электроискровой резки и последующей механической шлифовки и полировки. Размеры образцов составляли  $\approx 3 \times 6 \times 10$  мм для ультразвуковых измерений,  $\approx 3 \times 6 \times 1$  мм для рентгеноструктурных исследований и  $\approx 3 \times 6 \times 20$  мм для исследования влияния термообработки на плотность сплава. Оценка относительного изменения плотности проводилась по изменению линейных размеров образца (с помощью цифрового микрометра, точность измерений составляла  $1\text{--}3 \mu\text{m}$ ). Измерения электросопротивления были проведены на постоянном токе мультиметром Keithley Integra 2700 стандартным четырехзондовым методом с относительной точностью  $\approx 10^{-4}$  в режиме компенсации паразитных термоэдс. Процедура приготовления образцов и методика этих измерений подробно описа-

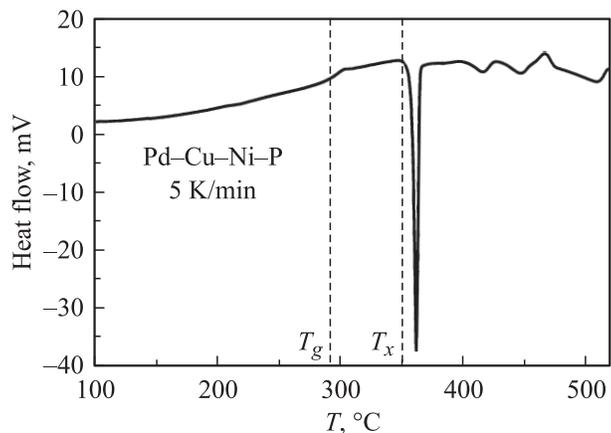


Рис. 1. Термограмма образца объемного металлического стекла  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  при скорости нагрева 5 K/min.

ны в [16]. Измерение упругих характеристик (модуля сдвига) оценивалось по изменению скорости распространения сдвиговых колебаний. Измерения проводились при комнатной температуре на частоте 5 МГц эхоимпульсным методом в схеме на прохождение [17], точность измерений составляла 0.25%. Процедура термообработки образцов состояла в нагреве их в вакууме со скоростью 5 K/min до заданной температуры и последующего быстрого охлаждения (со скоростью  $\sim 100$  K/min) до комнатной температуры. Максимальная температура обработки равнялась  $500^\circ\text{C}$ . Температуры стеклования  $T_g$  и начала кристаллизации  $T_x$  по данным калориметрии (рис. 1) составляли для исследуемого металлического стекла (при скорости нагрева 5 K/min) около  $290$  и  $350^\circ\text{C}$  соответственно.

Рентгенографический анализ структуры проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. При обработке спектров использовались специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и т.д. При анализе дифрактограмм использовалась программа PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin), позволяющая проводить сопоставление рассчитанных дифрактограмм с экспериментальными и оценивать возможное изменение параметров структуры в процессе обработки. При анализе учитывались также возможные изменения параметров структуры.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлена зависимость поперечной скорости звука при комнатной температуре в сплаве  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  от температуры отжига. Как видно из рисунка, наблюдаются три характерные области изменения скорости звука: а) плавное повышение в интервале от  $\sim 150^\circ\text{C}$  до температуры стеклования (соответствующее увеличению модуля сдвига примерно на 3%);

б) резкий скачок в области температуры кристаллизации (соответствующий увеличению модуля сдвига примерно на 9%); в) сильный рост (соответствующий повышению модуля еще примерно на 25%) выше  $450^\circ\text{C}$  с выходом на насыщение в районе  $500^\circ\text{C}$ . Увеличение модуля сдвига на первой стадии (в области аморфного состояния) согласуется с результатами нашей предыдущей работы [18] по влиянию „необратимой“ структурной релаксации на упругие характеристики объемного металлического стекла  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  и объясняется в рамках предложенной в [19] модели. По этой модели, изменение упругих характеристик металлического стекла в данном диапазоне температур связывается с „необратимой“ релаксацией неравновесных энергетических состояний центров типа упругих диполей. Увеличение упругих характеристик в области  $T_x$  является достаточно ожидаемым, хотя сама величина прироста модуля сдвига ( $\sim 9\%$ ) заметно меньше величин (20–40%), характерных для обычных металлических стекол. Что касается

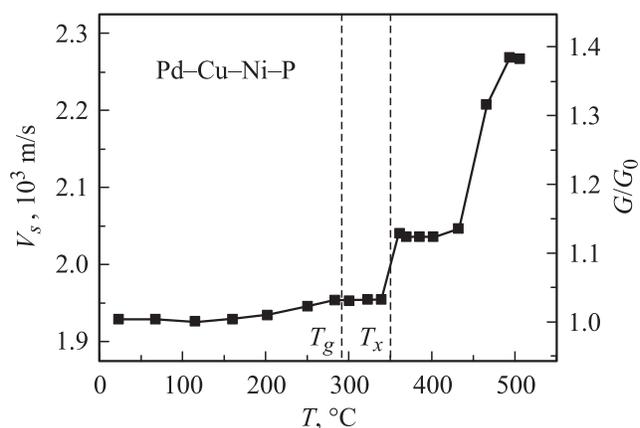


Рис. 2. Зависимость скорости сдвиговых колебаний при комнатной температуре (частота 5 МГц) и соответствующее относительное изменение модуля сдвига в аморфном сплаве  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  от температуры отжига.

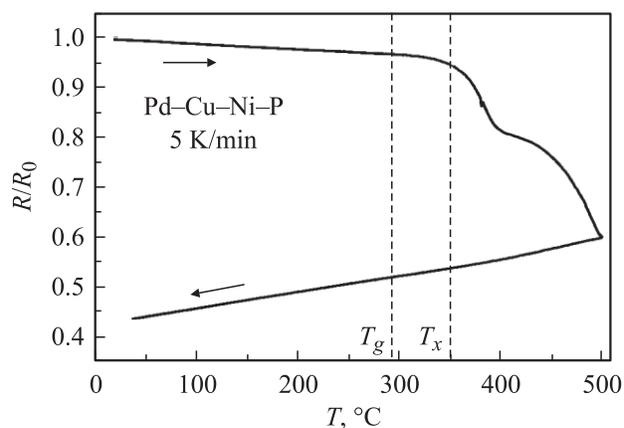
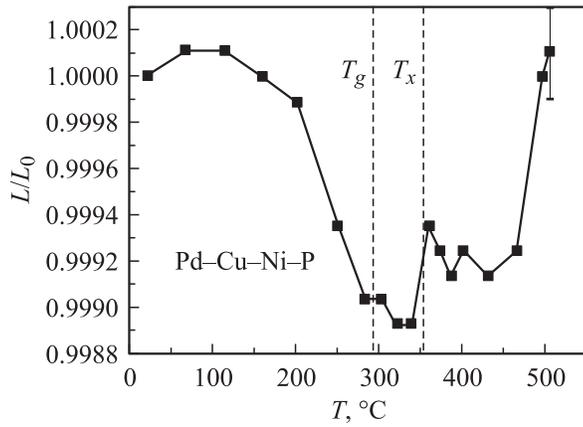
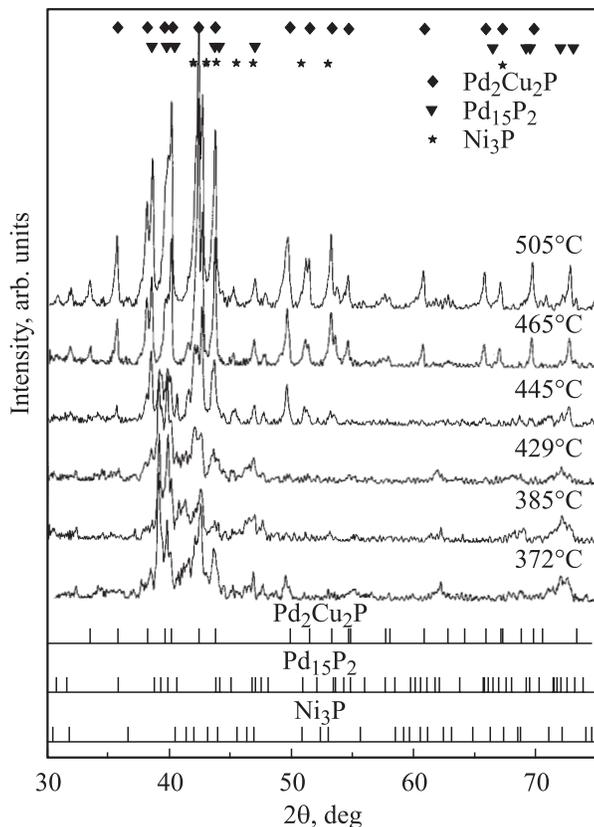


Рис. 3. Зависимость относительного изменения электросопротивления образца объемного металлического стекла  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  от температуры при нагреве и охлаждении со скоростью 5 K/min.



**Рис. 4.** Относительное изменение линейных размеров образца металлического стекла  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  при комнатной температуре от температуры отжига.



**Рис. 5.** Дифрактограмма сплава  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  после отжига при температурах выше  $T_x$  и штрих-диаграммы стабильных фаз. Символами отмечены наиболее сильные линии этих фаз.

роста модуля сдвига в области кристаллизованного состояния (выше  $450^\circ\text{C}$ ), то нужно отметить, что в этой же области температур наблюдаются явно выраженные особенности на зависимостях электросопротивления от температуры (рис. 3) и линейных размеров образца от температуры отжига (рис. 4). Хотя на термограмме в этой области температур нет ярко выраженных ано-

малей, можно предположить, что рост модуля сдвига связан с фазовыми превращениями.

На рис. 5 приведен ряд дифрактограмм, измеренных для образцов  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  после отжига при температурах выше  $T_x$ . Как можно видеть из этого рисунка, при температурах отжига около  $450^\circ\text{C}$  на дифрактограммах действительно появляются линии новой фазы, отсутствующие при более низких температурах. Проведенный анализ показал, что они соответствуют фазе  $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$ , имеющей тетрагональную решетку с параметрами  $a = 0.5030 \text{ nm}$  и  $c = 0.5350 \text{ nm}$ . Тетрагональная фаза практически с теми же параметрами наблюдалась ранее при кристаллизации аморфного сплава  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$  в [20]. О наличии подобной фазы при кристаллизации системы  $\text{Pd-Cu-Ni-P}$  упоминается и в [21,22]. Фаза  $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$  с тетрагональной структурой является одной из основных стабильных фаз, образующихся при кристаллизации аморфной фазы в исследованной системе. После отжига выше  $450^\circ\text{C}$  на дифрактограммах наблюдаются линии еще двух кристаллических фаз: ромбоэдрической типа  $\text{Pd}_{15}\text{P}_2$  с параметрами  $a = 0.7020 \text{ nm}$  и  $c = 1.709 \text{ nm}$  и объемно-центрированной тетрагональной типа  $\text{Ni}_3\text{P}$  с параметрами  $a = 0.895 \text{ nm}$  и  $c = 0.4386 \text{ nm}$ . Что касается первого этапа кристаллизации (ниже  $450^\circ\text{C}$ ), то наряду с отражениями от упомянутых выше стабильных фаз на дифрактограммах присутствует несколько рефлексов, которые могут принадлежать одной из метастабильных фаз, образующихся в самом начале кристаллизации [21–24].

Размер образующихся нанокристаллов определяется по данным рентгеноструктурного анализа. Оценка размера нанокристаллов по полуширине дифракционной линии проводилась с использованием известной формулы Селякова–Шеррера [25]

$$L = \lambda(1/\cos\theta)/\Delta(2\theta),$$

где  $L$  — размер нанокристалла,  $\lambda$  — длина волны используемого излучения,  $\theta$  — угол отражения,  $\Delta(2\theta)$  — полуширина соответствующего отражения. При исследовании нанокристаллических материалов полуширина дифракционных отражений велика, поэтому инструментальным уширением можно пренебречь. Характерный размер кристаллов фазы  $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$  после отжига при  $505^\circ\text{C}$  составлял около  $70 \text{ nm}$ . Типичные размеры кристаллов на первой стадии кристаллизации составляли  $30\text{--}40 \text{ nm}$ .

Таким образом, двухстадийность изменения упругих свойств объемного кристаллического стекла  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  в процессе кристаллизации коррелирует с данными по изменению фазового состава. Однако остается открытым вопрос о том, связано ли повышение упругих характеристик на второй стадии кристаллизации с тем, что упругие модули образующейся фазы  $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$  могут быть выше, чем у остальных, или причина лежит, например, в заметном увеличении среднего размера зерен (и соответственно в уменьшении доли зернограничных областей) в результате фазового

превращения. Нужно отметить, что хотя в исследуемом сплаве и не наблюдалось понижения модуля сдвига в процессе кристаллизации, как в ранее исследованном стекле  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  [13,14], общие черты в поведении упругих характеристик имеются. Так, увеличение модуля сдвига в начале кристаллизационного процесса сравнительно невелико в обоих сплавах (около 4% для  $Zr-Cu-Ni-Al-Ti$  [13] и около 9% для  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ ). Основное же увеличение (до уровня, примерно на 40% большего, чем в *as-cast*-состоянии) в обоих сплавах происходит на последней стадии кристаллизации, когда формируются стабильные кристаллические фазы и заметно увеличивается средний размер зерен.

Что касается различий (отсутствия в  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  области понижения упругих модулей в процессе кристаллизации), то обратим внимание на одно обстоятельство. Как видно из рис. 4, где приведены данные по изменению линейных размеров образца в зависимости от температуры отжига, плотность сплава при изменении его структурного состояния меняется очень незначительно (не более чем на 0.3%). При этом в процессе кристаллизации в данном сплаве в отличие от подавляющего большинства известных металлических стекол происходит не увеличение, а уменьшение (хотя и очень незначительное) плотности. В результате разница между плотностями *as-cast*-аморфного и отожженного при 500°C материала фактически равна нулю, что совпадает с данными работы [20]. Такое поведение плотности означает, что в процессе кристаллизации  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  должен возникать гораздо меньший уровень внутренних напряжений, чем при кристаллизации  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ , где изменение плотности составляло около 2% [13]. Поскольку одним из возможных объяснений аномального поведения (уменьшения) упругих характеристик при кристаллизации  $Zr-Cu-Ni-Al-Ti$  являлось влияние внутренних напряжений [14], отсутствие такой аномалии в  $Pd-Cu-Ni-P$  выглядит с этой точки зрения вполне естественным.

#### 4. Заключение

Таким образом, процесс кристаллизации объемного металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P$  имеет двустадийный характер, и стабильные кристаллические фазы, основной из которых является тетрагональная фаза  $Pd_2Cu_2P$ , формируются при температурах примерно на 100° выше температуры начала кристаллизации. В процессе термической обработки плотность сплава меняется очень незначительно, причем в области аморфного состояния происходит увеличение, а при кристаллизации — уменьшение его плотности. Изменение упругих характеристик коррелирует с изменением его структурного состояния, причем основное повышение модуля сдвига происходит на втором этапе кристаллизации, когда формируются стабильные кристаллические

фазы. В отличие об объемного металлического стекла  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ , в  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P$  не наблюдается аномального понижения упругих характеристик в процессе кристаллизации, что может быть связано с очень малым объемным эффектом при его кристаллизации.

#### Список литературы

- [1] A. Inoue. Bulk amorphous alloys. Practical characteristics and applications. Materials science foundation. Transtech, Zürich (1999). V. 6.
- [2] L.M. Wang, W.H. Wang, R.J. Wang, Z.J. Zhan, D.Y. Dai, L.L. Sun, W.K. Wang. Appl. Phys. Lett. **77**, 1147 (2000).
- [3] N. Nishiyama, A. Inoue, J.Z. Jiang. Appl. Phys. Lett. **78**, 1485 (2001).
- [4] W.H. Wang, L.L. Li, M.X. Pan, R.J. Wang. Phys. Rev. B **63**, 052 204 (2001).
- [5] B. Van De Moortele, J.M. Pelletier, J.L. Souleyroux, I.R. Lu. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **644**, L10.6 (2001).
- [6] V. Kervin, M.-L. Vaillant, T. Rouxel, M. Huger, T. Gloriant, Y. Kawamura. Intermetallics **10**, 1289 (2002).
- [7] W.H. Wang, Ann. Chim. Sci. Mat. **27**, 99 (2002).
- [8] Y. Hiki, T. Yagi, T. Aida, S. Takeuchi. J. All. Comp. **355**, 42 (2003).
- [9] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, S.N. Laptev, M.Yu. Yazvitsky. Scripta Mater. **49**, 255 (2003).
- [10] T. Ichitsubo, S. Kai, H. Ogi, M. Hirao, K. Tanaka. Scripta Mater. **49**, 267 (2003).
- [11] V.M. Levin, J.S. Petronyuk, L. Wang, J. Hu, Q. Zhang. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **754**, CC11.18 (2003).
- [12] Y. Zhang, D.Q. Zhao, R.J. Wang, W.H. Wang. Acta Mater. **51**, 1971 (2003).
- [13] Г.Е. Абросимова, Н.П. Кобелев, Е.Л. Кольванов, В.А. Хоник. ФТТ **46**, 1797 (2004).
- [14] Г.Е. Абросимова, Н.П. Кобелев, Е.Л. Кольванов, В.А. Хоник, В.М. Левин, С. Петронюк. ФТТ **48**, 1970 (2006).
- [15] A.E. Berlev, O.P. Bobrov, V.A. Khonik, K. Csach, A. Jurfková, J. Miškuf, H. Neuhäuser, M.Yu. Yazvitsky. Phys. Rev. B **68**, 132 303 (2003).
- [16] С.В. Хоник, В.В. Свиридов, Н.П. Кобелев, М.Ю. Язвицкий, В.А. Хоник. ФТТ **49**, 1345 (2007).
- [17] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Соифер, С.С. Хасанов. ФТТ **40**, 173 (1998).
- [18] Н.П. Кобелев, Е.Л. Кольванов, В.А. Хоник. ФТТ **48**, 389 (2006).
- [19] Н.П. Кобелев, Е.Л. Кольванов, В.А. Хоник. ФТТ **45**, 2124 (2003).
- [20] T.D. Shen, U. Harms, R.B. Schwarz. Appl. Phys. Lett. **83**, 4512 (2003).
- [21] E. Pekarskaya, J. Schroers, W.L. Johnson. Mater. Res. Soc. Symp. **644**, L12.7.1 (2001).
- [22] N. Wanderka, E. Davidov, G. Mische, V. Naundorf, M.-P. Macht, J. Banhart. J. Metastab. Nanocryst. Mater. **20–21**, 35 (2004).
- [23] J.Z. Jiang, K. Saksi. J. Appl. Phys. **92**, 3651 (2002).
- [24] A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, I.I. Zver'kova, D. Lang, R. Luck. J. Non-Cryst. Sol. **208**, 139 (1996).
- [25] А.А. Русаков. Рентгенография металлов. Атомиздат, М. (1977). 480 с.