

Влияние температурной обработки на скорость звука и упругие модули в объемном металлическом стекле Zr–Cu–Ni–Al–Ti

© Г.Е. Абросимова, 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 30 октября 2003 г.)

В окончательной редакции 26 февраля 2004 г.)

С помощью акустических измерений исследовано влияние температурной обработки в интервале до 550°C на упругие характеристики объемного аморфного сплава $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$. Полученные данные сопоставляются с результатами калориметрических и рентгеноструктурных исследований.

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

1. Введение

Как известно, металлические стекла обладают рядом уникальных физических характеристик. Появление объемных металлических стекол (сплавов с низкой критической скоростью охлаждения, позволяющей получать в аморфном состоянии слитки весом до 1 kg и более [1,2]) создало перспективу их применения и в качестве конструкционных материалов. В связи с этим особую актуальность приобретают вопросы исследования процессов упругой и неупругой механической релаксации в металлических стеклах в различных температурных интервалах. Акустические методы являются весьма информативным способом исследования механической релаксации в твердых телах. В настоящее время уже имеется ряд работ [3–13], где исследовалось поведение упругих характеристик объемных металлических стекол на разных стадиях термической обработки. Общим для всех изученных материалов является рост упругих модулей после кристаллизации, однако имеются существенные различия в результатах, полученных разными авторами в области температур ниже температуры кристаллизации. Так, в ряде работ отмечается увеличение упругих модулей при отжигах ниже температуры кристаллизации [3,4,6,8–13], в то же время в [5,7] практически никаких изменений упругих характеристик до кристаллизации не наблюдалось. При этом если в [4,6,8,11] утверждается, что эти изменения происходят в районе или выше температуры стеклования, то в [3,9,12,13] наблюдается увеличение упругих модулей и при температурах ниже температуры стеклования. Следует отметить, что измерения упругих модулей в работах [3–13] проводились на объемных стеклах разного состава, при разных режимах термического воздействия и в разных частотных диапазонах. Поэтому неясно, связаны ли наблюдаемые расхождения в результатах с различиями в составах исследуемых

сплавов, разницей в процедурах получения, временных параметров термической обработки и т.д. Таким образом, исследования влияния температуры на упругие свойства объемных металлических стекол по-прежнему остаются актуальными. Поэтому целью данной работы было изучение эволюции упругих свойств объемного металлического стекла $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ в результате термических обработок при температурах ниже и выше температуры кристаллизации.

2. Методика

Исходный сплав готовился с помощью вакуумной индукционной плавки в условиях левитации. Для получения металлического стекла производилась закалка расплава в вакуумированную медную изложницу, находящуюся при комнатной температуре. Средняя скорость закали расплава была измерена непосредственно путем помещения термодатчика в закалочную полость и цифрового преобразования ее сигнала с частотой 32 kHz. Вблизи температуры стеклования эта скорость была оценена как $70 \leq \dot{T} \leq 350$ K/s. Подробно процедура получения стекла описана в [10,14]. Получаемые заготовки имели размер $3 \times 6 \times 70$ mm. Образцы для измерений (размером $\sim 3 \times 5 \times 6$ mm) готовились с помощью электроискровой резки и последующей механической шлифовки. Для оценки упругих модулей использовался акустический метод. Измерения скоростей продольных и сдвиговых ультразвуковых волн проводились при комнатной температуре на частоте 5 MHz эхо-импульсным методом в схеме на прохождение [15]. Точность измерения скорости составляла около 0.25% для сдвиговых и 0.5% для продольных колебаний. Температурная обработка образцов проводилась в вакууме $\sim 10^{-2}$ Pa путем нагрева с постоянной скоростью (~ 20 K/min) до заданной температуры с последующим быстрым охлаждением.

ем (более 200 K/min) до комнатной температуры. Для оценки изменения плотности материала в результате термообработки измерены линейные размеры образцов до и после отжига с точностью до 0.1%. Все измерения проводились на образцах, полученных из одной и той же заготовки. Структура образцов исследовалась методом рентгенографии на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) были получены на приборе Perkin-Elmer DSC-7.

3. Результаты и обсуждение

Величины скоростей звука в образцах в исходном состоянии при комнатной температуре совпадали в пределах точности измерений. На рис. 1 приведены зависимости скоростей сдвиговых и продольных звуковых колебаний при комнатной температуре от температуры отжига. Как видно из этого рисунка, на зависимости поперечной скорости звука от температуры отжига можно выделить несколько характерных температурных интервалов. Примерно до 200°C температурная обработка практически не влияет на упругие характеристики стекла, при более высоких температурах наблюдается увеличение скорости звука (примерно до 2% при 420–430°C). В интервале 420–460°C величина скорости в пределах ошибки измерения не меняется, а в районе 460–470°C снова резко увеличивается (примерно на 1%). При дальнейшем увеличении температуры отжига наблюдается небольшая тенденция к понижению скорости. Поведение скорости продольных волн с температурой отжига (рис. 1) качественно выглядит так же, хотя наблюдаемые изменения несколько меньше и не всегда выходят за пределы ошибки измерения.

Плотность сплава (исходя из данных изменения линейных размеров, рис. 2, *a*) при отжиге вплоть до

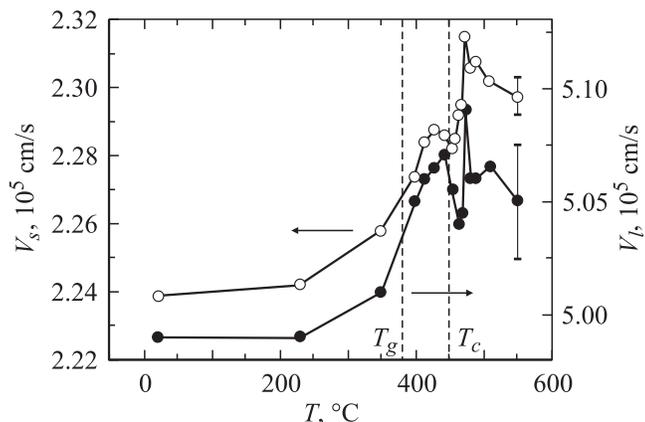


Рис. 1. Зависимость скорости поперечных (V_s) и продольных (V_l) ультразвуковых колебаний (частота 5 MHz) в сплаве $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ при комнатной температуре от температуры отжига. Указана величина погрешности для каждой зависимости.

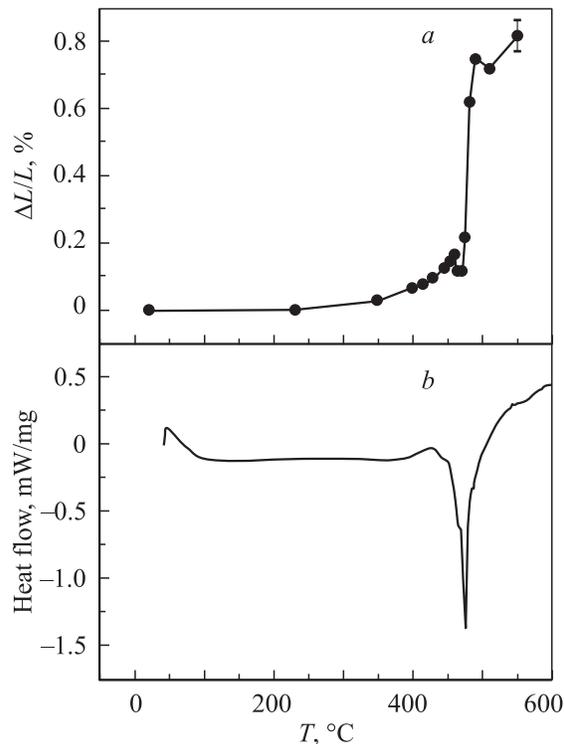


Рис. 2. Относительное уменьшение линейных размеров образцов сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti в зависимости от температуры отжига (*a*) и термограмма DSC объемного аморфного сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti при скорости нагрева 22 K/min (*b*).

~ 470°C меняется очень незначительно (максимальное увеличение составляет не более ~ 0.3%), после чего почти скачком увеличивается примерно на 2%.

На рис. 2, *b* приведена DSC-термограмма, полученная на образце аналогичного сплава приблизительно при той же скорости изменения температуры (22 K/min), при которой проводилась термообработка образцов. При более низких скоростях нагрева на термограммах отчетливо разрешаются два кристаллизационных пика. Однако при данной скорости, как видно из рисунка, первый и второй пики кристаллизации практически сливаются. Началу кристаллизационного процесса (T_c) соответствует температура около 450°C, максимум экзотермического эффекта наблюдается при 475°C, а к 550°C кристаллизация в основном заканчивается. Температура 380°C примерно соответствует началу процесса расстеклования (T_g), а максимум эндотермического эффекта наблюдается около 425°C.

Зависимости модуля сдвига и продольного модуля упругости от температуры отжига, построенные с учетом изменения плотности, приведены на рис. 3. Как видно, наблюдаются две характерные области их изменения: плавный рост в интервале 200–420°C (примерно до 4.5% для модуля сдвига и 3% для продольного модуля) и резкое увеличение в районе 470–480°C (примерно на 3.5 и 2% для сдвигового и продольного модулей соответственно). Таким образом, первая стадия

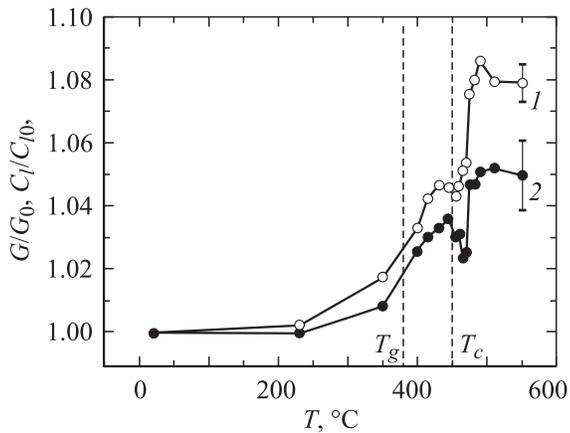


Рис. 3. Относительное изменение модуля сдвига G (1) и продольного модуля упругости C_l (2) в сплаве Zr–Cu–Ni–Al–Ti с температурой отжига.

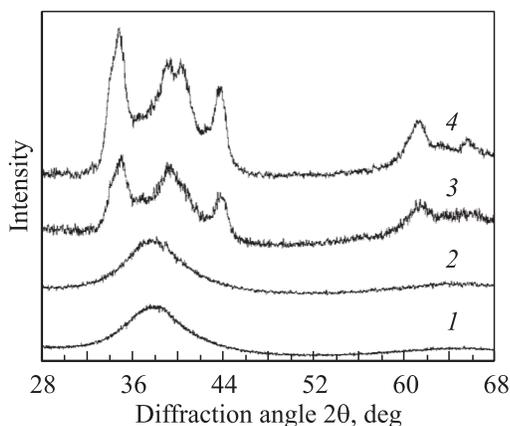


Рис. 4. Дифрактограммы образцов сплава Zr–Cu–Ni–Al–Ti на различных стадиях обработки. 1 — исходный образец, 2–4 — после отжигов при температурах 470, 490 и 550 °C соответственно.

увеличения упругих модулей начинается существенно ниже температуры стеклования, заканчивается примерно в районе максимального эндотермического эффекта и сопровождается незначительным изменением плотности металлического стекла. Вторая область изменения упругих характеристик сплава, как видно из рисунков, совпадает с максимумом экзотермического эффекта, т. е. с процессом кристаллизации сплава.

Наблюдаемые изменения свойств коррелируют с изменениями структуры. Как уже отмечалось, исходные образцы являются аморфными, на дифрактограммах присутствуют только диффузные максимумы. Типичная рентгенограмма показана на рис. 4 (кривая 1). При отжиге до 450 °C заметных изменений в структуре не происходит, при более высоких температурах начинается кристаллизация образца. Кривая 2–4 (рис. 4) показывают развитие процесса кристаллизации при изменении температуры отжига от 470 до 550 °C. Закристаллизованный образец содержит три кристаллические фазы: гекса-

гональные — фазу с параметрами решетки $a = 8.007 \text{ \AA}$, $c = 3.27 \text{ \AA}$ (структурный тип Zr_6CoAl_2 , пространственная группа $P-62m$) и фазу $Zr(Ti)CuNi$ с параметрами решетки $a = 5.259 \text{ \AA}$, $c = 8.619 \text{ \AA}$ (структурный тип $MgZn_2$, пространственная группа $P6_3/mmc$) — и тетрагональную — фазу Zr_2Ni с параметрами решетки $a = 6.586 \text{ \AA}$, $c = 5.281 \text{ \AA}$ (пространственная группа $I4/mcm$). На рис. 5 показан участок дифрактограммы 4, представленной на рис. 4. Здесь приведены экспериментальная дифрактограмма и расчетная кривая, представляющая собой суммарное отражение от трех перечисленных выше фаз. На рисунке приведены также отражения, вносящие вклад в суммарную кривую. Гексагональную фазу со структурным типом Zr_6CoAl_2 наблюдали ранее при кристаллизации аморфной фазы и после механоактивации [16,17], причем параметры ее решетки немного меняются в зависимости от химического состава сплава. Гексагональная фаза типа $Zr(Ti)CuNi$ также наблюдалась при кристаллизации аморфных сплавов на основе Zr [18], а фаза Zr_2Ni является равновесной фазой системы Zr–Ni (JCPDS 18-0466). Параметры решетки фазы $Zr(Ti)CuNi$ несколько отличаются от приводимых в литературе значений, что обусловлено иным соотношением элементов в исследуемом образце. Поскольку в фазе типа Zr_6CoAl_2 позиции атомов Co заняты другими металлическими атомами (никеля, меди), а атомы циркония могут быть частично замещены атомами титана, параметр решетки, естественно, тоже изменен.

Согласно calorиметрическим данным, процесс кристаллизации в данном сплаве имеет двустадийный характер. Однако результаты, полученные методом дифрактометрии, не позволяют определить фазу, кристаллизующуюся первой. Так, брэгговское отражение, появляющееся на дифракционной картине первой (линия, отвечающая углу $2\theta \sim 39^\circ$), может быть идентифицировано и как линия (300) фазы типа Zr_6CoAl_2 , и как линия (112) фазы Zr_2Ni . Каждое из этих отражений в своей решетке

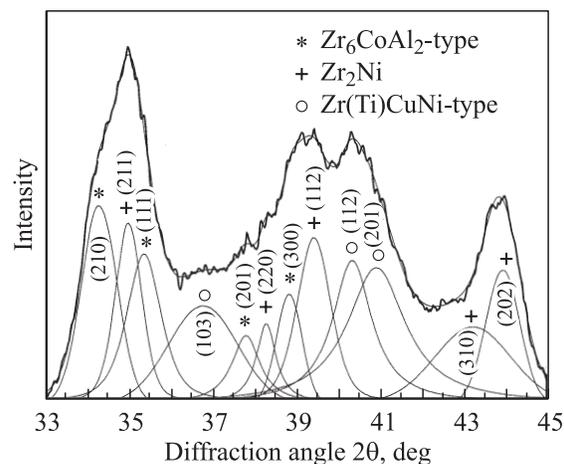


Рис. 5. Экспериментальная (жирная линия) и расчетные кривые (тонкие линии) участка дифрактограммы образца Zr–Cu–Ni–Al–Ti после отжига при 550 °C.

является одним из наиболее интенсивных, поэтому различить эти структуры на ранней стадии кристаллизации нельзя. При повышении температуры кристаллизуются все три фазы; на рентгенограммах 3, 4 присутствуют отражения от всех трех фаз. Проведенный анализ рентгенограмм показал, что объемную долю фаз после нагрева до 550°C в пределах точности эксперимента можно считать одинаковой.

4. Заключение

Таким образом, полученные результаты качественно согласуются с имеющимися в литературе данными по эволюции упругих свойств объемных металлических стекол при температурной обработке. При этом в изменении упругих свойств исследуемого сплава Zr–Cu–Ni–Al–Ti с температурой отжига можно выделить две стадии. Первая стадия увеличения упругих модулей проходит в области аморфного состояния. Наблюдаемые при этом изменения модуля сдвига близки по величине к данным, полученным ранее для этого же сплава на герцевых частотах [13], и могут быть объяснены в рамках предложенной в [13] модели, в которой изменение упругих характеристик металлического стекла в этом интервале температур связывалось с необратимой релаксацией неравновесных энергетических состояний центров типа упругих диполей. Вторая стадия увеличения упругих характеристик связана с процессом кристаллизации сплава, что характерно для всех металлических стекол. Следует, однако, отметить, что наблюдаемое при этом изменение модуля сдвига при кристаллизации оказалось сравнительно небольшим (около 3.5%), так что разница между закаленным и кристаллизованным состояниями составила около 8%. Это заметно меньше величин, известных из литературы для других объемных стекол, в том числе и близкого состава [7,8,10–12]. В настоящее время трудно сказать, является ли это характерной особенностью стекла данного состава или связано с режимами его получения и термообработки. По-видимому, в дальнейшем целесообразно исследовать влияние режимов температурной обработки на характер эволюции упругих свойств и структуры объемных металлических стекол.

Список литературы

- [1] A. Inoue. *Acta Mater.* **48**, 279 (2000).
- [2] W.L. Johnson. *MRS Bull.* **24**, 42 (1999).
- [3] A.S. Bains, C.A. Gordon, A.V. Granato, R.B. Schwarz. *J. All. Comp.* **310**, 20 (2000).
- [4] L.M. Wang, W.H. Wang, R.J. Wang, Z.J. Zhan, D.Y. Dai, L.L. Sun, W.K. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1147 (2000).
- [5] N. Nishiyama, A. Inoe, J.Z. Jiang. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1485 (2001).
- [6] W.H. Wang, L.L. Li, M.X. Pan, R.J. Wang. *Phys. Rev. B* **63**, 052204 (2001).

- [7] V. Kervin, M.-L. Vaillant, T. Rouxel, M. Huger, T. Gloriant, Y. Kawamura. *Intermetallics* **10**, 1289 (2002).
- [8] W.H. Wang. *Ann. Chim. Sci. Mat.* **27**, 5, 99 (2002).
- [9] Y. Hiki, T. Yagi, T. Aida, S. Takeuchi. *J. All. Comp.* **355**, 42 (2003).
- [10] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, S.N. Laptev, M.Yu. Yazvitsky. *Scripta Mat.* **49**, 255 (2003).
- [11] T. Ichitsubo, S. Kai, H. Ogi, M. Hirao, K. Tanaka. *Scripta Mat.* **49**, 267 (2003).
- [12] Y. Zhang, D.Q. Zhao, R.J. Wang, W.H. Wang. *Acta Mater.* **51**, 1971 (2003).
- [13] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. *ФТТ* **45**, 12, 2124 (2003).
- [14] A.E. Berlev, O.P. Bobrov, K. Csach, V.L. Kaverin, V.A. Khonik, K. Kitagawa, J. Miškuf, A. Yurikova. *J. Appl. Phys.* **92**, 10, 5898 (2002).
- [15] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Соифер, С.С. Хасанов. *ФТТ* **40**, 1, 173 (1998).
- [16] W. Chen, Y. Wang, J. Qiang, C. Dong. *Acta Mater.* **51**, 1899 (2003).
- [17] J. Saida, M.S. El-Eskandarany, A. Inoe. *Scripta Mat.* **48**, 1397 (2003).
- [18] A. Spiriano. *Phil. Mag. B* **76**, 529 (1997).