

Внутреннее трение и изменение модуля Юнга в сплаве Mg–Ni–Y, обусловленное переходом из аморфного в нанокристаллическое состояние

© Н.П. Кобелев*, Я.М. Соифер**, И.Г. Бродова*, А.Н. Манухин**

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

** Институт физики металлов Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: soifer@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 1998 г.)

Исследовано влияние эволюции структуры аморфного сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ (релаксация внутренних напряжений, расстеклование, зарождение и распад нанокристаллических фаз) при его нагреве на внутреннее трение и модуль Юнга. Измерения проводились на ленточных образцах методом изгибных колебаний. Обнаружены необратимые пики внутреннего трения и аномалии в поведении модуля Юнга с температурой, положение которых коррелирует с характеристическими температурами перестройки структуры, выявляемыми методами дифференциального термического и рентгеноструктурного анализов. Обсуждаются возможные механизмы внутреннего трения, связанные с различного типа структурной релаксацией и процессами нанокристаллизации сплава.

Интерес к получению магниевых сплавов быстрой закалкой определяется, главным образом, тем обстоятельством, что прочность, пластичность и коррозионная стойкость этих сплавов, полученных методами традиционной металлургии, довольно низка, а при быстрой закалке эти свойства могут быть существенно улучшены [1–3]. При этом фактически получают новые материалы путем формирования неравновесных структур, состоящих из аморфных, квазикристаллических или нанокристаллических фаз. Основные ожидания связаны с получением смешанных структур этих неравновесных фаз и на их основе уникальных механических и коррозионных свойств. Известно, что внутреннее трение представляет собой весьма структурно-чувствительный метод и может быть использовано для изучения структурной релаксации, перехода в стеклообразное состояние и кристаллизации аморфных сплавов. В настоящей работе исследовано поведение внутреннего трения и модуля Юнга аморфного Mg–Ni–Y сплава, связанных со структурной релаксацией и кристаллизацией этого сплава.

1. Методика эксперимента

Исследовался сплав $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ в виде ленты толщиной 0.025 mm и шириной 3–5 mm, полученный быстрой закалкой со скоростью охлаждения 5×10^6 K/s с температуры 880 K на медное колесо в вакууме.

Все измерения упругих и диссипативных свойств образцов производились методом изгибных колебаний ("язычка") [4] на частотах порядка 250 Hz в температурном интервале 300–650 K в вакууме 10^{-3} Torr. Образцы, вырезанные из полученной аморфной ленты, имели размеры $10 \times 1.5 \times 0.025$ mm. Образцы закреплялись в

измерительной головке. Необходимый зазор между электродом и образцом устанавливался с помощью регулировочного винта. Для возбуждения изгибных колебаний на резонансной частоте образца, на емкость, образованную образцом и электродом, подавалось напряжение от низкочастотного генератора. Амплитуда колебаний регулировалась амплитудой подаваемого напряжения. Резонанс настраивался автоматически. Для регистрации возбуждаемых колебаний использовался высокочастотный генератор, обратная цепь которого содержала LC контур, образованный емкостью образец-электрод и калиброванной катушкой индуктивности с высокой добротностью. Несущая частота модулировалась низкочастотными колебаниями образца, частотно-модулированный сигнал подавался на измеритель девиации частоты, и затем измерялись параметры детектированного сигнала: период и амплитуда колебаний, затухание их во времени или параметры резонансной кривой (что позволяло оценить внутреннее трение $Q^{-1} = \delta/\pi$). Модуль Юнга образца определялся из выражения

$$E = Kl^4 \rho f / h^2,$$

где K — численный коэффициент, l — длина образца, h — толщина, ρ — плотность, f — резонансная частота.

Структура фаз определялась рентгенодифракционным методом на дифрактометре PW 1050/70 Philips на излучении Cu-K α при температуре 300 K после отжига образцов при заданных температурах в течение пяти минут.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) для изучения процесса кристаллизации образцов $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ проводился в атмосфере аргона со скоростью 4 K/min.

Для этих же целей использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

2. Результаты и обсуждение

Эволюция структуры сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ при нагреве его от комнатной температуры до 650 К иллюстрируется рис. 1, на котором приведены данные исследований процессов кристаллизации образцов из аморфного состояния методом ДТА и результаты рентгенодифракционных исследований тех же образцов при различных температурах отжига. Как можно видеть на рис. 1, *a*, где представлены результаты измерений ДТА при постоянном нагреве со скоростью 4 К/мин, в интервале температур до 625 К наблюдаются по крайней мере два больших (при 430 и 474 К) и один небольшой (при 580 К) экзотермических пика. Согласно анализу рентгенодифракционных картин (рис. 1, *b*), наблюдаемые экзотермы соответствуют различным стадиям кристаллизации аморфного сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$. Первая стадия (430 К) соответствует появлению метастабильной кристаллической фазы $Mg_xNi_yY_z$ (точная структура не была установлена) со средним размером зерна примерно

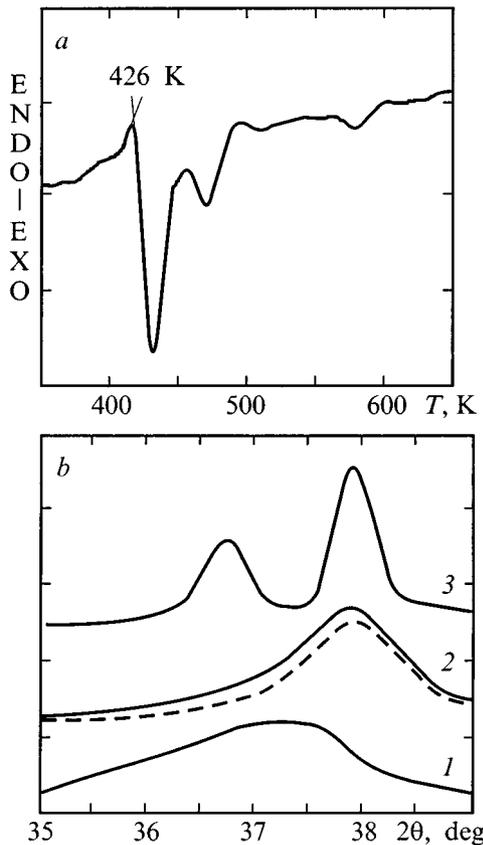


Рис. 1. *a* — кривая ДТА аморфного сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ при нагреве со скоростью 4 К/мин; *b* — интенсивность рентгеновского рассеяния в области первого максимума в сплаве $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ в аморфном состоянии (1), после отжига при 438 К (2) и 478 К (3). Штриховая кривая соответствует рассеянию от нанокристаллической фазы $Mg_xNi_yY_z$. Пик при $2\theta = 36.2^\circ$ соответствует линии (101) α -Mg, пик при $2\theta = 37.8^\circ$ — фазе $Mg_xNi_yY_z$.

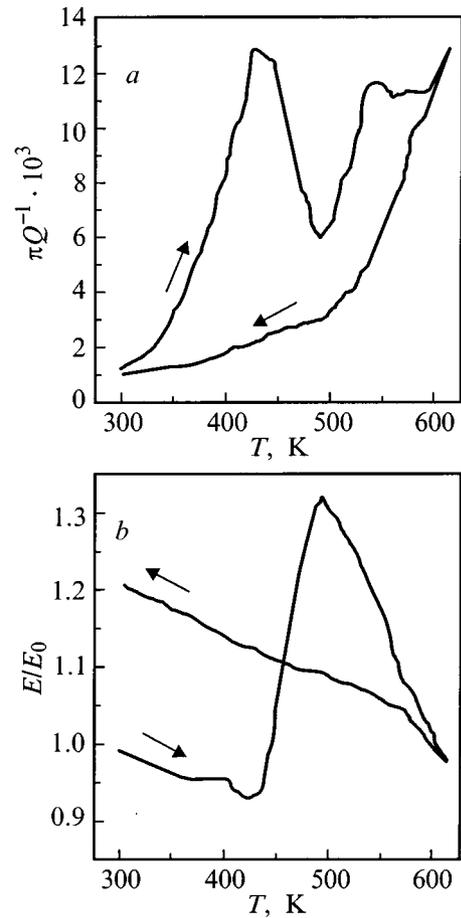


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} (*a*) и относительного изменения модуля Юнга E (*b*) при нагреве и охлаждении со скоростью 2 К/мин в диапазоне 300–615 К аморфного сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$.

в 6 нм. Следует обратить внимание на то, что первой экзотерме (при $T_x \cong 430$ К) предшествует нечетко выраженная эндотерма, которая может быть приписана процессу расстеклования, характеризующегося температурой стеклования T_g . Такой вывод подтверждается и измерениями ДСК, где эта эндотерма проявляется четко, однако и в этом случае разница между T_g и T_x незначительна и не превышает 8–10 К. Вторая стадия (475 К) соответствует выпадению нанокристаллического Mg; при этом зерно метастабильной фазы $Mg_xNi_yY_z$ вырастает примерно до 14 нм. При 580–600 К происходит распад метастабильной фазы на стабильные фазы.

Характерный вид температурных зависимостей внутреннего трения Q^{-1} и относительного изменения модуля Юнга E/E_0 (E_0 — модуль Юнга исходного образца при комнатной температуре) во время одного цикла нагрева–охлаждения в диапазоне температур от 300 до 615 К приведен на рис. 2. В цикле нагрева наблюдаются два широких пика внутреннего трения (назовем их P_1 и P_2) при температурах 425 и 530 К. При охлаждении

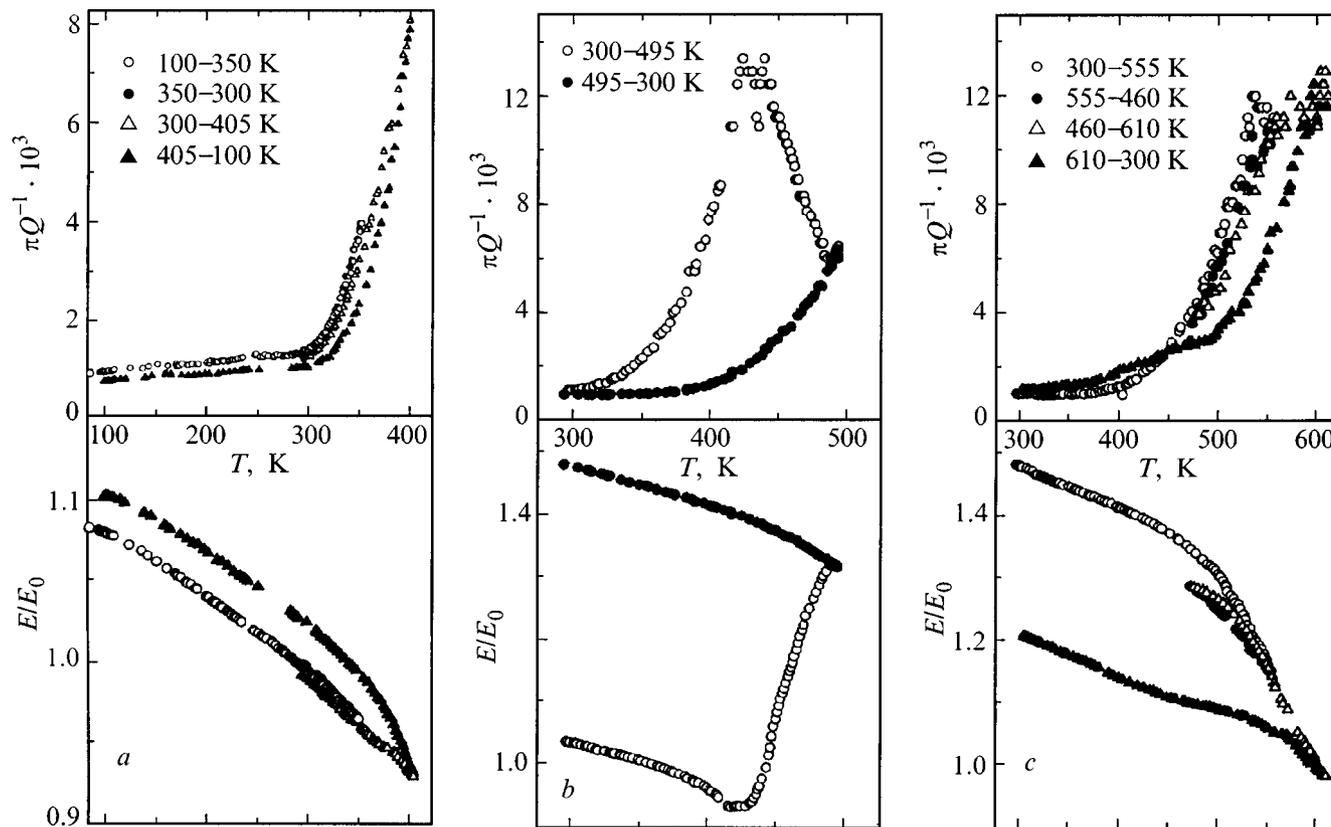


Рис. 3. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} и относительного изменения модуля E/E_0 в образце аморфного сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ при термическом циклировании со скоростью 2 K/min с последовательным повышением максимальной температуры в цикле. Светлые символы соответствуют циклам нагрева, темные — циклам охлаждения.

пики исчезают (т.е. они имеют необратимый характер), зависимость внутреннего трения от температуры становится монотонной, причем основное уменьшение затухания происходит в районе $600\text{--}500\text{ K}$. Изменение модуля Юнга с температурой носит достаточно сложный характер. В цикле нагрева до температур примерно $350\text{--}360\text{ K}$ происходит практически монотонное уменьшение модуля с ростом температуры, небольшая особенность ("полка" на температурной зависимости) наблюдается в районе $360\text{--}390\text{ K}$, затем уменьшение модуля с температурой возобновляется, однако выше 415 и до 490 K следует очень резкое увеличение модуля (почти в 1.5 раза), после чего модуль Юнга снова уменьшается при продолжении нагрева вплоть до 616 K . При охлаждении никаких аномалий в поведении модуля Юнга не наблюдается, он монотонно растет с понижением температуры, но величина его при комнатной температуре примерно на 20% превышает начальную, измеренную в asquench состоянии.

Сопоставление полученных данных с результатами исследования изменения структуры этих же образцов в зависимости от температуры показывает, что аномалии внутреннего трения и модуля Юнга наблюдаются приблизительно при тех же температурах, что и экзотер-

мические пики, т.е. при температурах, соответствующих различным стадиям кристаллизации из аморфного состояния сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$. Таким образом, можно думать, что упругие и неупругие явления в исследуемом диапазоне температур определяются теми структурными изменениями, которые происходят в образце в процессе нагрева.

Чтобы конкретизировать характер наблюдаемых изменений Q^{-1} и E/E_0 , и попытаться установить взаимосвязь между ними и структурой сплава, были проведены измерения температурных зависимостей внутреннего трения и модуля Юнга в ходе нескольких циклов нагрев-охлаждение образца с повышением максимальной температуры в цикле. Результаты такого эксперимента приведены на рис. 3. Рассмотрим более подробно данные, приведенные на этом рисунке. Для удобства каждый температурный цикл будем обсуждать в отдельности.

1) $100\text{--}400\text{ K}$. В этом температурном интервале (до 400 K) по данным рентгенодифракционных исследований никаких следов кристаллизации обнаружено не было. Однако изменения и внутреннего трения, и модуля Юнга при этих температурах уже достаточно заметны. До температур около 130 K изменения в поведении температурных зависимостей внутреннего трения

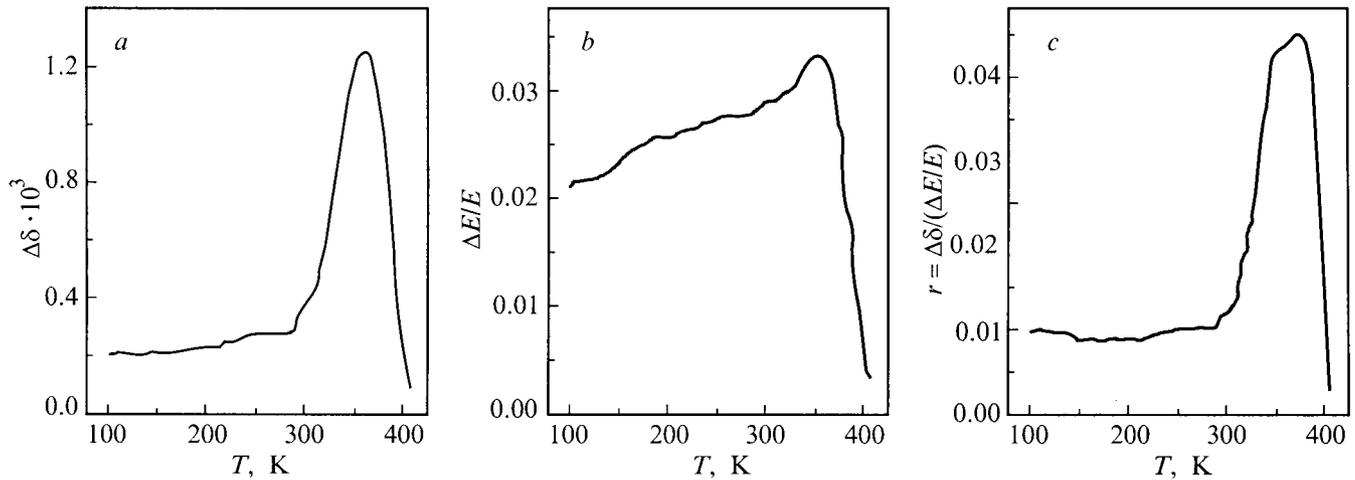


Рис. 4. Температурные зависимости необратимой части изменения декремента затухания $\Delta\delta = \pi(Q_h^{-1} - Q_c^{-1})$ (a) и модуля Юнга $\Delta E/E = (E_c - E_h)/E_h$ (b) в аморфном сплаве $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$ в результате его нагрева до 450 K, а также температурная зависимость их отношения $r = \Delta\delta/(\Delta E/E)$ (c). (Индексы h и c соответствуют значениям внутреннего трения и модуля Юнга в ходе соответственно циклов нагрева и охлаждения.)

и модуля Юнга обратимы, но, начиная примерно с этой температуры и до 400 K, нагрев приводит к заметному (около 3.5%) необратимому увеличению модуля Юнга и соответствующему необратимому уменьшению внутреннего трения (рис. 3, a). Поскольку до 400 K кристаллизации сплава не происходит, можно предположить, что наблюдаемые изменения Q^{-1} и E/E_0 обусловлены структурной перестройкой в аморфной структуре образца. Такого рода структурная релаксация в аморфных материалах наблюдалась для целой серии сплавов [5–8] и объяснялась в рамках моделей "топологического и химического упорядочения" [9]. Топологическое упорядочение в аморфном материале обусловлено, главным образом, уменьшением "свободного объема" при отжиге, который проводится при сравнительно низких температурах (ниже температуры стеклования T_g и температуры кристаллизации T_x) и ведет к необратимым изменениям различных физических свойств, в том числе понижению внутренних напряжений в материале и достаточно заметному увеличению упругих модулей и уменьшению внутреннего трения. Химическое упорядочение обычно наблюдается в многокомпонентных структурах и связывается с обратимым изменением позиций различных атомов по отношению друг к другу.

Поскольку внутреннее трение связано с неупругими явлениями в образце, его уменьшение в процессе упорядочения вызывается либо ликвидацией источников подобной неупругости, либо уменьшением их эффективности. Для низкочастотного внутреннего трения (а именно с таким мы имеем дело) источниками могут быть дефекты в структуре образца, подвижность которых и определяет неупругое поведение материала. Это могут быть различного рода структурные дефекты, такие как топологические дислокации, границы кластеров аморф-

ного материала и т.д. Рост температуры приводит, с одной стороны, к обратимому повышению подвижности структурных дефектов и соответственно к обратимым изменениям внутреннего трения и упругих модулей, а с другой — к уменьшению за счет структурной перестройки количества этих дефектов или переходу их в более стабильное состояние, при котором они становятся менее подвижными, что приводит к уменьшению неупругости и внутреннего трения, определяемых E/E_0 и Q^{-1} .

Как можно видеть, начиная с комнатной температуры, наблюдается резкая температурная зависимость внутреннего трения, причем обратимая и необратимая компоненты внутреннего трения сравнимы по величине. Температурнозависимая часть обратимой компоненты внутреннего трения, которая сохраняется после отжига при 400 K, достаточно хорошо описывается выражением типа: $\Delta Q^{-1}(T) \sim \exp(E/T)$, с величиной энергии активации ~ 0.4 eV. По порядку величины такая энергия близка к миграционной энергии атомов, что подтверждает предположение о влиянии процессов термоактивационного упорядочения в системе точечных дефектов на внутреннее трение.

Величины необратимых вкладов во внутреннее трение и модуль Юнга приведены на рис. 4. Как видно, основные необратимые изменения приходятся на температурный диапазон 350–380 K, где наблюдается пик внутреннего трения и увеличение модуля Юнга с ростом температуры. Такое поведение может быть обусловлено тем, что хотя при этих температурах не наблюдается кристаллизация, тем не менее происходит процесс структурной перестройки аморфного материала, заключающийся в уменьшении концентрации источников неупругости. Что касается конкретных физических моделей подобных

источников, то на основании имеющегося экспериментального материала сделать однозначные заключения не представляется возможным. Тем не менее уже сейчас можно отметить, что механизмы внутреннего трения, обусловленного ими, могут быть существенно различными для разного диапазона температур. Так, из рис. 4 видно, что в области температур ниже 300 К (в отличие от области 300–400 К) величина необратимого вклада в затухание слабо зависит от температуры, а значение его отношения к изменению модуля $r = \Delta\delta(T)/(\Delta E/E(T))$ составляет примерно 0.01 и практически не зависит от температуры в диапазоне от 100 до 300 К. Такое поведение обычно характерно для гистерезисных механизмов внутреннего трения и может быть связано с процессами силового преодоления мелких потенциальных барьеров.

2) 400–500 К. Этот диапазон температур характеризуется процессом расстеклования и началом первой стадии кристаллизации с появлением метастабильной кристаллической фазы $Mg_xNi_yY_z$ и выпадения нанокристаллического магния. Эти процессы приводят к довольно резким необратимым изменениям как внутреннего трения, так и модуля Юнга (рис. 3, b).

В цикле нагрев–охлаждение при нагреве наблюдается очень широкий пик внутреннего трения, максимум которого приходится на температурный диапазон 425–440 К. На температурной зависимости модуля Юнга в районе 400 К наблюдается вначале отклонение от линейной температурной зависимости (более быстрое его уменьшение с температурой), однако начиная примерно с 415 К, начинается очень значительное (до 45%) увеличение модуля. Этот рост продолжается до температуры около 490 К. Наблюдаемое увеличение модуля является необратимым, и разница в значениях модуля Юнга исходного аморфного образца и нагретого до 490 К составляет при комнатной температуре около 50%.

Нет никаких сомнений, что наблюдаемые изменения связаны с процессами расстеклования и кристаллизации аморфного сплава Mg–Ni–Y. Известно, что процесс расстеклования приводит к резкому изменению вязкости материала вблизи температуры стеклования T_x и соответственно к изменению его упруго-диссипативных свойств [10]. В рамках модели вязко-пластичного трения вблизи температуры T_x должны наблюдаться обратимый пик внутреннего трения и соответствующее уменьшение модуля Юнга [11]. В первом приближении изменение внутреннего трения в рамках такой модели может быть описано выражением Дебаевского типа: $Q^{-1} \sim \omega\tau/(1 + (\omega\tau)^2)$, где ω — угловая частота, $\tau \sim \eta$, где η — зависящая от времени и температуры вязкость.

В свою очередь кристаллизация сплава еще в большей мере, чем стеклование, влияет на упруго-диссипативные свойства материалов, приводя к значительным, главным образом необратимым изменениям этих свойств. Существует несколько моделей механизмов внутреннего трения, обусловленного структурной перестройкой, вызываемой кристаллизацией. В их основе утверждение,

что внутреннее трение должно быть пропорционально скорости фазовой кристаллизации в течение периода измерений. Естественно, что при таком подходе результатом кристаллизации должны быть необратимые пики внутреннего трения, связанные с выпадением фазы $Mg_xNi_yY_z$ и нанокристаллического магния.

К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют разделить возможные вклады в затухание. Необходимо более точное разделение процессов кристаллизации и стеклования. Для системы Mg–Ni–Y температуры T_x и T_g существенно зависят от химического состава, и его небольшие вариации являются наиболее эффективным способом разделения этих процессов, что представляет в данный момент основную проблему.

Следует отметить очень высокое значение модуля Юнга новой образованной структуры (нанокристаллическая фаза $Mg_xNi_yY_z$ и остаточная аморфная фаза), что нехарактерно для обычных магниевых сплавов.

3) 500–610 К. Этот температурный диапазон соответствует новым стадиям продолжающейся кристаллизации сплава $Mg_{84}Ni_{12.5}Y_{3.5}$. Следует обратить внимание на то, что начиная с 490 К модуль Юнга понижается с ростом температуры (рис. 3, c). Это понижение частично необратимо. Основное необратимое понижение модуля происходит при температуре выше 550 К, при которой наблюдается пик внутреннего трения, о чем свидетельствуют результаты частичного циклирования температуры в районе 460–555 К. Величина необратимого уменьшения модуля после нагрева до 555 К составила около 5%. После же нагрева до 610 К величина модуля Юнга при 300 К оказывается примерно на 25% ниже, чем для образца, отожженного при 490 К. Этот результат не покажется удивительным, если учесть, что как раз в районе 600 К, согласно рентгенодифракционным измерениям, происходит распад фазы $Mg_xNi_yY_z$. Это еще раз подтверждает, что именно фаза $Mg_xNi_yY_z$ обладает очень высокими упругими характеристиками. Поэтому определение точного состава и кристаллографической структуры этой фазы может оказаться крайне важным при создании магниевых сплавов с привлекательными механическими свойствами.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о сильном влиянии структуры аморфно-нанокристаллических материалов на формирование их упруго-диссипативных свойств, что позволяет использовать измерения упругих характеристик и затухания в качестве чрезвычайно информативного инструмента при исследовании кинетики кристаллизационных процессов в аморфных сплавах. Эти же результаты указывают на возможность управления упругими и механическими свойствами Mg–Ni–Y сплавов с помощью специальной термической обработки.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за частичную поддержку работы (гранты № 98-02-16644 и № 95-15-96806).

Список литературы

- [1] A. Inoue, T. Masumoto. *Mater. Sci. Eng.* **A173**, 1 (1993).
- [2] A. Inoue, K. Ohtera, M. Kohinata et al. *J. Non-Cryst. Solids* **117/118**, 712 (1990).
- [3] T.S. Srivatsan, Li Wei, C.F. Chang. *J. Mater. Sci.* **30**, 1832 (1995).
- [4] N.P. Koblelev, Ya.M. Soifer, V.G. Shteinberg, Yu.B. Levin. *Phys. Stat. Sol. (a)*. **102**, 773 (1987).
- [5] А.С. Аронин, Н.П. Кобелев, А.В. Серебряков, Я.М. Соифер. *ФТТ* **30**, 10, 3160 (1988).
- [6] B. Porscha, H. Neuhauser. *Scripta Met. et Mater.* **32**. 931 (1995).
- [7] L. Kempen, U. Harms, H. Neuhauser et al. *J. de Phys. IV* **C8**, 643 (1996).
- [8] N.P. Koblelev, Ya.M. Soifer. *Nanostr. Mater.* **10**, 449 (1998).
- [9] A. van den Beukel. *Acta. Met. et Mater.* **39**, 2709 (1991).
- [10] He Yizhen, Li Xiao-Guang. *Phys. Stat. Sol. (a)* **99**, 115 (1987).
- [11] J. Perez. *J. de Phys.* **C10**, 427 (1985).