

Релаксаційні процеси в аморфному сплаві Zr—Cu—Al—Ni після ізотермічних відпалень

О. П. Рачек, Ю. В. Мільман, В. В. Купрін, Д. В. Козирєв

Проведено відпалювання стрічок при температурах 125, 225, 325, 350, 375, 400, 425 та 450 °C на протязі 1 год для дослідження релаксаційних процесів в аморфному сплаві Zr—Cu—Al—Ni, а також впливу структурної релаксації на механічні властивості. Встановлено деяку подібність релаксаційних процесів в цьому випадку між аморфними матеріалами та процесами відпочинку в полікристалах. Відзначається, що метод Стеціва — приведення до електронних одиниць кривої інтенсивності — дав добрі результати.

Ключові слова: релаксація, аморфний сплав, ізотермічний відпал, механічні властивості.

Вступ

При релаксації в металевому склі протікають досить складні процеси. В роботі [1] підкреслюється, що при деяких режимах відпалювання ближній порядок підсилюється. Структурна релаксація зумовлена рухом багатьох атомів (до семи шарів ближніх координаційних сфер). Шлях до стабілізації структури при релаксації визначається намаганням атомів зайняти положення найближче до геометричних центрів поліедрів. Відстані, на які переміщуються атоми при релаксації, мають величину приблизно 1/10 від середньої міжатомної відстані.

У роботі [2] запропонована двостадійна модель структурної релаксації. На першій стадії важливу роль відіграють атоми, які вносять вклад в роботу зовнішніх сил для подолання потенціального бар'єра. Здійснюється термічно активований зсув, що веде негайно до кооперативних зміщень. На другій стадії відбувається в'язка течія, як елементарна зсувна подія. При кімнатній температурі пластична течія реалізується в умовах кінетично загальмованій релаксації. Тому скло виявляє "кристалічну" (дислокаційно-подібну) пластичність [3, 4]. При температурах, більших за T_g (температура склування), пластична течія є гомогенною.

Для сплаву $Zr_{46,7}Ti_{8,3}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ при температурах 180—230 °C, які нижче T_g ($T_g = 350$ °C), спостерігається низька енергія активації структурної релаксації [5]. Автори роботи [5] роблять висновок, що відпалювання надлишкового (вільного) об'єму в металі не потребує далекого транспорту маси, або що транспорт маси полегшується через присутність надлишкового (вільного) об'єму. Показано, що зовнішня поверхня відіграє значну роль при відпалюванні на вільний об'єм [6].

У роботах [7—9] запропоновано гіпотезу утворення міжвузлових дефектів атомів проникнення, як джерел релаксації, що відповідають за гомогенну пластичну течію металевого скла. Ця гіпотеза, як вважають автори, є альтернативною теорії вільного об'єму. Ці дефекти аналогічні міжвузловим атомним гантелям в кристалах [10].

© О. П. Рачек, Ю. В. Мільман, В. В. Купрін, Д. В. Козирєв, 2010

Комп'ютерне моделювання [11] показало, що існує температура T_s , вище якої напруги зсуву між собою не корелюють. Динаміка поведінки металевго скла, що характеризується коефіцієнтом самодифузії, в'язкістю та фононним станом, різко змінюється при цій температурі. Результати молекулярної динаміки моноатомної рідини показують, що напруги, розвинуті в індивідуальних атомних положеннях, не залежать одна від одної при високих температурах. Одначе звичайні просторові кореляції розвиваються нижче T_s .

У роботі [12] встановлено, що ті сплави, що мають ікосаедричний ближній порядок в рідкому стані і при охолодженні, при затвердінні добре переохолоджуються, міжфазний натяг у них низький, дуже висока в'язкість. Тому, якщо надати локальну ікосаедричну орієнтацію переохолодженій рідині, що веде до легкого утворення ікосаедричного кластера, то ці стекла можуть виготовлятися при низьких швидкостях охолодження, а це характерно для об'ємного металевго скла.

За допомогою методу розширеної тонкої структури спектрів рентгенівського поглинання (EXAFS) досліджувався сплав $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ [13]. Знайдено, що Zr та Cu мають ікосаедричне атомне оточення, при цьому атоми Cu можуть розташовуватись як в центрі ікосаедра, так і в оболонці, тоді як атоми Zr найбільш схильні займати місця в оболонці ікосаедра. Атоми Pd не замінюють ні атомів Zr, ні Cu. Вони розміщуються в октаедричних місцях, що зв'язують ікосаедри та забезпечують їх ріст, збільшуючи дальній орієнтаційний порядок квазікристала під час відпалювання.

При температурі T_g різниця в коефіцієнтах самодифузії між найменшими та найбільшими атомами досягає 5 порядків. При низьких температурах атоми переважно рухаються перескоками, тому що рух кооперативним зсувом на кілька порядків повільніший, як показано за допомогою дослідження часу структурної релаксації [14].

Моделювання процесів релаксації молекулярною динамікою [15] вказало на існування критичної температури T_c , вищої за T_g . Нижче T_c дифузія проходить тільки термічно активованими перескоками, вище — в'язка течія. Тоді як перескоки атомів в кристалах є моноатомний процес, то для скла розглядається більш розширена теорія, як надзвичайно кооперативний процес. Згідно з молекулярною динамікою, в склі мають місце ланцюговоподібні зміщення, які захоплюють кілька десятків атомів, що підтверджується експериментально.

Дифузійна рухомість елементів в металевих стеклах вивчена в роботі [16]. При високих температурах майже однакова дифузійна рухомість у Co, Ni, Fe, Be, низька — у атомів Al і ще нижча у Zr. При низьких температурах зниження дифузійної рухомості елементів відбувається у такій послідовності: Be, Ni, B, Co, Fe, дуже низька рухомість у Al і найнижча у Zr. При низьких температурах дифузія іде по типу вакансійних дефектів у кристалах.

Це дослідження може розглядатися як продовження роботи [17]. В ній рентгенівськими методами структурного аналізу вивчена релаксація в аморфному металевому сплаві (АМС) $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ після відпалювання при різних температурах, нижчих за температуру початку кристалізації ($T_{крисст} = 480$ °C). Температура склування даного сплаву складає 437 °C.

Експериментальна частина

Злинок сплаву $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ виплавляли дуговою плавкою в атмосфері аргону з складових Zr (чистотою 99,9%), Cu, Al та Ni (чистотою 99,99%). Потім злинок був переплавлений у стрічку методом спінінгування (загартування розплаву на диск, що швидко обертається). Стрічки відпалювали при температурах 125, 225, 325, 350, 375, 400, 425 та 450 °C на протязі 1 год, причому всі зразки були закладені в піч разом, і при послідовному досягненні згаданих температур одну партію зразків виймали, всі інші продовжували відпалюватись до досягнення наступної згаданої температури. Для рентгенівських досліджень брали відпалені зразки і невідпалені. Досліди проводили на апараті ДРОН-3М з графітовим монохроматором в MoK_{α} -випромінюванні з кроком $0,1 E^{-1}$ (від $4\pi \cdot \sin \theta / \lambda$) на “просвіт” до $2\theta = 90^{\circ}$ (θ — кут падіння та розсіювання променя і λ — його довжина). Вводились поправки в інтенсивність на поляризацію, поглинання та багаторазове розсіювання [18]. Остання поправка зменшила паразитний фон, але недостатньо для того, щоб інтенсивність привести до електронних одиниць. Додаткове джерело фону — очевидно, флуоресцентне випромінювання збудженої оболонки K -електронів в Zr, довжина променів яких близька до довжини променів MoK_{α} -випромінювання. З метою виключення паразитного фону був застосований метод Стеціва — приведення до електронних одиниць інтенсивності [19]. Перевірка цього методу проводилась у роботі [20], де відзначається, що застосування цього методу особливо ефективно у випадку дослідження систем, в склад яких входять атоми легких елементів з малим коефіцієнтом поглинання рентгенівських променів, що і приводить до виникнення сильного багаторазового розсіювання. З метою більш детального дослідження процесів релаксації в першій координаційній сфері металевих скла була заміряна інтенсивність першого піка кривої інтенсивності з кроком $0,02 E^{-1}$ (від $4\pi \cdot \sin \theta / \lambda$) в MoK_{α} - та NiK_{α} -випромінюваннях. Заміри мікротвердості здійснювали на приборі ПМТ-3 при навантаженні 100 г.

Для визначення механічних властивостей сплаву $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ під дією навантажень на стиск методом відцентрового лиття було отримано прутки $\varnothing \sim 3$ мм та виготовлено зразки у вигляді циліндрів $\varnothing 2,8$ мм і висотою 3 мм. Поверхня зразків була пошліфована та відполірована. Випробування на стиск проводили на машині типу INSTRON з автоматичним записом кривої навантаження, швидкість деформації складала $10^{-3} c^{-1}$. Отримані результати були оброблені і наведені у вигляді діаграми в координатах напруження σ — відносна деформація ϵ .

Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 1 наведено скорочені парні функції радіального розподілу атомів (ФРРА). Вони свідчать, що сплав після виконаних термообробок є аморфний, що узгоджується з роботою [17]. На рис. 2 наведено отримані дані по координаційним числам в першій координаційній сфері в залежності від температури відпалювання. На рис. 3 наведено дані по інтенсивності першого піка, отримані з кроком сканування $0,02 E^{-1}$ в MoK_{α} - та NiK_{α} -випромінюваннях. На рис. 4 зображено криві максимальних інтенсивностей першого піка в залежності від температури відпалювання,

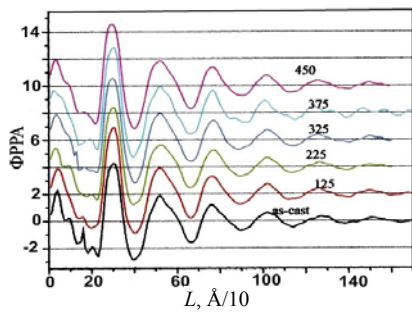


Рис. 1. Скорочена функція радіального розподілу атомів (ФРРА) після відпалювання при різних температурах. Температура віддалення вказана на кривих.

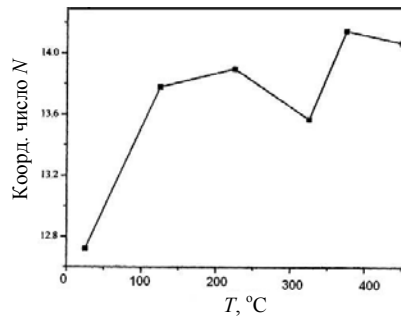


Рис. 2. Зміна координаційного числа N в першій координаційній сфері в залежності від температури відпалювання.

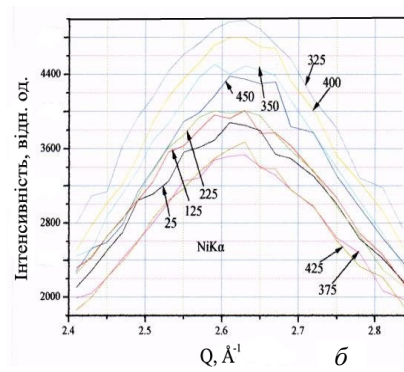
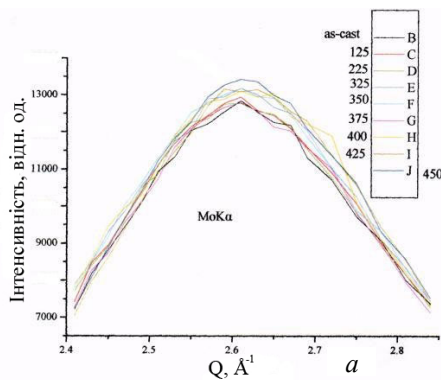


Рис. 3. Інтенсивності перших піків від зразків, невідпалених та відпалених при різних температурах в MoK_α - (а) та NiK_α -випромінюваннях (б).

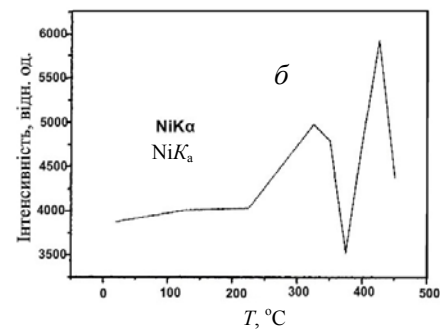
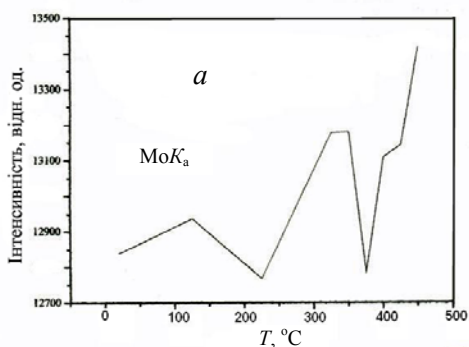


Рис. 4. Максимальна інтенсивність від перших піків, в MoK_α - (а) та NiK_α -випромінюваннях (б) в залежності від температури відпалювання.

побудовані по даним кривих рис. 3. На рис. 5 та 6 наведено залежності твердості та щільності зразків від температури відпалювання.

На рис. 7 зображено типічну криву випробування на стиск об'ємного АМС. Крива має типовий вигляд для малопластичних матеріалів. Але завдяки високому опору пластичній деформації деформація до 2% має пружний характер, потім після $\varepsilon = 2\%$ починається пластична течія (напруження течії $\sigma_{0,2} = 1,75$ ГПа, межа пропорційності $\sigma_{\text{пц}} = 1,55$ ГПа) і руйнування зразка досягається при ступені деформації $\varepsilon \approx 2,7\%$ (напруження руйнування $\sigma_p = 1,85$ ГПа).

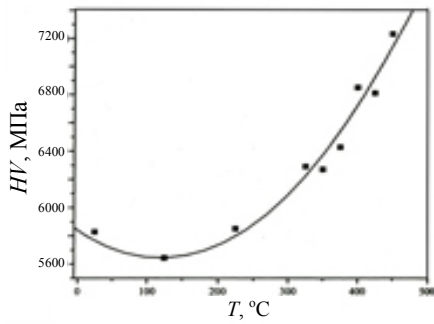


Рис. 5. Твердість зразків в залежності від температури відпалювання.

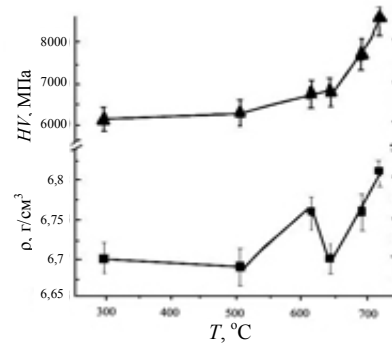


Рис. 6. Щільність (■) та твердість (▲) зразків сплаву $Zr_{48}Nb_8Cu_{14}Ni_{12}Be_{18}$ [24] в залежності від температури відпалювання.

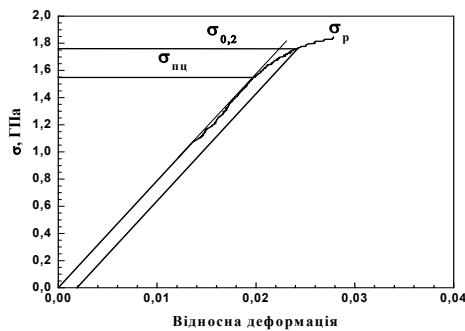


Рис. 7. Крива випробування на стиск об'ємного АМС.

Після випробування до руйнування на стиск досліджували поверхню руйнування. На рис. 8 наведено типові фрактограми поверхонь руйнування зразків. Чітко виявляється типовий для АМС “венний візерунок”,

який утворився в результаті руйнування. Це свідчить про те, що руйнування відбувається по площинам зсуву.

Найбільше зростання координаційного числа (див. рис. 2) спостерігається після відпалювання при 125 °C. Це несподіваний результат, тому що, по даним робіт [21, 22], фактично при цій температурі відпалювання не зменшується вільний (надлишковий) об'єм на сплав на основі $Zr_{48}Nb_8Cu_{14}Ni_{12}Be_{18}$ [22] та на сплав $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$. Про це можуть свідчити і наші дані по твердості, величина якої не зростає до температури відпалювання 225 °C включно, а опір деформації дуже чутливий до кількості вільного об'єму [23]. Транспорт маси полегшується через присутність надлишкового об'єму. Пояснення зростання координаційного числа в першій координаційній сфері може дати робота [11]. В ікосаедрі, що утворюється 13 атомами, один атом знаходиться в центрі та 12 в першій координаційній сфері. При цьому відстань між центральним та іншими атомами дещо менша, ніж між атомами в першій координаційній сфері. Вище деякої температури T_s нема кореляції напруг між окремими атомами. Такі напруги виникають при нижчих температурах, особливо після закалки. Адже в рідкому стані, коли нема таких напруг, в першій координаційній сфері упаковка щільніша, атом Zr в центрі ікосаедра в цьому стані не зжатий. А після гартування при відпалюванні найменшу енергію активації має процес по розширенню координаційної сфери, тобто по збільшенню координаційного числа без зміни концентрації вільного об'єму. Згідно з роботою [1], атоми першої

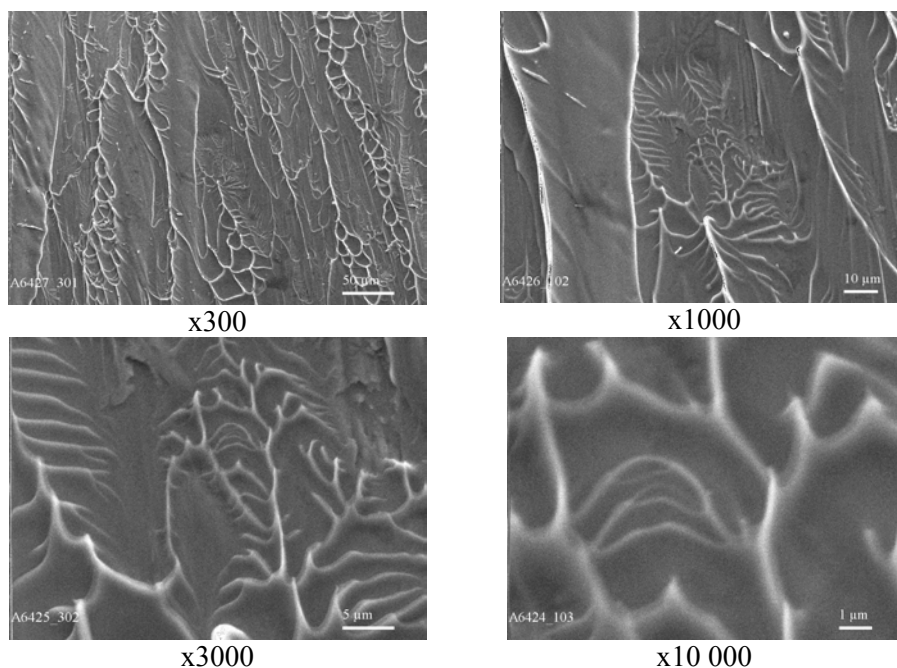


Рис. 8. SEI зображення поверхонь руйнування АМС (“венний візерунок”).

координаційної сфери займають місця наступної стабільної конфігурації, яка має більший об’єм.

У роботі [24] визначено, що чим більша інтенсивність першого максимуму, тим більша ступінь упорядкування. В таблиці наведено коефіцієнти поглинання (ослаблення) рентгенівських променів від різних атомів в сплаві в залежності від застосованого MoK_α - чи NiK_α -випромінювання [24].

Перший максимум безпосередньо визначається першою координаційною сферою [24]. В MoK_α -випромінюванні максимальний вклад в інтенсивність першого максимуму дає Zr. Інтенсивність першого максимуму в цьому випромінюванні мало змінюється в результаті відпалу в порівнянні з NiK_α -випромінюванням (рис. 3). Атоми Zr малорухомі, як це відзначалось, мають дуже малу дифузійну рухомість.

Криві на рис. 4 дещо подібні, але після відпалювання при температурах 400, 425 та 450 °C вони різняться. При цих температурах збільшується кількість атомів Zr в першій координаційній сфері і зменшується кількість атомів Cu та Ni. Інтенсивність першого піку при вказаних температурах росте (рис. 4, а, MoK_α -випромінювання) в зв’язку зі збільшенням кількості атомів Zr і зменшується в NiK_α -випромінюванні, тому що зменшується кількість атомів Cu та Ni.

У роботі [15] вказано на існування критичної температури T_c , вище якої дифузія йде в процесі в’язкої течії. Нижче цієї температури механізм дифузії є термічні перескоки атомів (для нашого сплаву $T_c = 400$ °C).

**Коефіцієнти ослаблення
рентгенівських променів
в сплаві**

Випромінювання	Zr	Cu	Ni	Al
MoK_α	257	529	458	23,6
NiK_α	2570	693	590	26

У роботі [26] знайдено підвищену релаксацію (релаксація Johari-Goldstein'a) в інтервалі температур 362—374 °С (635—647 К), що добре збігається з провалом на кривих рис. 4. Згідно з роботою [24, 25], зниження інтенсивності вказує на досить різке зменшення ступеня ближнього порядку в першій координаційній сфері [27]. Це також супроводжується деяким зменшенням координаційного числа (див. рис. 1, б). Мабуть в цьому температурному інтервалі відбувається досить сильна релаксація напруг, можливо навіть анігіляція різних дефектів. В полікристалічних матеріалах це супроводжується первинною рекристалізацією, роздрібненням зерен і т. д., в металевому склі — певною руйнацією ближнього порядку.

Висновки

При відпалюванні при температурах до 450 °С зберігається аморфна структура сплаву. Після температури відпалювання 125 °С вільний об'єм не зменшується, твердість не збільшується, а координаційне число зростає на 1, хоча при підвищенні температури відпалювання воно зростає мало. Основний “скелет” першої координаційної сфери складається головним чином з малорухомих атомів Zr. При низьких температурах відпалювання в основному дифундують атоми Cu та Ni і тільки при температурах вище 400 °С спостерігається збагачення першої координаційної сфери атомами Zr за рахунок дифузії звідти атомів Cu та Ni. Це температури 425—450 °С, коли дуже ймовірно відбувається в'язка течія, а нижче цього інтервалу механізмом масоперенесення є дифузія (перескок атомів). Після температур відпалювання 350—375 °С різко зменшується ступінь ближнього порядку, що співпадає з температурним інтервалом існування релаксації Johari—Goldstein'a в близькому по складу аморфному сплаві. Тобто існує деяка подібність релаксаційних процесів в цьому випадку між аморфними матеріалами та процесами відпочинку в полікристалах. Відзначається, що метод Стеціва (приведення до електронних одиниць кривої інтенсивності) дав добрі результати.

Показано, що досліджений АМС даного сплаву має високі показники механічних властивостей, що робить АМС перспективними у використанні в ролі конструкційних матеріалів. При цьому структурна релаксація може бути застосована для впливу на механічні властивості АМС.

1. Daniel B. Miracle, Eric A. Lord, Srinivasa Radhanatan. Candidate atomic cluster configurations in metallic glass structures // Mater. Transactions. — 2006. — 47. — P. 1737—1742.
2. Khonik V. A., Kosilov A. T., Mikhailov V. A., Sviridov V. V. Isothermal creep of metallic glasses: a new approach and its experimental verification // Acta Mater. — 1998. — 46. — P. 3399—3408.
3. Виноградов Ю. А., Кумагава К., Хоник В. А. Кинетика структурной релаксации и закономерности пластического течения металлических стекол // Физика тв. тела. — 1999. — 41. — P. 2167—2173.
4. Milman Yu. V., Koba E. S. // Science of Sintering. — 1999. — 31. — P. 65—82.
5. Nagel C., Ratzke K., Schmidtke E., Wolff J. Free-volume changes in the bulk metallic glass $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ and the undercooled liquid // Phys. Rev. B. — 1998. — B57. — P. 10224.
6. Rossler Ernst. Corresponding states analysis for viscosity and nuclear magnetic resonance data in the glass transition regime // J. Chem. Phys. — 1990. — 92. — P. 3725—3734.

7. Бобров О. П., Хоник В. А. Восстановление энергетического спектра необратимой структурной релаксацией металлических стекол по кинетике релаксации напряжений в условиях линейного нагрева // Физика металлов и металловедение. — 1998. — **85**. — P. 103—114.
8. Бобров О. П., Лантев С. Н., Нейхайзер Х. и др. Релаксация напряжений и вязкость массивного металлического стекла Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ в условиях изохронного нагрева // Физика тв. тела. — 2004. — **46**. — P. 1801—1805.
9. Berlov A. E., Bobrov O. P., Khonik V. A. et al. Viscosity of bulk and ribbon Zr-based glasses well below and in the vicinity of T_g : A comparative study // Phys. Rev. B. — 2003. — **68**. — P. 132—203.
10. Лейбфрид Ю. Г., Бройер Н. Точечные дефекты в кристаллах. — М.: Мир, 1981. — 260 с.
11. Chen S.-P. Local fluctuations and ordering in liquid and amorphous metals // Phys. Rev. B. — 1988. — **37**. — P. 2440—2448.
12. Mukherjee S., Schroers J., Johnson W. L., Rhim W.-K. Influence of kinetic and thermodynamic factors on the glass-forming ability of zirconium-based bulk amorphous alloys // Phys. Rev. Lett. — 2005. — **94**. — P. 245501.
13. Yang L., Jiang J. Z., Hu T. D., Urga T. Atomic structure in Zr₇₀Cu₂₉Pd₁ metallic glass // Appl. Phys. Lett. — 2005. — **87**. — P. 061918.
14. Ralf Busch. The thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids // J. of the Mineral, Metals and Materials Society. — 2000. — **52**. — P. 39—42.
15. Ehmler H., Heesmann A., Ra'tzke K., Faupel F. Mass dependence of diffusion in a supercooled metallic melt // Phys. Rev. Lett. — 1988. — **80**. — P. 4919—4922.
16. Knorr K., Macht M.-P., Freitag K., Mehrer H. Self-diffusion in the amorphous and supercooled liquid state of the bulk metallic glass Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} // J. Non-Cryst. Solids. — 1999. — **250—252**. — P. 660—673.
17. Slipensuk A., Eckert J. Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ metallic glass // Scripta Mater. — 2004. — **50**. — P. 39—41.
18. Malet G., Cabos C., Escande A. et Delord R. Double diffraction des rayons X par une substance amorphe // J. Appl Crystall. — 1973. — **6**. — P. 139.
19. Стецев Я. И., Набатович Н. Д., Волощук Я. В. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов // Кристаллография. — 1967. — **12**. — С. 584—590.
20. Сокольский В. Э., Казимцов П., Шовский В. А., Стецев Я. И. О нормировке кривых интенсивности в рентгенографии неупорядоченных систем // Там же. — 2000. — **45**. — С. 398—401.
21. Абросимова Г. Е., Кобелев Н. П., Колыванов Е. Л., Хоник В. А. Влияние температурной обработки на скорость звука и упругие модули в объемном металлическом стекле Zr—Cu—Ni—Al—Ti // Физика тв. тела. — 2004. — **46**. — С. 1797—1800.
22. Zhang Y., Zhao D. Q., Wang R. J., Wang W. H. Formation and properties of Zr₄₈Nb₈Cu₁₄Ni₁₂Be₁₈ bulk metallic glass // Acta Mater. — 2003. — **51**. — P. 1971—1800.
23. Spaepen Frans. Homogeneous flow of metallic glasses: A free volume perspective // Scripta Mater. — 2006. — **54**. — P. 363—367.
24. Brovko A. P., Vlasenko L. V., Romanova A. V. // Metallofizika i noveishie technology. — 1994. — **16**, No. 1. — P. 10.
25. Бровко А. П., Власенко Л. Е., Романова А. В. Взаимосвязь структуры в аморфном и кристаллическом состояниях // Metallofizika i noveishie technology. — 1994. — **16**, № 2. — С. 10—20.
26. Ngai K. L. Johari–Goldstein relaxation as the origin of the excess wing observed in metallic glasses // J. Non-Cryst. Solids. — 2006. — **352**. — P. 404—408.
27. Rachek O. P. X-ray diffraction study of amorphous alloys Al—Ni—Ce—Sc with using Ehrenfest's formula // J. Non-Cryst. Solids. — 2006. — **352**. — P. 3781—3786.

Релаксационные процессы в аморфном сплаве Zr—Cu—Al—Ni после изотермических отжигов

А. П. Рачек, Ю. В. Мильман, В. В. Куприн, Д. В. Козырев

Проведены отжиги при температурах 125, 225, 325, 350, 375, 400, 425 и 450 °C на протяжении 1 ч для исследования релаксационных процессов в аморфном сплаве Zr—Cu—Al—Ni, а также влияния структурной релаксации на механические свойства. Установлена некоторая подобность релаксационных процессов в этом случае между аморфными материалами и процессами отдыха в поликристаллах. Также отмечается, что метод Стецова (приведения к электронным единицам кривой интенсивности) дал хорошие результаты.

Ключевые слова: релаксация, аморфный сплав, изотермический отжиг, механические свойства.

Relaxation processes in metal glass Zr—Cu—Al—Ni after isothermal annealing

O. P. Rachek, Yu. V. Milman, V. V. Kuprin, D. V. Kozyriev

Anneals were performed at temperatures of 125, 225, 325, 350, 375, 400, 425 and 450 °C for 1 hour to study relaxation processes in metal glass Zr—Cu—Al—Ni, and the influence of structural relaxation on mechanical properties. The conclusion of some similar relaxation processes in this case between the amorphous materials and processes rest in polycrystals. Also, it is noted that the method Stetsiva bring to the electronic units of the intensity curve gave good results.

Keywords: relaxation, metal glass, isothermal annealing, mechanical properties.

