

Влияние деформационной и термической обработок на затухание и модуль сдвига в объемном металлическом стекле Zr–Cu–Ni–Al–Ti

© 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 1 июня 2004 г.

В окончательной редакции 7 июля 2004 г.)

Исследовано влияние деформации прокаткой и закалки от температур, близких к температуре стеклования, на затухание и модуль сдвига предварительно отожженных образцов объемного металлического стекла $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$. Обнаружено, что эти обработки приводят к восстановлению „необратимых“ вкладов в затухание и модуль сдвига, а деформационная обработка ведет к увеличению амплитудно-зависимого внутреннего трения.

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

1. Введение

В металлических стеклах, находящихся в структурно-неравновесном состоянии, могут происходить процессы необратимого изменения их структуры (так называемая „необратимая“ структурная релаксация), которые существенно влияют на их физические характеристики. Наименее исследованными до сих пор остаются процессы необратимой структурной релаксации, протекающие при температурах ниже температуры стеклования T_g . Между тем исследования этих процессов могут дать полезную информацию о характере и природе энергетических возбуждений, существующих в стеклах выше температуры стеклования.

В наших предыдущих работах [1–3] методом низкочастотного внутреннего трения исследовались температурные и временные зависимости необратимой структурной релаксации объемного металлического стекла $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$. Было показано, что процессы необратимого изменения модуля сдвига и затухания звука, связанного с процессом структурной релаксации, начинаются примерно на 100 К ниже температуры стеклования и в основном заканчиваются вблизи T_g . На основе анализа температурных, временных и частотных зависимостей затухания и модуля сдвига была предложена феноменологическая модель этих процессов, базирующаяся на предположении о наличии релаксационных центров типа упругих диполей с несимметричным двухъямным энергетическим потенциалом. В рамках модели предполагалось, что необратимые изменения затухания и модуля сдвига связаны с релаксацией неравновесных высокоэнергетических состояний этих центров, „замороженных“ в процессе закалки стекла. Были получены оценки спектра энергий активации необратимой релаксации. При этом отмечалось, что характерные энергии в этом спектре (~ 2 eV) лишь ненамного (на 0.2–0.3 eV) ниже энергий активации обратимой (параметры которой

воспроизводятся при термоциклировании) релаксации в этом сплаве, протекающей при температурах выше температуры стеклования [1,2]. Поэтому было сделано предположение, что обратимая и необратимая части релаксационного спектра связаны с одними и теми же центрами и процесс обратимой структурной релаксации обусловлен термоактивированными переходами между их высоко- и низкоэнергетическими состояниями. В этом случае при температурах выше T_g высокоэнергетические состояния релаксационных центров снова должны заполняться, при быстрой закалке сплава от этих температур следует ожидать частичного восстановления „необратимых“ вкладов в затухание и модуль сдвига. Поэтому одна из целей данной работы состояла в проверке этого предположения.

Другим способом восстановления необратимой релаксации, если полагать, что во время такой релаксации не происходит полного разрушения участвующих в ней центров, а лишь реализуется их переход в нижнее энергетическое состояние, является высокоэнергетическое воздействие при комнатной температуре. Одним из видов такого воздействия может быть пластическая деформация. Поскольку уровень напряжений, при которых начинают деформироваться объемные металлические стекла, весьма высок, можно ожидать механической активации высокоэнергетических состояний центров при таком воздействии. Поэтому второй целью данной работы была проверка возможности восстановления необратимой структурной релаксации путем деформационной обработки.

2. Методика

Измерения логарифмического декремента затухания и модуля сдвига, как и в [1–3], проводились с помощью обратного крутильного маятника. Частота изме-

рений составляла 10–20 Нз. Все измерения были выполнены на образцах объемного металлического стекла $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$. Исходный сплав 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 К/с [1–4]. Характерные размеры образцов (сечение ~ 2 мм², длина 25–40 мм) и способ их приготовления (электроискровая резка и последующая механическая шлифовка) были такими же, как в [1–3]. Структурное состояние (аморфность) образцов контролировалось методом рентгенографии. Температуры стеклования и начала кристаллизации сплава составляли (для скорости нагрева 2 К/мин) соответственно около 650 и 700 К.

Все образцы, на которых исследовалось влияние термической или деформационной обработки, были предварительно отожжены для устранения в них необратимых изменений затухания и модуля сдвига. Для этого все они по описанной в [1,2] процедуре нагревались до температуры около 650–660 К, при этом в процессе нагрева и охлаждения (со скоростью около 2 К/мин) проводились измерения затухания и модуля сдвига. Величина необратимого изменения модуля сдвига (его увеличения при комнатной температуре) после такой обработки в исследуемых образцах составляла от 7 до 15%. При повторном циклировании (до 650–680 К) никаких необратимых изменений затухания и модуля сдвига уже не наблюдалось. После этого образцы подвергались термической или деформационной обработке.

Термическая обработка (закалка) образцов выполнялась следующим образом: образцы на 5 мин помещались в ванну с расплавом олова (температура расплава от 660 до 690 К), после чего проводилась их закалка в воду. Деформационная обработка осуществлялась путем прокатки при комнатной температуре до степеней деформации от 4 до 25%. После термической или деформационной обработки проводились повторные измерения температурных зависимостей затухания и модуля сдвига G . Скорость изменения температуры при этом составляла около 2 К/мин.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости модуля сдвига в циклах нагрева и охлаждения для одного из образцов после термической обработки (закалки). Как видно из этого рисунка, в образце снова наблюдается необратимое изменение модуля сдвига. Температурная зависимость необратимого вклада показана на вставке к рис. 1; ее характер аналогичен наблюдаемому для as-quenched (закаленных из расплава) образцов $Zr-Cu-Ni-Al-Ti$ [1,2], при этом, как и в [1,2], в области температур выше 500 К фиксировался необратимый вклад в затухание. В данных экспериментах нам не

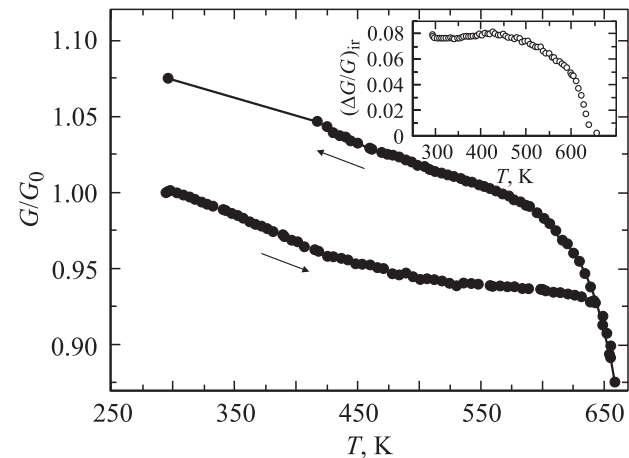


Рис. 1. Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига в образце объемного металлического стекла $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ (после его закалки от температуры 690 К) в ходе циклов нагрева и охлаждения со скоростью 2 К/мин. На вставке — температурная зависимость необратимого вклада в модуль сдвига.

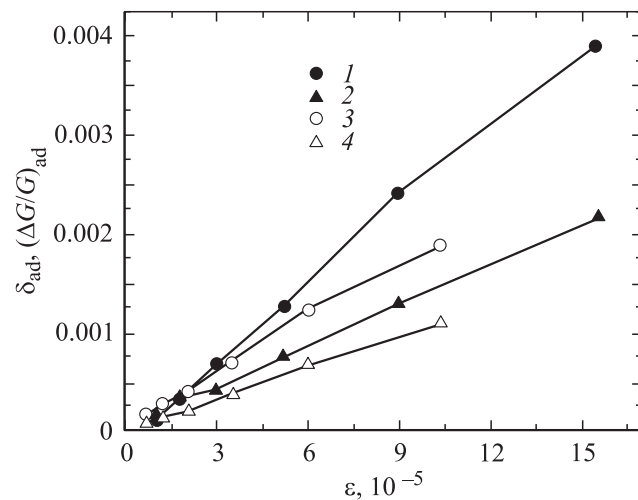


Рис. 2. Амплитудно-зависимые вклады в модуль сдвига (1, 2) и декремент затухания (3, 4) в сплаве $Zr-Cu-Ni-Al-Ti$ при комнатной температуре после закалки от температуры 690 К (1, 3) и последующего нагрева до температуры 670 К (2, 4).

удалось заметить существенного влияния температуры, от которой проводилась закалка, на величину восстановленного необратимого вклада в модуль сдвига. Наблюдаемые различия (от около 7% при закалке от 660 К до примерно 8.5% для 690 К) слишком малы, чтобы обсуждать характер ее влияния. Для этого нужны дополнительные эксперименты с гораздо большей статистикой и в более широком интервале температур, от которых проводится закалка.

После термической обработки в образцах наблюдалась зависимость затухания и модуля сдвига от амплитуды деформации ε (рис. 2), при этом величина амплитудно-зависимого вклада была примерно на том

же уровне, что и в as-quenched образцах [3]. Отжиг при температурах выше 600 К приводил к некоторому ослаблению амплитудных зависимостей, однако полностью их не устранял.

Деформационная обработка также привела к возникновению необратимых изменений в затухании и модуле сдвига (рис. 3). В этом случае, однако, эффект оказался заметно меньшим, чем при термической обработке (от $\sim 2.5\%$ изменения модуля при 4% деформации до $\sim 4.5\%$ при прокатке на 25%). Амплитудные зависимости в деформированных образцах оказались почти на порядок сильнее (рис. 4), чем в подвергнутых термообработке и as-quenched образцах. Отжиг при высоких температурах приводил в деформированных образцах к более существенному относительному

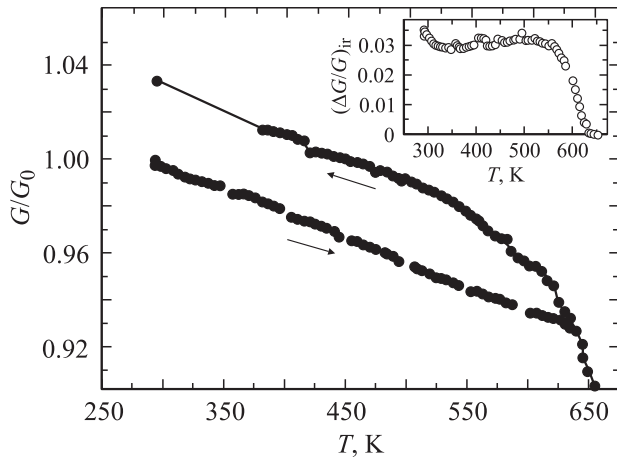


Рис. 3. Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига в образце $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ (после его деформации прокаткой на 15%) в ходе циклов нагрева и охлаждения со скоростью 2 К/мин. На вставке — температурная зависимость необратимого вклада в модуль сдвига.

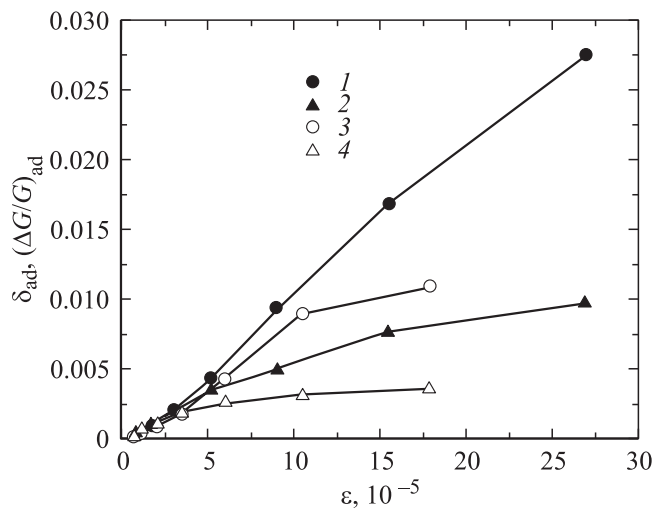


Рис. 4. Амплитудно-зависимые вклады в модуль сдвига (1, 2) и декремент затухания (3, 4) в сплаве $Zr-Cu-Ni-Al-Ti$ при комнатной температуре после деформации прокаткой на 4% (1, 3) и последующего нагрева до температуры 660 К (2, 4).

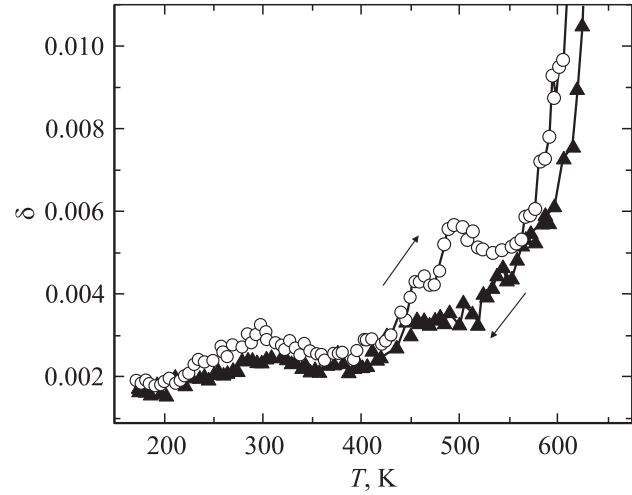


Рис. 5. Температурные зависимости декремента затухания (частота 15 Hz) в образце аморфного сплава $Zr-Cu-Ni-Al-Ti$ (после его деформации прокаткой на 25%) в ходе циклов нагрева и охлаждения.

уменьшению амплитудно-зависимых вкладов (рис. 3), хотя также их полностью не устранял. Деформационная обработка привела к появлению двух дополнительных пиков внутреннего трения в районе 300 и 500 К (рис. 5). Высокотемпературный пик полностью устранялся, а низкотемпературный заметно уменьшался, но полностью не исчезал в результате нагрева до температуры ~ 670 К. Мы не исследовали более подробно характеристики этих пиков, хотя следует отметить, что деформационные пики, аналогичные пику при 300 К, ранее наблюдались в обычных металлических стеклах (см., например, [5]). Такие пики по многим параметрам очень напоминают пики Хасигути в кристаллах, поэтому кажется естественным связать их с дефектами, аналогичными дислокациям в кристаллах. Однако, поскольку существование дислокаций в аморфных материалах до сих пор остается дискуссионным, вопрос о механизме возникновения этих пиков пока открыт. Это же касается и амплитудных зависимостей затухания и изменения модуля сдвига. Они имеют явно деформационную природу, и в кристаллических материалах подобное амплитудно-зависимое трение обычно связывают с дислокациями (например, — отрывом их от точек закрепления [6,7]).

Необходимо отметить, что амплитудно-зависимое внутреннее трение (гистерезисного типа) можно получить и в модели релаксационных центров с двухъямным энергетическим потенциалом. При $\omega\tau \gg 1$ (ω — круговая частота, $\tau = \tau_0 \exp(E/T)$, τ_0^{-1} — характерная частота попыток, E — энергия активации перехода из одного энергетического минимума в другой) и малых амплитудах деформации релаксационные вклады в затухание и модуль сдвига будут малы. С увеличением амплитуды деформации (до уровня $\varepsilon_0 \approx E/(GV)$ при 0 К и $\varepsilon \approx \varepsilon_0 [1 - (T/E \ln \frac{1}{\omega\tau_0})^m] = \varepsilon_0 [1 - (1 - T/E \ln \omega\tau)^m]$ при конечной температуре; V — активационный объем, m — численный коэффициент, зависящий от

формы барьера) в процессе циклирования нагрузки будет происходить переключение состояний центра (переход из одного энергетического минимума в другой), приводящее к дополнительному внутреннему трению гистерезисного типа. Однако в любом случае такие центры не могут быть простой малоатомной конфигурацией. Из приведенных формул для уровня амплитуды деформации, при которой появляется амплитудно-зависимое внутреннее трение, следует достаточно естественное заключение, что VGe должно быть больше T , откуда легко получить следующую оценку: для того чтобы наблюдать амплитудные зависимости при тех амплитудах деформации, которые реализуются в эксперименте, активационный объем такого центра должен составлять, как минимум, несколько nm^3 . В этом случае, по-видимому, единственными возможными претендентами на роль таких релаксационных центров могут быть кластеры. Заметим, что эта оценка активационного объема отнюдь не противоречит и дислокационной модели амплитудно-зависимого внутреннего трения.

4. Заключение

Таким образом, проведенные эксперименты подтвердили, что с помощью специальной термической или деформационной обработки можно, по крайней мере частично восстановить необратимый вклад во внутреннее трение и модуль сдвига в объемном металлическом стекле, т.е. так называемая „необратимая“ структурная релаксация является при определенных условиях обратимой. Это может оказаться достаточно принципиальным моментом для понимания процессов эволюции структуры аморфных материалов под влиянием внешних воздействий. Кроме того, это даст возможность в дальнейшем более детально исследовать „необратимую“ структурную релаксацию (и ее связь с обратимыми релаксационными процессами), поскольку появляются способы неоднократного восстановления ее на одних и тех же образцах, причем достаточно контролируемым образом.

Авторы выражают признательность А.С. Аронину и М.И. Карпову за помощь в обработке образцов.

Список литературы

- [1] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. ФТТ **45**, 12, 2124 (2003).
- [2] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. Вестн. Тамбов. ун-та **8**, 4, 545 (2003).
- [3] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. ФТТ **47**, 3, 400 (2005).
- [4] A.E. Berlev, O.P. Bobrov, V.A. Khonik, K. Csach, A. Juríková, J. Miškuf, H. Neuhäser, M.Yu. Yazvitsky. Phys. Rev. B **68**, 13 2303-1 (2003).
- [5] V.A. Khonik, L.V. Spivak. Acta Mat. **44**, 1, 367 (1996).
- [6] A. Granato, K. Lücker. J. Appl. Phys. **27**, 583 (1956).
- [7] L.J. Teutonico, A.V. Granato, K. Lücker. J. Appl. Phys. **35**, 220 (1964).