

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ МАССИВНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$

© 2011 А. С. Макаров¹, С. В. Хоник¹, В. А. Хоник^{1,2}, Н. А. Дивакова¹, Г. В. Афонин²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный педагогический университет, ул. Ленина, 86 394043 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 21.02.2011 г.

Аннотация. Проведено исследование температурной зависимости электросопротивления массивного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ в интервале от комнатной температуры до 873 К. Показано, что на температурной зависимости электросопротивления металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ хорошо идентифицируются состояние переохлажденной жидкости и последующая продолжительная кристаллизация. Рентгеноструктурные исследования подтвердили длительный многостадийный кристаллизационный процесс исследуемого металлического стекла.

Ключевые слова: металлические стекла, электросопротивление, кристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

Первые составы так называемых массивных (объемных, bulk) металлических стекол (МС), критические скорости закалки которых составляют 10^2 — 0.1 К/с, были разработаны полтора десятка лет назад. Дальнейшее развитие представлений о стеклообразующей способности металлических сплавов наряду с разработкой новых методов очистки их расплавов позволили перевести минимальный размер получаемых полностью аморфных образцов в сантиметровую область [1—3], открыв, таким образом, новые перспективы практического применения уникального комплекса высоких физико-механических свойств МС. В настоящий момент наиболее широкое распространение получили массивные МС, изготавливаемые из сплавов на основе Zr, в связи с относительно низкой стоимостью компонентов и высокой стеклообразующей способностью расплава. Исследуемые в данной работе МС типа ZrCuAl характеризуются выдающимися механическими свойствами и коррозионной устойчивостью, вследствие чего являются одними из главных претендентов в качестве перспективных некристаллических инженерных материалов [4].

Однако основные вопросы, касающиеся структуры МС, ее эволюции в результате термообработки и, соответственно, свойств на данный момент остаются практически нерешенными. Использо-

мый в настоящей работе метод измерения электрического сопротивления очень чувствителен к структурному состоянию материала и поэтому может быть использован для изучения эволюции исследуемого МС в процессе нагрева выше температуры кристаллизации.

Целью данной работы было экспериментальное исследование температурной зависимости электросопротивления массивного МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ (ат. %) в процессе изохронного нагрева выше температуры кристаллизации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав подвергался закалке в медную изложницу, имеющую полость размером $5 \times 2 \times 60$ мм³. Скорость закалки, измеренная путем высокоскоростной оцифровки сигнала термопары, помещенной в центр этой закалочной полости, составляла ≈ 200 К/с вблизи температуры стеклования T_g . Полученные отливки указанного размера разрезались далее алмазным диском и механически шлифовались до толщины 70—80 мкм. Требуемая ширина (0.3—0.5 мм) образцов для измерений электросопротивления обеспечивалась применением специальных гильотинных пресс-ножниц. Активная длина образцов при измерениях составляла 20—25 мм, так что абсолютное значение электросопротивления лежало в пределах 2—5 Ом. Измерения электросопротивления проводились в вакууме с остаточным давлением $\approx 10^{-3}$ Па на по-

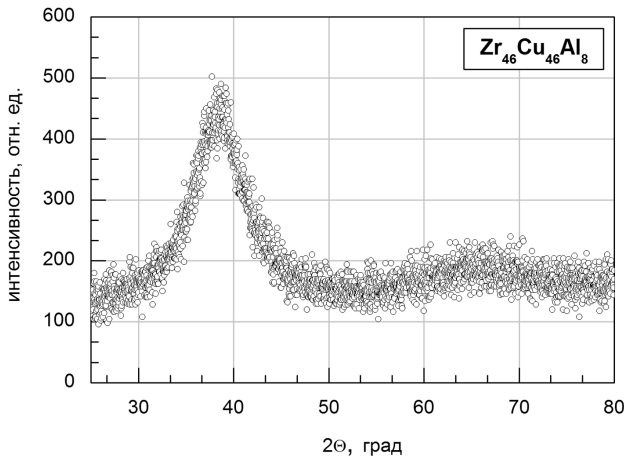


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма массивного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$

стоянном токе мультиметром Keithley Integra 2700 стандартным четырехзондовым методом с относительной точностью $\approx 10^{-4}$ в режиме компенсации паразитных термоэдс. Калориметрические температуры стеклования T_g и начала кристаллизации T_c определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК Mettler-Toledo DSC1). Структурные исследования исходных и отожженных образцов проводились с помощью рентгеновского дифрактометра THERMO ARL 'XTRA с использованием $Cu-K_\alpha$ излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма свежезакаленного массивного МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$. Два размытых гало интенсивности идентифицируют полную аморфность исходных образцов. Температуры стеклования T_g и начала кристаллизации T_c исследуемого МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, определенные посредством термограммы ДСК, представленной на рис. 2, составляют, соответственно, 700 и 755 К.

Общий характер изменения электросопротивления $R(T)/R_0$ (R_0 — исходное электросопротивление при 293 К, $R(T)$ — текущее электросопротивление) исходного образца МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ при линейном нагреве выше температуры кристаллизации со скоростью 5 К/мин и последующем охлаждении проиллюстрирован рис. 3. Известно [5—7], что структура аморфных материалов обладает только ближним порядком, следовательно, удельное электросопротивление МС велико по сравнению с соответствующим кристаллом, а температурный коэффициент $R(T)$ в зависимости от химического состава стекла может иметь как положительные, так

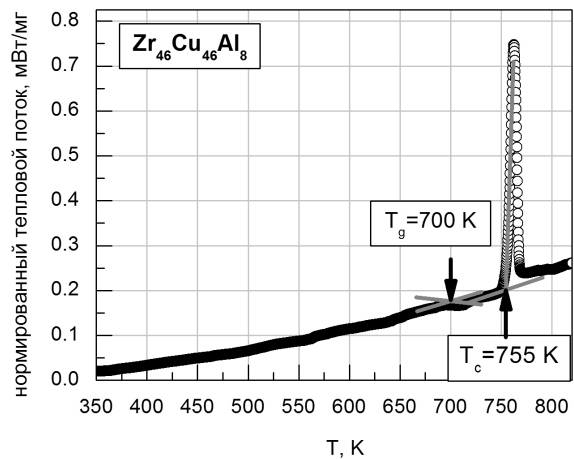


Рис. 2. Термограмма ДСК массивного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$

и отрицательные значения [8], что лишь весьма предположительно интерпретируется в рамках модели Займана как результат изменения значения структурного фактора [9]. Из рис. 3 следует, что нагрев исходного МС выше температуры кристаллизации вызывает более чем двукратное падение величины электросопротивления. В пределах аморфного состояния зависимость $R(T)$ МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ характеризуется малым отрицательным температурным коэффициентом. В состоянии переохлажденной жидкости (выше температуры стеклования) наблюдается более интенсивное снижение $R(T)$, а при нагреве выше калориметрической температуры на-

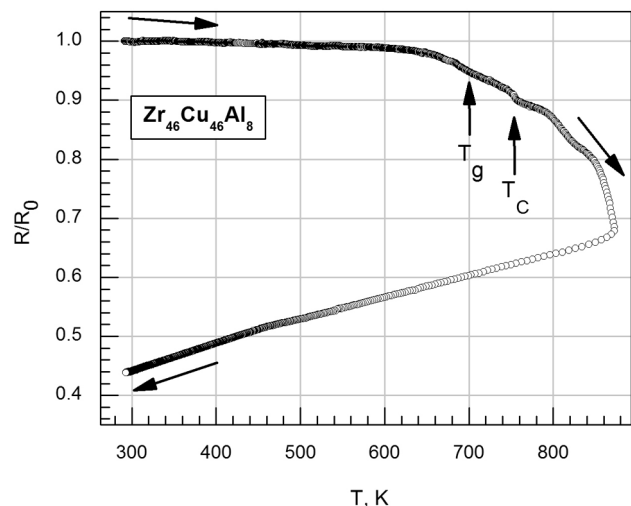


Рис. 3. Относительное изменение электросопротивления R/R_0 массивного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ в процессе изохронного нагрева (5К/мин) до 873 К и последующего охлаждения. Стрелками показаны калориметрические температуры стеклования и начала кристаллизации

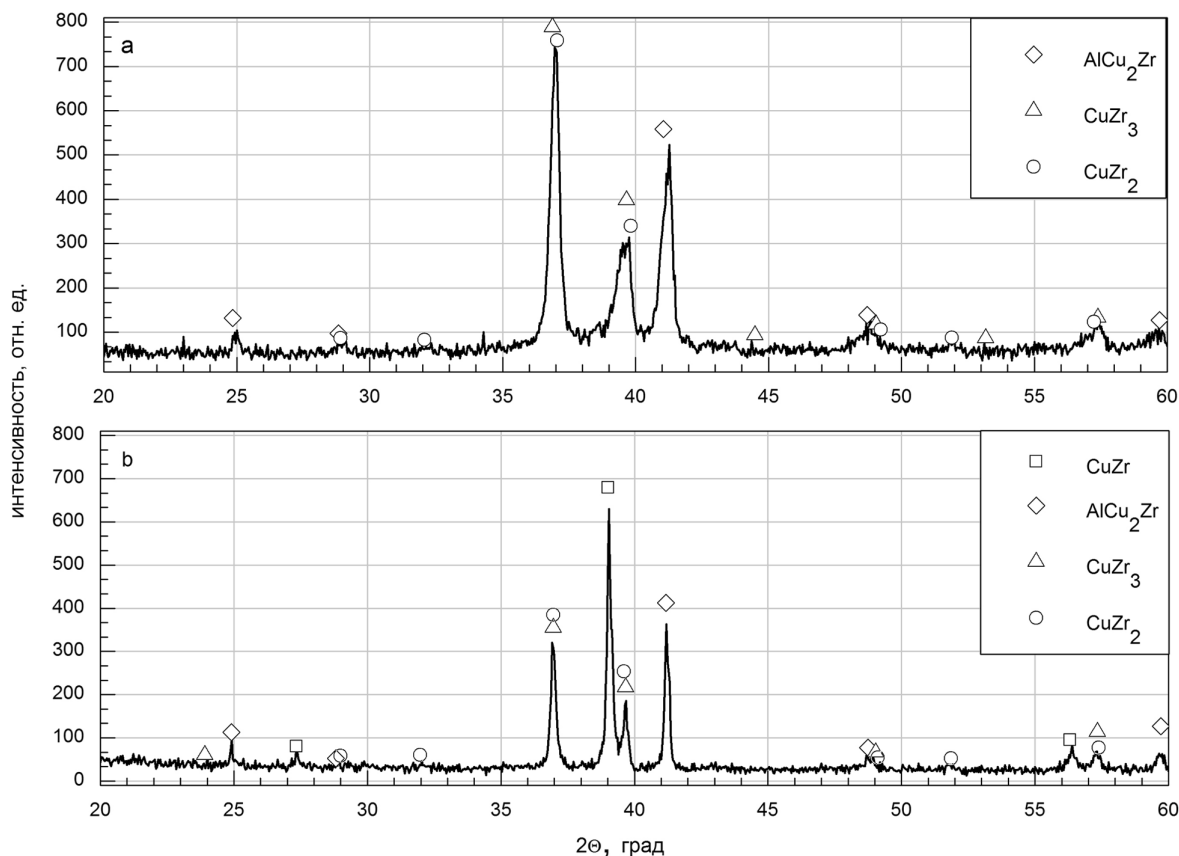


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма массивного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, отожженного до температур: *a* — 873 К, *b* — 973 К. Различными символами обозначены отражения от указанных кристаллических фаз

чала кристаллизации T_c скорость падения $R(T)$ становится еще больше. Интенсивное падение $R(T)$ при нагреве выше T_c отражает многостадийные кристаллизационные процессы, растянутые по температурной шкале более чем на 100 К. Последующее охлаждение нагретого выше T_c образца исследуемого МС демонстрирует положительный знак температурного коэффициента зависимости $R(T)$, что соответствует кристаллическому состоянию.

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов массивного МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, предварительно отожженных до температур 873 и 973 К при идентичных измерению электросопротивления условиях. Нагрев МС до температуры 873 К (рис. 4*a*) приводит к полной кристаллизации аморфного образца с формированием трех фаз $AlCu_2Zr$, $CuZr_3$ и $CuZr_2$. При повышении температуры отжига на 100 К (973 К) наблюдается уже четыре кристаллические фазы $AlCu_2Zr$, $CuZr_3$, $CuZr_2$ и $CuZr$, что подтверждает протекание наблюдаемых на зависимости $R(T)$ кристаллизационных процессов при температурах, существенно превышающих T_c .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование температурной зависимости электрического сопротивления МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ выявило, что аморфное состояние характеризуется малым отрицательным температурным коэффициентом, тогда как кристаллизация меняет его знак на положительный. Электросопротивление очень чувствительно к эволюции структуры в процессе термообработки: нагрев до состояния переохлажденной жидкости проявляется как начало интенсивного снижения электросопротивления, а дальнейшее увеличение скорости падения $R(T)$ возникает после нагрева выше температуры начала кристаллизации и продолжается до температур, существенно превышающих T_c . Рентгеноструктурные исследования подтверждают наличие кристаллизационных процессов при отжиге при температурах, существенно превышающих calorиметрическую температуру начала кристаллизации.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант №10-02-00502-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnson W. L.* // Current Opinion in Solid State & Materials Science. 1996. V. 1. P. 383—386.
2. *Inoue A.* // Switzerland: Materials Science Foundation, Transtech. 1999. P. 234.
3. *Chen Q., Shen J., Zhang D., et al.* // Materials Science and Engineering. 2000. V. 433. P. 155—160.
4. *Jiang Q. K., Wang X. D., Nie X. P., et al.* // Acta Materialia. 2008. P. 1785—1796.
5. *Mooij J. H.* // Phys. Status Solidi. 1973. V. 17. P. 521—530.
6. *Момм Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М: Мир, 1982.
7. *Muzutani U.* // Prog. in Materials Science. 1983. V. 28. P. 97—228.
8. *Muzutani U.* // J.Non-Cryst. Sol. 1984. V. 61—62. P. 1313—1318.
9. *Ziman J. M.* // Phil. Mag. 1961. V. 6. P. 1913.

Макаров Андрей Сергеевич — магистрант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (908) 1351407, e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

Makarov Andrey S. — master student of solid state physics department, Voronezh State University; tel.: (908) 1351407, e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

Хоник Светлана Витальевна — к.физ.-мат.н., старший научный сотрудник ЦКПНО, Воронежский государственный университет; тел.: (951) 5638617, e-mail: skhonik@mail.ru

Khonik Svetlana V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior staff scientist, Voronezh State University; tel.: (951) 5638617, e-mail: skhonik@mail.ru

Хоник Виталий Александрович — д.ф.-мат.н., заведующий кафедрой общей физики Воронежского государственного педагогического университета, профессор кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2390433, e-mail: khonik@ac.vspu.ru

Khonik Vitaly A. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, department of general physics, Voronezh State Pedagogical University, department of experimental physics, Voronezh State University; tel.: (473) 2390433, e-mail: khonik@ac.vspu.ru

Дивакова Наталья Александровна — к.х.н., старший научный сотрудник Технопарка, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208445, e-mail: nada@mail.ru

Divakova Natalia A. — PhD (chemistry sciences), senior staff scientist, Technopark, Voronezh State University; tel.: (473) 2208445, e-mail: nada@mail.ru

Афонин Геннадий Витальевич — аспирант кафедры общей физики, Воронежский государственный педагогический университет; тел.: (473) 2390433, e-mail: afoningv@gmail.com

Afonin Gennady V. — post-graduate student, department of general physics, Voronezh State Pedagogical University; tel.: (473) 2390433, e-mail: afoningv@gmail.com