

# Временные и амплитудные зависимости затухания и модуля сдвига при необратимой структурной релаксации объемного металлического стекла Zr–Cu–Ni–Al–Ti

© Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, 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 12 мая 2004 г.  
В окончательной редакции 7 июля 2004 г.)

На образцах объемного металлического стекла  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  методом обратного крутильного маятника исследованы временные зависимости необратимой релаксации затухания и модуля сдвига в диапазоне температур от комнатной до  $\sim 650$  К. На основании полученных данных оценен спектр энергий активации необратимой релаксации. Исследования амплитудных зависимостей затухания и модуля сдвига позволили сделать вывод о том, что центры релаксации, ответственные за амплитудную зависимость, отличны от таковых, обуславливающих необратимую структурную релаксацию при температурах ниже и вблизи температуры стеклования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (Civilian Research and Development Foundation), проект № RP1-2320-VO-02 и Минпромнауки России (проект № НШ-2169.2003.2).

## 1. Введение

Объемные металлические стекла [1,2] в настоящее время являются предметом интенсивных экспериментальных исследований. Это связано как с перспективами их практического применения, так и с тем, что с их открытием значительно расширились инструментальные возможности исследования физических характеристик металлических стекол. До сих пор наименее изученными являются процессы необратимой структурной релаксации в металлических стеклах, происходящие в них при температурах ниже температуры стеклования. Акустические методы являются одним из наиболее эффективных способов исследования релаксационных процессов в твердых телах. В предыдущих работах [3,4] нами были изложены результаты исследований температурных зависимостей низкочастотного внутреннего трения и модуля сдвига в объемном металлическом стекле  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ . В рамках этих работ были выделены вклады обратимой и необратимой структурной релаксации в температурные зависимости затухания и модуля, получены оценки спектров энергий активации этих релаксационных процессов, предложена феноменологическая модель на основе центров с двухъямным энергетическим потенциалом, качественно описывающая весь набор наблюдаемых в эксперименте зависимостей. Данная работа является непосредственным продолжением этих исследований и посвящена изучению временных параметров необратимой структурной релаксации при разных температурах и влияния амплитуды звуковой деформации на поведение затухания и модуля сдвига в металлическом стекле Zr–Cu–Ni–Al–Ti.

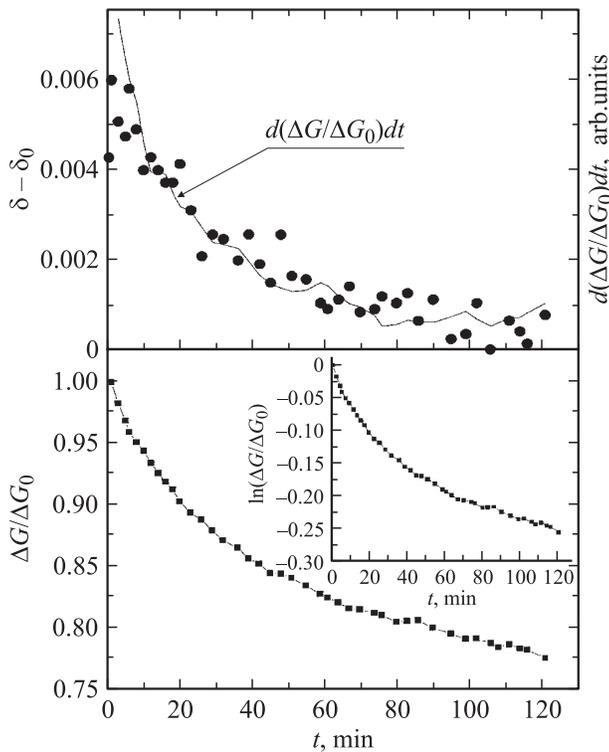
## 2. Методика эксперимента

Измерения затухания и модуля сдвига, как и в [3,4], проводились методом обратного крутильного маятника на частотах 10–25 Hz. Исходный сплав  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (at.%) готовился с помощью вакуумной индукционной плавки в условиях левитации, для получения металлического стекла производилась закалка выдавливанием расплава в вакуумированную медную изложницу, находящуюся при комнатной температуре, скорость закалки в районе температуры стеклования составляла около  $10^2$  K/s [3,5]. Структурное состояние сплава (аморфность) контролировалось с помощью рентгеновского анализа. Методика приготовления образцов и их параметров были такими же, как и в [3,4]. При изучении временных зависимостей затухания и модуля сдвига нагрев до температуры измерений проводился со скоростью около 2 K/min, снятие временных характеристик начиналось через 5 минут, необходимых для стабилизации температуры, которая поддерживалась в процессе измерения с точностью до 1 К. Амплитуда деформации изменялась в диапазоне от  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$ , приводимые в работе амплитудные зависимости снимались в процессе перехода от меньших к большим амплитудам. При обратном переходе от максимальных деформаций наблюдался небольшой гистерезис в затухании и модуле сдвига, который при комнатной температуре исчезал примерно через пять минут после возвращения на малые амплитуды деформации (при повышении температуры это время сокращалось). Данный факт свидетельствует о том, что в процессе измерения на больших амплитудах не происходило накопления

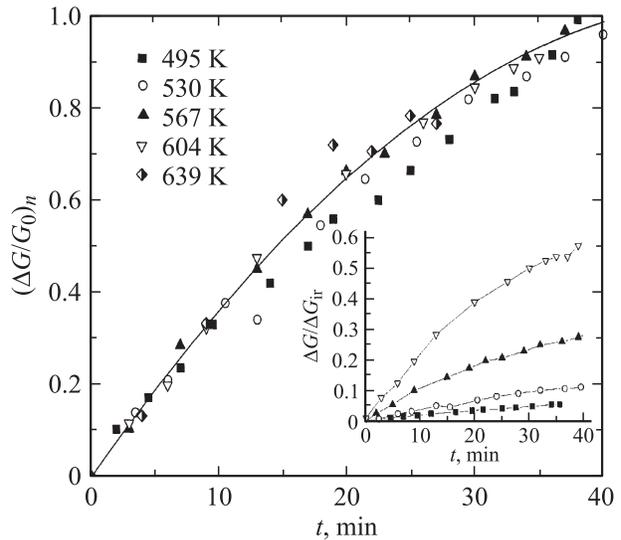
необратимых структурных изменений в материале. Измерения проводились в диапазоне температур от комнатной до примерно 640–650 К, что примерно соответствовало температуре стеклования при использовавшейся скорости нагрева [3,4].

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Временные зависимости. На рис. 1 приведены характерные временные зависимости необратимой части вклада в декремент затухания  $\delta - \delta_0$  ( $\delta_0$  — обратимая часть затухания) и относительного изменения необратимого вклада в модуль сдвига,  $\Delta G/\Delta G_0 = (G(t) - G_0)/(G(0) - G_0)$  ( $G_0$  — величина модуля при данной температуре в релаксированном состоянии, т.е. после отжига при 640–650 К). Как было показано в [3,4], в рамках модели релаксационных центров с несимметричным двухъямным потенциалом величина необратимого вклада в модуль сдвига пропорциональна концентрации неравновесных энергетических состояний  $n_{ir}$ , а необратимая часть декремента затухания пропорциональна  $n_{ir}/\omega\tau \sim \partial n_{ir}/\partial t$ , где  $\omega$  — круговая частота,  $\tau$  — время релаксации. Действительно, как видно из рис. 1, временные зависимости необратимого вклада в декремент и производной по времени необратимого вклада в модуль соответствуют друг другу. В то же время получаемые временные зависимости не описы-



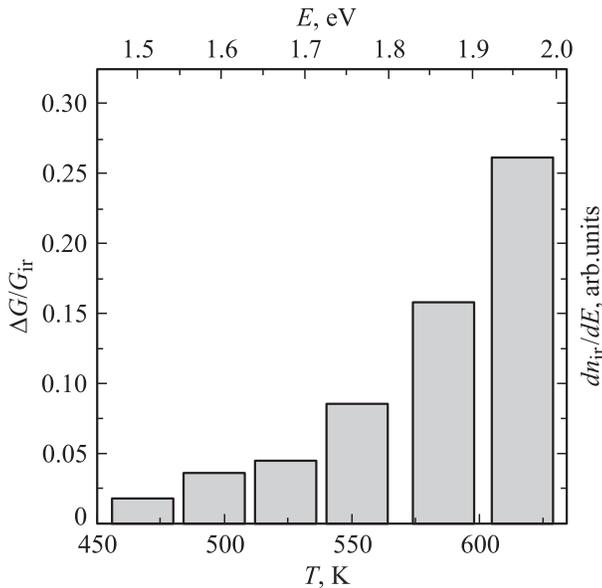
**Рис. 1.** Временные зависимости изменения необратимых вкладов в декремент затухания и изменение модуля сдвига  $\Delta G/\Delta G_0$  и его производной по времени в сплаве  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  при температуре 580 К. На вставке — зависимость  $\ln(\Delta G/\Delta G_0)$  от времени.



**Рис. 2.** Временные зависимости модуля сдвига в сплаве  $Zr-Cu-Ni-Al-Ti$  при разных температурах, нормированные на величину максимального изменения модуля. На вставке — временная зависимость величины относительной релаксации необратимого вклада в модуль сдвига при разных температурах.

ваются одним временем релаксации. На вставке к рис. 1 показана зависимость  $\ln(\Delta G/\Delta G_0)$  от  $t$ . Видно, что она нелинейна, и характерные времена релаксации в начале и в конце процесса измерения отличаются примерно на порядок. Это вполне согласуется с известными данными о том, что релаксационные процессы в металлических стеклах характеризуются широким спектром энергий активации и соответственно времен релаксации.

На рис. 2 показаны временные зависимости необратимого вклада в модуль сдвига, измеренные последовательно через одинаковые температурные интервалы при примерно равных временах выдержек при каждой температуре. Видно (вставка на рис. 2), что с увеличением температуры величина относительной релаксации необратимого вклада  $\Delta G/\Delta G_{ir} = (G(0) - G(t))/(G(0) - G_0)$  за время измерения увеличивается, что свидетельствует о большей плотности  $(\partial n_{ir}/\partial E)$  неравновесных состояний с большими энергиями активации  $E$ . При этом временные зависимости необратимого вклада в модуль, нормированные на величину его изменения за полное время измерения  $(\Delta G/G)_n = \Delta G(t)/\Delta G(t_{max})$  для разных температур, практически идентичны, т.е. при таком ступенчатом изменении температуры процессам необратимой релаксации для всех изотерм соответствует одинаковый набор характерных времен. Это обстоятельство связано с тем, что при  $E/T \gg 1$  и достаточно широком исходном спектре энергий активации необратимой релаксации уже после небольшой изотермической выдержки происходит резкое, практически ступенчатое обрезание его низкоэнергетической части (см., например, [6]), и при каждом последующем отжиге происходит лишь сдвиг этой ступени в сторону



**Рис. 3.** Зависимость от температуры глубины необратимой релаксации модуля сдвига при последовательных изотемпературных выдержках и соответствующий этим данным спектр энергий активации необратимой релаксации.

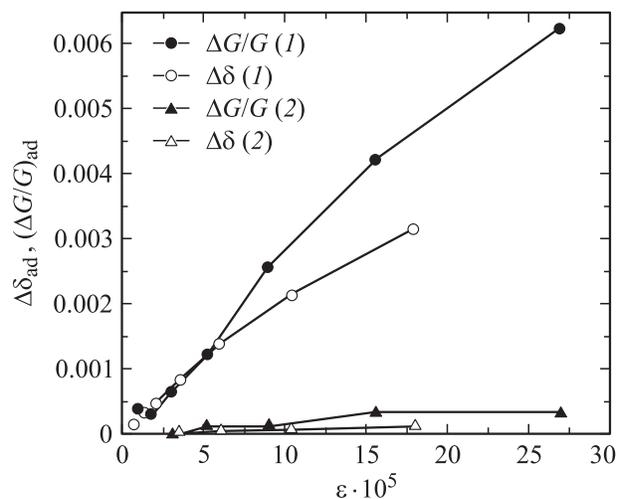
больших энергий (на одну и ту же величину, если времена изотемпературных выдержек и температурные интервалы между ними остаются постоянными). Таким образом, при каждом таком отжиге в процессе релаксации эффективно участвует лишь узкая полоса энергий активации с характерной энергией, пропорциональной температуре (так как  $\tau = \tau_0 \exp(E/T)$ ) [7,8]. В этом случае глубина релаксации модуля за время изотемпературной выдержки  $\Delta G/G_{ir} = \Delta G(t_{max})/(\Delta G)_{ir}$  (где  $(\Delta G)_{ir}$  — полная величина изменения модуля сдвига в результате необратимой структурной релаксации) должна быть пропорциональна средней плотности неравновесных энергетических состояний в этой полосе. Это позволяет, оценив по зависимости изменения модуля со временем при какой-либо температуре характерные времена релаксации, восстановить из подобных экспериментов спектр энергий активации необратимой релаксации. (Неконтролируемые первые 5 минут выдержки, при которых происходила стабилизация температуры, могли, по нашим оценкам, примерно на 10–15% уменьшить величины измеряемых глубин релаксации при каждой температуре, но не повлиять на их соотношение при разных температурах.)

На рис. 3 показан рассчитанный таким образом спектр энергий активации необратимой структурной релаксации в исследуемом сплаве. Расчет проводился из экспериментальных данных, полученных при временах изотемпературных выдержек в 30 минут с температурными интервалами между ними около 30 К. При оценке абсолютных величин энергий активации принималось  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  с [7,8]. Необходимо отметить, что полученные характеристики спектра энергий активации практически совпали с предыдущими результатами [3,4], где его оценка

проводилась по температурной зависимости необратимого вклада в декремент затухания.

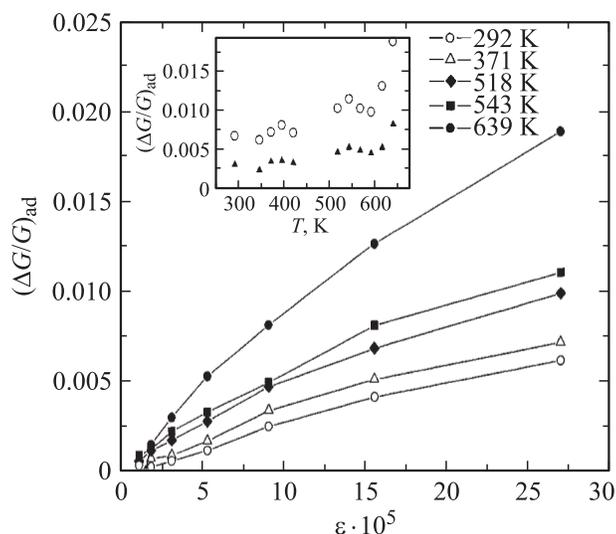
3.2. Амплитудные зависимости. При изучении влияния амплитуды крутильных колебаний на затухание и изменение модуля сдвига в as-quenched образцах аморфного сплава Zr–Cu–Ni–Al–Ti выяснилось, что в них наблюдается достаточно заметная амплитудная зависимость декремента затухания и модуля. На рис. 4 величины амплитудно-зависимого вклада в затухание  $\Delta\delta_{ad} = \delta(\varepsilon) - \delta(0)$  и относительное изменение модуля  $(\Delta G/G)_{ad} = (G(\varepsilon) - G(0))/G(0)$  от амплитуды деформации  $\varepsilon$  при комнатной температуре для одного из образцов (величины  $\delta(0)$  и  $G(0)$  определялись путем экстраполяции амплитудных зависимостей на нулевую амплитуду). Этот амплитудно-зависимый вклад не является аппаратным: на этом же рисунке (кривые 2) приведены амплитудные зависимости, полученные на образце закаленной стали той же формы и размеров, откуда следует, что возможный вклад измерительной установки в амплитудную зависимость как минимум на порядок ниже наблюдаемого в эксперименте. При малых амплитудах деформации, как видно из рисунка, величины амплитудно-зависимых вкладов в декремент и относительное изменение модуля пропорциональны амплитуде и одинаковы по величине, т. е. их отношение равно единице, при больших амплитудах величина отношения декремента к изменению модуля понижается с амплитудой.

На рис. 5 показаны для нескольких температур амплитудные зависимости модуля сдвига, снятые в процессе непрерывного нагрева образца со скоростью 2 К/мин, а на вставке к рисунку показаны температурные зависимости амплитудно-зависимого вклада для двух амплитуд деформации. Видно, что с увеличением температуры вплоть до примерно 600 К амплитудные зависимости постепенно усиливаются (приблизительно пропорцио-

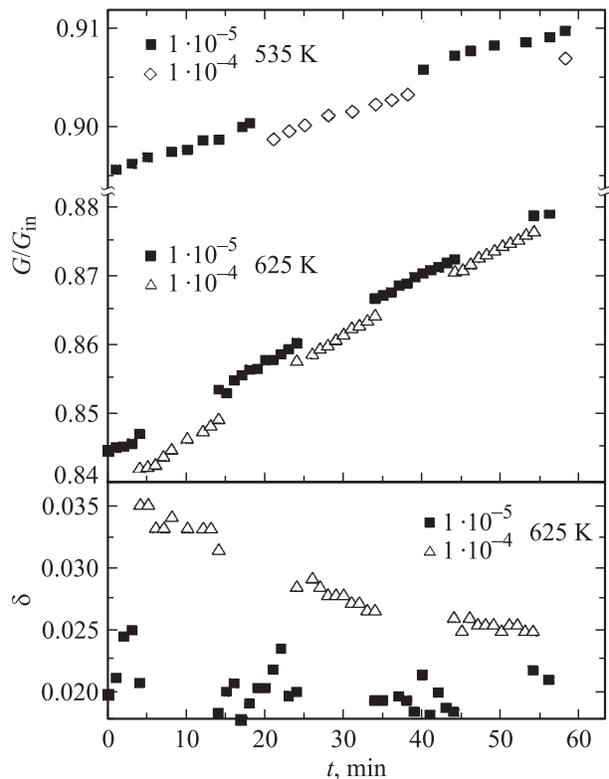


**Рис. 4.** Зависимость от амплитуды деформации амплитудно-зависимых вкладов в декремент затухания и модуль сдвига в сплаве  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (1) и закаленной стали (2) при комнатной температуре.

нально  $T$ ) и лишь выше начинают резко возрастать. При возврате к комнатной температуре амплитудные зависимости как модуля, так и затухания, как правило, оставались на том же уровне (иногда чуть ниже), что и до отжига. Таким образом, можно предполагать, что амплитудно-зависимый вклад является обратимым (по крайней мере, при отжигах до температур 600–640 К). Для проверки этого были проведены опыты по влиянию амплитуды на затухание изменение модуля сдвига в процессе изотермических выдержек. На рис. 6 приведены данные по изменению со временем относительной величины модуля сдвига  $G/G_{in}$  ( $G_{in}$  — величина модуля при комнатной температуре в исходном состоянии) для двух температур выдержки. В процессе измерений осуществлялся переход с минимальной амплитуды деформации ( $1 \cdot 10^{-5}$ ) на порядок большую ( $1 \cdot 10^{-4}$ ). При обеих температурах происходил процесс необратимой структурной релаксации (модуль сдвига со временем увеличивался). Из рисунка также видно, что амплитуда деформации не влияет на процесс релаксации (после обратного перехода с большой амплитуды на меньшую изменение модуля со временем выходит на ту же зависимость от времени, что и до перехода на большую амплитуду) при всех температурах. В то же время при меньшей температуре процесс релаксации не сопровождается изменением амплитудно-зависимого вклада (кривые временных зависимостей при малой и большой амплитудах расположены параллельно друг другу). Такая же картина наблюдалась и при других температурах, меньших 600 К. И лишь при температурах, больших 600 К, в процессе релаксации происходило уменьшение амплитудно-зависимого вклада как в изменение модуля, так и в декремент затухания (рис. 6).



**Рис. 5.** Зависимость от амплитуды деформации амплитудно-зависимой части изменения модуля сдвига в сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti при разных температурах. На вставке: зависимость от температуры амплитудно-зависимого вклада в модуль сдвига при двух амплитудах деформации:  $2.7 \cdot 10^{-4}$  (1) и  $8 \cdot 10^{-5}$  (2).



**Рис. 6.** Зависимость от времени относительного изменения модуля (при температурах 535 и 625 К) и затухания (625 К) в процессе релаксации при двух уровнях амплитуды звуковой деформации  $\varepsilon$  ( $1 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$ ).

Таким образом, можно сделать вывод, что процесс необратимой релаксации амплитудно-зависимого вклада начинается лишь при температурах выше 600 К, т.е. характеризуется гораздо большими энергиями активации, чем для амплитудно-независимой части затухания и модуля. Это означает, что скорее всего, элементы структуры, определяющие амплитудно-зависимое внутреннее трение в объемном металлическом стекле, отличны от тех релаксационных центров, с которыми связана необратимая релаксация амплитудно-независимых затухания и модуля сдвига.

### Список литературы

- [1] W.L. Johnson. MRS Bulletin **24**, 42 (1999).
- [2] A. Inoue. Acta Mater. **48**, 279 (2000).
- [3] Н.П. Кобелев, Е.Л. Кольванов, В.А. Хоник. ФТТ **45**, 12, 2124 (2003).
- [4] Н.П. Кобелев, Е.Л. Кольванов, В.А. Хоник. Вест. Тамбовского ун-та **8**, 4, 545 (2003).
- [5] A.E. Berlev, O.P. Bobrov, V.A. Khonik, K. Csach, A. Juríková, J. Miškuf, H. Neuhäuser, M.Yu. Yazvitsky. Phys. Rev. B **68**, 132 303-1 (2003).
- [6] V.A. Khonik. Phys. Stat. Sol. (a) **177**, 173 (2000).
- [7] V.A. Khonik, K. Kitagawa, H. Morii. J. Appl. Phys. **87**, 12, 8440 (2000).
- [8] Yu.V. Fursova, V.A. Khonik. Phil. Mag. Lett. **82**, 10, 567 (2002).