

01,19

Тепловые эффекты, возникающие при нагреве объемного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$

© А.С. Макаров¹, В.А. Хоник¹, Н.П. Кобелев², Ю.П. Митрофанов¹, Г.В. Митрофанова¹

¹ Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: asmakarov@vspsu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 21 января 2014 г.)

Показано, что тепловые эффекты, фиксируемые калориметрически при нагреве объемного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, могут быть интерпретированы как результат уничтожения или генерации структурных „дефектов“, аналогичных по своим свойствам межузельным гантелям в простых кристаллических металлах. Рассчитана сдвиговая восприимчивость, характеризующая чувствительность модуля сдвига стекла к концентрации „дефектов“ типа межузельных гантелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (задание № 2014/310 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части) и при поддержке внутреннего гранта Воронежского государственного педагогического университета.

1. Введение

Металлические стекла (МС) были впервые изготовлены около полувека назад. Все это время их структура и свойства были предметом неослабевающего научного интереса. Оказалось, что МС обладают комплексом уникальных физических свойств, что делает их перспективными функциональными материалами. В силу своей некристалличности МС обладают избыточной энергией Гиббса, которая определяет термодинамический стимул для эволюции их структуры и соответствующего изменения всех физических свойств. Это явление получило обобщенное название „структурной релаксации“ (СР) [1]. Несмотря на многолетние исследования, физические механизмы структурной релаксации МС до сих пор остаются непонятыми даже на качественном уровне. Понимание природы СР и вызванной ей релаксации физических свойств является одной из важнейших задач физики некристаллических материалов.

Широко известно, что нагрев стекол сопровождается экзо- и эндотермическими тепловыми реакциями [1]. Природа этих явлений в МС наиболее часто интерпретируется в терминах уничтожения или генерации „избыточного свободного объема“ при термообработке стекла [2,3]. Эта гипотеза, однако, подвергается интенсивной критике [4,5]. Во-первых, „избыточный свободный объем“ как физический параметр, который может определять кинетику СР, не имеет ясного физического определения [4]. Во-вторых, измерения объема образца при термообработке МС не могут выявить абсолютное значение величины аннигиляции/генерации „избыточного свободного объема“, так как для ее количественного определения необходимо исходное состояние с заданным свободным объемом [5]. Возможность существо-

вания некоего „идеального“ состояния стекла с определенным минимальным свободным объемом представляется сомнительной [5]. Кроме того, тепловые эффекты, фиксируемые калориметрически на объемных и ленточных образцах МС, различающихся в 10^4 – 10^5 раз по скорости закалки, реализуемой в процессе изготовления, и, следовательно, имеющих существенно различную концентрацию „избыточного свободного объема“, по величине вполне сопоставимы [6]. Наконец, компьютерное моделирование показывает, что свободный объем, будучи выбранным в качестве переменной релаксации, в должной степени не отражает вклад в энтальпию релаксации [4].

Альтернативный подход [7] к тепловым эффектам, возникающим при термообработке МС, основан на межузельной теории [8]. Согласно этой теории, плавление элементарных кристаллов обусловлено лавинообразной генерацией межузельных гантелей, которые в жидкости сохраняют свою индивидуальность [9], становясь элементом ее структуры. Такой подход позволяет количественно интерпретировать ряд важных явлений в равновесных и переохлажденных жидкостях [8–10]. В частности, удается правильно оценить энтропию плавления элементов (правило Ричардса) [8], объяснить эмпирическое правило плавления Линдемана [11], а также установить ранее неизвестную корреляцию температуры плавления и модуля сдвига кристалла [11]. Быстрая закалка расплава частично фиксирует „дефектную“ гантельную структуру жидкости в твердом стекле, а последующая структурная релаксация может быть интерпретирована в терминах изменения концентрации „дефектов“ гантельного типа, что позволяет объяснить ряд важных явлений в МС [12–17]. В частности, тепловыделение или теплопоглощение при нагреве стекла в рамках такого

подхода обусловлены уничтожением или генерацией структурных „дефектов“ гантельного типа. При этом выражение для удельного (в расчете на единицу массы) теплового потока имеет вид [7]

$$W = \frac{\alpha \dot{T}}{\beta \rho} \left[\frac{G^{\text{RT}}}{G_X^{\text{RT}}} \frac{dG_X}{dT} - \frac{dG}{dT} \right], \quad (1)$$

где безразмерная „сдвиговая восприимчивость“ $\beta = -d \ln G/dc$ характеризует скорость уменьшения модуля сдвига с ростом концентрации c „дефектов“, безразмерный параметр $\alpha \approx 1$, \dot{T} — скорость нагрева, ρ — плотность, G и G_X — модули сдвига стекла и кристалла соответственно, G^{RT} и G_X^{RT} — значения этих модулей при комнатной температуре. Как видно из (1), формально величина и знак теплового потока определяются температурными производными модулей сдвига стекла и кристалла. Физическая причина этого заключается в релаксации „дефектной“ подсистемы в соответствии с основным уравнением межузельной теории, определяющим связь модуля сдвига стекла с концентрацией „дефектов“ [7],

$$G = G_X \exp(-\beta c). \quad (2)$$

Из этого уравнения следует, что концентрацию „дефектов“ можно отслеживать посредством измерений модуля сдвига. Поскольку в тепловой поток (1) входят как производные модулей сдвига по температуре, так и их разность, для расчетов по этой формуле требуются высококачественные исходные данные по температурным зависимостям модулей сдвига. Такие данные были представлены в работах [7,18] и на их основе выполнены расчеты тепловых потоков, возникающих при нагреве МС на основе Pd. Было установлено, что формула (1) хорошо описывает как теплопоглощение в состоянии переохлажденной жидкости выше температуры стеклования T_g [8], так и тепловыделение существенно ниже T_g [18]. Поскольку предполагаемый формулой (1) вывод о связи тепловых потоков с релаксацией модуля сдвига стекла является принципиально важным и требует поэтому тщательной экспериментальной проверки, представляет интерес апробировать эту формулу на стеклах других металлических систем. В настоящей работе представлены прецизионные *in situ* измерения модуля сдвига в процессе нагрева МС $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$, на основе которых рассчитаны тепловые потоки, возникающие при структурной релаксации этого стекла. Установлено, что расчет весьма хорошо воспроизводит экспериментальные калориметрические данные.

2. Методика эксперимента

Исходный сплав состава $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ (at. %) приготавливался левитационной плавкой в вакууме (чистота компонентов не хуже 99.95%) и подвергался далее

реактивной закалке в медную изложницу со скоростью около 200 К/с. Размер полученных отливок составлял $2 \times 5 \times 60$ мм, некристалличность контролировалась с помощью рентгеновского дифрактометра SIEMENS D5000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Калориметрические исследования были проведены на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Perkin–Elmer Diamond DSC при скоростях нагрева 1.25, 2.5, 5, 7.5 и 10 К/min. Измерения модуля сдвига проводились с помощью высокочастотной бесконтактной методики электромагнитно-акустического преобразования в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па. Поперечные резонансные колебания образца в этой методике возникают за счет лоренцева взаимодействия внешнего магнитного поля с током в скин-слое образца, возбуждаемым катушкой с переменным током частотой, равной частоте механического резонанса. Особенность методики состоит в отсутствии непосредственного акустического контакта образца с возбуждающей и сигнальной катушками. Образцы размером $5 \times 5 \times 2$ мм возбуждались на резонансной частоте $f \gg 550$ kHz. Частота измерений f составляла около 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 $G_0 = 4\rho f_0^2 h^2$ — начальный модуль сдвига, f_0 — начальная частота колебаний, ρ — плотность, h — толщина образца. 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) [19].

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 показана термограмма ДСК исследуемого стекла в исходном состоянии при скорости нагрева

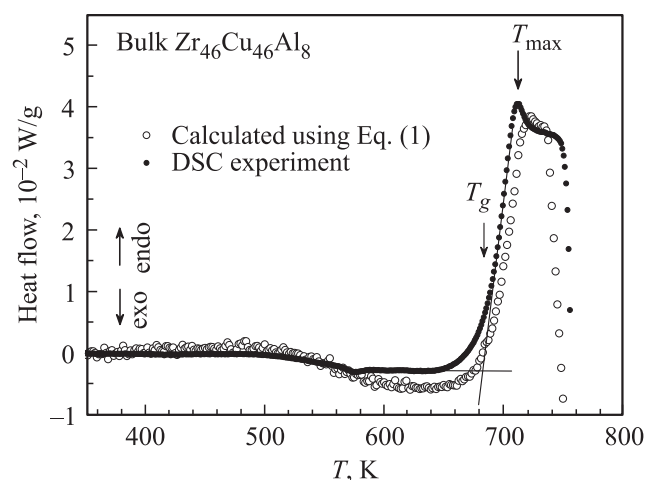


Рис. 1. Экспериментальная термограмма ДСК объемного стекла $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ при скорости нагрева 7.5 К/min (темные кружки). Стрелкой показана температура стеклования T_g . Светлые кружки — результат расчета по формуле (1).

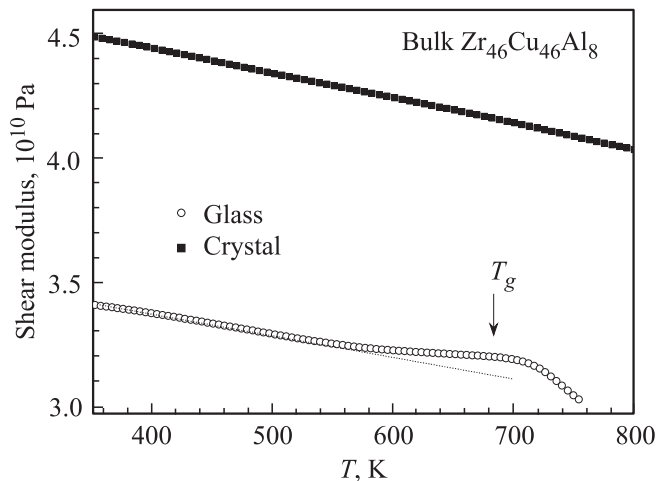


Рис. 2. Температурные зависимости модуля сдвига стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ и кристалла того же химического состава при скорости нагрева 7.5 K/min . Стрелкой показана температура стеклования, определенная калориметрически при той же скорости нагрева.

7.5 K/min . В области 500 K начинается экзотермическая реакция, обусловленная структурной релаксацией стекла. Вблизи 680 K экзотермическая реакция сменяется эндотермической, что соответствует переходу стекла в состояние переохлажденной жидкости. Температура стеклования T_g , определенная как начало эндотермической реакции (показана стрелкой), составила 683 K . Резкое снижение теплопоглощения, начинающееся в области 759 K , обусловлено началом экзотермической кристаллизации.

Температурные зависимости модуля сдвига исследуемого стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ в исходном состоянии и после полной кристаллизации для скорости нагрева $\dot{T} = 7.5 \text{ K/min}$ показаны на рис. 2. При температурах $T < 450 \text{ K}$ модуль сдвига уменьшается только вследствие ангармонизма межатомного взаимодействия (аппроксимировано пунктирной линией), а при дальнейшем нагреве одновременно появляется дополнительный рост модуля сдвига, связанный со структурной релаксацией, который имеет место вплоть до температур, близких к температуре стеклования. Наклон температурной зависимости модуля сдвига чуть выше увеличивается в несколько раз, что указывает на переход стекла в состояние переохлажденной жидкости. В этом состоянии имеет место быстрый рост затухания с температурой, что приводит к уширению и уменьшению высоты резонансной кривой и в конечном счете к потере измеряемого сигнала. В силу этого автоматические измерения резонансной частоты при скорости нагрева 7.5 K/min были возможны до температуры 755 K . Температурные зависимости модуля сдвига образцов после полной кристаллизации путем нагрева до 873 K и выдержки при этой температуре в течение 5 min особенностей не имеют (рис. 2).

4. Обсуждение результатов

Для расчета теплового потока по формуле (1) необходимо знать сдвиговую восприимчивость β для исследуемого стекла, которую можно определить следующим образом. Величина $\gamma = \frac{G^{RT}}{G_X^{RT}} \frac{dG_X}{dT} - \frac{dG}{dT}$ в этой формуле зависит от температуры и скорости нагрева. Пусть W_{\max} — максимальный эндотермический тепловой поток, рассчитываемый по формуле (1). Этому потоку отвечает величина $\gamma_{\max} = \left| \frac{G^{RT}}{G_X^{RT}} \frac{dG_X}{dT} - \frac{dG}{dT} \right|$, которую можно рассчитать с помощью температурных зависимостей модуля сдвига. Принимая тогда в качестве W_{\max} экспериментальное значение этой величины, отвечающей температуре T_{\max} , как показано на рис. 1, сдвиговую восприимчивость можно определить как

$$\beta = \frac{\alpha \dot{T} \gamma_{\max}}{\rho W_{\max}}. \quad (3)$$

В этой формуле предполагается, что W_{\max} и γ_{\max} определены при одной и той же скорости нагрева \dot{T} . На рис. 3 приведены экспериментальные значения W_{\max} совместно с рассчитанными величинами γ_{\max} в зависимости от скорости нагрева. Видно, что данные для W_{\max} и γ_{\max} хорошо аппроксимируются линейными функциями. Принимая тогда $\alpha = 1$, из формулы (3) получаем $\beta = 16.4 \pm 1.1$ независимо от скорости нагрева. Отметим, что эта величина β практически совпадает со значением ($\beta = 17$), определенным ранее [20] для стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$.

Принимая $\beta = 16.4$, скорость нагрева $\dot{T} = 7.5 \text{ K/min}$, плотность МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ равной 7021 kg/m^3 [21], значения модуля сдвига стекла и кристалла при комнатной температуре равными 34.3 и 45.2 GPa соответственно, можно рассчитать тепловой поток по формуле (1) как функцию температуры. Результаты расчета показаны на рис. 1. Как видно, расчет в целом весьма хорошо воспроизводит как размытую экзотермическую тепловую

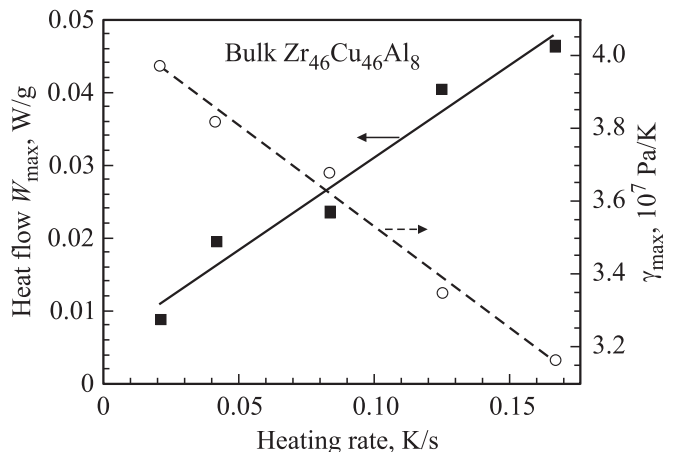


Рис. 3. Зависимости максимума эндотермического удельного теплового потока и значения γ_{\max} от скорости нагрева.

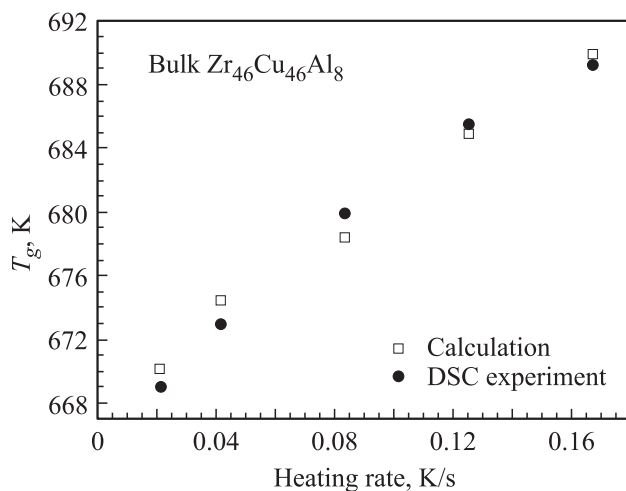


Рис. 4. Температура стеклования МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, определенная по началу эндотермической тепловой реакции, как функция скорости нагрева. Значения T_g получены из калориметрических экспериментов и расчетов по формуле (1) с помощью данных по кинетике релаксации модуля сдвига.

реакцию в интервале $500 < T < 680$ К, так и эндотермическую тепловую реакцию в состоянии переохлажденной жидкости выше T_g . При этом положение и высота эндотермического пика воспроизводятся с точностью ~ 1 и $\sim 5\%$ соответственно.

Интерпретация физической природы этих тепловых эффектов в рамках рассматриваемого подхода состоит в следующем. Исходное стекло является максимально неравновесным, и его нагрев приводит к уменьшению концентрации „дефектов“ гантельного типа. Поскольку снижение концентрации вызывает рост модуля сдвига в соответствии с формулой (2), а энтальпия образования „дефекта“ равна $H = \alpha\Omega G$ [7] (Ω — объем, приходящийся на атом), при нагреве моля стекла выделяется тепло

$$H_\mu = \alpha\Omega N_A \int_0^c G(c)dc,$$

где N_A — число Авогадро [7]. Вблизи температуры стеклования концентрация „дефектов“ становится меньше квазиравновесной, так что начинается обратный процесс — генерация „дефектов“, требующая подвода тепла, что проявляется в виде эндотермического эффекта на термограмме ДСК. Во всех случаях релаксация „дефектной“ системы вызывает релаксацию модуля сдвига, а возникающий тепловой поток может быть рассчитан по формуле (1).

Хорошо известно, что стеклование (в условиях нагрева его также называют размягчением) — кинетическое явление, а температура стеклования зависит от скорости нагрева. Обычно T_g определяют по началу эндотермического эффекта на термограмме ДСК, как показано сплошными линиями на рис. 1. Таким же

способом T_g можно определить и в случае термограмм, рассчитанных по формуле (1). Представляет интерес сравнить экспериментальные температуры стеклования с определенными по рассчитанным термограммам. Соответствующие результаты показаны на рис. 4. Видно, что максимальная разница между значениями T_g , найденными экспериментально и определенными по рассчитанным термограммам, не превышает 2 К, что еще раз свидетельствует о разумности изложенных выше физических представлений о формировании тепловых эффектов при нагреве МС.

5. Заключение

Выполнены измерения тепловых эффектов и высокочастотного модуля сдвига в процессе нагрева объемного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ с различными скоростями. Показано, что кинетика тепловыделения и теплопоглощения определяется релаксацией модулей сдвига стекла и материнского кристалла в соответствии с формулой (1), полученной на основе межзудельной теории. Физической причиной тепловых эффектов является релаксация системы внутренних „дефектов“ типа межзудельных гантелей, которая может приводить как к экзотермическим, так и эндотермическим тепловым реакциям.

Один из авторов (Ю.П. Митрофанов) выражает благодарность за поддержку Г. Вилде (G. Wilde) (Мюнстерский университет, Германия) и Фонду Александра фон Гумбольдта.

Список литературы

- [1] H.S. Chen. Rep. Prog. Phys. **43**, 353 (1980).
- [2] A. van den Beukel, J. Sietsma. Acta Metall. Mater. **38**, 383 (1990).
- [3] A. Slipenyuk, J. Eckert. Scripta Mater. **50**, 39 (2004).
- [4] Y.Q. Cheng, E. Ma. Appl. Phys. Lett. **93**, 051 910 (2008).
- [5] D.B. Miracle, T. Egami, K.M. Flores, K.F. Kelton. MRS Bull. **32**, 629 (2007).
- [6] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, S.A. Lyakhov, K. Csach, K. Kitagawa, H. Neuhäuser. J. Appl. Phys. **100**, 033 518 (2006).
- [7] Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich. Appl. Phys. Lett. **101**, 131 903 (2012).
- [8] A.V. Granato. Phys. Rev. Lett. **68**, 974 (1992).
- [9] K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R.S. Averbach, A.V. Granato. Europhys. Lett. **71**, 625 (2005).
- [10] A.V. Granato. J. Non-Cryst. Solids **307–310**, 376 (2002).
- [11] A.V. Granato, D.M. Joncich, V.A. Khonik. Appl. Phys. Lett. **97**, 171 911 (2010).
- [12] A.V. Granato, V.A. Khonik. Phys. Rev. Lett. **93**, 155 502 (2004).
- [13] S.V. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, A. Pompe, V.A. Khonik. Phys. Rev. Lett. **100**, 065 501 (2008).

- [14] Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik, A.M. Khoviv. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 171 901 (2012).
- [15] A.V. Granato. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 334 (2011).
- [16] Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik. *J. Appl. Phys.* **109**, 073 518 (2011).
- [17] A.N. Tsyplakov, V.A. Khonik, A.S. Makarov, Yu.P. Mitrofanov, G.V. Afonin, N.P. Kobelev, R.A. Konchakov, A.V. Lysenko. *J. Phys.: Condens. Matter.* **25**, 345 402 (2013).
- [18] A.S. Makarov, V.A. Khonik, G. Wilde, Yu.P. Mitrofanov, S.V. Khonik. *Intermetallics* **44**, 106 (2014).
- [19] W.H. Wang. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 487 (2012).
- [20] A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich. *J. Non-Cryst. Solids* **370**, 18 (2013).
- [21] Q.K. Jiang, X.D. Wang, X.P. Nie, G.Q. Zhang, H. Ma, H.-J. Fecht, J. Bendnarcik, H. Franz, Y.G. Liu, Q.P. Cao, J.Z. Jiang. *Acta Mater.* **56**, 1785 (2008).