

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

21.3.5

P14-88-290

**В.Ю.Беззаботнов, Ш.Борбей, Ю.К.Ковнеристый¹,
Т.В.Могутова¹, Т.Т.Нартова¹, Ю.М.Останевич,
Л.С.Смирнов², О.Б.Тарасова¹**

**НАБЛЮДЕНИЕ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВАХ
НЕОДНОРОДНОСТЕЙ,
РЕЛАКСИРУЮЩИХ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СТЕКЛО
ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ**

Направлено в Оргкомитет Международной
конференции "Физика переходных металлов",
Киев, май 1988 г.

¹Институт металлургии им.А.А.Байкова АН СССР,
Москва

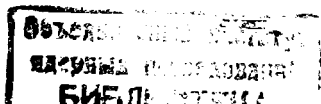
²Институт теоретической и экспериментальной физики,
Москва

1988

ВВЕДЕНИЕ

Отжиг металлических стекол /МС/ при температурах значительно ниже температуры кристаллизации T_c /низкотемпературный отжиг/ приводит к изменению их макроскопических свойств /электропроводности, механических характеристик и др.^{/1/}. Однако изменения атомной структуры МС, лежащие в основе указанных макроскопических явлений, пока еще мало изучены. К настоящему времени в литературе сложилось представление о существовании в МС структурных дефектов типа "уплотнения" или "разрыхления" в некоторой идеальной аморфной структуре. Аннигиляция этих дефектов во время низкотемпературного отжига и ответственна за изменение макроскопических свойств МС. В работах Эгами и др.^{/2/} приводятся оценки размеров этих дефектов /6-7 Å или 10-20 атомов/, полученные на основе анализа экспериментально наблюдаемых в ходе отжига изменений функции радиального распределения /ФРР/ $g(r)$, найденной с помощью рассеяния рентгеновских лучей. Более детальное исследование изменений $g(r)$ при структурной релаксации, выполненное в работах Лефеввра и др.^{/3/} с помощью рассеяния нейтронов и техники изотопного замещения в системе Ni-Zr, в общих чертах привело к аналогичному выводу: при структурной релаксации как топологический, так и химический ближний порядок испытывают небольшие изменения на расстояниях, не превышающих 5-7 Å. Этот пространственный размер, характеризующий релаксирующие при низкотемпературном отжиге неоднородности, в значительной степени определяются затуханием ФРР аморфных веществ с ростом расстояния. Для обнаружения неоднородностей с размерами, превышающими 10 Å, более применим метод малоуглового рассеяния нейтронов /МУРН/, диапазон чувствительности которого $10^3 - 10^4$ Å.^{/4/} Неоднородности в этом диапазоне размеров легко наблюдаются в недостаточно быстро закаленных материалах и обычно интерпретируются как зародыши кристаллических фаз, которые при отжиге довольно быстро растут. Известна только одна работа^{/5/}, в которой в системе Pd-Si-Ge наблюдалось частичное уменьшение интенсивности МУРН во время низкотемпературного отжига МС, указывающее на релаксацию крупных /~200 Å/ неоднородностей. Однако автор не смог дать сколько-нибудь детальной характеристики этих неоднородностей.

В настоящей работе описаны наблюдения структурной релаксации с помощью МУРН в аморфных сплавах на основе Ti /системы



Ti-Zr-Si, Ti-Zr-Ge и Ti-Ni-Ge/. Для этих систем рассеяние нейтронов отличается особенно высокой чувствительностью к неоднородностям состава, т.к. Ti обладает отрицательной амплитудой рассеяния, в то время как остальные компоненты - положительной.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов для выплавки сплавов использовали: йодидные титан и цирконий, монокристаллические кремний и германий /99,98% Si, Ge/, никель электролитический марки НО. Сплавы /слитки массой 10 г/ выплавляли в дуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере гелия при давлении 0,264 МПа /200 мм рт.ст./. Контроль состава литых сплавов проводили сравнительным взвешиванием шихты и слитков. Слитки, потерявшие в массе более 0,2%, не использовали.

Аморфные сплавы были получены в виде непрерывных лент шириной 2-5 мм, толщиной 45-55 мкм методом спиннингования, скорость охлаждения расплава составляла $10^5 \div 10^6$ град/с. Аморфность лент контролировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 /CuK α -излучение с никелевым фильтром/. Дифференциальный термический анализ /ДТА/ проводили на вакуумной установке ДТА-4, масса образца 0,2 г, скорость изменения температуры 25 град/мин. Микротвердость образцов исследовали на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Низкотемпературный отжиг сплавов осуществляли при 250°C в течение 1-2 часов в вакуумированных кварцевых ампулах с циркониевым геттером. Рассеяние нейтронов исследовали на времяпролетном спектрометре МУРН, расположенном на реакторе ИБР-2 ОИЯИ^{16/}.

Первичная обработка результатов МУРН включала стандартные коррекции и вычитания фона установки, измеренного без образца. После нормировки на рассеяние от стандартного образца /металлического ванадия/ результаты представляли в виде зависимости дифференциального сечения рассеяния единицей объема образца $d\Sigma/d\Omega$ от модуля вектора рассеяния q . Систематическая погрешность сечения рассеяния не превышает 20%, в основном она связана с погрешностью определения количества помещаемого в нейтронный пучок материала и его плотности. Типичное количество исследуемого материала составляло 2,0 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Было исследовано пять композиций МС систем Ti-Zr-Si, Ti-Zr-Ge и Ti-Ni-Ge. В табл.1 приведены составы МС, их плотность, температура кристаллизации T_c , установленная по максимуму на кривой ДТА, и расчетное значение некогерентного фона.

Таблица 1. Состав и свойства исследованных сплавов

№ сплава	Состав сплава, ат. %	Плотность, г/см ³	$T_c, ^\circ\text{C}$	$(d\Sigma/d\Omega)_{\text{неког.}} \cdot 10^3$ I/(см.ср) ⁻¹
1	Ti ₄₁ Zr ₄₁ Si ₁₈	4,55	620	4,1
2	Ti ₆₄ Zr ₂₂ Si ₁₄	4,12	622	6,3
3	Ti ₃₀ Zr ₅₅ Ge ₁₅	6,28	570	3,65
4	Ti ₆₅ Zr ₂₀ Ge ₁₅	5,13	630	7,32
5	Ti _{67,2} Ni _{29,2} Ge _{3,6}	5,43	520	16,6

В сплавах с повышенным содержанием циркония /№ 1 и 3/ методом МУРН обнаружены сравнительно крупные нейтронно-оптические неоднородности, релаксирующие при отжиге /250°C - 1 час/ в состоянии, неотличимое по плотности амплитуды рассеяния от основной матрицы. Результаты нейтронной съемки для этих образцов показаны на рис.1 и 2. Размеры неоднородностей оценивали двумя способами. Первый из них основан на использовании приближения Гинье

$$d\Sigma(q)/d\Omega = A \cdot \exp(-q^2 R_g^2/3) \quad /1/$$

/A - множитель, определяющий интенсивность рассеяния, R_g - радиус инерции отдельной неоднородности, q - длина вектора рассеяния, $q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$, которое можно применить к начальной части кривых рассеяния $|q^2| \leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$. Соответствующие радиусы инерции для сплавов № 1 и 3 равны 68 и 62 \AA, что для рассеивателя в форме однородного шара соответствует диаметрам 177 и 160 \AA.

Другая оценка размеров получена в предположении, что наблюдаемое рассеяние возникает на системе полидисперсных шаров, радиусы которых подчиняются Г-распределению^{17/}. В этом случае интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов будет иметь вид

$$d\Sigma(q)d\Omega = N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \int_0^\infty V^2(R) F^2(q, R) \cdot W(R) dR, \quad /2/$$

где N - число частиц, $\Delta\rho$ - контраст, равен разности плотностей амплитуд рассеяния МС и неоднородности, $V(R)$ - объем частицы с радиусом R , $F(q, R)$ - формфактор шара с однородной плотностью,

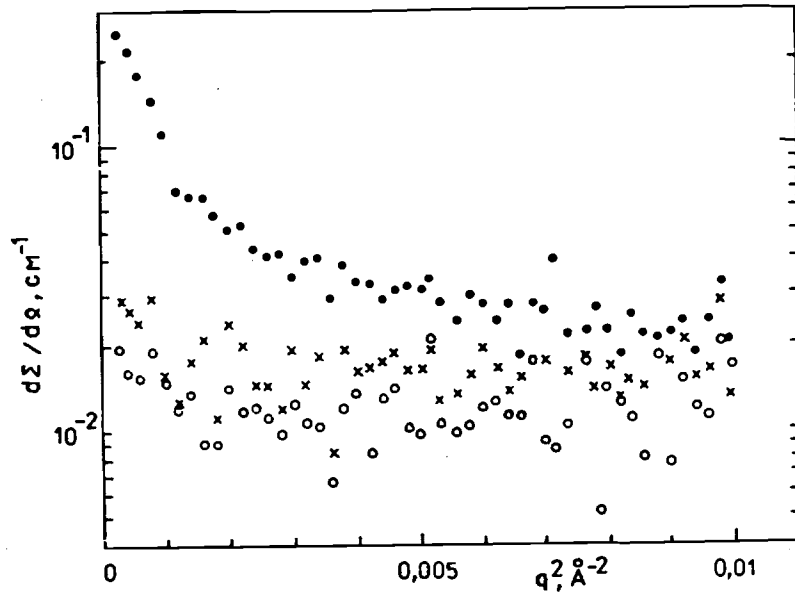


Рис.1. Сечение МУРН в зависимости от образцов сплава $Ti_{41}Zr_{41}Si_{18}$: быстрозакаленный /●/ и отожженный при $250^{\circ}C$ в течение 1 часа /▲/ и 24 часов /○/.

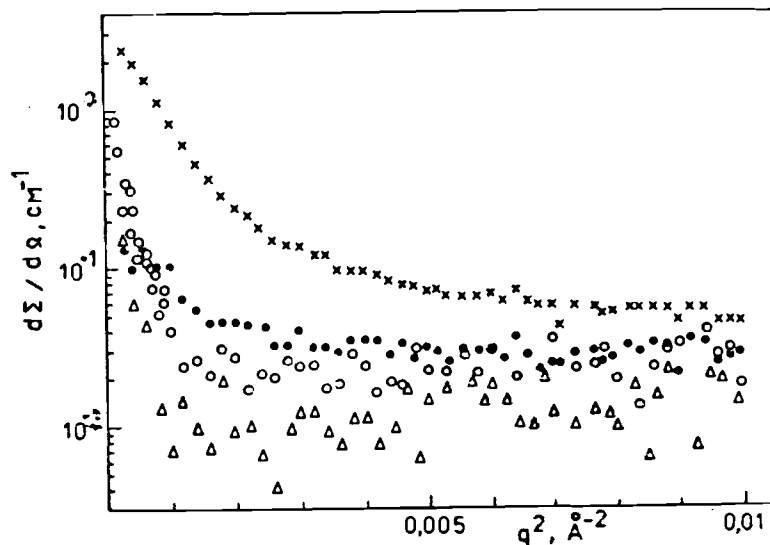


Рис.2. Сечение МУРН в зависимости от образцов сплава $Ti_{30}Zr_{55}Ge_{15}$: быстрозакаленный /×/, отожженный при $250^{\circ}C$ в течение 1 часа /●/, 5 час. /▲/, 24 час. /○/.

$$F(q,R) = 3 \cdot [\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)] / (qR)^3, \quad /3/$$

$W(R)$ - функция распределения сферических неоднородностей по радиусу

$$W(R) = \mu^{\alpha} \cdot R^{\alpha-1} \cdot \exp(-\mu R) / \Gamma(\alpha), \quad /4/$$

для которого среднее $\langle R \rangle = \alpha / \mu$ и дисперсия $\sigma^2 = \alpha / \mu^2$.

Результат сопоставления экспериментальных кривых для сплавов № 1 и 3 с теоретической зависимостью интенсивности, описываемой уравнением 2, приведены в табл.2. Подгоночными параметрами служили величины N , $\Delta\rho$, $\langle R \rangle$ и σ .

Таблица 2. Сравнение экспериментальных кривых с теоретической зависимостью интенсивности

№ сплава	$\langle R \rangle$, Å	σ , Å	Интервал q^2 , Å ⁻²	χ^2
1	36 ± 1	28 ± 2	0,0003-0,040	1,3
3	76 ± 1	$35 \pm 1,5$	0,0003-0,040	2,1

Примечание: $\langle R \rangle$ и σ^2 - первый и второй центральный моменты Γ -распределения, χ^2 - приведено на одну степень свободы.

Сопоставление данных табл.2 с приведенными выше оценками показывает, что в образце № 1 средний радиус в полидисперсной системе оказывается значительно меньше, чем по оценке в приближении Гинье. Такое расхождение естественно, если учесть, что полидисперсность в этом случае весьма большая ($\sigma / \langle R \rangle = 0,78$).

Зависимость кривых рассеяния от времени отжига нами подробно не исследована. Однако из имеющихся данных можно сделать вывод о том, что характерное время релаксации не превышает 60 мин /в предположении дебаевской релаксации $\exp(-t/\tau)$, τ - не более 20 мин/, а последующий, достаточно продолжительный /24 ч/ отжиг не приводит к заметным изменениям кривой рассеяния.

В сплавах № 2, 4 и 5 обнаружены неоднородности в закаленном состоянии, не релаксирующие при низкотемпературном отжиге.

Ленты всех сплавов после низкотемпературного отжига оставались рентгеновски аморфными, как, например, на рис.3 для сплава № 3. Однако сильный диффузный максимум интенсивности в области $2\theta = 37^{\circ}$ после отжига слегка смещается вправо, что, воз-

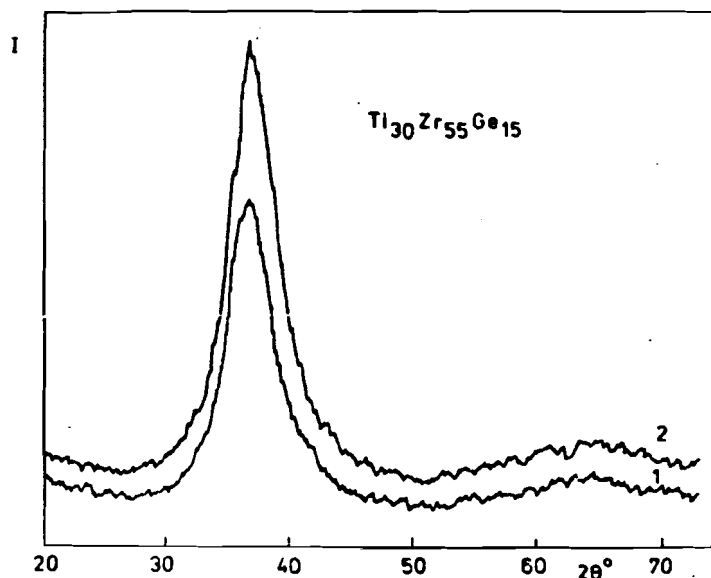


Рис.3. Рентгенограммы сплава $Ti_{30}Zr_{55}Ge_{15}$: быстрозакаленного /1/ и после отжига при $250^{\circ}C$ в течение 1 часа /2/.

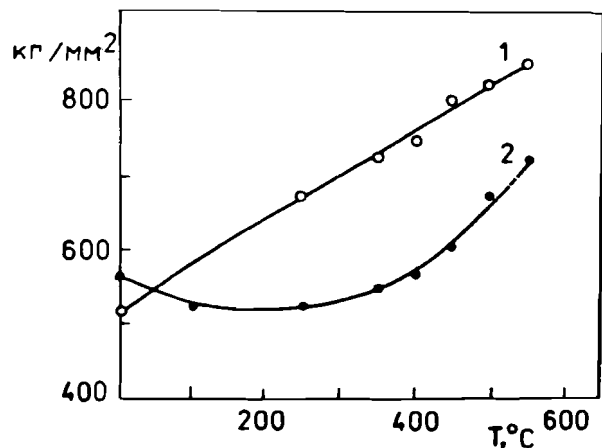


Рис.4. Микротвердость быстрозакаленных сплавов $Ti_{65}Zr_{20}Ge_{15}$ /1/ и $Ti_{30}Zr_{55}Ge_{15}$ /2/ в зависимости от температуры отжига /время отжига 30 мин/.

можно, указывает на некоторое уменьшение среднего расстояния между ближайшими соседями.

Результаты исследования зависимости микротвердости от температуры отжига, приведенные на рис.4, показывают, что у образца № 3, содержащего неоднородности, сначала наблюдается снижение микротвердости. Только начиная с $300^{\circ}C$ микротвердость повышается. В то же время сплав № 4, не обладающий аномальными неоднородностями, имеет линейную возможность роста микротвердости от температуры отжига. Корреляция макроскопической аномалии /понижение микротвердости при низкотемпературном отжиге/ и аномального поведения рассеяния нейтронов /крупные неоднородности, релаксирующие в стекло при отжиге/ позволяют предположить, что природа этих двух аномалий одина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время природа обнаруженных крупномасштабных неоднородностей в сплавах № 1 и 3 остается невыясненной. Можно указать на две основные причины возникновения нейтронно-оптических неоднородностей в стеклах - неоднородность химического состава и неоднородность плотности упаковки атомов в стекле. Кроме того, не исключена и суперпозиция этих причин. Наблюдаемые нами неоднородности не удается отнести к какому-либо из этих двух типов. Действительно, для того, чтобы неоднородности химического состава релаксировали с достаточно большой скоростью / $\tau \leq 0,3$ ч/ при низкой температуре, коэффициент диффузии должен иметь порядок величины $D = \overline{X^2}/2\tau \sim 10^{-15}$ cm^2/c . Типичные значения D для двухкомпонентной системы Ti-Zr при $250^{\circ}C$ действительно находятся в диапазоне $10^{-14} \div 10^{-18}$ cm^2/c [8]. Однако против простого диффузионного механизма релаксации говорит то обстоятельство, что последующий отжиг в течение 24 ч / $\sim 70\tau$ / не приводит к началу кристаллизации стекла. К сожалению, для изучавшихся трехкомпонентных систем данные по коэффициенту диффузии отсутствуют. Косвенную оценку можно получить, если принять во внимание, что высокотемпературный отжиг в районе температуры кристаллизации / $\sim 600^{\circ}C$, см. табл.1/ в первом приближении имеет примерно те же значения постоянной времени / ~ 20 мин/. Если для энергии активации взаимодиффузии принять наименьшее значение $Q = 12,5$ ккал, встречающееся в системе Ti-Zr, легко оценить, что при понижении температуры отжига от 600 до $250^{\circ}C$ D должно уменьшиться не менее чем в 100 раз, а постоянная времени релаксации увеличиться до $2 \cdot 10^3$ мин.

Альтернативный путь объяснения наблюдаемой низкотемпературной релаксации крупномасштабных флуктуаций /без привлечения

диффузионного механизма/ может состоять в представлениях о вязком течении сравнительно больших объемов $\sim 10^6 \text{ \AA}^3$ материала, которое происходит под действием локальных напряжений, связанных с флуктуациями плотности в стекле. К сожалению, более детальный анализ этого явления пока не представляется возможным. Тем не менее, исходя из наблюдаемых значений сечения рассеяния нейтронов на неоднородностях, можно построить ограничения на оценку флуктуаций числа атомов n в единице объема. Она имеет вид

$$\overline{v \cdot \Delta n^2 / n^2} = (d\Sigma(\theta) / d\Omega) \cdot \overline{V} / (\overline{b^2} \cdot \overline{V^2} \cdot \overline{n^2}), \quad /5/$$

где v - объемная доля, занимаемая неоднородностями в образце, n - число атомов в 1 см^3 , $d\Sigma(\theta) / d\Omega$ - сечения рассеяния 1 см^3 образца при $q = 0$, \overline{b} - средняя длина когерентного рассеяния, \overline{V} - средний объем неоднородности, $\overline{V^2}$ - средний квадрат объема неоднородностей, и в правой части собраны известные величины. Соотношение /5/, являясь вполне точным, не позволяет определить независимо v и $\overline{\Delta n^2 / n^2}$. Однако на величины v и $\overline{\Delta n^2 / n^2}$ можно накладывать ряд физических ограничений, что позволяет обсудить порядок ожидаемых величин.

Для сплава № 1 правая часть /5/ имеет значение $3,7 \cdot 10^{-4}$. Если принять во внимание, что на кривых рассеяния не наблюдаются явных признаков межчастичной интерференции, можно полагать $v \lesssim 0,1^{1/9}$. Соответственно $(\overline{\Delta n^2 / n^2})^{1/2} \geq 6,1\%$. С другой стороны, вряд ли в стекле могут быть реализованы флуктуации плотности, отклоняющиеся от средней более чем на 10%. Принимая $(\overline{\Delta n^2 / n^2})^{1/2} \leq 10\%$, мы имеем $v \geq 3,7\%$.

Для сплава № 3, соответственно, правая часть /5/ имеет значение $6 \cdot 10^{-4}$, что, очевидно, не меняет существенным образом эти оценки. Наблюдаемое экспериментальное различие интенсивностей в основном связано с изменениями \overline{b} и в отношении $\overline{V} / \overline{V^2}$. Наконец, если принять, что наблюдаемые неоднородности - суть микропоры ($\overline{\Delta n^2 / n^2} = 1$), их объемная доля составляет соответственно $(3 \div 6) \cdot 10^{-4}$.

Если наблюдаемые неоднородности связаны только с разрыхлением структуры МС, то следует ожидать, что при структурной релаксации произойдет уменьшение межатомных расстояний /усредненное по всему образцу/, что в свою очередь должно приводить к смещению главного максимума диффузного рассеяния на рентгенограмме. В первом приближении относительное изменение межатомных расстояний d для ближайших соседей можно оценить из соотношения

$$\Delta d / d \approx -(v/3) \cdot (\overline{\Delta n^2 / n^2})^{1/2} \sim 10^{-3}, \quad /6/$$

или, в угловой мере, применительно к наблюдавшимся рентгенограммам, $\Delta 2\theta = 0,034^\circ$. При ширине максимума $\sim 4,2^\circ$ наблюдение этого эффекта представляется достаточно сложной задачей. Наблюдаемый на рис.3 сдвиг, хотя и имеет правильный знак, превышает на порядок величины оценку, сделанную из соотношения /6/. Не исключено, что существование предполагаемых областей сильного разрыхления приводит к эффективному "растяжению" всей матрицы, что в свою очередь приводит к сравнительно большому сдвигу на рис.3.

Несмотря на неполноту имеющейся интерпретации, описываемое явление представляет значительный интерес с точки зрения существования иерархии неравновесных структур в МС. В отличие от работы /5/, в которой впервые сообщается о существовании крупных неоднородностей в металлических стеклах, частично релаксирующих при низкотемпературном отжиге, исследованные нами материалы релаксируют полностью. Это обстоятельство, а также корреляция с аномальной температурной зависимостью микротвердости позволяют с уверенностью исключить роль поверхностных неоднородностей. К сожалению, в наших экспериментах мы не могли наблюдать анизотропию МУРН, о которой сообщалось в работе /5/. Таким образом, в ряде аморфных сплавов структурная релаксация связана с исчезновением неоднородностей, размеры которых по крайней мере на порядок величины превышают характерные размеры, следующие из исследований ФРП и используемые для построения микроскопических моделей /2/. Для уточнения их физической природы необходимы дальнейшие эксперименты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibbs M.R.J., Evetts J.E., Leake J.A. - J.Mater.Sci., 1983, v.18., p.278-288.
2. Srolovitz D., Egami T., Vitek V. - Phys.Rev., 1981, v.B24, p.6936-6944.
3. Calvayrac Y. et al. In: Atomic transport and defects in metals by neutron scattering. Ed. by C.Janot., W.Retry, D.Richter, T.Springer. N.Y., 1986, p.32-36.
4. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
5. Yavari A.R. - J.Physique, Lett., 1985, v.46, p.L189-L193.
6. Вагов В.А. и др. Сообщение ОИЯИ, P14-83-898, Дубна, 1983, с.1-12.
7. Королук В.С. и др. Справочник по теории вероятности и математической статистике. М.: Наука, 1985.

8. Titanium. Physico-chemical properties of the compounds and alloys. Atomic energy review. Special issue N9, 1983.
9. Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. N.Y., 1955.

Беззаботнов В.Ю. и др.

P14-88-290

Наблюдение в быстрозакаленных сплавах неоднородностей, релаксирующих в металлическое стекло при низкотемпературном отжиге

В аморфных быстрозакаленных сплавах /системы Ti-Zr-Si и Ti-Zr-Ge/ методом малоуглового рассеяния нейтронов обнаружены сравнительно крупные /~ 100 Å/ нейтронно-оптические неоднородности, которые при низкотемпературном отжиге полностью релаксируют в стеклообразное состояние. Релаксация неоднородностей сопровождается аномальной зависимостью микротвердости сплава от температуры. Обсуждаются возможные микроскопические модели и ограничения, накладываемые на них имеющимися экспериментальными данными.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод авторов

Bezzabotnov V.Yu. et al.

P14-88-290

On Observation of Inhomogeneities which Relax at a Low Temperature Annealing to the Glassy State in Amorphous Fast Quenched Alloys

Comparatively large (about 100 Å) neutron-optical inhomogeneities which relax at low temperature annealing to the glassy state were observed in amorphous fast quenched alloys (systems Ti-Zr-Si, Ti-Zr-Ge) by small angle neutron scattering. An anomalous dependence of alloy microhardness on temperature proceeded simultaneously with the relaxation. Various microscopic models and experimentally imposed limitations are discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988

Рукопись поступила в издательский отдел
24 апреля 1988 года.