

Нелинейные упругие характеристики объемных металлических стекол $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ и $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$

© 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 11 мая 2004 г.
В окончательной редакции 7 июля 2004 г.)

Исследовано влияние одноосного сжатия на распространение звука в объемных металлических стеклах $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ и $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ и определены их упругие модули третьего порядка.

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

Металлические стекла из-за их уникальных физических характеристик уже давно являются предметом пристальных экспериментальных исследований. Целью таких исследований наряду с прикладными вопросами является изучение фундаментальных аспектов природы аморфного состояния. Однако, в связи с тем, что обычные металлические стекла можно получать только в виде тонких лент или проволок, целый ряд экспериментальных процедур был недоступен до последнего времени. С открытием объемных металлических стекол [1] (сплавов, имеющих низкую критическую скорость охлаждения без кристаллизации), позволяющих получать полноразмерные образцы для измерений, появились дополнительные инструментальные возможности их исследования. Так, поскольку объемные металлические стекла имеют еще и высокие прочностные характеристики, можно в широком диапазоне внешних нагрузок изучать влияние упругой деформации на параметры распространения звуковых колебаний и получать данные о нелинейных упругих свойствах материала. Подобные измерения могут дать дополнительную информацию о силовых параметрах межатомного взаимодействия в металлическом стекле и соответственно об особенностях его атомарной конфигурации. Насколько нам известно, до сих пор такие исследования в полной мере на объемных металлических стеклах не проводились. В работах [2–5] были проведены измерения по влиянию гидростатического давления на скорости ультразвука в целом ряде аморфных сплавов различного состава, однако такие данные позволяют получить информацию не о всех модулях третьего порядка, а лишь о некоторых их линейных комбинациях. Поэтому цель данной работы — исследование влияния одноосного сжатия на скорости распространения ультразвуковых колебаний в аморфных сплавах $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$

и $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ и определение из этих данных полного набора их упругих модулей третьего порядка.

2. Методика эксперимента

Исходный сплав $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ готовился прямой плавкой компонентов двухзонным методом в кварцевой ампуле при контролируемом давлении фосфора, а сплав $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ приготавливался с помощью индукционной вакуумной плавки в условиях левитации. Для получения аморфного состояния в обоих случаях производилась закалка расплава выдавливанием в медную изложницу, скорость закалки в районе температуры стеклования составляла около 100 K/s (процедура закалки подробно описана ранее [6]). Полученные заготовки имели размер $\sim 3 \times 6 \times 60$ mm. Образцы для испытаний (сечением $\sim 3 \times 6$ mm и длиной от 12 до 16 mm) вырезались из заготовок с помощью электроискровой резки и механически шлифовались и полировались. Состояние (аморфность) образцов контролировалось методом рентгенографии на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием CuK_{α} -излучения. Плотности стекол $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ и $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ составляли примерно 6.68 и 9.27 g/cm³ соответственно.

Упругое деформирование производилось сжатием образцов вдоль их длинной оси на испытательной машине Instron до напряжений около 1 GPa, что существенно ниже предела прочности испытываемых стекол, который составлял примерно 1.4–1.5 GPa для $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ и 1.5–1.7 GPa для $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$. Началу пластического течения для используемых в экспериментах образцов соответствовало напряжение примерно 0.9 от предела прочности, а величина пластической деформации до разрушения не превышала 0.3%. Изменение нагрузки проводилось при скоростях испытательной машины от 0.02 до 0.1 mm/min, акустические измерения производились при постоянном напряжении.

Измерение скорости звука при испытаниях осуществлялось вдоль короткой оси образца (перпендикулярно оси нагружения) высокочастотным резонансным методом [7] на частотах от 4 до 10 МГц с пьезопреобразователями из ниобата лития или пьезокерамики. Для приклеивания пьезодатчиков к образцу в случае продольных колебаний применялась жидкая эпоксидная смола; сдвиговые датчики приклеивались воском. Направление вектора поляризации в случае поперечных колебаний было параллельно или перпендикулярно оси нагружения. Относительная точность измерения резонансной частоты образца $\Delta f/f$ при изменении нагрузки ($f \sim V/L$, где V — скорость звука, L — размер образца в направлении его распространения) составляла $1 \cdot 10^{-4}$ для сдвиговых волн в стекле $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ для продольных, для стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ соответственно $2 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-4}$. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Основные соотношения при измерении упругих модулей третьего порядка

Упругие модули третьего порядка определяются как третьи производные внутренней энергии U (адиабатические) или свободной энергии (изотермические) по деформации, отнесенной к естественному состоянию. (В изотропном твердом теле число независимых упругих модулей третьего порядка равно 3). Их можно интерпретировать как линейную по деформациям добавку к модулям упругости второго порядка, что и дает один из способов определения модулей третьего порядка — изучение зависимости модулей второго порядка (или скоростей звука) от приложенного напряжения. Зависимости скоростей распространения звука в твердом теле от внешних статических нагрузок впервые были рассчитаны в работе [8], а подробное рассмотрение таких зависимостей в анизотропных материалах проведено в [9]. Далее приведен краткий вывод основных соотношений, используемых при расчете модулей третьего порядка.

Смещения, вызываемые звуковой волной, обозначим как s_i , а вызываемые внешней нагрузкой — как u_i . Тогда полные смещения $v_i = s_i + u_i = (x_i - X_i) + (X_i - a_i)$, где x_i — текущие, X_i — начальные координаты в деформированном состоянии, a_i — естественные (исходные) координаты материальной точки. Предполагается, что деформации, вызываемые внешней нагрузкой, постоянны во времени, однородны по образцу и малы, но конечны, а амплитуда деформации в акустической волне бесконечно мала. В этом случае в уравнениях движения производную по x_i можно заменить производной по X_i [9] и оставлять в дальнейшем только члены первого порядка

по s_i

$$\rho \frac{\partial^2 v_i}{\partial t^2} = \rho \frac{\partial^2 s_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} = \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial X_j}, \quad (1)$$

где ρ — плотность. Переходя от упругих напряжений σ_{ji} к термодинамическим t_{ji} [9], получаем (с точностью до членов первого порядка по $du_i/\partial a_j$)

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 s_i}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial X_j} \left(\frac{1}{J} \frac{\partial x_j}{\partial a_k} \frac{\partial x_i}{\partial a_m} t_{km} \right) \\ &= \frac{1}{J} \left(\delta_{jk} \delta_{lm} t_{km} \frac{\partial^2 s_i}{\partial X_j \partial X_l} + \frac{\partial X_j}{\partial a_k} \frac{\partial X_i}{\partial a_m} \frac{\partial t_{km}}{\partial X_j} \right), \quad (2) \end{aligned}$$

где $J = \rho_0/\rho = \det \|\partial x_i/\partial a_j\|$, ρ_0 — плотность в естественном состоянии. В принятом приближении в формуле (2)

$$\begin{aligned} \frac{\partial t_{km}}{\partial X_j} &= \left(\frac{\partial t_{km}}{\partial \varepsilon_{rt}} \right)_s \left(\frac{\partial \varepsilon_{rt}}{\partial X_j} \right) \\ &= (c_{kmrt}^S + c_{kmrtpq}^{ST} \varepsilon_{pq}) \left(\frac{\partial X_s}{\partial a_r} \frac{\partial X_e}{\partial a_t} \right) \frac{\partial^2 s_e}{\partial X_s \partial X_j}, \end{aligned}$$

$t_{km} = c_{km ls}^T \varepsilon_{ls}$, где c_{ijkl} — изотермические или адиабатические упругие модули второго порядка, а

$$c_{ijklmn}^{ST} = \left(\frac{\partial c_{ijkl}^S}{\partial \varepsilon_{mn}} \right)_T = \rho_0 \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{mn}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \right)_S \right)_T$$

— смешанные упругие модули третьего порядка, ε_{ij} — тензор деформации Грина. В результате получаем

$$\begin{aligned} \rho_0 V^2 s_i &= c_{kmrt}^S \left(\delta_{jk} \delta_{im} \delta_{sr} \delta_{et} + \delta_{im} \delta_{sr} \delta_{et} \frac{\partial u_j}{\partial a_k} \right. \\ &+ \delta_{jk} \delta_{sr} \delta_{et} \frac{\partial u_i}{\partial a_m} + \delta_{jk} \delta_{im} \delta_{et} \frac{\partial u_s}{\partial a_r} + \delta_{jk} \delta_{im} \delta_{sr} \frac{\partial u_e}{\partial a_t} \left. \right) s_e n_s n_j \\ &+ c_{jmq}^T \left(\frac{\partial u_p}{\partial a_q} + \frac{\partial u_q}{\partial a_p} \right) s_i n_j n_m / 2 \\ &+ c_{jirtpq}^{ST} \left(\frac{\partial u_p}{\partial a_q} + \frac{\partial u_q}{\partial a_p} \right) s_i n_j n_r / 2, \quad (3) \end{aligned}$$

где n_i — направляющие волнового вектора, а связь между внешней нагрузкой и компонентами деформации может быть получена в линейном приближении.

В интересующем нас случае (изотропная среда, одноосное напряжение, волновой вектор перпендикулярен оси нагружения, а вектор поляризации параллелен или перпендикулярен ей) формула (3) существенно упрощается. Так, например, для продольной волны

$$\begin{aligned} \rho_0 V_l^2 &= (K_S + 4/3\mu)(1 + 4\alpha) + 2A^{ST} \alpha \\ &+ 2B^{ST}(4\alpha + \gamma) + 2C^{ST}(2\alpha + \gamma), \quad (4) \end{aligned}$$

где K_S — адиабатический модуль объемной упругости; μ — модуль сдвига; A , B и C — модули третьего порядка

в обозначениях Ландау (в дальнейшем индексы у этих модулей употреблять не будем); α и γ — относительные деформации образца в поперечном и продольном относительно оси нагружения направлениях. Подобные же формулы могут быть выписаны и для сдвиговых волн. Выражая α и γ через величину внешнего сжимающего напряжения P , получим соотношения, связывающие изменения скоростей звука с P ,

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_l = \left(\frac{K_T - 2/3\mu}{\mu} + \frac{K_T - 2/3\mu}{2C_l} \frac{A}{\mu} + \frac{K_T - 5/3\mu}{C_l} \frac{B}{\mu} - \frac{C}{C_l}\right) \frac{P}{3K_T}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{l1} = \left(-\frac{K_T + 4/3\mu}{2\mu} - \frac{K_T + 4/3\mu}{8\mu} \frac{A}{\mu} - \frac{B}{2\mu}\right) \frac{P}{3K_T}, \quad (6)$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{l2} = \left(\frac{K_T - 2/3\mu}{\mu} + \frac{K_T - 2/3\mu}{4\mu} \frac{A}{\mu} - \frac{B}{2\mu}\right) \frac{P}{3K_T}, \quad (7)$$

где K_T — изотермический объемный, а $C_l = K_S + 4/3\mu$ — адиабатический продольный модули упругости, V_{l1} и V_{l2} — скорости сдвиговых волн с вектором поляризации, соответственно параллельным и перпендикулярным оси нагружения. Поскольку в реальном эксперименте непосредственно измеряется не скорость звука, а время распространения звуковой волны, либо, как в нашем случае, резонансная частота, полезно выписать соотношение, связывающее относительные изменения скорости звука и резонансной частоты,

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta V}{V} - \frac{K_T - 2/3\mu}{2\mu} \frac{P}{3K_T}. \quad (8)$$

Как видно из формул (5)–(8), зная зависимость скоростей звука от внешнего напряжения, можно рассчитать все три модуля упругости третьего порядка.

4. Результаты и обсуждение

Абсолютные величины скоростей звука в исходных образцах обоих сплавов были измерены эхоимпульсным и резонансным методами. Для разных образцов каждого сплава в пределах ошибки измерения они совпадали и составляли: $V_l = (4.80 \pm 0.05) \cdot 10^3$ м/с, $V_t = (2.170 \pm 0.005) \cdot 10^3$ м/с для $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ и $V_l = (4.70 \pm 0.03) \cdot 10^3$ м/с, $V_t = (1.920 \pm 0.005) \cdot 10^3$ м/с для $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$. На рис. 1 представлены зависимости относительного изменения резонансных частот от напряжения в циклах нагрузки и разгрузки. Видно, что гистерезис в изменении частоты с нагрузкой отсутствует. На рис. 2 приведены усредненные по нескольким образцам или циклам измерений зависимости относительных изменений скоростей звука для

этого же сплава, рассчитанные по формуле (8). Из полученных данных в соответствии с формулами (5)–(8) были рассчитаны модули A , B и C (см. таблицу). Поскольку мы не имели данных о величине изотермического модуля объемной упругости для этого сплава, расчет проводился в приближении $K_T = K_S$. Возможная связанная с этим ошибка (предполагая максимальное их

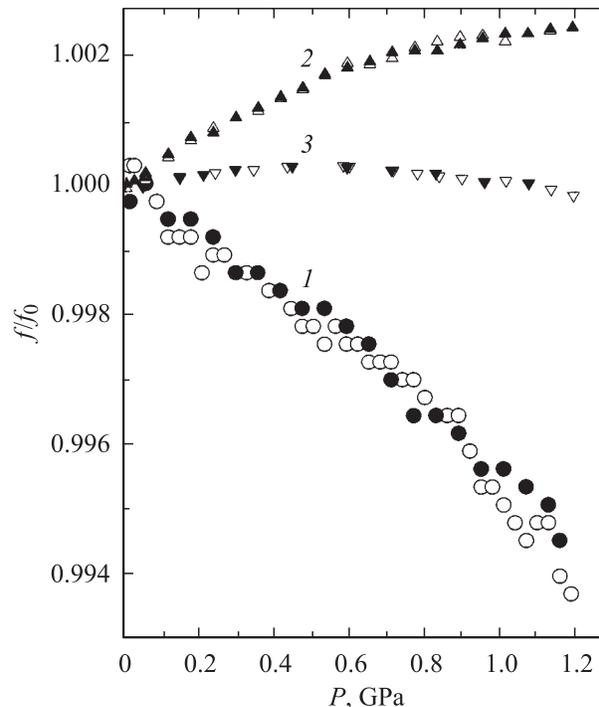


Рис. 1. Зависимости относительного изменения резонансных частот образца от сжимающего одноосного напряжения в объемном аморфном сплаве $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$. Светлые значки — цикл нагрузки, темные — цикл разгрузки. 1 — продольные колебания, 2, 3 — сдвиговые колебания с вектором поляризации, параллельным и перпендикулярным оси нагружения соответственно.

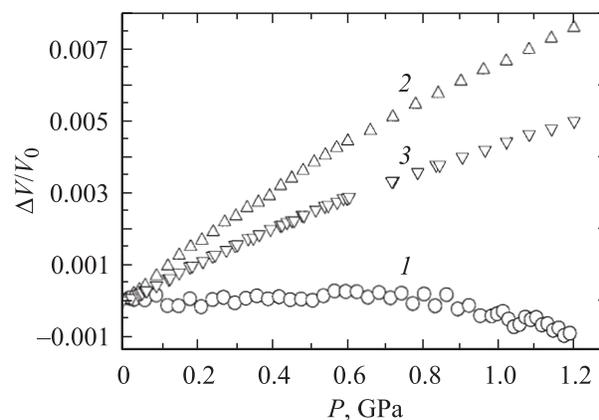


Рис. 2. Зависимости относительного изменения скорости продольных (1) и поперечных звуковых волн (2 — вектор поляризации параллелен оси нагружения, 3 — перпендикулярен) в сплаве $ZrCuNiAlTi$ от сжимающего напряжения.

Величины упругих модулей третьего порядка в объемных металлических стеклах $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ и $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ (в относительных и абсолютных величинах) и величина возможной коррекции Δ на изменение (10%) изотермического модуля объемной упругости

Сплав	A/μ	A, GPa	B/μ	B, GPa	Δ	C/C_1	C, GPa	Δ
$ZrCuNiAlTi$	-4.74 ± 0.03	-149 ± 3	-4.79 ± 0.03	-150 ± 3	$-0.3B$	-0.75 ± 0.07	-115 ± 15	$-0.5C$
$PdCuNiP$	-9.0 ± 0.2	-307 ± 12	-6.5 ± 0.2	222 ± 11	$-0.15B$	-3.6 ± 0.2	-737 ± 60	$-0.3C$

различие в 10%) для модулей C и B также приведена в таблице (при расчете модуля A значение величины K_T не требуется). На рис. 3 и 4 приведены подобные же зависимости для стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$. Для этого сплава в области низких напряжений иногда наблюдался небольшой гистерезис (зависимость 2 на рис. 3), слегка превышающий ошибку измерения. Рассчитанные из экспериментальных данных величины модулей третьего порядка для палладиевого стекла также приведены в таблице. Как видно из таблицы, все модули упругости третьего порядка отрицательны и для $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ больше по величине как в относительных, так и в абсолютных величинах, чем для $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$. Необходимо отметить также (рис. 1 и 2), что в эксперименте наблюдалась весьма заметная нелинейность более

высокого порядка. Для иллюстрации на рис. 5 приведены построенные из экспериментальных данных зависимости модулей A , B и C от нагрузки в области высоких напряжений для обоих сплавов. Видно, что наблюдается линейная зависимость изменения модулей B и C от напряжения (существенно большая для C), в то время как модуль A в рамках экспериментальной погрешности не меняется.

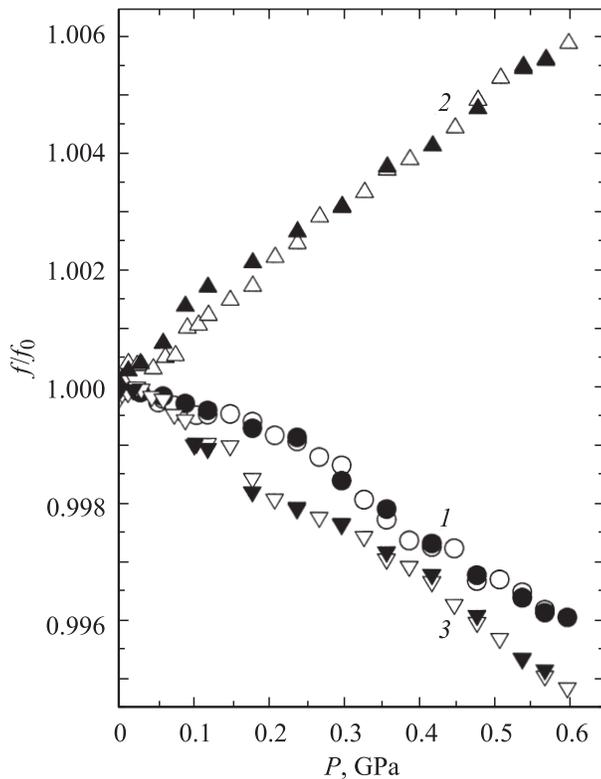


Рис. 3. Зависимости относительного изменения резонансных частот от напряжения в сплаве $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$. Светлые значки — цикл нагружения, темные — цикл разгрузки. 1 — продольные колебания, 2, 3 — сдвиговые колебания с вектором поляризации, параллельным и перпендикулярным оси нагружения соответственно.

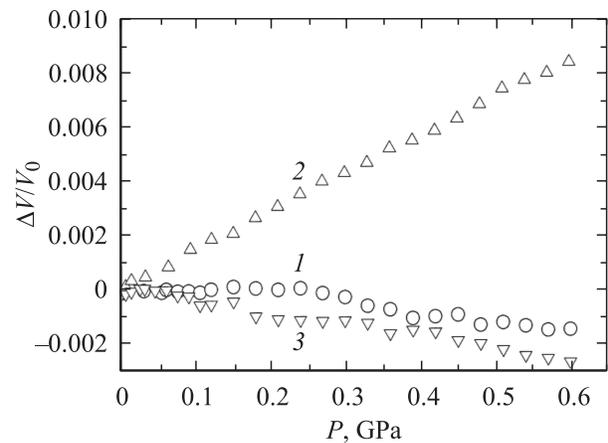


Рис. 4. Зависимости относительного изменения скорости продольных (1) и поперечных звуковых волн (2 — вектор поляризации параллелен оси нагружения, 3 — перпендикулярен) в сплаве $PdCuNiP$ от сжимающего напряжения.

Представлялось интересным сравнить полученные данные с результатами работ [2–5], где исследовалось влияние всестороннего давления на скорости звука в ряде объемных металлических стекол. С этой целью по полученным величинам упругих модулей третьего порядка были рассчитаны зависимости продольной и поперечной скоростей звука для случая всестороннего давления (рис. 6). Оказалось, что для сплава $PdCuNiP$ рассчитанные таким образом зависимости весьма близки по характеру и величинам к приведенным в [3,5] для близкого по составу сплава $Pd_{39}Cu_{30}Ni_{10}P_{21}$, а для $ZrCuNiAlTi$ они находятся в пределах диапазона зависимостей, полученных в [5] для нескольких объемных металлических стекол на основе циркония. Таким образом, имеется хорошее качественное согласие результатов нашей работы с данными по влиянию всестороннего давления на скорость звуковых волн. Тем не менее остается пока невыясненным вопрос, являются ли полученные в работе величины упругих модулей третье-

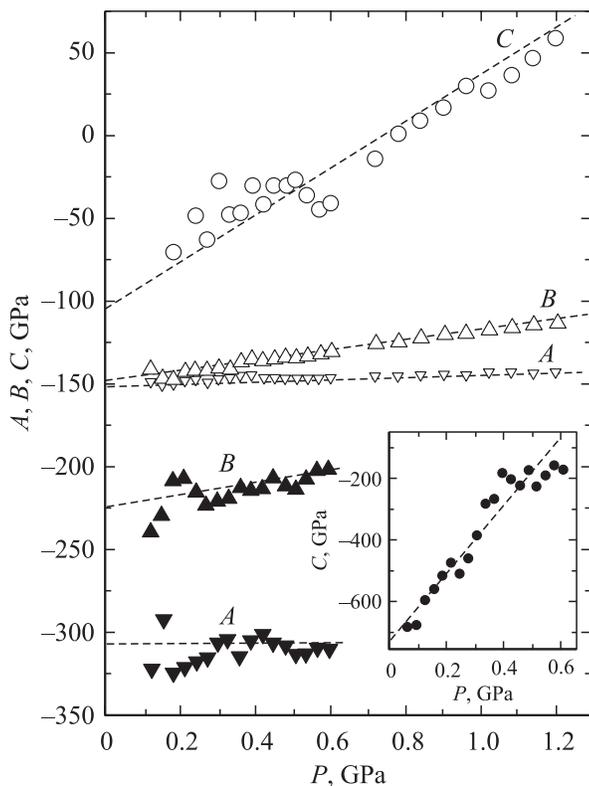


Рис. 5. Зависимость упругих модулей третьего порядка в сплавах ZrCuNiAlTi (светлые значки) и PdCuNiP (темные значки) от сжимающего напряжения.

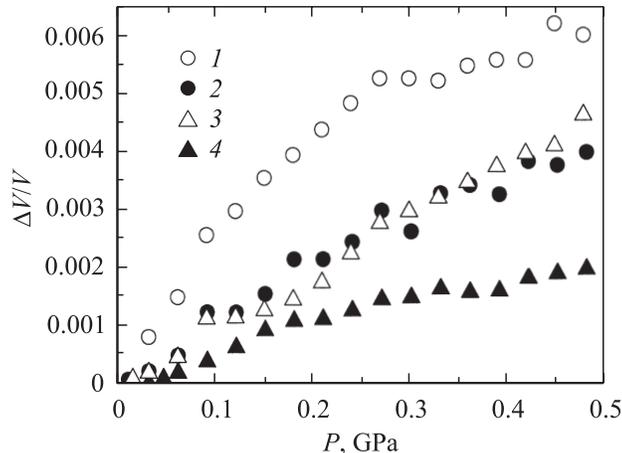


Рис. 6. Зависимости относительного изменения скоростей продольных (1, 2) и сдвиговых (3, 4) звуковых волн от всестороннего давления для сплавов PdCuNiP (1, 3) и ZrCuNiAlTi (2, 4), рассчитанные из полученных в работе значений упругих модулей третьего порядка.

Например, в поле напряжений может возникать упорядочение упругих диполей (появление их преимущественной ориентации) и соответственно дополнительная деформация. На наш взгляд, определенный ответ на этот вопрос могут дать эксперименты по влиянию температурной обработки на нелинейные упругие характеристики металлических стекол, которые мы и предполагаем провести в дальнейшем.

Список литературы

- [1] A. Inoue. *Acta Mater.* **48**, 279 (2000).
- [2] W.H. Wang, R.J. Wang, F.Y. Li, M.X. Pan. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 13, 1803 (1999).
- [3] L.M. Wang, L.L. Sun, W.H. Wang, R.J. Wang, Z.J. Zhan, D.Y. Dai, W.K. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 23, 3734 (2000).
- [4] W.K. Wang. *Material Transactions* **42**, 4, 606 (2001).
- [5] W.H. Wang, P. Wen, L.M. Wang, Y. Zhang, M.X. Pan, D.Q. Zhao, R.J. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 24, 3947 (2001).
- [6] A.E. Berlev, O.P. Bobrov, V.A. Khonik, K. Csach, A. Juríková, J. Miškuf, H. Neuhäuser, M.Yu. Yazvitsky. *Phys. Rev. B* **68**, 132 303-1 (2003).
- [7] Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер. *ФТТ* **21**, 1362 (1979).
- [8] D.S. Hughes, J.L. Kelly. *Phys. Rev.* **92**, 1145 (1953).
- [9] Р. Терстон. Распространение волн в жидкостях и твердых телах. В кн.: *Физическая акустика*. Т. 1. ч. А. Мир, М. (1966). С. 13.

го порядка „истинными“ модулями, т.е. обусловлены только изменением среднего межатомного расстояния под действием упругих напряжений или определенный вклад в их значения могут вносить процессы обратимой перестройки микроструктуры материала под нагрузкой.