

01.07.19

Тепловые и упругие эффекты при кристаллизации металлического стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$

© Н.П. Кобелев¹, В.А. Хоник², Г.В. Афонин²

¹ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

² Воронежский государственный педагогический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: afoningv@gmail.com

(Поступила в Редакцию 31 марта 2015 г.)

Определены изменение модуля сдвига при кристаллизации и теплота кристаллизации объемного металлического стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$. Показано, что полученные результаты могут быть объяснены в рамках модели, предполагающей наличие в структуре стекла „дефектов“, аналогичных упругим диполям в кристаллах.

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

Хотя тепловые и упругие эффекты при температурной обработке были зафиксированы уже на самых первых этапах исследований металлических стекол и их изучению посвящено множество работ [1–7], конкретные механизмы реализации этих эффектов до сих пор остаются предметом дискуссий. Это связано с недостаточным пониманием природы формирования структуры и соответственно механизмов, определяющих особенности формирования физических свойств металлических стекол. Указанное относится как к процессам, протекающим в металлических стеклах ниже температуры кристаллизации (т.е. к так называемой структурной релаксации), так и к процессам, происходящим при их кристаллизации.

Единый подход к этим явлениям был предложен в междоузельной теории конденсированного состояния Гранато [8,9], устанавливающей генетическую связь между свойствами кристалла, жидкости и стекла. Эта связь основана на гипотезе о том, что процесс плавления простых металлов обусловлен быстрой генерацией в структуре кристалла междоузельных атомов в расщепленной (гантельной) конфигурации, что приводит к резкому понижению модуля сдвига (потере сдвиговой устойчивости) материала и может быть интерпретировано как плавление [10]. Формирование структуры металлического стекла связано с „замораживанием“ значительной концентрации междоузельных гантелей при закалке расплава. Предложенная Гранато модель позволила дать качественное и количественное объяснение довольно большому числу явлений, наблюдающихся в жидком и твердом аморфном состояниях (см., например, работы [11–13]).

В недавней работе [14] нами был предложен новый подход к проблеме формирования и эволюции свойств

металлических стекол, который в значительной мере основан на идеологии теории Гранато и позволяет распространить ее на многокомпонентные системы. Этот подход основан на констатации того факта, что расщепленное междоузелье является частным случаем „упругого диполя“, т.е. атомной конфигурации с локальной симметрией ниже симметрии окружающей матрицы [15]. Такой „дефект“ может быть идентифицирован в макроскопически изотропном материале, каким является металлическое стекло. Предположение о наличии в структуре стекла таких „дефектов“ — упругих диполей — позволило получить простые выражения для внутренней энергии и упругих характеристик стекла, а также показать прямую связь между тепловыми эффектами и изменением упругих характеристик при структурной релаксации металлических стекол, подтверждаемую экспериментально [14]. В последующей работе [16] эти выражения были апробированы для случая тепловых и упругих эффектов при кристаллизации объемного металлического стекла $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ и было установлено хорошее согласие между расчетами и экспериментом.

Настоящая работа продолжает эти исследования и посвящена изучению тепловых и упругих эффектов, имеющих место при кристаллизации объемного металлического стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$.

2. Основные соотношения

Основные соотношения для внутренней энергии и упругих характеристик металлического стекла основаны на гипотезе о том, что в его структуре имеются „дефекты“ — упругие диполи, наличие которых вызывает дополнительные внутренние деформации ε_{ij} и, соответственно, приводит к повышению внутренней энергии.

Поскольку металлическое стекло макроскопически изотропно, изменение внутренней энергии ΔU может быть записано в виде разложения по инвариантам внутренней деформации [14,16]

$$\rho_0 \Delta U = \frac{\lambda}{2} I_1^2 + \mu I_2 + \frac{\nu_1}{6} I_1^3 + \nu_2 I_1 I_2 + \frac{4}{3} \nu_3 I_3 + \frac{1}{24} \gamma_1 I_1^4 + \frac{1}{2} \gamma_2 I_1^2 I_2 + \frac{4}{3} \gamma_3 I_1 I_3 + \frac{1}{2} \gamma_4 I_2^2 + \dots, \quad (1)$$

где ρ_0 — плотность, λ и μ — константы Ламе (упругие модули) второго порядка, ν_α и γ_β ($\alpha = 1-3, \beta = 1-4$) — константы Ламе третьего и четвертого порядков материнского кристалла, соответственно, $I_1 = \varepsilon_{ii}$, $I_2 = \varepsilon_{ij}\varepsilon_{ji}$ и $I_3 = \varepsilon_{ij}\varepsilon_{jk}\varepsilon_{ki}$ — инварианты тензора деформации. Так как упругие диполи взаимодействуют с внешним напряжением, их можно характеризовать тензором второго ранга [15]

$$\lambda_{ij} = \frac{\partial \int \varepsilon_{ij}^0 dV}{V \partial c} \quad (2)$$

с компонентами, равными компонентам тензора деформации ε_{ij}^0 на единицу концентрации c упругих диполей, создаваемого полем однонаправленных диполей (V — объем материала). Аналогично можно ввести тензор четвертого ранга [14,16]

$$\lambda_{ij\lambda_{kl}} = \frac{\partial \int \varepsilon_{ij}^0 \varepsilon_{kl}^0 dV}{V \partial c}, \quad (3)$$

который также характеризует упругие параметры диполя. Нетрудно отметить, что величины λ_{ii} и $\lambda_{ij\lambda_{ji}}$ являются инвариантами упругого поля диполя. Ранее нами было показано [14,16], что дилатационные эффекты (изменение объема) при температурной обработке металлического стекла вносят пренебрежимо малый вклад в тепловые эффекты и изменение упругих характеристик как в области структурной релаксации, так и при кристаллизации стекла. Для сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ это должно быть тем более справедливо, так как изменение его плотности почти на порядок меньше [17,18], чем в других металлических стеклах. В этом случае можно пренебречь членами с I_1 в формуле (1) и, ограничившись в дальнейшем только первыми членами разложения, получить на основе формул (1)–(3) следующие соотношения для внутренней энергии и эффективного модуля сдвига G металлического стекла [14,16]:

$$\rho_0 \Delta U \approx \mu c \langle \lambda_{ij\lambda_{ji}} \rangle, \quad (4)$$

$$G \approx \mu + \gamma_4 \Omega_t c \langle \lambda_{ij\lambda_{ji}} \rangle, \quad (5)$$

где $\Omega_t \sim 1.38$ — усредненная величина формфактора (учитывающего различные типы диполей) для сдвиговой деформации [14]. Как видно из формул (4) и (5), должна существовать прямая связь между изменениями внутренней энергии и модуля сдвига стекла. Так, например, при кристаллизации, когда исчезают упругие диполи, „вмороженные“ в структуру металлического стекла, должно выполняться соотношение

$$G - \mu = \frac{\gamma_4 \Omega_t}{\mu} \rho_0 \Delta U. \quad (6)$$

3. Методика эксперимента

Как следует из формулы (6), для ее численной проверки необходимо знание нелинейного модуля упругости γ_4 , отражающего ангармонизм межатомного взаимодействия. До последнего времени этот параметр был известен только для стекла $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ [19]. Однако, в недавней работе [20] получены аналогичные данные для стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, что и послужило причиной выбора именно этого материала для проведения данного исследования (насколько нам известно, это вторая композиция металлических стекол, для которой определены упругие модули четвертого порядка).

Определение упругих характеристик осуществлялось акустическим методом по измерениям скоростей звука эхо-импульсным методом в схеме на прохождение на частоте 5 МГц [21]. Некристалличность исходных стекол контролировалась рентгеновским методом. Образцы для измерений скорости звука имели размеры $\sim 3 \times 6 \times 15$ мм. Термообработка образцов проводилась путем нагрева до заданной температуры со скоростью 5 К/мин с последующим охлаждением со скоростью 5–10 К/мин. Тепловые эффекты измерялись с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Hitachi Exstar DSC7020 в потоке аргона. Характерная масса образцов составляла ~ 40 мг. Измерения осуществлялись при скорости нагрева 5 К/мин.

4. Результаты и обсуждение

Скорость V_t сдвиговых волн в образцах металлического стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ при комнатной температуре в исходном состоянии составила $(1.935 \pm 0.005) \cdot 10^3$ м/с, в релаксированном (после нагрева до температуры стеклования — 565 К) — $(1.963 \pm 0.002) \cdot 10^3$ м/с; в этих же образцах после кристаллизации (в результате нагрева до 673 и 773 К) $V_t = (2.0650 \pm 0.005) \cdot 10^3$ и $(2.230 \pm 0.005) \cdot 10^3$ м/с, соответственно. Измеренные величины поперечной скорости звука очень близки к значениям, полученным ранее в работе [18] после отжига при соответствующих температурах. В качестве базисного значения модуля сдвига металлического стекла при проверке формулы (6) использовались данные, полученные для релаксированных образцов. Это связано с тем, что параметры стекла в исходном состоянии (непосредственно после закалки из жидкого состояния) могут заметно варьироваться в зависимости от условий закалки. Кроме того, модули высших порядков были измерены в работе [20] именно для релаксированного состояния. Таким образом, изменение модуля сдвига сплава (если принять плотность материала в релаксированном состоянии равной 9.3 г/см³) на первой стадии кристаллизации составило 3.8 ± 0.2 ГПа, а после второй стадии кристаллизации — 10.3 ± 0.2 ГПа.

Теплота кристаллизации определялась на основе ДСК-измерений. Схема измерений состояла в следую-

шем. В первом цикле образец нагревался до температуры стеклования и затем охлаждался до комнатной примерно с той же скоростью, чтобы получить релаксированное состояние. Во втором цикле образец нагревался выше температуры кристаллизации (до 673 или 773 К). В третьем цикле образец повторно нагревался до той же температуры. В двух последних циклах измерялся тепловой поток W . Тепловой эффект вычислялся как

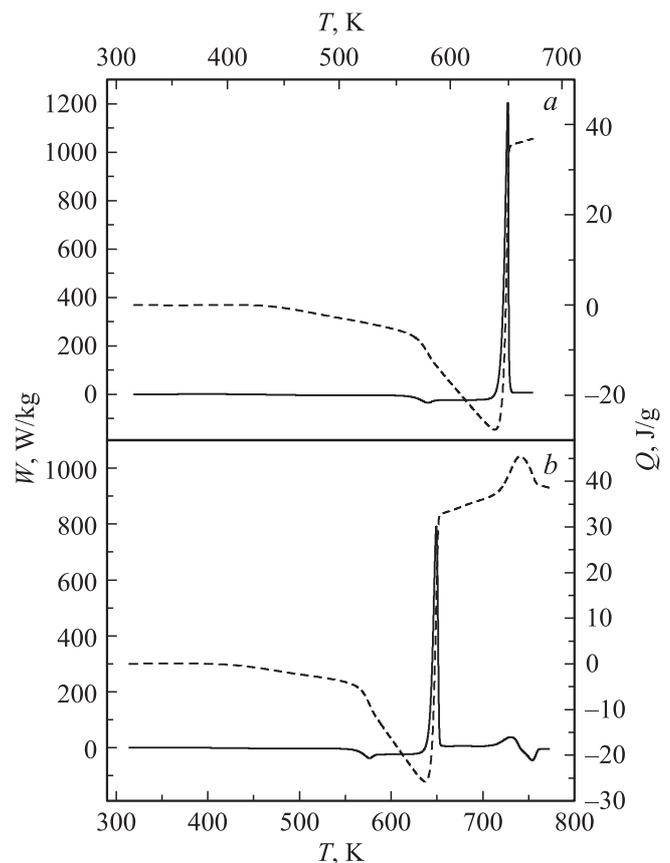
$$Q = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T_R}^T (W_2 - W_3) dT, \quad (7)$$

где T_R — комнатная температура, а \dot{T} — скорость нагрева. В ряде случаев проводился четвертый цикл измерений, результаты которого продемонстрировали совпадение величин $W_3(T)$ и $W_4(T)$ в пределах точности измерений.

На рисунке приведены примеры температурных зависимостей разностного теплового потока и величин теплового эффекта при нагреве до температур 673 и 773 К. Теплота кристаллизации после нагрева выше первого (основного) кристаллизационного пика составляла $36.5 \pm 2 \text{ J/g}$, или 0.34 J/m^3 (при $\rho = 9.3 \text{ g/cm}^3$). Модуль сдвига образцов, кристаллизовавшихся при 673 К, по данным измерений скоростей сдвиговых колебаний составил $39.65 \pm 0.2 \text{ GPa}$. Расчет по формуле (6) с использованием этой величины дает $\gamma_4 = -320 \pm 30 \text{ GPa}$, что практически совпадает со значением $\gamma_4 = -300 \pm 40 \text{ GPa}$, полученным в [20].

В то же время аналогичная оценка, полученная на основе сравнения модулей сдвига в релаксированном и кристаллизованном при 773 К ($\sim 46.2 \text{ GPa}$) состояниях и теплового эффекта в $40 \pm 2 \text{ J/g}$ при нагреве до этой температуры, дает величину $\gamma_4 \sim -930 \text{ GPa}$, т.е. почти в 3 раза больше по абсолютной величине. При этом обращает на себя внимание то, что достаточно сильное изменение эффективного модуля сдвига на втором этапе кристаллизации (приблизительно на 6.5 GPa) сопровождается весьма незначительным увеличением суммарного теплового эффекта. На наш взгляд, это может быть связано с тем, что второй (малый) пик на кривой ДСК не связан непосредственно с процессом кристаллизации (т.е. в рамках рассматриваемого подхода с аннигиляцией упругих диполей). Как следует из данных [18], при температурах выше 680–690 К начинается процесс образования фазы типа Pd₂Cu₂P, не наблюдавшейся в структуре после первого этапа кристаллизации. Поэтому, скорее всего, резкое увеличение модуля сдвига обусловлено именно фазовым переходом (возникновением новой фазы, имеющей более высокие упругие характеристики). В то же время внутренняя энергия этой фазы, по-видимому, близка по величине к энергиям фаз, формирующихся на первом этапе кристаллизации, с чем и связана малая величина теплового эффекта.

Таким образом, можно полагать, что процесс аннигиляции упругих диполей в рамках рассматриваемой модели происходит в сплаве Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ на первом (основном) этапе его кристаллизации. Параметры этих упругих диполей можно приближенно оценить, исполь-



Тепловые эффекты, возникающие при нагреве до 673 (a) и до 773 К (b) объемного металлического стекла Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀: дифференциальный тепловой поток $W(T)$ (сплошная линия) и суммарный тепловой эффект $Q(T)$ (штриховая линия), вычисленный по формуле (7).

зуя, например, формулу (5). Полагая, согласно [8,16], что их концентрация в металлическом стекле должна составлять около 3%, получаем $\lambda_{ij}\lambda_{ji} \approx 0.3$, что лежит в пределах характерных величин этого параметра для упругих диполей в простых кристаллических металлах [15]. Подчеркнем еще раз, что как изменение внутренней энергии, так и изменение модуля сдвига при структурных перестройках стекла являются существенно ангармоническими явлениями.

5. Заключение

Проведенные исследования показывают, что модель, основанная на предположении о наличии в структуре металлического стекла „дефектов“, аналогичных упругим диполям в кристаллах, позволяет правильно оценить как понижение модуля сдвига стекла в сравнении с материнским кристаллом, так и величину тепловых эффектов при кристаллизации стекла. Полученные на основе модели соотношения между внутренней энергией и эффективным модулем сдвига металлического стекла находятся в согласии с экспериментально наблюдаемыми изменениями этих величин при его кристаллизации.

Список литературы

- [1] H.S. Chen, D. Turnbull. *J. Chem. Phys.* **48**, 2560 (1968).
- [2] H.S. Chen, T.T. Wang. *J. Appl. Phys.* **41**, 5338 (1970).
- [3] T. Masumoto, R. Maddin. *Acta Met.* **19**, 725 (1971).
- [4] J. Logan, M.F. Ashby. *Acta Met.* **22**, 1047 (1974).
- [5] D.J. Safarik, R.B. Schwarz. *Acta Mater.* **55**, 5736 (2007).
- [6] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty. *Acta Mater.* **55**, 4067 (2007).
- [7] T. Egami, T. Iwashita, W. Dmowski. *Metals* **3**, 77 (2013).
- [8] A.V. Granato. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
- [9] A.V. Granato. *Eur. Phys. J. B* **87**, 18 (2014).
- [10] M. Born. *J. Chem. Phys.* **7**, 591 (1939).
- [11] A.V. Granato, D.M. Joncich, V.A. Khonik. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 171 911 (2010).
- [12] A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 091 908 (2013).
- [13] V.A. Khonik, N.P. Kobelev. *J. Appl. Phys.* **115**, 093 510 (2014).
- [14] N.P. Kobelev, V.A. Khonik, A.S. Makarov, G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov. *J. Appl. Phys.* **115**, 033 513 (2014).
- [15] А.С. Новик, Б.С. Берри. *Релаксационные явления в кристаллах*. Атомиздат, М. (1975). 472 с.
- [16] N.P. Kobelev, V.A. Khonik, G.V. Afonin, E.L. Kolyvanov. *J. Non-Cryst. Solids* **411**, 1 (2015).
- [17] T.D. Shen, U. Harms, R.B. Schwarz. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 4512 (2003).
- [18] Г.Е. Абросимова, Н.С. Афоникова, Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. *ФТТ* **49**, 2001 (2007).
- [19] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. *ФТТ* **49**, 1163 (2007).
- [20] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. *ФТТ* **57**, 1457 (2015).
- [21] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Сойфер, С.С. Хасанов. *ФТТ* **40**, 173 (1998).