

Изменение упругих характеристик объемного аморфного сплава Zr—Cu—Ni—Al—Ti при термической обработке

© Г.Е. Абросимова, Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник*, В.М. Левин**, Ю.С. Петронюк**

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

* Воронежский государственный педагогический университет,
394043 Воронеж, Россия

** Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: kobelev@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2006 г.

В окончательной редакции 20 марта 2006 г.)

С помощью акустических методов исследовано изменение упругих свойств объемного металлического стекла $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ при термических обработках в диапазоне температур до 700°C . Обнаружено аномальное понижение модуля сдвига сплава (до значений меньших, чем в аморфном состоянии) после первых этапов нанокристаллизации.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты № 05-02-17726, 04-02-17140 и 04-02-17345), Минобрнауки РФ (проект № НШ-2169.2003.2) и программе ОФН РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ за финансовую поддержку работы.

PACS: 62.20.Dc, 61.43.Dq

1. Введение

Объемные металлические стекла [1] являются предметом самых пристальных исследований. Обладая всем комплексом уникальных физических характеристик, присущих обычным металлическим стеклам, они благодаря более высокой стеклообразующей способности могут быть получены в виде полноразмерных образцов. Это создает возможности их использования как конструкционных материалов с высокими механическими характеристиками, причем не только в аморфном, но и в нанокристаллическом состоянии, что особенно важно в связи с тем, что для ряда композиций нанокристаллическая структура сохраняет стабильность до весьма высоких температур, сопоставимых с температурой плавления (см., например, [2]).

В настоящее время имеется значительное число работ посвященных эволюции структуры объемных металлических стекол при термической обработке, в том числе и выше температуры кристаллизации. В ряде случаев довольно подробно исследовалось изменение их механических характеристик при кристаллизации. В то же время данные об изменении упругих свойств в результате кристаллизации объемных металлических стекол довольно немногочисленны [3–12]. Принято считать (по аналогии с обычными металлическими стеклами), что процесс кристаллизации должен вызывать резкое (на 20–50%) увеличение упругих модулей и дальнейшая термообработка (если не наблюдается последующих фазовых превращений) не повлияет существенно на упругие характеристики. Однако имеющиеся экспериментальные данные (см., например, [4,5,7,12]) не позволяют пока сделать столь однозначное заключение.

В предыдущей работе [12] мы исследовали поведение скоростей звука и упругих модулей объемного металлического стекла $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ при его термообработке до температур около 550°C . Было обнаружено, что кристаллизация сплава действительно приводит к увеличению модуля сдвига и продольного модуля упругости. Однако наблюдаемые при этом их изменения оказались весьма небольшими; например, для модуля сдвига они составили около 8% по сравнению с исходным и около 3.5% по сравнению с релаксированным аморфным состоянием [12]. Более того, была отмечена тенденция к уменьшению упругих модулей при повышении температуры отжига. Поэтому в настоящей работе были продолжены исследования влияния термообработки на упругие характеристики сплава $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ в более широком температурном интервале.

2. Методика

Процедуры изготовления отливок объемного металлического стекла $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ и приготовления их образцов для измерений (с геометрическими размерами примерно $6 \times 5 \times 3 \text{ mm}$) были аналогичны описанным в [12]. Исходный сплав готовился вакуумной индукционной плавкой в условиях левитации. Для получения металлического стекла производилась закалка расплава в вакуумированную медную изложницу, находящуюся при комнатной температуре; скорость закалки в районе температуры стеклования составляла $\sim 100 \text{ K/s}$. Образцы готовились из отливок с помощью электроискровой резки и последующей механической

шлифовки. Измерения скоростей звука после термообработок проводились при комнатной температуре двумя методами. С помощью эхо-импульсной методики [13] (погрешность измерений составляла около 0.5% для сдвиговых и 2% для продольных волн) определялись их интегральные значения. Методом микроакустики, основанным на использовании ВЧ-фокусированных ультразвуковых пучков [14], определялись локальные значения скоростей (с погрешностью около 1% для продольных и 2% для сдвиговых колебаний). При этом с помощью акустической микроскопии [15] на частоте 50 МГц исследовалась также микроструктура образцов.

Режимы температурной обработки при выполнении данной работы были изменены по сравнению с [12]. Нагрев образцов до заданной температуры осуществлялся либо почти мгновенно (путем помещения их в ванну с расплавом олова), либо при отжиге в печи со скоростью около 40 К/мин. В обоих случаях затем образец выдерживался при этой температуре в течение 5 мин. При охлаждении образца использовалась закалка в воду. Кроме того, при отжиге в печи применялось и медленное охлаждение (со скоростью около 5 К/мин).

Структура исходных и отожженных образцов исследовалась методом рентгенографии на дифрактометре Siemens D-500. Съемки проводились в геометрии „на отражение“.

3. Результаты и обсуждение

Акустомикроскопические исследования образцов как в аморфном, так и закристаллизованном состоянии показали их высокую однородность и отсутствие микропор и включений, а локальные величины скоростей звука в различных областях образцов в пределах ошибки измерения совпадали друг с другом и с их интегральными значениями.

Как уже отмечалось, нагрев образца до необходимой температуры производился либо почти мгновенно, либо со скоростью около 40 К/мин. Однако мы не обнаружили существенного (выходящего за пределы ошибки измерения) различия результатов при том или ином способе нагрева. Не было отмечено и заметного влияния способа охлаждения на значения скоростей звука в образцах после их термообработки выше температуры кристаллизации. В то же время при термообработке ниже температуры кристаллизации T_x такое различие в способе охлаждения было существенным. Поэтому в приведенных на рис. 1 и 2 данных по влиянию температуры отжига на скорость звука V_t и модуль сдвига G в Zr–Cu–Ni–Al–Ti указаны только различия в способе охлаждения и только для этой области (ниже T_x). Нужно отметить также, что, поскольку для использованного в этом цикле режима термообработки точные значения температур стеклования (T_g) и кристаллизации нами специально не определялись, их значения на графиках показаны условно.

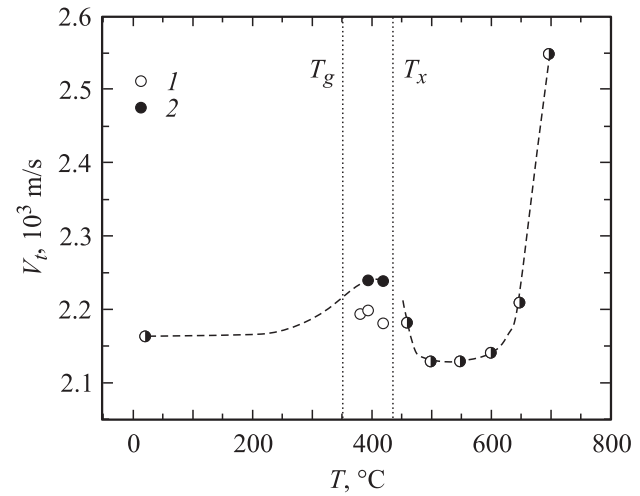


Рис. 1. Изменение скорости поперечных волн (частота 5 МГц) в объемном металлическом стекле Zr–Cu–Ni–Al–Ti в зависимости от температуры отжига (время отжига 5 мин). 1 — закалка, 2 — медленное охлаждение.

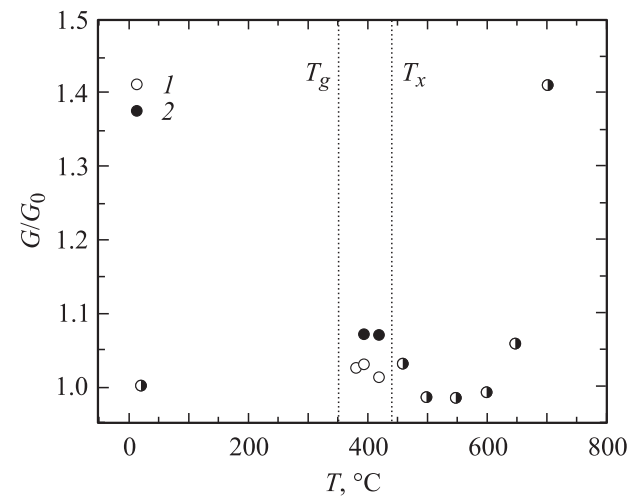


Рис. 2. Изменение модуля сдвига в Zr–Cu–Ni–Al–Ti в зависимости от температуры отжига. 1 — закалка, 2 — медленное охлаждение.

Как видно из рис. 2, отжиг образцов в области между T_g и T_x с последующим медленным охлаждением приводит к повышению модуля сдвига G металлического стекла по сравнению с исходным состоянием. В то же время при закалке от этих же температур модуль сдвига мало меняется по сравнению с исходным состоянием и оказывается на 3–5% меньше по величине, чем при медленном охлаждении. Эти данные, полученные на частоте 5 МГц, согласуются с результатами нашей предыдущей работы [12] и исследованиями влияния „необратимой“ структурной релаксации на упругие характеристики объемных металлических стекол, полученными на герцевых частотах [16–18], и могут быть объяснены в рамках предложенной в [16] модели, в которой изменение упругих характеристик металлического стекла в этом интервале

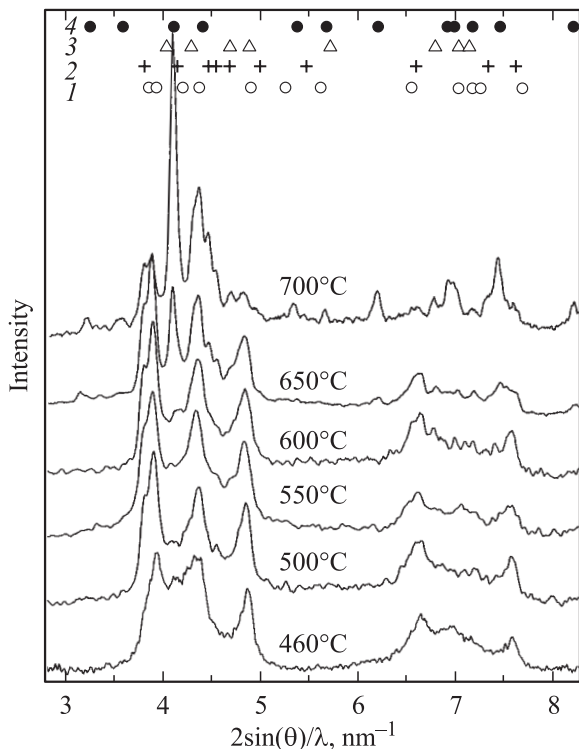


Рис. 3. Дифрактограммы сплава Zr–Cu–Ni–Al–Ti после отжига при различных температурах. θ — угол дифракции, λ — длина волны рентгеновского излучения. Точками отмечены положения наиболее сильных линий различных фаз. 1 — Zr(Ti)CuNi, 2 — фаза типа Zr₆CoAl₂, 3 — Zr₂Ni, 4 — новая фаза.

температур связывается с „необратимой“ релаксацией неравновесных энергетических состояний центров типа упругих диполей.

Что касается области выше T_x , то после начала кристаллизации наблюдается некоторое увеличение модуля сдвига по сравнению с аморфным состоянием (с учетом данных, полученных в первом цикле измерений [12]), однако при дальнейшем повышении температуры отжига происходит существенное его понижение до значений, меньших, чем в исходном (аморфном) состоянии. Такое низкое значение сохраняется вплоть до температуры отжига 600°C. Термообработка при 650°C вызывает некоторый рост модуля, а после отжига при 700°C модуль сдвига резко увеличивается до величины, примерно на 40% большей, чем в аморфном состоянии. Что касается продольной скорости звука V_l и продольного модуля C_l , то их поведение качественно близко к поведению поперечной скорости звука V_t и модуля G , однако их изменения в области температур отжига до 700°C были меньше и почти не выходили за пределы ошибки измерения. И лишь отжиг при 700°C привел к резкому увеличению продольного модуля упругости C_l до значения на 20% выше, чем в аморфном состоянии.

Дифракционные исследования показали, что, как и в первом цикле измерений [12], после кристаллизации в образцах наблюдается образование трех нано-

кристаллических фаз: Zr₂Ni, Zr(Ti)CuNi и фазы типа Zr₆CoAl₂ (рис. 3). Следует отметить, что мы имеем в виду структурный тип, а не точный элементный состав указанных фаз. Так, например, в работе [19] было обнаружено, что образующаяся при кристаллизации сплава Zr₅₀Ti₁₆Cu₁₅Ni₁₉ фаза с решеткой типа Zr₆CoAl₂ имеет состав Zr₄₇Ti₁₈Cu₁₆Ni₁₉, а фаза Zr(Ti)CuNi с решеткой типа MgZn₂ — состав Zr₄₉Ti₇Cu₁₂Ni₃₂. При изменении химического состава сплава элементный состав фаз немного изменяется, при этом меняются и параметры решетки каждой из фаз. При кристаллизации указанные фазы образуются практически одновременно, однако анализ изменения интенсивностей в процессе термообработки указывает на то, что кристаллизация начинается с выделения фазы со структурой типа Zr₆CoAl₂. После отжига при 460°C доля этой фазы составляет около 60%, однако уже при температуре 500°C объемные соотношения между фазами становятся другими (около 40% для фазы типа Zr₂Ni и чуть меньше 30% для каждой из остальных фаз) и затем практически не меняются при изменении температуры отжига до 600°C.

Характерный размер зерен составлял ~ 10 nm для 460°C и 12–15 nm после термообработки в интервале температур 500–600°C, т.е. тоже практически не менялся. После отжига при 650°C на дифрактограммах появляются слабые отражения новой фазы (рис. 3), а после отжига при 700°C ее объемная доля составила уже около 30%. При этом выросла (примерно до 45%) и доля фазы Zr(Ti)CuNi, в то время как содержание двух остальных фаз резко сократилось. Характерный размер зерна для новой фазы после отжига при 700°C равнялся ~ 50 nm, а для остальных фаз не превышал 20 nm. Возникающая после высокотемпературной (~ 700°C) обработки тетрагональная фаза может быть идентифицирована и как Zr₂Cu с параметрами решетки $a = 3.22 \text{ \AA}$, $c = 11.18 \text{ \AA}$ (пространственная группа $14/mmm$), и как Zr₃Cu с параметрами решетки $a = 4.54 \text{ \AA}$, $c = 3.72 \text{ \AA}$ (пространственная группа $P4/mmm$). Для более точной идентификации этой фазы необходимы дальнейшие эксперименты, например, по оценке ее химического состава.

Таким образом, поведение упругих характеристик сплава Zr–Cu–Ni–Al–Ti в процессе его кристаллизации в определенной степени согласуется с данными по изменению его структурного состояния (по крайней мере, в той части, которая касается резкого увеличения упругих модулей после отжига при 700°C). Однако остается вопрос, с чем связано понижение модуля сдвига в сплаве после первых этапов кристаллизации. Самым простым объяснением может быть то, что одна или две из образующихся при этом фаз имеют более низкие упругие характеристики. Для проверки этого необходимо подробно сопоставить характер изменения упругих характеристик и кинетику образования разных фаз на начальном этапе кристаллизации. Существует, однако, и еще один возможный вариант объяснения наблюдаемого поведения модуля сдвига. Он состоит в

том, что в процессе нанокристаллизации по мере роста зерен возникают очень сильные упругие напряжения на их границах (поскольку при кристаллизации объем сплава уменьшается, можно ожидать возникновения растягивающих, а также сдвиговых напряжений), которые, с одной стороны, затормаживают дальнейший их рост, а с другой — из-за нелинейности упругих характеристик приводят к понижению упругих модулей. Впрочем, возможны и другие объяснения. Таким образом, необходимы дальнейшие исследования для установления причин наблюдаемого аномального поведения модуля сдвига при кристаллизации объемного металлического стекла, в том числе и выяснение, является ли это характерным свойством данного конкретного сплава либо может проявляться и в стеклах другого химического состава.

Авторы выражают признательность А.С. Аронину за помощь в термообработке образцов и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] A. Inoue. *Acta Mater.* **48**, 279 (2000).
- [2] A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, A.F. Gurov, Yu.V. Kir'janov, V.V. Molokanov. *Mater. Sci. Eng. A* **304–306**, 375 (2001).
- [3] L.M. Wang, W.H. Wang, R.J. Wang, Z.J. Zhan, D.Y. Dai, L.L. Sun, W.K. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1147 (2000).
- [4] N. Nishiyama, A. Inoue, J.Z. Jiang. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1485 (2001).
- [5] W.H. Wang, L.L. Li, M.X. Pan, R.J. Wang. *Phys. Rev. B* **63**, 052204 (2001).
- [6] V. Kervin, M.-L. Vaillant, T. Rouxel, M. Huger, T. Gloriant, Y. Kawamura. *Intermetallics* **10**, 1289 (2002).
- [7] W.H. Wang. *Ann. Chim. Sci. Mat.* **27**, 99 (2002).
- [8] Y. Hiki, T. Yagi, T. Aida, S. Takeuchi. *J. All. Comp.* **355**, 42 (2003).
- [9] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, S.N. Laptev, M.Yu. Yazvitsky. *Scripta Mat.* **49**, 255 (2003).
- [10] T. Ichitsubo, S. Kai, H. Ogi, M. Hirao, K. Tanaka. *Scripta Mat.* **49**, 267 (2003).
- [11] Y. Zhang, D.Q. Zhao, R.J. Wang, W.H. Wang. *Acta Mater.* **51**, 1971 (2003).
- [12] Г.Е. Абросимова, Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. *ФТТ* **46**, 1797 (2004).
- [13] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Сойфер, С.С. Хасанов. *ФТТ* **40**, 173 (1998).
- [14] В.Д. Бланк, В.М. Левин, В.М. Прохоров, Г.А. Дубицкий, Н.Р. Серебряная. *ЖЭТФ* **114**, 1365 (1998).
- [15] V.M. Levin, Y.S. Petronyuk, Limin Wang, Jiankai Hu, Qianlin Zhang. *Acoustical Imaging* **27**, 229 (2004).
- [16] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. *ФТТ* **45**, 2124 (2003).
- [17] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. *ФТТ* **47**, 646 (2005).
- [18] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. *ФТТ* **48**, 389 (2006).
- [19] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Д.В. Матвеев, В.В. Молоканов. *ФТТ* **46**, 2119 (2004).