

01,07

Релаксация высокочастотного модуля сдвига в объемном металлическом стекле $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$

© Ю.П. Митрофанов¹, Г.В. Изотова¹, Г.В. Афонин¹, С.В. Хоник¹, Н.П. Кобелев²,
А.А. Калоян³, В.А. Хоник¹

¹ Воронежский государственный педагогический университет,
Воронеж, Россия

² Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

³ НБИК-центр, РНЦ Курчатовский институт,
Москва, Россия

E-mail: khonik@vspsu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2012 г.)

Проведены прецизионные *in situ* измерения модуля сдвига объемного металлического стекла на основе Zr. Выделен вклад в модуль сдвига, обусловленный структурной релаксацией. На основе межузельной теории построена модель релаксации, объясняющая полученные экспериментальные результаты.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 12-03-00945-а) за финансовую поддержку работы.

1. Введение

Металлические стекла (МС) являются предметом неослабевающего внимания как вследствие общего интереса к нерешенным проблемам физики некристаллического состояния, так и в результате появления так называемых массивных металлических стекол, требующих для своего приготовления относительно низких скоростей закалки расплава и имеющих значительный потенциал практического применения [1]. В последнее время появилась отчетливая тенденция анализа различных физических свойств стеклообразующих расплавов и стекол с точки зрения „упругих моделей“, связывающих эти свойства с их макроскопической и микроскопической упругостью [2–6]. Физическая предпосылка таких моделей вполне очевидна — поскольку элементарные атомные перестройки происходят на пикосекундном временном масштабе, то реакция окружающей среды на них будет чисто упругой. Особая роль в „упругих моделях“ отводится нерелаксированному (высокочастотному) модулю сдвига, который, как представляется, определяет разнообразные аспекты поведения некристаллических материалов [2–6].

Между тем, нерелаксированный модуль сдвига является центральной физической величиной в межузельной теории конденсированного состояния, предложенной Гранато [7] и представляющей по сути комплексный подход к пониманию физических свойств жидкостей и стекол в связи с кристаллическим состоянием, из которого они образуются. В рамках этого подхода предполагается, что плавление кристаллов реализуется посредством генерации термодинамически равновесных межузельных атомов в гантельной конфигурации — межузельных гантелей [7,8]. Ядро межузельной гантели

представляет собой два атома, стремящихся занять один и тот же минимум потенциальной энергии. Основные свойства гантели состоят, во-первых, в ее большой энтропии, позволяющей адекватно объяснить теплоту плавления [7,8], и, во-вторых, в высокой податливости к внешнему сдвиговому напряжению, которое вызывает неупругие смещения двух-трех десятков атомов вокруг ядра гантели, снижая тем самым макроскопический модуль сдвига. В жидком состоянии гантели не теряют своей идентичности [9], а их концентрация составляет несколько процентов [7], определяя как собственно текучесть жидкости, так и ее низкий (но ненулевой [10]) модуль сдвига. Стекло есть замороженная жидкость, так что гантели частично сохраняются при стекловании. Пониженный модуль сдвига стекла в сравнении с кристаллическим состоянием есть прямая мера концентрации дефектов, вмороженных при стекловании расплава. Тогда структурная релаксация стекла при $T < T_g$ (T_g — температура стеклования) является результатом самопроизвольного уменьшения концентрации дефектов при термообработке.

Такой подход обеспечивает последовательное понимание ряда термодинамических и кинетических свойств переохлажденных жидкостей и стекол в рамках единой концепции. В частности удается объяснить правило плавления Ричарда (энтропия плавления элементарных веществ составляет $\approx 1.2 \times k_B$ (k_B — постоянная Больцмана) в расчете на один атом [7]), правило плавления Линдемана [8] ($\alpha T_m = \text{const}$, где α — коэффициент теплового расширения, T_m — температура плавления), температурную зависимость теплоемкости в переохлажденном жидком состоянии [11], закон Фогеля–Фулчера–Таммана для переохлажденной жидкости [12], некоторые особенности структурной релаксации метал-

лических стекол [13–15], связь изменения модуля сдвига при термообработке стекла с особенностями его низкотемпературной теплоемкости [16] и др.

В настоящей работе исследуется структурная релаксация объемного металлического стекла посредством прецизионных *in situ* измерений высокочастотного модуля сдвига, который, как упоминалось, можно рассматривать как меру концентрации дефектов, имеющих в стекле. Показано, что полученные результаты могут быть удовлетворительно интерпретированы в рамках межузельной теории.

2. Методика эксперимента

Кинетика структурной релаксации в объемном МС $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ (at.%) изучалась посредством измерений зависимости его модуля сдвига от скорости нагрева. Подробное изучение других аспектов упругости этого стекла, а также его вязкоупругость были предметом исследования в недавней работе [17]. Исходный сплав приготавливался левитационной плавкой в вакууме (чистота компонентов не хуже 99.95%). Полученный сплав подвергался далее реактивной закалке в медную изложницу со скоростью около 200 К/с. Размеры полученных отливок составляли $2 \times 5 \times 60$ мм, их некристалличность контролировалась синхротронной дифракцией ($\lambda = 0.05668$ нм) в ФГУ РНЦ „Курчатовский институт“ (Москва). Температуры стеклования и начала кристаллизации, определенные дифференциальной сканирующей калориметрией (калориметр Mettler–Toledo DSC1) при $\dot{T} = 5$ К/мин, составили 687 К и 746 К соответственно. Модуль сдвига измерялся методом электромагнитного акустического преобразования [18]. Колебания образца в этом методе возникают в результате действия силы Лоренца, возникающей при взаимодействии внешнего магнитного поля с токовой возбуждающей обмоткой. Важное преимущество этого метода состоит в отсутствии прямого акустического контакта между образцом и возбуждающей/приемной катушками. Частота поперечных колебаний образца ($f \approx 550$ кГц) размерами $5 \times 5 \times 2$ мм измерялась компьютеризированной системой с относительной точностью около 10 ppm. Относительные изменения модуля сдвига в результате термообработки характеризовались с помощью величины $g = G/G_0 - 1 = f^2/f_0^2 - 1$, где $G_0 = 4\rho f_0^2 h^2$ — начальный модуль, f_0 — начальная частота колебаний, ρ — плотность и h — толщина образца.

3. Результаты эксперимента

Температурная зависимость относительного изменения модуля g исследуемого стекла в исходном состоянии при скоростях нагрева $\dot{T} = 0.75, 1.25, 2.5$ и 7.5 К/мин показана на рис. 1. При температурах $T < 400$ – 450 К модуль сдвига уменьшается только вследствие ангармонизма (штриховая линия на рис. 1), при больших

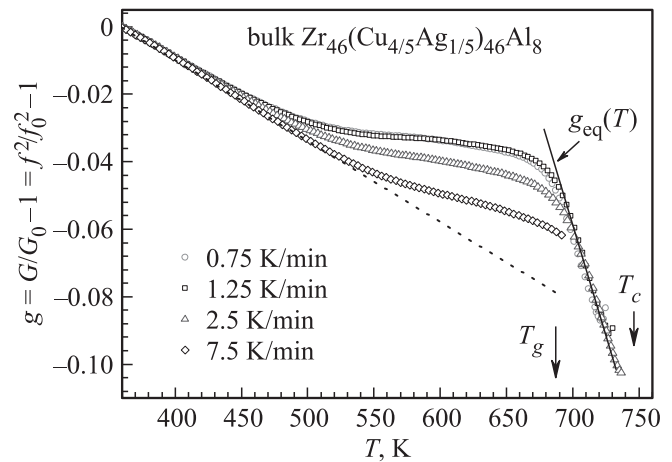


Рис. 1. Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига при различных скоростях нагрева. Штриховая линия дает снижение модуля вследствие идеальной ангармонической упругости (без релаксационного вклада). Сплошная линия соответствует относительному изменению модуля сдвига g_{eq} в состоянии переохлажденной жидкости. Калориметрические температуры стеклования и начала кристаллизации указаны стрелками.

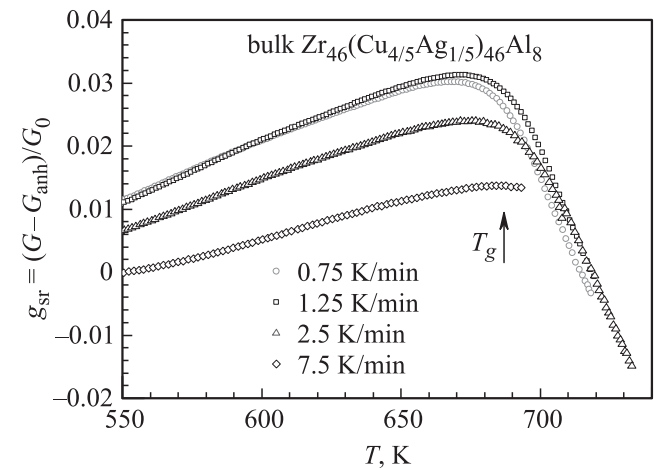


Рис. 2. Экспериментальный релаксационный вклад в относительное изменение модуля сдвига в зависимости от температуры при различных скоростях нагрева. Стрелкой показана калориметрическая температура стеклования.

температурах дополнительно появляется одновременный рост модуля вследствие структурной релаксации. Этот рост имеет место вплоть до температур, близких к температуре стеклования T_g (показана стрелкой), когда начинается весьма быстрое падение модуля. Как и следовало ожидать, температура начала структурной релаксации (т.е. температура начала роста модуля) растет, а величина релаксации модуля падает со скоростью нагрева. Как видно, модуль сдвига выше T_g не зависит от скорости нагрева, указывая, что структурные перестройки при этих температурах идут относительно быстро и не проявляются в виде релаксационного вклада.

Ранее исследованное стекло $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ ведет себя иначе, его модуль сдвига существенно зависит от \dot{T} при $T > T_g$ [15].

Релаксация дефектной структуры стекла проявляется в релаксационной части модуля сдвига. Соответственно для анализа механизма релаксации эту часть необходимо выделить. Это можно сделать путем вычитания ангармонической компоненты $G_{anh}(T)$ из полной измеренной температурной зависимости модуля $G(T)$. Тогда относительный релаксационный вклад в модуль определится как $g_{sr}(T) = [G(T) - G_{anh}(T)]/G_0$, где G_0 — исходный модуль сдвига стекла при комнатной температуре, а $G_{anh}(T)$ получено путем линейной аппроксимации $G(T)$ в диапазоне температур 360–410 К. Результаты вычисления $g_{sr}(T)$ показаны на рис. 2. Как видно, релаксационный вклад в модуль растет с температурой и уменьшением скорости нагрева при $T < T_g$; вблизи T_g (показана стрелкой) начинается быстрый спад g_{sr} с температурой. С точки зрения межзельной теории рост g_{sr} ниже температуры стеклования обусловлен отжигом дефектов, а выше T_g релаксация структуры состоит в генерации дефектов до квазиравновесной концентрации, приводящей к снижению модуля. Задача состоит в количественной интерпретации такого поведения.

4. Обсуждение результатов

Основное уравнение межзельной теории, устанавливающее связь концентрации c замороженных дефектов типа межзельных гантелей с макроскопическим модулем сдвига G , имеет вид [7,13]

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

где G_x — модуль сдвига соответствующего бездефектного кристалла и β — безразмерная „сдвиговая восприимчивость“, оцениваемая как $\beta \approx 25-30$ [7,13]. Пусть текущая концентрация дефектов будет $c = c_0 - \delta c$, где c_0 — их начальная концентрация и δc — изменение концентрации в результате релаксационных процессов. Уравнение (1) вследствие малости δc можно переписать в виде

$$G = G_x \exp[-\beta(c_0 - \delta c)] = G_0 \exp(\beta \delta c) = G_0(1 + \beta \delta c),$$

где $G_0 = G_x \exp(-\beta c_0)$ есть начальный модуль сдвига стекла. Тогда относительное изменение модуля сдвига есть

$$g = (G - G_0)/G_0 = \beta \delta c.$$

В рамках упоминавшихся „упругих моделей“ [2–4] энергия активации атомных перестроек в процессе структурной релаксации пропорциональна модулю сдвига: $E = GV$, где V — некоторый характеристический объем перестройки. Тогда соответствующее время релаксации

есть [15]

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \exp(GV/k_B T) = \tau_0 \exp[G_0 V(1 + \beta \delta c)/k_B T] \\ &= \tau_0 \exp[(G_0 V/k_B T)(1 + g)], \end{aligned} \quad (2)$$

где τ_0 — порядок обратной дебаевской частоты. Отсюда следует, что время релаксации контролируется концентрацией дефектов, которая, в свою очередь, определяет изменение модуля сдвига в результате релаксации. Кинетическое уравнение для концентрации дефектов может быть записано в виде

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{c - c_{eq}}{\tau}$$

где c_{eq} — „равновесная“ концентрация дефектов, реализующаяся в состоянии переохлажденной жидкости (т.е. при $T > T_g$) и равная, согласно уравнению (1),

$$c_{eq}(T) = -\beta^{-1} \ln(G_{eq}(T)/G_x),$$

где $G_{eq}(T)$ — „равновесный“ модуль сдвига при $T > T_g$. Подставляя время релаксации (2) в кинетическое дифференциальное уравнение релаксации, с использованием уравнения (1) получаем дифференциальное уравнение на релаксацию модуля сдвига в процессе линейного нагрева со скоростью \dot{T}

$$\frac{dg}{dT} = \frac{\alpha - g}{\dot{T} \tau_0 \exp[\frac{G_0 V}{k_B T} (1 + g)]}, \quad (3)$$

где функция $\alpha(T) = \beta c_0(1 - c_{eq}(T)/c_0)$. Температурная зависимость модуля сдвига $G_{eq}(T)$ в состоянии переохлажденной жидкости, необходимая для решения этого уравнения, была получена путем пересчета соответствующих значений $g(T)$ в диапазоне $700 < T < 732$ К ($g_{eq}(T)$, сплошная линия на рис. 1) в абсолютные величины и последующего вычитания ангармонической компоненты $G_{anh}(T)$. Затем полученная зависимость $G_{eq}(T)$ была аппроксимирована линейной функцией $G_{eq}(T) = A - B \times T$, где $A = 69.2$ ГПа и $B = 39.0$ МПа/К. Функция $G_{eq}(T)$ была далее конвертирована в температурную зависимость равновесной концентрации дефектов $c_{eq}(T)$ по формуле (1). Для численных расчетов были приняты следующие значения: плотность стекла $\rho = 6.84$ г/см³, его исходный модуль сдвига $G_0 = 41.9$ ГПа, модуль сдвига после кристаллизации $G_x = 59.6$ ГПа, характеристический объем релаксации $V = 7.9 \times 10^{-30}$ м³, $\beta = 30$ [13], $\tau_0 = 10^{-13}$ с.

Результаты расчета релаксационного вклада в модуль сдвига $g = g_{calc}$, полученные путем решения уравнения (3) с вышеуказанными параметрами, показаны на рис. 3. Как видно, расчет в целом правильно воспроизводит эксперимент (рис. 2), а именно: а) как и в эксперименте, релаксационный вклад в модуль сдвига растет с понижением скорости нагрева, достигая максимума $g \approx 0.03$ вблизи T_g , причем высота этого максимума

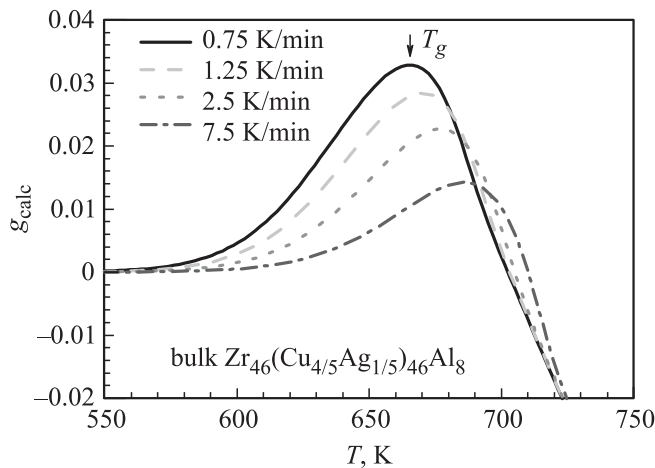


Рис. 3. Релаксационный вклад в относительное изменение модуля сдвига в зависимости от температуры при различных скоростях нагрева, рассчитанный путем решения уравнения (3).

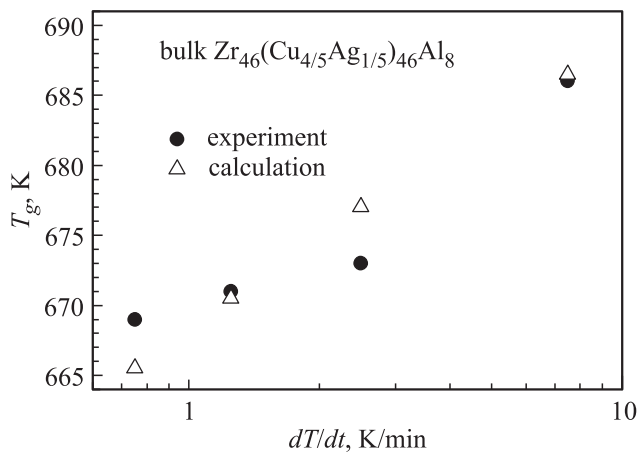


Рис. 4. Рассчитанные и экспериментальные зависимости температуры максимума релаксационного вклада в модуль сдвига от скорости нагрева.

воспроизводится весьма точно; б) выше T_g релаксационный вклад быстро снижается, становясь отрицательным; в) выше 700 К (в состоянии переохлажденной жидкости) зависимость g от скорости нагрева незначительна. Интерпретация температурного поведения релаксационного вклада в модуль сдвига (рис. 2) на основе межзвездной теории состоит в следующем. Нагрев исходного стекла вызывает отжиг (уменьшение концентрации) дефектов типа межзвездных гантелей, причем кинетика отжига существенно зависит от скорости нагрева. Если в исходном состоянии концентрация дефектов в стекле составляла $c_0 = -\beta^{-1} \ln(G_0/G_x) \approx 0.0117$, то в результате структурной релаксации и нагрева до T_g эта концентрация уменьшается на $\delta c = g/\beta \approx 0.03/30 = 0.001$. Таким образом, в результате структурной релаксации отжигается примерно одна десятая часть дефектов, вмороженных при закалке расплава. Близкие значения c_0 и δc были ранее получены для стекол $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ [13]

и $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ [15]. Вблизи T_g концентрация становится ниже равновесной, так что начинается обратный процесс — генерация дефектов до равновесного значения, приводящая к быстрому снижению модуля сдвига. Время релаксации при этих температурах становится малым и зависимость g от скорости нагрева почти не проявляется.

Температура стеклования в рамках изложенного соответствует максимуму релаксационного вклада в модуль, т.е. пику зависимости $g_{calc}(T)$, как показано стрелкой на рис. 3. На рис. 4 представлено сопоставление температуры стеклования, рассчитанной таким способом в зависимости от скорости нагрева, с результатами определения T_g из экспериментально полученной зависимости $g_{sr}(T)$. Как видно, рассчитанные значения T_g весьма близки к экспериментальным, подтверждая обоснованность рассматриваемых представлений.

Величина активационного объема релаксации V в расчетах варьировалась. Наилучшее соответствие эксперименту было получено для $V = 7.9 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, что практически совпадает со значением $V = 8.0 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, полученным ранее [19] для стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ путем прямого сопоставления температурных зависимостей модуля сдвига и вязкости выше T_g . Другие подгонки не производились.

Из сопоставления рис. 2 и 3 видно, что расчет хорошо воспроизводит эксперимент вблизи T_g , но при температурах $T < 600 \text{ K}$ реальный релаксационный вклад в модуль значительно больше расчетного. Представляется, что это расхождение обусловлено предположением о единственной энергии активации $E = GV$, принятой в расчетах. Между тем, как известно, структурная релаксация металлических стекол ниже T_g реализуется с распределенными энергиями активации, что, в частности, проявляется в специфической логарифмической кинетике релаксации модуля сдвига в изотермических условиях [13]. Физической причиной спектра энергий активации в рамках рассматриваемого подхода может являться наличие довольно широкого спектра локальных упругих модулей, как показано компьютерным моделированием [20] и подтверждено экспериментально [21]. Последовательный учет спектра упругих модулей, однако, существенно усложняет расчеты.

5. Заключение

Выполнены прецизионные измерения высокочастотного модуля сдвига объемного металлического стекла $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ в процессе нагрева с различными скоростями. Выделен вклад в модуль сдвига, обусловленный структурной релаксацией стекла. На основе межзвездной теории построена модель релаксации, позволяющая интерпретировать релаксационный вклад в модуль сдвига. Ниже температуры стеклования T_g структурная релаксация вызывает снижение концентрации структурных дефектов типа межзвездных гантелей

и соответствующий рост модуля сдвига. Вблизи T_g эта концентрация становится менее равновесной, так что начинается обратный процесс — генерация дефектов до равновесного значения, приводящая к быстрому снижению модуля сдвига. Температура стеклования при этом может быть определена как температура, соответствующая максимуму релаксационного вклада в модуль сдвига. Такое определение позволяет количественно объяснить экспериментальную зависимость температуры максимума релаксационного вклада в модуль сдвига от скорости нагрева.

Список литературы

- [1] A.L. Greer, E. Ma. *MRS Bull.* **32**, 611 (2007).
- [2] J.C. Dyre. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 953 (2006).
- [3] S.V. Nemilov. *J. Non-Cryst. Sol.* **352**, 2715 (2006).
- [4] W.H. Wang. *Prog. Mater. Sci.* **57**, 487 (2012).
- [5] W.H. Wang. *J. Appl. Phys.* **110**, 053 521 (2011).
- [6] F. Puosi, D. Leporini. *J. Chem. Phys.* **136**, 041 104 (2012).
- [7] A.V. Granato. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
- [8] A.V. Granato, D.M. Joncich, V.A. Khonik. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 171 911 (2010).
- [9] K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R.S. Averback, A.V. Granato. *Europhys. Lett.* **71**, 625 (2005).
- [10] M. Forsblom, G. Grimvall. *Nature Mater.* **4**, 388 (2005).
- [11] A.V. Granato. *J. Non-Cryst. Sol.* **352**, 4821 (2006).
- [12] A.V. Granato. *J. Non-Cryst. Sol.* **357**, 334 (2011).
- [13] S.V. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, A. Pompe, V.A. Khonik. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 065 501 (2008).
- [14] Ю.П. Митрофанов, В.А. Хоник, А.Н. Васильев. *ЖЭТФ* **135**, 951 (2009).
- [15] Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik. *J. Appl. Phys.* **109**, 073 518 (2011).
- [16] A.N. Vasiliev, T.N. Voloshok, A.V. Granato, D.M. Joncich, Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik. *Phys. Rev. B* **80**, 172 102 (2009).
- [17] G.V. Afonin, S.V. Khonik, R.A. Konchakov, Yu.P. Mitrofanov, N.P. Kobelev, K.M. Podurets, A.N. Tsyplakov, L.D. Kaverin, V.A. Khonik. *Intermetallics* **19**, 1298 (2011).
- [18] K.R. Lyall, J.F. Cochran. *Can. J. Phys.* **49**, 1075 (1971).
- [19] V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, S.A. Lyakhov, A.N. Vasiliev, S.V. Khonik, D.A. Khoviv. *Phys. Rev. B* **79**, 132 204 (2009).
- [20] M. Tsamados, A. Tanguy, C. Goldenberg, J.-L. Barrat. *Phys. Rev. E* **80**, 026 112 (2009).
- [21] H. Wagner, D. Bedorf, S. Küchemann, M. Schwabe, B. Zhang, W. Arnold, K. Samwer. *Nature Mater.* **10**, 439 (2011).