Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 10, с. 740 – 744 © 2016 г. 25 ноября

Самораспространяющиеся волны кристаллизации в аморфном сплаве TiCu

А. С. Рогачев[+1)], *С. Г. Вадченко*[+], *А. С. Щукин*[+], *И. Д. Ковалев*[+], *А. С. Аронин*[*]

[+]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 24 августа 2016 г.
После переработки 5 октября 2016 г.

Обнаружены и экспериментально продемонстрированы самораспространяющиеся волны кристаллизации в аморфном сплаве $Ti_{50}Cu_{50}$, полученном методом спиннингования (сверхбыстрой закалки) расплава. Высокоскоростная тепловизорная съемка показала, что волны кристаллизации могут возникать спонтанно при нагреве аморфной ленты до 300–350 °C, либо при локальном инициировании горячей вольфрамовой спиралью небольшого участка ленты, предварительно разогретой до 230–250 °C. В первом случае волна кристаллизации распространяется со скоростью ~ 7 см/с, во втором – в автоколебательном режиме со средней скоростью ~ 1.2 см/с. Перепад температур во фронте волны составляет около 150 градусов. Образцы, закристаллизовавшиеся в автоколебательном режиме, имеют характерную полосчатую структуру с более мелким зерном в областях депрессий. Во всех образцах продуктом кристаллизации является тетрагональная интерметаллическая фаза TiCu.

DOI: 10.7868/S0370274X16220136

Введение. Самораспространяющиеся волны перехода из метастабильного аморфного в кристаллическое состояние были открыты в середине XIX в. в электролитически осажденном слое сурьмы [1]; сто лет спустя это явление было обнаружено и исследовано в слоях сурьмы, полученных вакуумным осаждением, и получило название *взрывная кристаллизация* [2]. Большое количество экспериментальных работ посвящено исследованию волн кристаллизации в тонких аморфных слоях полупроводников и диэлектриков (Ge, Si, SiO_2) [3–6], а также некоторых металлов (Yb, Bi, V, Sb, Pd/α–Fe и др.) [7–10], осажденных в вакууме на различные подложки. Разработаны теоретические модели, учитывающие тепловой эффект кристаллизации, теплопроводность в тонком слое и в подложке, а также возможность образования короткоживущего слоя расплава во фронте кристаллизации (см., например, [7, 8, 11]). Новый класс метастабильных аморфных объектов появился после создания метода сверхбыстрой закалки расплава на вращающихся металлических цилиндрах (спиннингование) [12]. Этим методом были получены аморфные металлические сплавы в виде лент и проволок, а также в виде объемных материалов. Аморфные сплавы металлов, полученные закалкой расплавов, часто называют *металлическими стеклами*, и они привлекают большое внимание исследователей благодаря уникальным механическим (прочность, твердость, упругость, ударная вязкость и др.), электромагнитным, теплофизическим и антикоррозионным свойствам, что делает их перспективными материалами для разнообразных применений [13–16]. В отличие от осажденных аморфных пленок, закаленные металлические стекла более стабильны, они не подвержены спонтанной кристаллизации при комнатной температуре или под воздействием удара, царапания, слабого нагрева.

Металлические стекла Ti–Cu и Ti–Cu–X (где X = Zr, Ni и др.) часто используются также для изучения кинетики аморфно-кристаллического перехода, чему способствует конгруэнтное плавление сплава $Ti_{50}Cu_{50}$ [17–22]. Экспериментально методом ДСК были определены основные кинетические константы кристаллизации [18–21], визуализированы просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) центры зарождения кристаллической фазы [22], методом молекулярно-динамического моделирования исследованы процессы стеклования, кристаллизации и диффузии в этих системах [23, 24].

Насколько нам известно, в литературе отсутствуют публикации о самораспространяющихся волнах кристаллизации в не связанных с подложкой металлических стеклах в виде лент, полученных закалкой расплавов. Известны экзотермические волны

[1)]e-mail: rogachev@ism.ac.ru

в многослойных реакционных нанопленках [25–27], однако в них тепло выделяется в результате гетерогенной химической реакции. В настоящей работе впервые показано существование самораспространяющихся волн кристаллизации в аморфной ленте металлического сплава TiCu.

Методика эксперимента. Использовались ленты состава $Ti_{50}Cu_{50}$ шириной 1.3 мм и толщиной 25 мкм, полученные закалкой расплава на вращающемся медном барабане (спиннингованием). Отрезок ленты длиной 10–15 мм зажимался между двумя электродами внутри закрытой с торцов поликарбонатной трубки (камеры) диаметром 30 мм по ее оси. В боковой стенке трубки было вырезано прямоугольное отверстие 15–30 мм. Через один из торцов трубки подавался инертный газ (Ar), который заполнял все внутреннее пространство и выходил через отверстие, препятствуя проникновению воздуха к поверхности ленты. По двум электродам, проходящим через противоположные торцы этой камеры, подавался постоянный электрический ток силой 0–5 А для равномерного Джоулева разогрева ленты. Тонкая спираль из вольфрамовой проволоки диаметром 0.1 мм располагалась у одного из концов ленты и служила для локального разогрева (напряжение на спираль подавалось через еще одну пару электродов). Процесс регистрировался тепловизором FLIR A600, настроенным на диапазон температур 100–650 °C, с частотой 200 кадров/с, через прямоугольное отверстие в стенке трубки. Результаты обрабатывались с помощью программы FLIR ResearchIR Max4. Значение коэффициента излучения устанавливалось равным 0.2 (по результатам калибровочных измерений). Температурный профиль измерялся вдоль линии, проходящей по центральной оси ленты от одного электрода до другого. Эксперименты проводили в двух режимах, которые можно условно обозначить как режим самоинициирования (теплового взрыва) и режим локального инициирования волны кристаллизации. В первом случае лента постепенно разогревалась по всей длине до тех пор, пока не происходило самопроизвольное инициирование волны кристаллизации. Во втором режиме лента нагревалась равномерно до температуры 240–250 °C, затем подавалось напряжение на инициирующую вольфрамовую спираль, которая "запускала" волну кристаллизации вблизи одного из концов ленты. Рентгеноструктурный анализ образцов выполнялся на дифрактометре ДРОН-3, микроструктура и химический состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Ultra Plus с энергодисперсионной приставкой для микроанализа INCA Energy 350 XT.

Результаты и обсуждение. Как видно из рис. 1, исходная лента имеет аморфную структуру.

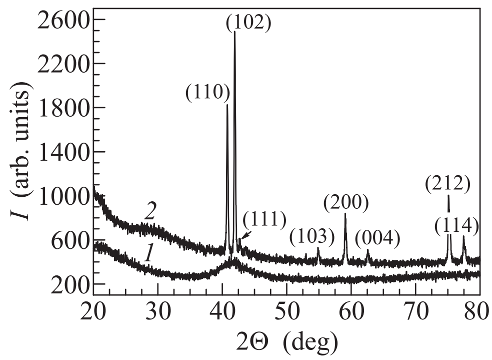

Рис. 1. Рентгеноструктурный анализ закаленной ленты TiCu (1) и той же ленты после кристаллизации в самораспространяющемся режиме (2)

После прохождения самораспространяющейся волны кристаллизации структура тетрагональная типа B11, поликристаллическая, все дифракционные пики четко выражены. По данным энергодисперсионного микроанализа атомное соотношение Ti : Cu близко к 1 : 1 как в аморфном, так и в закристаллизовавшемся образцах.

При нагреве всей ленты электрическим током вблизи температуры 300 °C наблюдалось образование разогретого очага, в котором температура начинала расти быстрее, чем в остальной ленте (рис. 2a). За время 25–30 мс температура в очаге самопроизвольно возрастала на 100–150 градусов, и из этого очага расходились две тепловые волны кристаллизации (влево и вправо), достигая закрепленных в электродах концов ленты. В режиме инициирования вся фольга нагревалась до температуры около 250 °C, после чего включался нагрев вольфрамовой спирали, и волна кристаллизации распространялась от нее (рис. 2b). Эта волна затухала на расстоянии нескольких миллиметров от спирали, не дойдя до противоположного конца ленты.

Пространственная координата фронта волны кристаллизации условно определялась для температурной точки 390 °C в режиме теплового взрыва и 350 °C в режиме инициирования спиралью. Зависимости координаты от времени и мгновенные значения скорости распространения сильно отличаются для двух режимов (рис. 3a, b). Это объясняется, по-видимому, различием температуры аморфной ленты, по которой распространяется волна кристаллизации. Наибольшая скорость распространения наблюдается в очаге саморазогрева, затем волна перемещается со средней скоростью 68.7 ± 1.1 мм/с

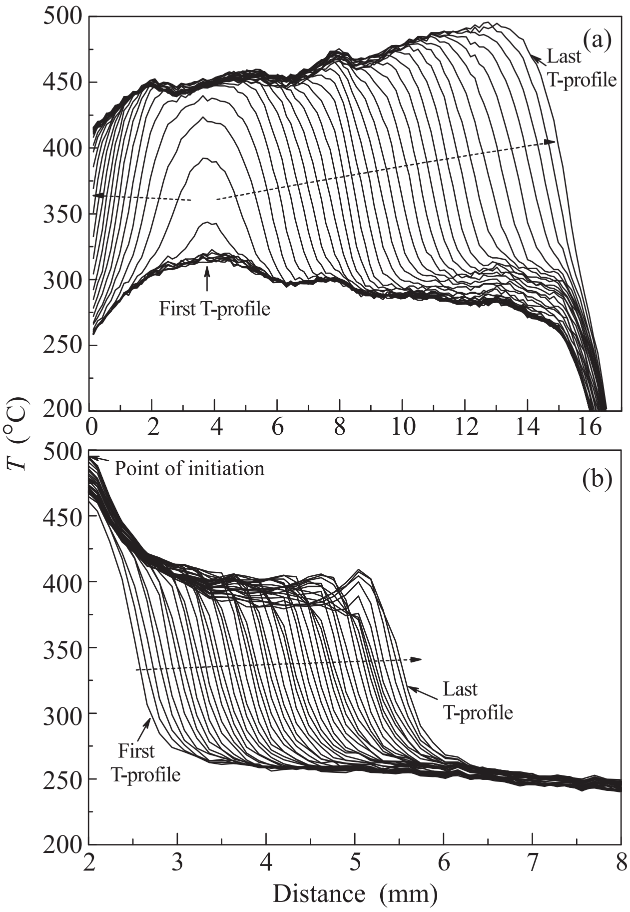

Рис. 2. Последовательности температурных профилей самораспространяющихся волн кристаллизации в режимах теплового взрыва (a) и инициирования вольфрамовой спиралью (b). Временной интервал между профилями 5 мс. Штриховые стрелки показывают направления распространения волн кристаллизации

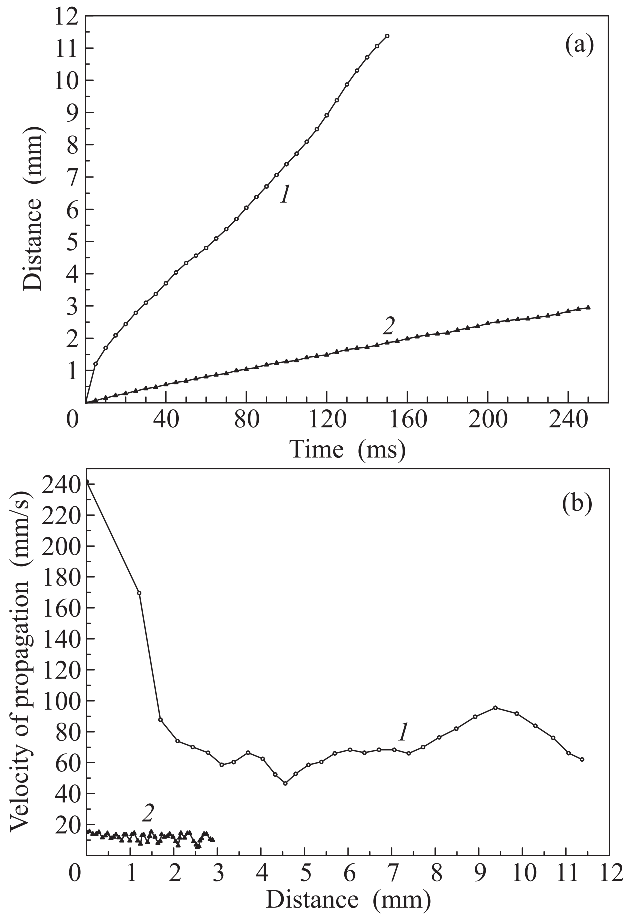

Рис. 3. Зависимость координаты волны кристаллизации от времени (a) и мгновенной линейной скорости перемещения от расстояния до точки инициирования (b) в режиме теплового взрыва (кривые *1* на графиках (a), (b)) и инициирования спиралью (кривые *2* на графиках (a), (b))

по ленте, прогретой до $\sim 300\,°$C, причем скорость несколько возрастает при приближении к концу ленты. При инициировании спиралью волна движется по ленте, имеющей температуру 250 °C, со средней скоростью 11.6 ± 0.1 мм/с в автоколебательном режиме до затухания.

Автоколебательная волна кристаллизации оставляет следы в ленте, которые хорошо видны на ее поверхности (рис. 4a) и на изломе (рис. 4b). При этом рентгеноструктурный анализ показывает, что образец состоит только из одной фазы – кристаллического интерметаллида TiCu. Периодические изменения наблюдаются только для размера зерен интерметаллической фазы. В областях, соответствующих фазе более быстрого движения фронта кристаллизации и более высокой температуре (см. рис. 2b), зерно крупнее.

Механизм самораспространяющихся волн в металлических стеклах пока неясен. Вероятно, они имеют тепловую природу аналогично волнам в тонких аморфных пленках на подложке, но тепло распространяется только по самой ленте, т.к. подложка отсутствует. Образование промежуточного слоя расплава, которое предполагается в механизмах взрывной кристаллизации аморфных пленок Si или Ge [7, 8, 11], также не получило пока экспериментальных подтверждений для металлического стекла TiCu: даже в отсутствие подложки лента сохраняет свою форму и морфологию поверхности вплоть до мелких рисок, образовавшихся при спиннинговании (рис. 4). Можно предположить, что переход из аморфного в кристаллическое состояние происходит без плавления, тем более что максимальная температура волны кристаллизации, 410–490 °C (рис. 2), намного ни-

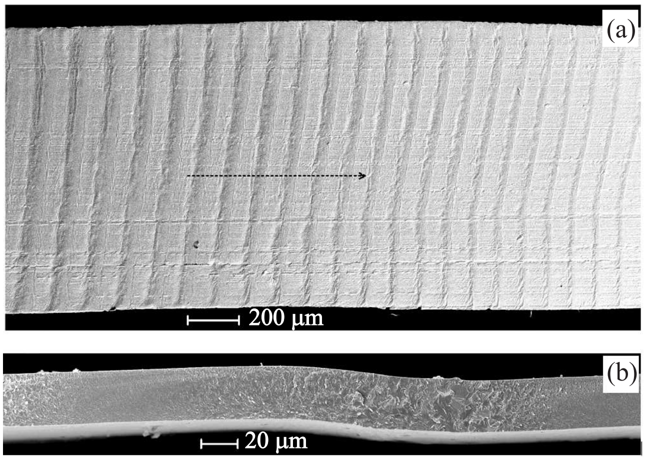

Рис. 4. Поверхность (a) и излом (b) образца TiCu, в котором прошла волна кристаллизации в автоколебательном режиме. Штриховая стрелка показывает направление распространения волны

же минимальной температуры образования жидкой фазы в системе Ti–Cu (эвтектика при 875 °C). Известно, что превращение аморфного металлического сплава в кристаллический происходит путем зарождения и роста по одному из трех механизмов: полиморфной кристаллизации, эвтектической (точнее, эвтектоидной) кристаллизации или первичной кристаллизации пересыщенного твердого раствора (см. [13], с. 145–156). Все три механизма реализуются полностью в твердом теле. Поскольку в исследованном нами процессе химический состав фазы не изменяется при ее переходе из аморфного в кристаллическое состояние, наиболее вероятным механизмом в этом случае следует признать полиморфное превращение. Это превращение, как отмечено в [7], осуществляется по бездиффузионному механизму путем единичных "прыжков" атомов через фронт кристаллизации, что является необходимым условием самораспространяющейся волны. Альтернативный механизм, предложенный для самораспространяющихся волн взрывной кристаллизации в вакуумно-осажденных пленках Ge [28] и Si [29], основан на экспериментально подтвержденном предположении о существовании тонкой пленки переохлажденного расплава на границе между аморфной и кристаллической фазами, которая обеспечивает чрезвычайно высокие скорости процесса. В нашем случае, как можно оценить из рис. 2, время пребывания вещества во фронте волны составляет 0.1–0.2 с, что на 2–3 порядка дольше, чем при взрывной кристаллизации осажденных на подложки аморфных пленок, а скорость движения волны кристаллизации на 1–2 порядка меньше значений, характерных для взрывной кристаллизации. Следовательно, остается открытым вопрос: нужно ли в данном случае присутствие тонкого переходного слоя метастабильного расплава (аналогично процессам взрывной кристаллизации), либо подвижность атомов в твердом теле достаточно высока для завершения процессов зарождения и роста кристаллической фазы во фронте самораспространяющейся волны в сплаве TiCu, и без участия расплава? Не исключено также, что представленная на рис. 4 полосчатая структура ленты из чередующихся грубозернистых и тонкозернистых полос объясняется чередованием механизмов кристаллизации с участием и без участия пленки расплава. Для ответа на эти вопросы необходимы, очевидно, дальнейшие исследования.

Таким образом, впервые обнаружены и экспериментально изучены самораспространяющиеся волны аморфно-кристаллического перехода в металлическом стекле TiCu, полученном закалкой из расплава. Эти процессы имеют некоторое сходство как с взрывной кристаллизацией осажденных на подложки аморфных пленок, так и с экзотермическими реакционными волнами в многослойных нанопленках, но не совпадают ни с одним их этих явлений. Следует отметить в заключение, что самораспространяющиеся волны кристаллизации были обнаружены нами и в некоторых других металлических стеклах, например, в системе Fe–B. Существование самоподдерживающихся волн кристаллизации в металлических стеклах может открыть новые пути получения нанокристаллических материалов и изделий путем инициирования волны кристаллизации в аморфной заготовке.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, Соглашение о предоставлении гранта # 16-13-10431.

1. G. Gore, The London, Edinburg, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **9**, 73 (1855).
2. A. Götzberger, Zeitschrift für Physik, Bd. **142**, 182 (1955).
3. H. J. Leamy, W. L. Brown, G. K. Celler, G. Foti, and G. H. Gilmer, Appl. Phys. Lett. **38**(3), 137 (1981).
4. S. Hayashi, Y. Fujita, T. Kamikura, K. Sakaike, M. Akazawa, M. Ikeda, and S. Higashi, Japanese J. Appl. Phys. **52**, 05EE02 (2013).
5. K. Ohdaira, T. Fujiwara, Y. Endo, S. Nishizaki, and H. Matsumura, J. Appl. Phys. **106**(4), 044904 (2009).
6. K. Ohdaira, Thin Solid Films **575**, 21 (2015).
7. В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко, УФН **157**(2), 311 (1989).

8. L. N. Aleksandrov and F. L. Edelman, Phys. Stat. Sol. (a) **76**, 409 (1983).
9. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, В. С. Жигалов, А. И. Польский, Ф. В. Мягков, Письма в ЖЭТФ **71**, 268 (2000).
10. С. М. Жарков, Е. Т. Моисеенко, Р. Р. Алтунин, Н. С. Николаева, В. С. Жигалов, В. Г. Мягков, Письма в ЖЭТФ **99**(7–8), 472 (2014).
11. C. Buchner and W. Schneider, J. Appl. Phys. **117**, 245301 (2015).
12. W. Klement Jr., R. H. Willens, and P. Duwez, Nature **187**, 869 (1960).
13. *Аморфные металлические сплавы*, ред. Ф. Е. Люборский, Металлургия, М. (1987), 583 с.; переведено из: *Amorphous Metallic Alloys*, ed. by F. T. Luborsky, Butterworths, London, Boston, Durban, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington (1983).
14. W. L. Johnson, Current Opinion in Solid State & Materials Science **1**, 383 (1996).
15. Ю. К. Ковнеристый, Металловедение и термическая обработка металлов **7**(601), 14 (2005).
16. W. L. Johnson, J. Plummer, Nature Materials **14**, 553 (2015).
17. U. Köster, J. Meinhardt, A. Aronin, and Y. Biron, Z. Metallkunde **86**, 171 (1995).
18. R. Jain, N. S. Saxena, D. Bhandari, S. K. Sharma, and K. V. R. Rao, Physica B **301**, 341 (2001).
19. A. Pratap, K. N. Lad, T. L. Shanker Rao, P. Majmudar, and N. S. Saxena, J. of Non-Crystalline Solids **345–346**, 178 (2004).
20. T. L. Shanker Rao, K. N. Lad, and A. Pratap, J. of Thermal Analysis and Calorimetry **78**, 769 (2004).
21. F. Pratap, T. L. Shanker Rao, K. N. Lad, and H. D. Dhurandhar, J. of Non-Crystalline Solids **353**, 2346 (2007).
22. Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, А. Ф. Гуров, Ю. В. Кирьянов, В. В. Молоканов, Физика твердого тела **41**(7), 1129 (1999).
23. S. Vauth and S. G. Mayr, Appl. Phys. Lett. **86**, 061913 (2005).
24. S. S. Dalgic and M. Celtec, J. of Optoelectronics and Advanced Materials **13**, 1563 (2011).
25. T. P. Weihs, *Fabrication and Characterization of Reactive Multilayer Films and Foils*, in: *Metallic Films for Electronic, Magnetic, Optical and Thermal Applications: Structure, Processing and Properties*, ed. by K. Barmak and K. R. Coffey, Woodhead Publishing, Swaston, UK (2014), ch. 6, p. 160–243.
26. А. С. Рогачев, Успехи химии **77**(1), 22 (2008).
27. A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, F. Baras, O. Politano, S. Rouvimov, N. V. Sachkova, M. D. Grapes, T. P. Weihs, and A. S. Mukasyan, Combustion and Flame **166**, 158 (2016).
28. H. J. Leamy, W. L. Brown, G. K. Celler, G. Foti, G. H. Gilmer, and J. C. C. Fan, Appl. Phys. Lett. **38**(3), 137 (1981).
29. M. O. Tompson, G. L. Galvin, J. W. Mayer, P. S. Peercy, J. M. Poate, D. C. Jacobson, A. G. Cullis, and N. G. Chew, Phys. Rev. Lett. **52**, 2360 (1984).