

Структурные превращения ближнего порядка в аморфных металлических сплавах

© В.И. Лаврентьев

Сумский институт модификации поверхности,
244030 Сумы, Украина

(Поступила в Редакцию 16 июня 1997 г.
В окончательной редакции 9 октября 1997 г.)

Изучены температурные зависимости модуля упругости E и внутреннего трения Q^{-1} аморфных металлических сплавов $Ti_{50}Cu_{50-x}Ni_x$ ($5 \leq x \leq 20$) в интервале температур 300–800 К. Зависимость $E(T)$ обнаруживает аномальное возрастание E при температурах выше T_x (T_x в зависимости от состава меняется от 440 до 525 К). При повышенном содержании Ni в сплаве ($x > 12$ ат.%) на зависимости $Q^{-1}(T)$ проявляется небольшой пик. Природа данных эффектов связывается со структурными превращениями в областях с ближним порядком (кластерах). На основе полученных экспериментальных результатов предложена модель структурной релаксации ближнего порядка в аморфных сплавах.

Процессы структурной релаксации в аморфных металлических сплавах (АМС) приводят к наблюдаемым изменениям многих физических свойств, в частности упругих и неупругих [1–5]. Названные свойства обладают высокой чувствительностью к изменениям структуры [6], что определяет их эффективность при изучении релаксационных процессов в АМС. Так, работы по внутреннему трению (ВТ) позволили развить представления о структурных дефектах в АМС [4,5,7,8]. Трактовка результатов в этих работах основана на концепции свободного объема, которая носит феноменологический характер, и попытки на ее основе конкретизировать атомные перестройки, ответственные за те или иные неупругие эффекты в АМС, наталкиваются на вполне понятные трудности, связанные с неопределенностью аморфной структуры [9]. Анализ работ [10–12] показывает, что подобные трудности, по-видимому, могут быть преодолены при рассмотрении других основополагающих концепций, связанных с ближним порядком. Целью настоящей работы являлось изучение упругих и неупругих свойств в АМС системы Ti–Cu–Ni, равновесная термодинамическая диаграмма которой содержит много интересных фаз и критических точек [13], а вероятность протекания различных фазовых превращений при изменении температуры велика, а также развитие концепции ближнего порядка на основе полученных экспериментальных результатов.

1. Методика эксперимента

Ленты АМС толщиной 30–40 μm были получены методом спиннингования расплава [1]. Скорость охлаждения расплава составляла $3 \cdot 10^6$ К/с. Аморфность исходных образцов контролировалась рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$). ВТ и модуль упругости определялись на установке электростатического возбуждения изгибных колебаний [14] в вакууме 10^{-4} Па при нагреве исходных образцов АМС. Нагрев осуществлялся со скоростью 10 К/мин в интер-

вале температур 300–800 К. Относительная деформация образцов в процессе измерений не превышала 10^{-6} . Частота свободных колебаний f образцов АМС находилась в пределах 300–600 s^{-1} . Погрешность в определении частоты f не превышала 0.5%.

2. Экспериментальные результаты

Были проведены измерения ВТ Q^{-1} и динамического модуля упругости E ($E \sim f^2$ [14]) изучаемых АМС при различных температурах в результате нагрева образцов с постоянной скоростью. Некоторые из полученных зависимостей $Q^{-1}(T)$ приведены на рис. 1. На рис. 2 приведены температурные зависимости нормированного модуля упругости E/E_0 (E_0 — модуль упругости исходного образца АМС при комнатной температуре). Данные зависимости обнаруживают несколько эффектов, причем природа части из них оказывается очевидной. Так, мощный пик ВТ при температурах 670–730 К явля-

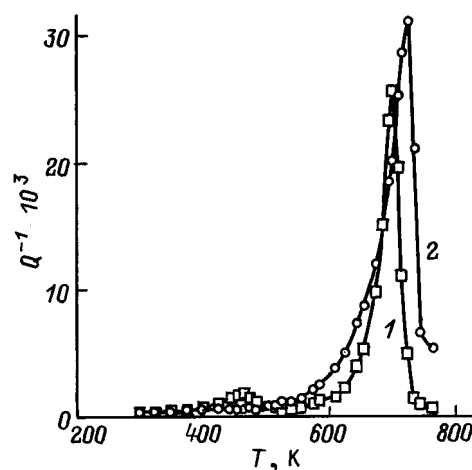


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего трения АМС $Ti_{50}Cu_{50-x}Ni_x$. $x = 5$ (1) и 20 (2). Скорость нагрева — 10 К/мин.

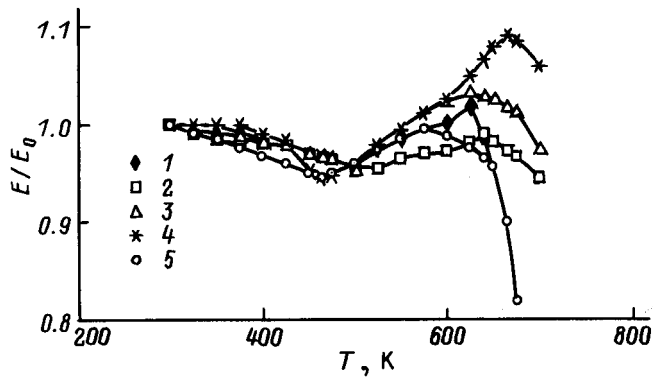


Рис. 2. Температурные зависимости нормированного модуля упругости АМС $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_x$. $x = 5$ (1), 12 (2), 16 (3), 18 (4), 20 (5). Скорость нагрева — 10 К/мин.

ется кристаллизационным (рис. 1), его температурное положение и форма соответствуют процессу кристаллизации обсуждаемых аморфных сплавов [3,15]. Резкое понижение модуля упругости АМС при температурах выше 590–660 К обусловлено процессами стеклования, причем температура начала этого понижения является температурой стеклования T_g [16]. Другие эффекты не оказываются настолько предсказуемыми, хотя, по видимому, они должны проявляться для многих АМС. Так, в зависимости от состава сплава при температурах 440–525 К снижение модуля упругости при нагреве сменяется возрастанием (рис. 2). Температура T_x начала возрастания E меняется с составом немонотонно (рис. 3). Максимальное значение T_x имеет сплав состава $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{38}\text{Ni}_{12}$. Немонотонно меняется и максимальное значение модуля упругости E_{\max} , связанное с его возрастанием при нагреве. Наибольшее возрастание E наблюдается для АМС $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{18}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{34}\text{Ni}_{16}$ (рис. 2). Для аморфных сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_x$ с содержанием никеля более 12 ат.% смена падения модуля упругости возрастанием сопровождается появлением на зависимости $Q^{-1}(T)$ небольшого пика нерелаксационной природы (рис. 1).

3. Обсуждение результатов

Эффекты, подобные наблюдавшимся нами (пик ВТ в районе 450–500 К и аномальное возрастание модуля упругости при этих температурах), были обнаружены при изучении упругих и неупругих свойств АМС $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ и $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{V}_{14}\text{Si}_1$ в насыщающем магнитном поле после различных отжига и деформирования [17]. Автор отмечает нерелаксационную природу пика ВТ и связывает обнаруженные эффекты со структурными превращениями в аморфной фазе, влияющими на степень ближнего порядка. Анализ результатов сканирующей дифференциальной калориметрии свидетельствует о том, что данные структурные превращения могут быть превращениями типа беспорядок–порядок [10]. При-

веденные работы показывают огромное значение областей с ближним порядком (кластеров) в формировании структуры и свойств АМС, а также наводят на мысль о том, что обнаруженные в настоящей работе аномальные эффекты обусловлены фазообразованием кластеров.

Предполагают, что структура кластеров соответствует структуре образующихся при нагреве выше температуры кристаллизации T_c кристаллических фаз [18]. Такое предположение является неточным, так как при высокоскоростной закалке из жидкого состояния многокомпонентная система может проходить температурные интервалы сосуществования различных фаз. Поэтому структура кластеров является метастабильной, унаследовав элементы структуры одной из высокотемпературных кристаллических фаз, о чем свидетельствуют, в частности, фазовые диаграммы быстрозакаленных сплавов [19]. При нагреве аморфного сплава в пределах объема кластера, имеющего размеры в несколько нанометров [1], будет происходить образование зародышей новой (более стабильной) фазы. При высокой степени метастабильности критические зародыши новой фазы r_c могут быть очень малыми и составлять сферу объемом в несколько атомов [20]. Рост зародышей радиусом $r > r_c$ приводит к фазовому превращению в объеме кластера. На возможность такого превращения указывают и результаты исследований фазообразований в АМС методом электронной микроскопии *in situ* [18], причем, как следует из этой работы, такие превращения могут быть обратимыми. Процессы фазовых превращений в объемах кластеров приводят к уменьшению свободной энергии АМС, поэтому их можно называть "структурной релаксацией ближнего порядка". Если модуль упругости новой фазы оказывается больше такового для старой, то в результате подобных фазовых превращений кластеров эффективный модуль упругости образца АМС будет повышаться.

Данные рассуждения позволяют понять наблюдаемые аномальные эффекты упругих и неупругих свойств АМС при нагреве. В быстрозакаленных аморфных сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_x$ при комнатной температуре структура упорядоченных кластеров соответствует метастабильному твердому раствору β -фазы, стабилизированному медью и никелем [21]. Повышение температуры вызывает увеличение колебаний атомов в объеме кластеров, что первоначально приводит к наблюдаемому понижению упругого модуля (рис. 2). Вблизи температуры T_x энергии термических флуктуаций достаточно для образования зародышей новой фазы критического размера r_c . Дальнейший рост зародышей с $r > r_c$ определяет фазовое превращение в пределах кластеров с образованием более высокомолекулярных фаз TiCu , Ti_2Cu и Ti_2Ni [21]: происходит структурная релаксация ближнего порядка. При этом фазовые превращения в АМС $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Ni}_x$ разных составов имеют свои особенности, что и обуславливает количественные различия T_x и E_{\max} наблюдаемых в эксперименте нетипичных эффектов. Так, повышение содержания никеля в сплаве с 5 до 12 ат.%

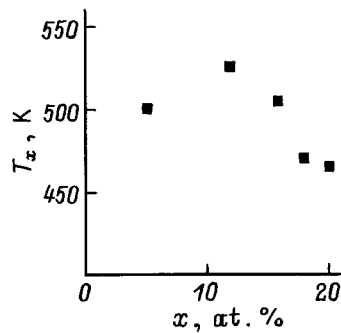


Рис. 3. Зависимость температуры T_x начала возрастания модуля упругости АМС $Ti_{50}Cu_{50-x}Ni_x$ от концентрации Ni в сплаве.

способствует преобразованию ближнего порядка согласно превращениям $\beta \rightarrow TiCu$ и $\beta \rightarrow Ti_2Cu$, причем доля структуры последнего соединения преобладает при повышенных концентрациях Ni [22]. Одновременно происходит стабилизация структуры аморфного сплава, что обуславливает повышение температуры начала превращения (рис. 3). Дальнейшее повышение содержания никеля способствует образованию кластеров фазы Ti_2Ni [19,22], обладающей повышенными упругими свойствами. Это приводит к возрастанию E_{max} для АМС составов $Ti_{50}Cu_{34}Ni_{16}$ и $Ti_{50}Cu_{32}Ni_{18}$ (рис. 2). Связывание никеля в фазах Ti_2Ni и $TiNi$ при образовании зародышей облегчает превращение $\beta \rightarrow \alpha$, доля которого увеличивается при дальнейшем возрастании содержания Ni в сплаве. Это отражается в понижении температуры начала превращения T_x (рис. 3) и уменьшении максимального значения модуля E_{max} (рис. 2). Часть превращений $\beta \rightarrow \alpha$ протекает по мартенситному механизму [15,22], что отмечается появлением пика ВТ нерелаксационной природы при температурах вблизи T_x (рис. 1). При малом содержании никеля в АМС ($x < 10$ at.%) такое превращение подавляется атомами Cu и Ni, являющимися хорошими стабилизаторами β -фазы [23].

Протяженный температурный интервал возрастания модуля упругости при нагреве АМС выше T_x свидетельствует о том, что образование фаз $TiCu$, Ti_2Cu и Ti_2Ni в пределах кластеров происходит по диффузионному механизму. Образование же кластеров мартенсита происходит за очень короткий промежуток времени. Мартенситное превращение протекает в первую очередь, так как его подготавливают соответствующие атомные перестройки в пределах кластеров в результате термических флуктуаций при образовании критических зародышей новых фаз.

Предложенная модель структурной релаксации ближнего порядка на основе полученных экспериментальных результатов позволяет сделать некоторые количественные оценки. Так, учтем, что работа для образования критического зародыша новой фазы R_{max} может быть

определена выражением [20]

$$R_{max} = \frac{4\pi\alpha}{r} r_c^2, \quad (1)$$

где α — удельная поверхностная энергия. Полагая, что эта работа равна энергии гармонических осцилляторов в объеме критического зародыша при температуре T_x , можно записать

$$nkT_x = \frac{4\pi\alpha}{3} r_c^2, \quad (2)$$

где n — количество атомов, формирующих критический зародыш, k — постоянная Больцмана. В выражении (2) энергия критического зародыша при температуре T_x определена классическим соотношением через сумму невзаимодействующих осцилляторов. Данная оценка оправдана достаточно высокими значениями температуры T_x ($T_x > \Theta$, Θ — температура Дебая) для рассматриваемого случая. Известно [20,24], что для многих металлов подобное определение энергии удовлетворительно выполняется уже при комнатных температурах. В рамках настоящей модели сделанная оценка энергии еще более оправдана тем, что при температурах вблизи T_x кристаллическая решетка метастабильной фазы в объеме критического зародыша является крайне неустойчивой, а влияние корреляций межатомных взаимодействий, определяющих квантовые эффекты, — минимальным и несущественным.

При кубической упаковке атомов зародыша (типа ОЦК) в области первых координационных сфер из геометрических соображений связь между r_c и n можно оценить как

$$r_c \approx \frac{a}{2} \left(\frac{n}{2}\right)^{1/3}, \quad (3)$$

где a имеет смысл параметра решетки зародыша. Принимая во внимание выражения (2) и (3), размер критического зародыша новой фазы можно оценить через термодинамические параметры

$$r_c \approx \frac{\pi\alpha a^3}{12kT_x}. \quad (4)$$

Из эксперимента имеем $T_x = 5 \cdot 10^2$ К и, полагая $\alpha \sim 1$ Дж/м² [25], при $a \sim 3 \cdot 10^{-10}$ м получаем $r_c \sim 10^{-9}$ м. Оценочное значение r_c находится в согласии с допущениями, принятыми в предложенной модели структурной релаксации ближнего порядка, а также свидетельствует о большой степени метастабильности фаз, формирующих исходную структуру кластеров.

Таким образом, в настоящей работе предложена модель фазовых превращений в объемах кластеров, которая может иметь неплохую перспективу для развития теории аморфного состояния металлических сплавов. Данная модель основывается на установившихся положениях равновесной термодинамики и кинетики, с помощью которых она позволяет изучать природу аморфного состояния через призму микрообъемов с упорядоченной структурой. С точки зрения данной модели, видимо,

такие величины, как размер кластеров и степень метастабильности фазы в объеме кластера, имеют определенные ограниченные диапазоны, в пределах которых фазовые превращения в кластерах оказываются обратимыми, что определяет обратимость в изменении макроскопических свойств [2,3]. Необратимое же разрастание кластеров за счет диффузионных процессов на границе кластер–аморфная оболочка заставляет все большее количество кластеров выходить за границы этих диапазонов, что уменьшает степень обратимости свойств и неизбежно приводит к кристаллизации АМС.

Список литературы

- [1] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [2] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин. УФН **160**, 9, 75 (1990).
- [3] В.И. Лаврентьев, В.А. Хоник. Металлофизика **10**, 6, 95 (1988).
- [4] H.S. Chen, N. Morito. J. Non-Cryst. Sol. **72**, 287 (1987).
- [5] N. Morito, T. Egami. Acta Met. **32**, 603 (1984).
- [6] A.S. Nowick, B.S. Berry. Anelastic Relaxation in Crystalline Solids. Academic Press, N.Y.–London (1972). 472 p.
- [7] F. Spaepen. Acta Met. **25**, 497 (1977).
- [8] K. Bothe, N. Hausmann, H. Neuhauser. Scripta Met. **19**, 1513 (1985).
- [9] И.В. Золотухин, Ю.В. Бармин, А.В. Ситников. ФТТ **25**, 11, 3456 (1983).
- [10] P.T. Vianco, J.C.M. Li. J. Mater. Res. **2**, 461 (1987).
- [11] E. Bonetti. Phil. Mag. **B56**, 185 (1987).
- [12] P. Allia, E. Bonetti, E. Evangelista, L. Turrioni, F. Vinai. Phys. Stat. Sol. (a) **88**, 521 (1985).
- [13] С.П. Алисова, П.Б. Будберг. Изв. РАН. Металлы **4**, 218 (1992).
- [14] В.С. Постников. Внутреннее трение в металлах. Металлургия, М. (1974). 352 с.
- [15] Н.В. Матвеева, О.В. Костяная. В сб.: Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических материалов / Под ред. Ю.К. Ковнеристого. Наука, М. (1987). С. 117.
- [16] В.А. Зеленский, В.А. Хоник, Н.М. Матвеева, А.В. Крюков. Физика и химия обраб. материалов **2**, 119 (1986).
- [17] E. Bonetty. Phil. Mag. **B61**, 4, 751 (1990).
- [18] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. ФТТ **32**, 6, 1741 (1990).
- [19] С.П. Алисова, П.Б. Будберг, Т.И. Бармина, Н.В. Луцкая. Изв. РАН. Металлы **2**, 205 (1993).
- [20] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [21] В.Н. Еременко. Титан и его сплавы. Изд-во АН УССР, Киев (1960). 500 с.
- [22] Э.В. Козлов, В.Б. Коширин, Н.М. Матвеева, Л.Л. Майснер. В сб.: Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических материалов / Под ред. Ю.К. Ковнеристого. Наука, М. (1987). С. 51.
- [23] М.К. Макквиллэн. Фазовые превращения в титане и его сплавах. Металлургия, М. (1967). 76 с.
- [24] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. Наука, Л. (1972). 424 с.
- [25] Д. Хирс, Г. Паунд. Испарение и конденсация. Металлургия, М. (1966). 196 с.