

07,01

## Зависимость модуля сдвига стекла от модуля сдвига кристалла и кинетики структурной релаксации для системы $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$

© А.С. Макаров<sup>1</sup>, Ю.П. Митрофанов<sup>1</sup>, Г.В. Афонин<sup>1</sup>, В.А. Хоник<sup>1</sup>, Н.П. Кобелев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: asmakarov@vspsu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2014 г.)

Показано, что температурный коэффициент модуля сдвига стекла  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  при постоянной концентрации замороженных „дефектов“ типа межузельных гантелей совпадает с таковым для того же сплава в кристаллическом состоянии. Релаксация „дефектной“ подсистемы приводит к положительным или отрицательным изменениям этого коэффициента в зависимости от знака изменения концентрации „дефектов“. Проведен расчет концентрации „дефектов“ в исходном и релаксированном состояниях стекла как функции температуры для разных скоростей нагрева и тепловой предыстории.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 3.114.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности).

### 1. Введение

Металлические стекла (МС) изготавливают путем быстрого переохлаждения расплава, который в свою очередь формируется при плавлении материнского кристалла. Эта простая констатация приводит к выводу о том, что должна существовать „органическая“ связь между свойствами стекла и исходного кристалла. Между тем экспериментально проверенные проявления этой связи, насколько нам известно, пока не выявлены, за исключением нескольких результатов, рассмотренных далее.

Очевидно также, что связь свойств стекла и кристалла зависит от механизма плавления кристалла. Несмотря на то что термодинамика плавления хорошо известна, общепризнанной теории плавления не существует до сих пор даже для простых металлов [1–3]. Перспективный подход как к механизму плавления, так и к выявлению указанной выше связи может быть сформулирован в рамках межузельной теории, предложенной Гранато [4,5]. Экспериментальной основой этой теории послужили измерения [6], показавшие сильное снижение модуля сдвига монокристаллической меди при низкотемпературном мягком нейтронном облучении. Анализ показал, что это явление обусловлено генерацией в результате облучения межузельных атомов в гантельной конфигурации (межузельных гантелей, в англоязычной литературе dumbbell/split interstitials или interstitialcies). В настоящее время принято считать, что межузельные гантели являются основным состоянием межузельных атомов в кристаллах [7,8].

Экстраполяция зависимости модуля сдвига  $G$  от концентрации межузельных гантелей  $c$  в экспериментах [6] показала, что  $G$  обратиться в нуль при  $c \sim 2\text{--}3\%$ . Между тем нулевой (или очень малый) модуль сдвига

характерен для расплава. Эти наблюдения послужили основой межузельной теории, согласно которой плавление происходит вследствие сдвиговой неустойчивости кристаллической решетки, обусловленной термоактивируемым ростом концентрации межузельных гантелей. В расплаве межузельные гантели сохраняют индивидуальность [9], а стекло является замороженным расплавом. Некристалличность стекла определяет его структурную релаксацию и, как следствие, релаксацию свойств при термообработке. При этом одним из механизмов структурной релаксации в рамках такого подхода является изменение концентрации „дефектов“ типа межузельных гантелей, замороженных в результате закалки расплава [10]. Такой концептуальный подход позволяет количественно интерпретировать целый ряд явлений, обусловленных структурной релаксацией металлических стекол (см. работы [10–12] и цитируемую в них литературу).

Связь между стеклом и материнским кристаллом заложена уже в основном уравнении межузельной теории, связывающем модуль сдвига стекла  $G$ , концентрацию имеющихся межузельных гантелей  $c$  и модуль сдвига материнского кристалла  $G_x$  [4,5,13]:

$$G = G_x \exp(-\alpha\beta c), \quad (1)$$

где  $\beta$  — безразмерная сдвиговая восприимчивость,  $\alpha \sim 1$ . Уравнение (1) после дифференцирования по температуре  $T$  можно привести к виду

$$\beta \frac{dc(T)}{dT} = \frac{d}{dT} \ln \left( \frac{G_x(T)}{G(T)} \right). \quad (2)$$

Из этой формулы следует, что при постоянной концентрации „дефектов“ (т.е. при отсутствии релаксации в подсистеме „дефектов“) правая часть уравне-

ния (2) должна обратиться в нуль. Это эквивалентно равенству температурных коэффициентов модуля сдвига стеклообразного и кристаллического состояний:  $G^{-1}dG(T)/dT = G_x^{-1}dG_x(T)/dT$ , что можно проверить экспериментально. С другой стороны, если  $dc/dT < 0$ , то температурный коэффициент модуля сдвига стекла должен стать выше такового для кристалла, что наблюдается при отжиге при температурах существенно ниже температуры стеклования  $T_g$ . Если концентрация „дефектов“ растет, то должно выполняться неравенство

$$G^{-1}dG(T)/dT < G_x^{-1}dG_x(T)/dT,$$

что может иметь место при термообработке при температурах вблизи или выше  $T_g$ .

Первая экспериментальная проверка этих выводов из уравнения (2) была выполнена в работе [14] на металлическом стекле  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . Сплав этого состава хорошо стеклуется и поэтому часто используется в качестве модельного материала. Проведенные измерения модуля сдвига подтвердили указанные выше следствия уравнения (2). Однако наличие значительного количества фосфора, вероятно, является причиной существенной релаксационной аномалии модуля сдвига сплава  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в кристаллическом состоянии, имеющей место при температурах несколько ниже  $T_g$  и зависящей от скорости нагрева [14]. Именно этот интервал важен для указанного анализа. Этот факт, вообще говоря, может поставить под сомнение выводы работы [14], так как формула (2) содержит производную модуля сдвига кристалла по температуре. Поскольку предполагаемый этой формулой вывод о взаимосвязи модуля сдвига материала в аморфном и кристаллическом состоянии является принципиально важным и поэтому требует тщательной экспериментальной проверки, представляет интерес апробировать эту формулу на стеклах других металлических систем. Результаты соответствующих экспериментов представлены в настоящей работе. В качестве объекта исследований выбран сплав  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ , не проявляющий аномалий модуля сдвига в кристаллическом состоянии. Результаты исследования подтверждают предсказания межузельной теории.

## 2. Методика эксперимента

Сплав  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  (at.%) приготавливался левитационной плавкой в вакууме (чистота компонентов не хуже 99.95%). Объемные стекла были получены путем реактивной закалки расплава в медную изложницу с полостью размером  $2 \times 5 \times 60$  мм. Скорость закалки вблизи температуры стеклования  $T_g$  составляла около 200 К/с. Некристалличность полученных отливок контролировалась с помощью рентгеновского дифрактометра SIEMENS D5000 в  $CuK\alpha$ -излучении. Калориметрические исследования были проведены на дифференциальном сканирующем калориметре Perkin–Elmer Diamond DSC. Измерения модуля сдвига проводились с помощью высокочастотной бесконтактной методи-

ки электромагнитно-акустического преобразования в вакууме  $10^{-3}$  Па. Детали экспериментальной методики изложены в работах [10,15]. В образцах размером  $5 \times 5 \times 2$  мм возбуждались поперечные колебания на резонансной частоте  $f \approx 550$  kHz. Точность измерений  $f$  составляла около 10 ppm. Частота измерений  $f$  была равна  $\sim 0.1$  Hz. Относительные изменения модуля сдвига в результате термообработки характеризовались с помощью величины

$$g(T) = G(T)/G_0 - 1 = f(T)^2/f_0^2 - 1,$$

где  $f(T)$  и  $f_0$  — текущая и начальная (при комнатной температуре) частоты колебаний,  $G(T)$  и  $G_0$  — текущий и начальный модули сдвига соответственно. Абсолютное значение модуля сдвига рассчитывалось как

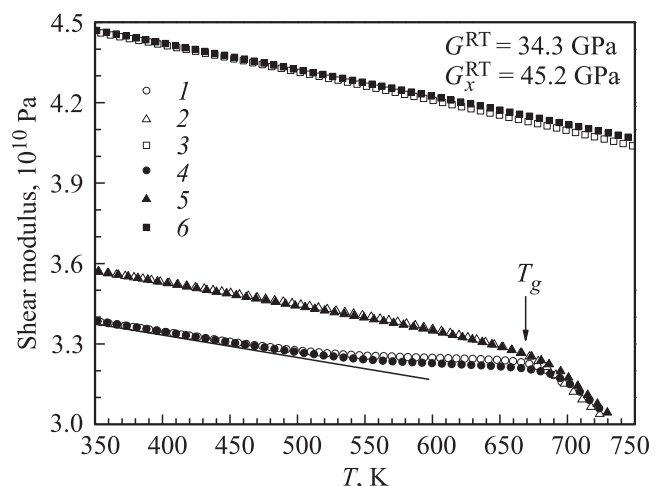
$$G(T) = G_0[1 + g(T)],$$

где  $G_0$  — значение модуля сдвига при комнатной температуре (34.3 GPa) [16].

Температура стеклования для исследуемого МС, определенная калориметрически по началу эндотермической реакции, составила 669, 673 и 680 К для скоростей нагрева 1.25, 2.5 и 5 К/мин соответственно.

## 3. Результаты эксперимента

Измерения модуля сдвига были выполнены при скоростях нагрева 1.25, 2.5 и 5 К/мин. На рис. 1 приведены температурные зависимости модуля сдвига исследуемого стекла в исходном состоянии, после релаксации путем нагрева в состояние переохлажденной жидкости и полной кристаллизации для скоростей нагрева 1.25 и



**Рис. 1.** Температурная зависимость модулей сдвига сплава  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  в свежезакаленном состоянии (1, 4), после релаксации (2, 5) и полной кристаллизации (3, 6) для скоростей нагрева 1.25 (1–3) и 5 К/мин (4–6). Стрелкой указана калориметрическая температура стеклования, определенная при скорости нагрева 1.25 К/мин. Указаны значения модуля сдвига стекла  $G^{RT}$  и кристалла  $G_x^{RT}$  при комнатной температуре.

5 K/min. Модуль сдвига  $G(T)$  стекла в исходном состоянии при температурах  $T < 450$  К линейно уменьшается вследствие ангармонизма межатомного взаимодействия (сплошная линия) вне зависимости от скорости нагрева (включая и скорость 2.5 K/min, для которой также справедливы все выводы, сделанные далее). При  $T > 450$  К появляется дополнительный рост модуля сдвига, связанный со структурной релаксацией ( $G$  лежит выше сплошной линии) и имеющий место вплоть до температур, близких к  $T_g$ . В случае стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  такой выраженный рост модуля сдвига при структурной релаксации не наблюдается [14].

При достижении температуры стеклования модуль сдвига начинает резко уменьшаться, что указывает на переход материала в состояние переохлажденной жидкости. Нагрев исходного стекла осуществлялся на  $\sim 50$  К выше  $T_g$ , после чего следовало охлаждение до комнатной температуры. Такой высокотемпературный отжиг, не приводящий к кристаллизации материала (что было подтверждено рентгеноструктурными исследованиями), подавляет релаксационные процессы в стекле, сопровождающиеся ростом модуля сдвига (см. выше). Это состояние материала далее называется релаксированным. Последующий нагрев релаксированного металлического стекла от комнатной температуры до  $T < 500$  К релаксации модуля сдвига не выявляет вне зависимости от скорости нагрева. При достижении калориметрической температуры стеклования наклон температурной зависимости модуля сдвига релаксированного стекла становится близким к таковому для исходного стекла в состоянии переохлажденной жидкости. Температурные зависимости модуля сдвига образцов после полной кристаллизации путем нагрева до 873 К и выдержки при этой температуре в течение 5 min отражают только ангармонизм атомных колебаний (рис. 1).

#### 4. Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют провести расчет правой части уравнения (2). Соответствующие данные по температурной зависимости производной  $d \ln(G_x(T)/G(T))/dT$  для исходного и релаксированного состояний исследуемого стекла при скорости нагрева 1.25 K/min приведены на рис. 2. Видно, что для исходного МС в интервале температур  $300 < T < 450$  К указанная производная близка к нулю. Во-первых, это доказывает то, что температурные коэффициенты модуля сдвига стекла в исходном, релаксированном и кристаллическом состояниях совпадают, а во-вторых, свидетельствует о постоянстве концентрации „дефектов“ в этом температурном интервале.

При дальнейшем нагреве в интервале температур  $450 < T < 670$  К производная  $d \ln(G_x(T)/G(T))/dT$  отрицательна, что можно интерпретировать как уменьшение концентрации „дефектов“ из-за структурной релаксации. При достижении интервала стеклования производная резко возрастает, что свидетельствует в рамках

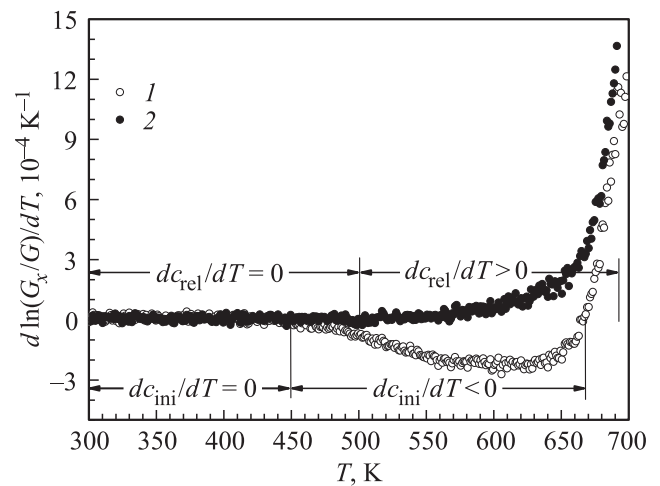


Рис. 2. Температурная зависимость правой части уравнения (2) для исходного (1) и релаксированного (2) состояния стекла  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  при скорости нагрева 1.25 K/min.

рассматриваемой концепции об интенсивном увеличении концентрации „дефектов“ при переходе стекла в состояние переохлажденной жидкости. Для релаксированного стекла при температурах выше 500 К производная начинает возрастать, что указывает на рост концентрации „дефектов“. Таким образом, температурная зависимость производной  $d \ln(G_x(T)/G_{rel}(T))/dT$  для релаксированного стекла всегда положительна, что свидетельствует об отсутствии процессов, приводящих к снижению концентрации „дефектов“.

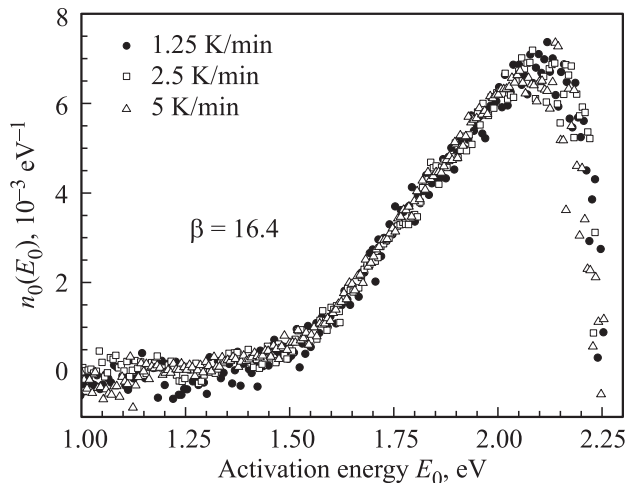
В рамках рассматриваемого подхода различия между производными  $d \ln(G_x(T)/G(T))/dT$  для исходного и релаксированного состояний определяются „дефектами“, отжигаемыми при структурной релаксации вплоть до температур  $T \sim 690$  К, где эти производные становятся примерно одинаковыми (рис. 2). Принято считать, что атомные перестройки при структурной релаксации металлических стекол характеризуются спектром энергий активации [15]. С хорошей точностью можно полагать, что в каждый момент времени происходят атомные перестройки с единственной энергией активации, называемой характеристической. Характеристическая энергия активации при постоянной скорости нагрева может быть определена из уравнения [17]

$$E_0 = AT, \tag{3}$$

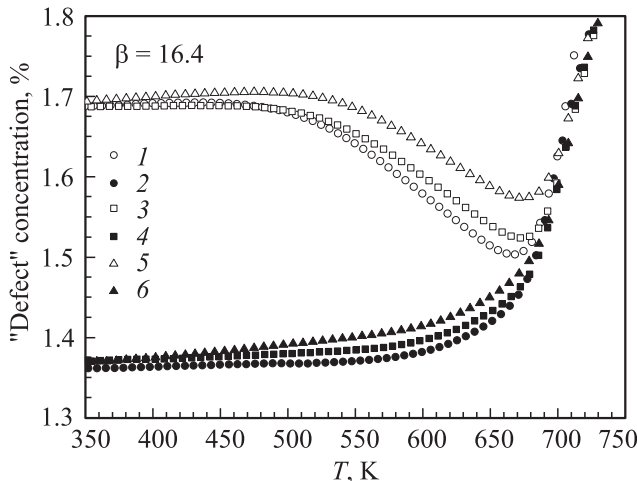
где величина  $A$  слабо зависит от скорости нагрева,  $T$  — температура. Пользуясь формулами (1)–(3), несложно получить соотношение, позволяющее восстановить энергетический спектр структурной релаксации (т.е. концентрацию „дефектов“ в расчете на единичный интервал энергий активации):

$$n_0(E_0) = \frac{1}{\beta} \frac{d}{dE_0} \ln \left( \frac{G_{ini}(T)}{G_{rel}(T)} \right), \tag{4}$$

где  $G_{ini}(T)$  и  $G_{rel}(T)$  — температурные зависимости модуля сдвига для исходного и релаксированного со-



**Рис. 3.** Спектр энергий активации структурной релаксации МС  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ , вычисленный из релаксации модуля сдвига по уравнению (4), для скоростей нагрева 1.25, 2.5 и 5 К/мин.



**Рис. 4.** Температурные зависимости концентрации „дефектов“ МС  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  в исходном (1, 3, 5) и релаксированном (2, 4, 6) состоянии, рассчитанные при 1.25 (1, 2), 2.5 (3, 4) и 5 К/мин (5, 6).

стояний соответственно. Для восстановления спектра энергий активации  $n_0(E_0)$  было использовано значение сдвиговой восприимчивости  $\beta = 16.4$ , экспериментально определенное для стекла  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  в работе [18]. Соответствующие результаты расчета спектра структурной релаксации для скоростей нагрева 1.25, 2.5 и 5 К/мин представлены на рис. 3. Видно, что спектральная плотность  $n_0(E_0)$  релаксирующих состояний равна нулю в интервале энергий  $1 < E_0 < 1.4$  eV. Далее (начиная с энергии  $E_0 \sim 1.55$  eV), спектральная плотность линейно растет, достигая максимума при энергии  $E_0 \sim 2.1$  eV, после чего следует быстрое падение  $n_0(E_0)$  до нуля. Подчеркнем, что, как и следовало ожидать, спектр энергий активации  $n_0(E_0)$  не зависит от скорости нагрева. Интегрирование спектра позволяет оценить концентрацию

„дефектов“, отжигающихся при структурной релаксации:

$$\Delta c_{SR} = \int_{E_{min}}^{E_{max}} n_0(E_0) dE_0, \quad (5)$$

где  $E_{min}$  и  $E_{max}$  составляют 1 и 2.25 eV соответственно (рис. 3). Тогда формула (5) дает концентрацию  $\Delta c_{SR} \sim 0.3\%$  „дефектов“, отжигающихся в процессе структурной релаксации.

При этом полная концентрация „дефектов“ может быть рассчитана по формуле (1). Результаты расчета для исходного и релаксированного состояний при указанном выше значении  $\beta$  для скоростей нагрева 1.25, 2.5 и 5 К/мин показаны на рис. 4. Видно, что величина концентрации „дефектов“ при комнатной температуре для исходного состояния МС близка к 2%, что примерно соответствует результатам, полученным ранее для стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  [14]. Концентрация „дефектов“ в исходном состоянии не меняется вплоть до температуры  $T = 450$  К (т. е. когда структурная релаксация отсутствует), после чего следует ее уменьшение, отражающее релаксацию в сторону метастабильного равновесия. При этом явно прослеживается скоростная зависимость: чем ниже скорость нагрева, тем меньшая концентрация „дефектов“ достигается при структурной релаксации (т. е. тем сильнее стекло релаксирует) ниже  $T_g$ . При переходе стекла в состояние метастабильной жидкости уменьшение концентрации „дефектов“ сменяется ее резким ростом.

Из рис. 4 видно, что после отжига исходного стекла выше  $T_g$  с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры концентрация „дефектов“ уменьшается на  $\sim 0.3\%$ , что хорошо согласуется с приведенным выше результатом интегрирования спектра энергий активации и свидетельствует о непротиворечивости рассматриваемых представлений. В случае релаксированного состояния концентрация „дефектов“ при скорости нагрева 1.25 К/мин почти не меняется вплоть до 500 К. При  $T > 500$  К имеет место относительно слабый рост концентрации, который сменяется ее стремительным увеличением при переходе в состояние метастабильной жидкости. Вблизи 700 К в состоянии переохлажденной жидкости концентрация „дефектов“ в исходном и релаксированном состоянии становятся одинаковыми и при дальнейшем нагреве демонстрируют одинаковую температурную зависимость.

## 5. Заключение

На основе прецизионных измерений высокочастотного модуля сдвига стекла  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  в свежезакаленном состоянии, после релаксации и полной кристаллизации показано, что в отсутствие структурной релаксации температурные коэффициенты модуля сдвига в аморфном и кристаллическом состояниях одинаковы. Структурная релаксация приводит к положительным или отрицательным изменениям этого коэффициента в зависимости от знака изменения концентрации „дефектов“ типа

межузельных гантелей. Эти результаты соответствуют основному уравнению (1) междузельной теории, устанавливающей связь между модулями сдвига стекла и материнского кристалла.

Рассчитан спектр энергии активации структурной релаксации исследуемого стекла. Интегрирование этого спектра позволило рассчитать концентрацию „дефектов“ типа междузельных гантелей, отжигающихся при структурной релаксации. В рамках междузельной теории определены также полная концентрация „дефектов“, ее зависимость от температуры, скорости нагрева и тепловой предыстории стекла.

## Список литературы

- [1] Q.S. Mei, K. Lu. *Progr. Mater. Sci.* **52**, 1175 (2007).
- [2] A.V. Granato, D.M. Joncich, V.A. Khonik. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 171911 (2010).
- [3] H. Zhang, M. Khalkhali, Q. Liu, J.F. Douglas. *J. Chem. Phys.* **138**, 12A538 (2013).
- [4] A.V. Granato. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
- [5] A.V. Granato. *Eur. J. Phys.* **87**, 18 (2014).
- [6] J. Holder, A.V. Granato, L.E. Rehn. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1054 (1974).
- [7] K.-H. Robrock. *Mechanical relaxation of interstitials in irradiated metals*. Springer, Berlin (1990). 106 p.
- [8] W.G. Wolfer. In: *Comprehensive nuclear materials* / Ed. R.J.M. Konings. Elsevier (2012). V. 1. P. 1.
- [9] K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R.S. Averback, A.V. Granato. *Europhys. Lett.* **71**, 625 (2005).
- [10] N.P. Kobelev, V.A. Khonik, A.S. Makarov, G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov. *J. Appl. Phys.* **115**, 033513 (2014).
- [11] Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 131903 (2012).
- [12] V.A. Khonik, N.P. Kobelev. *J. Appl. Phys.* **115**, 093510 (2014).
- [13] P.A. Кончаков, В.А. Хоник. *ФТТ* **56**, 1316 (2014).
- [14] A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 091908 (2013).
- [15] S.V. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, A. Pompe, V.A. Khonik. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 065501 (2008).
- [16] W.H. Wang. *Rep. Progr. Phys.* **57**, 487 (2012).
- [17] V.A. Khonik, K. Kitagawa, H. Morii. *J. Appl. Phys.* **87**, 8440 (2000).
- [18] A.C. Макаров, В.А. Хоник, Н.П. Кобелев, Ю.П. Митрофанов, Г.В. Митрофанова. *ФТТ* **56**, 1249 (2014).