

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 ~ 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 $\delta - \delta_0$ (δ_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 ω — круговая частота, τ — 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-

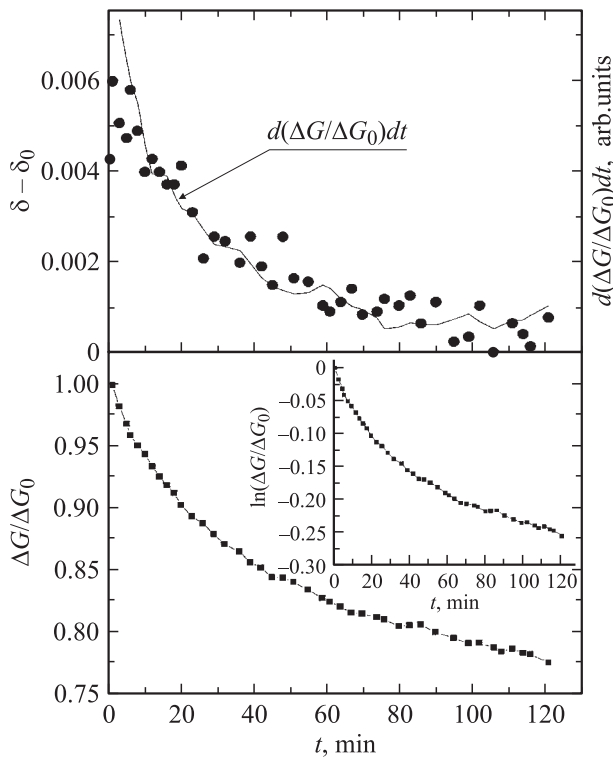


Рис. 1. Временные зависимости изменения необратимых вкладов в декремент затухания и изменение модуля сдвига $\Delta G/\Delta G_0$ и его производной по времени в сплаве $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ при температуре 580 К. На вставке — зависимость $\ln(\Delta G/G_0)$ от времени.

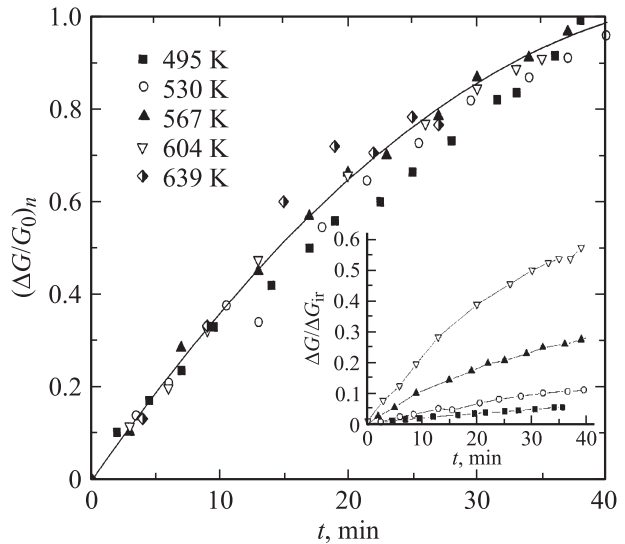


Рис. 2. Временные зависимости модуля сдвига в сплаве $Zr-Cu-Ni-Al-Ti$ при разных температурах, нормированные на величину максимального изменения модуля. На вставке — временная зависимость величины относительной релаксации необратимого вклада в модуль сдвига при разных температурах.

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

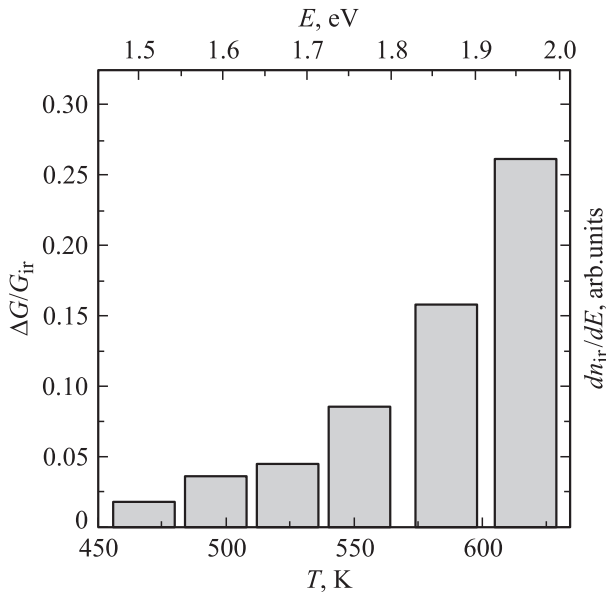


Рис. 3. Зависимость от температуры глубины необратимой релаксации модуля сдвига при последовательных изотемпературных выдержках и соответствующий этим данным спектр энергий активации необратимой релаксации.

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 $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s [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 ε 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-

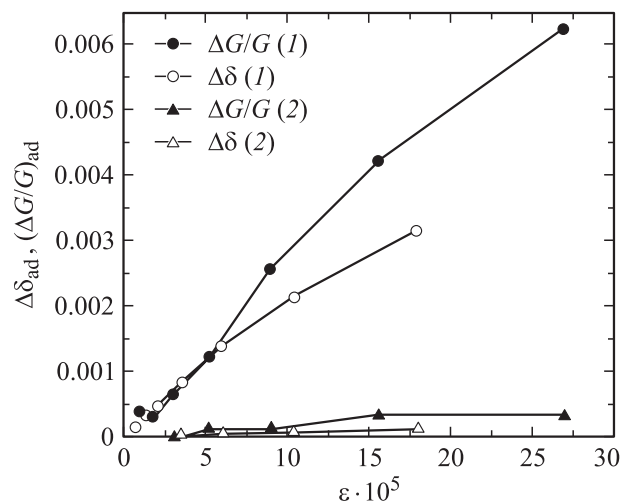


Рис. 4. Зависимость от амплитуды деформации амплитудно-зависимых вкладов в декремент затухания и модуль сдвига в сплаве Zr_{52.5}Ti₅Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀ (1) и закаленной стали (2) при комнатной температуре.

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).

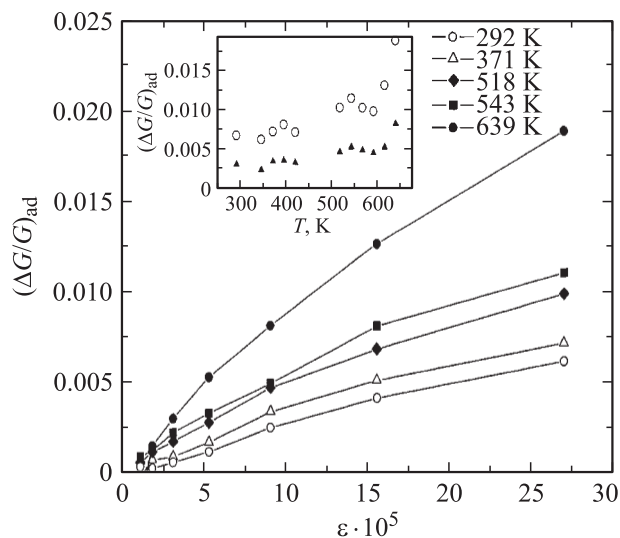


Рис. 5. Зависимость от амплитуды деформации амплитудно-зависимой части изменения модуля сдвига в сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti при разных температурах. На вставке: зависимость от температуры амплитудно-зависимого вклада в модуль сдвига при двух амплитудах деформации: $2.7 \cdot 10^{-4}$ (1) и $8 \cdot 10^{-5}$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

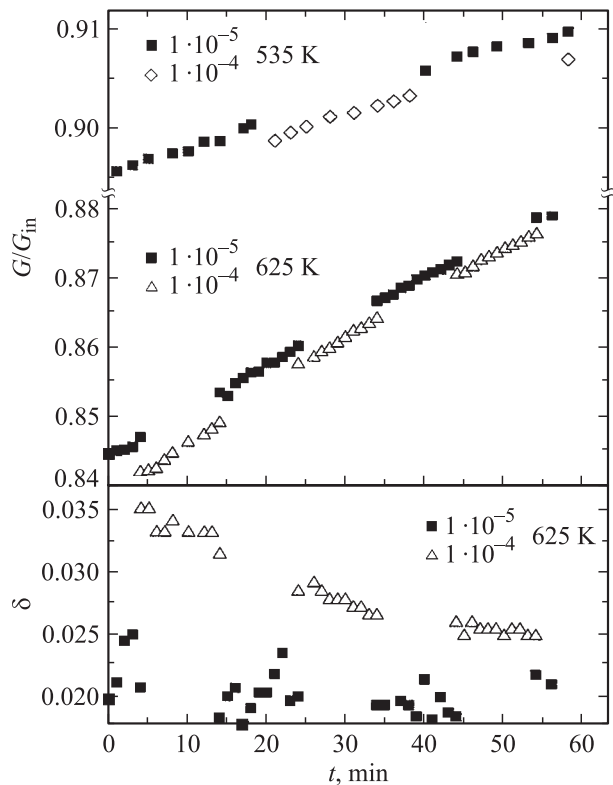


Рис. 6. Зависимость от времени относительного изменения модуля (при температурах 535 и 625 К) и затухания (625 К) в процессе релаксации при двух уровнях амплитуды звуковой деформации ε ($1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$).

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).