

УДК 539.213

©1993

КРОССОВЕР-ЭФФЕКТ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ Fe-P-Si

И.В.Золотухин, Ю.Е.Калинин, Ю.Д.Минаков, И.В.Сычев

Исследовано влияние термической обработки на модуль упругости аморфных сплавов Fe-P-Si, полученных закалкой из жидкого состояния. Термическая обработка при постоянной температуре исходного аморфного сплава сопровождается монотонным увеличением модуля упругости. Термообработка аморфного сплава, предварительно отожженного при более низкой температуре, приводит к изменению модуля упругости от времени изотермического отжига по кривой с минимумом. Наблюдаемый кроссовер-эффект связывается с процессами структурной релаксации вследствие перераспределения свободного объема.

Процессы, происходящие в аморфных сплавах при структурной релаксации, не совсем ясны. Особенно это касается так называемого кроссовер-эффекта структурных изменений в процессе циклической термообработки аморфных металлических сплавов (АМС) при температурах, близких к температуре кристаллизации [1-3].

В предлагаемой работе представлены результаты изучения кроссовер-эффекта модуля упругости E в аморфных сплавах на основе железа после термообработки при температурах ниже температуры кристаллизации. Для изучения использовался метод электромагнитного возбуждения продольных упругих колебаний образца (методика резонанса-антирезонанса), позволяющий определить резонансную частоту с погрешностью $\pm 0.05\%$ (рис. 1). Испытуемый образец, представляющий собой пленку шириной 1 мм и длиной 10-15 мм, вместе с кассетой помещается внутри катушки возбуждения резонатора b , расположенного между полюсами электромагнита 5 . На катушку резонатора подается напряжение от генератора качающейся частоты измерителя амплитудно-частотных характеристик (АХЧ) 2 . Напряжение с выхода резонатора, снимаемое непосредственно с катушки возбуждения, поступает на вход широкополосного усилителя 4 . С выхода усилителя через детекторную головку 1 сигнал поступает на осциллографический блок измерителя АХЧ. Для точного определения частот резонанса служит частотомер 3 (ЧЗ-35А).

Возбуждение продольных колебаний осуществлялось на основной частоте ($n = 1$)

$$f = \frac{n\sqrt{E/\rho}}{2l}, \quad (1)$$

где f — резонансная частота, n — число полувольт, E — модуль упругости, ρ — плотность материала, l — длина образца.

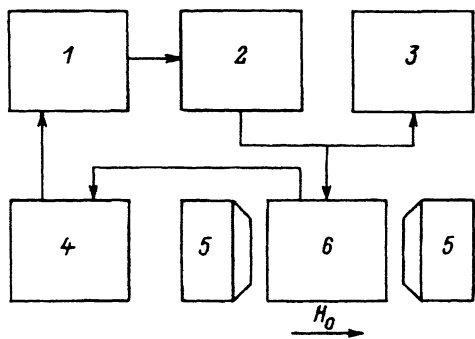


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения модуля Юнга.

1 — детектор, 2 — измеритель амплитудно-частотных характеристик X1-49, 3 — частотомер ЧЗ-35А, 4 — усилитель УЗ-29, 5 — электромагнит, 6 — резонатор.

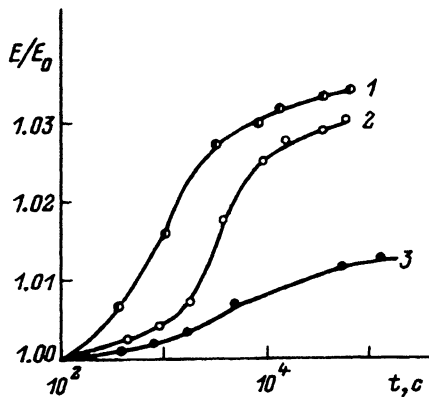


Рис. 2. Изменение приведенного модуля Юнга от времени изотермического отжига при $T = 493$ К в АМС Fe-P-Si. 1 — $Fe_{76}P_{18}Si_6$, 2 — $Fe_{78}P_{12}Si_{10}$, 3 — $Fe_{80}P_{14}Si_6$.

Для исключения влияния магнитоупругих эффектов (ΔE -эффекта) все измерения резонансной частоты выполнены в магнитном поле насыщения, а для устранения влияния ангармонизма колебаний атомов на модуль упругости измерения выполнены при комнатной температуре. Для этого после термообработки образцы охлаждались до комнатной температуры и измерялась их резонансная частота. Термообработка осуществлялась в вакууме с остаточным давлением не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ Па с помощью нагревателя сопротивления. При этом образец нагревался со скоростью $V \approx 40$ К/мин до температуры отжига, выдерживался необходимое время и охлаждался *in situ*. Для стабилизации постоянной температуры использовался прибор ВРТ-3.

Аморфные сплавы системы Fe-P-Si в виде фольг толщиной ~ 25 мкм были получены закалкой из жидкого состояния методом спиннингования. Аморфность сплавов контролировалась рентгенографически. Из полученной ленты вырезались образцы размером 1×12 мм, собственная резонансная частота продольных колебаний которых составляла $f \approx 200$ кГц. Относительное изменение модуля упругости определялось по формуле

$$E/E_0 = f^2/f_0^2, \quad (2)$$

где f^2 — квадрат резонансной частоты образца после термообработки, f_0^2 — квадрат резонансной частоты образца до термообработки. Для исключения влияния погрешности в определении длины образца на изменение модуля упругости в процессе термообработки E/E_0 определялось для одних и тех же образцов, подвергнутых последовательным отжигам. Чтобы уменьшить влияние изменения плотности материала на погрешность относительного изменения модуля упругости, образцы подвергались предварительной термической обработке при $T = 578$ К в течение 20 мин.

На рис. 2 представлены кривые относительного изменения модуля Юнга E/E_0 от времени изотермического отжига при $T = 493$ К в аморф-

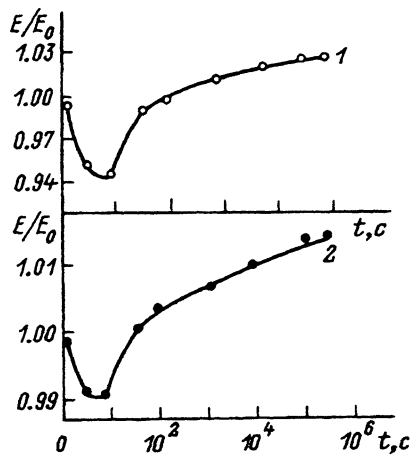


Рис. 3. Изменение приведенного модуля Юнга от времени изотермического отжига в АМС $\text{Fe}_{76}\text{P}_{18}\text{Si}_6$ при $T = 523$ (1) и 573 К (2).

1 — сплав предварительно термообработан при $T = 433$ К в течение 21 ч, 2 — сплав предварительно термообработан при $T = 503$ К в течение 7 ч.

ных сплавах Fe-P-Si. В процессе термической обработки для всех исследуемых сплавов наблюдается рост E/E_0 , обусловленный процессом структурной релаксации. Общее изменение модуля упругости при изотермическом отжиге зависит от состава сплава. Наиболее высокая скорость увеличения приведенного значения E/E_0 наблюдается в сплаве $\text{Fe}_{76}\text{P}_{18}\text{Si}_6$, имеющем температуру кристаллизации $T_x = 713$ К (кривая 1), а наиболее низкая — в сплаве $\text{Fe}_{80}\text{P}_{14}\text{Si}_6$, имеющем более высокую температуру кристаллизации $T_x = 748$ К (кривая 3).

На рис. 3 представлены зависимости изменения E/E_0 от времени изотермического отжига при $T = 523$ (кривая 1) и 573 К (кривая 2) для аморфного сплава $\text{Fe}_{76}\text{P}_{18}\text{Si}_6$, предварительно отожженного при более низкой температуре. На обеих кривых независимо от режимов термообработки первоначальный резкий спад E/E_0 сменяется более медленным ростом при увеличении времени отжига. Аналогичные кривые характерны и для других аморфных сплавов системы Fe-P-Si. Причем увеличение времени предварительной термообработки при более низких температурах приводит к смещению минимума на зависимости $E/E_0 - t$ (измеренной после термообработки при более высокой температуре) в сторону больших времен, что согласуется с данными других авторов [4].

Изменение физических свойств предварительно термообработанных образцов по кривой с минимумом, называемое кроссовер-эффектом, характерно как для металлических, так и для оксидных стекол [1,3-5]. В настоящее время нет единой точки зрения на природу и происхождение кроссовер-эффекта физических свойств в аморфных структурах. Многие авторы считают, что для появления этого эффекта необходимо наличие по крайней мере двух релаксационных процессов, протекающих в структуре аморфных сплавов: «быстрого» и «медленного». Авторы [5] наблюдаемый кроссовер-эффект вязкости в аморфном сплаве $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{19}\text{Si}_1$ связывают с конкурирующим действием композиционного и топологического упорядочения в процессе структурной релаксации. Однако, например, в [2] эта точка зрения считается недостаточно обоснованной.

На наш взгляд, кроссовер-эффект можно объяснить в рамках модели свободного избыточного объема. Поскольку аморфное состояние не является равновесным, то в процессе термообработки АМС релаксируют

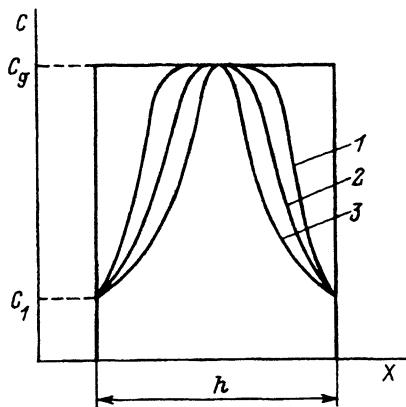


Рис. 4. Распределение концентрации вакансиоподобных дефектов в зависимости от толщины образца АМС после термообработки при $T_1 < T_g$ при различных времена отжига: t_1 (1), t_2 (2) и t_3 (3) ($t_1 < t_2 < t_3$).

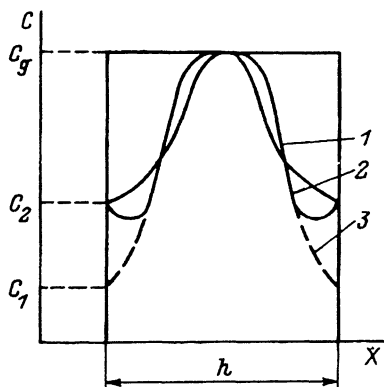


Рис. 5. Распределение концентрации вакансиоподобных дефектов в зависимости от толщины образца после термообработки при $T = T_2$, предварительно отожженного АМС при $T_1 < T_2$.

1 — t_1 , 2 — t_2 ($t_1 < t_2$), 3 — после предварительного отжига при $T = T_1$.

в состояние метастабильного равновесия. Процесс структурной релаксации может быть обусловлен изменением неравновесной (замороженной при температуре стеклования) концентрации дефектных конфигураций (вакансиоподобных дефектов) до определенного значения, равновесного при данной температуре отжига [6]. Поскольку стоками для вакансиоподобных дефектов является поверхность аморфной пленки, то концентрация их вследствие замедленного протекания процессов диффузии при понижении температуры ниже T_g (где T_g — температура стеклования) будет разной на поверхности и в глубине. Если оценить среднеквадратичное смещение в результате диффузии дефекта, принимая разумное значение энергии активации диффузии $U \approx 1.8$ эВ и предэкспоненциального фактора $D_0 \approx 10^{-3}$ м²/с [7], то за время 100 ч при температуре $T = 500$ К, когда процессы диффузии замедлены, $\sqrt{X^2} = 2\sqrt{Dt} \approx 10^{-7}$ м, т.е. значительно меньше, чем толщина аморфной фольги.

На рис. 4 представлена схема распределения концентрации вакансиоподобных дефектов от толщины образца после предварительного отжига при температуре $T_1 \ll T_g$ (концентрация дефектов по глубине подчиняется нормальному закону

$$\frac{C(t) - C_1}{C_g - C_1} = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp \left[- \left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где C_1 , C_g и $C(t)$ — концентрация вакансиоподобных дефектов на поверхности, в центральной части образца и на глубине X от поверхности через время t ; A — константа). Если в центральной части фольги заморожена неравновесная концентрация дефектов, то на поверхности образца вследствие релаксации для каждой температуры существует своя равновесная концентрация (соответствующая состоянию метастабильного равно-

веса), которую можно описать соотношением [6]

$$C = C_0 \exp(-U/kT), \quad (4)$$

где C_0 — константа, U — энергия образования дефектов, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. После продолжительного отжига при $T = T_1$ концентрация вакансиоподобных дефектов на поверхности образца будет соответствовать значению C_1 (рис. 4). При этом, если принять значение энергии образования вакансиоподобного дефекта $U \approx 1$ эВ, а $T_g \approx 700$ К, концентрация на поверхности при температуре 500 К (при условии $C_0 \approx 1$) будет $C_1 \approx 10^{-10}$, а в центральной части образца $C_g \approx 7 \cdot 10^{-8}$. Следовательно, на поверхности образца концентрация вакансиоподобных дефектов примерно в 10^3 раз меньше, чем в центральной части образца.

При нагреве аморфного сплава до температуры T_2 , более высокой, чем T_1 , равновесное значение концентрации вакансиоподобных дефектов на поверхности образца должно соответствовать значению C_2 , превышающему значение C_1 (рис. 5). Так, при повышении температуры от $T_1 = 500$ К до $T_2 = 575$ К равновесная концентрация на поверхности увеличится до значения $C_2 \approx 10^{-9}$, превышающего значение $C_1 \approx 10^{10}$. Следовательно, при быстром нагреве до температуры T_2 приповерхностные слои предварительно отожженного при T_1 аморфного сплава будут иметь меньшую, чем равновесная, концентрацию вакансиоподобных дефектов и в процессе релаксации будут стремиться ее повысить до значения C_2 . Увеличение свободного объема в приповерхностном слое может происходить как за счет диффузии вакансиоподобных дефектов из глубины образца, так и путем их захвата с поверхности, т.е. аналогично механизму захвата вакансий кристаллической решеткой при нагреве материала [8]. Другими словами, в приповерхностном слое аморфной пленки в этом случае протекает «обратимая» структурная релаксация [6], когда процесс релаксации структуры сопровождается увеличением свободного объема. Поскольку толщина образца существенно превышает глубину приповерхностного слоя с пониженной концентрацией свободного объема, то захват вакансиоподобных дефектов с поверхности на начальном этапе отжига предварительно термообработанного образца будет доминирующим и более быстрым по сравнению с их диффузией из центральной части фольги. Т.е. «быстрый» релаксационный процесс в предлагаемой модели связывается с диффузией вакансиоподобных дефектов на небольшую глубину «обедненного» приповерхностного слоя. Увеличение же избыточного свободного объема сопровождается снижением приведенного значения модуля Юнга (рис. 3).

Через более длительное время отжига распределение вакансиоподобных дефектов по глубине образца изменится (кривая 2 на рис. 5) и приведенное значение модуля E/E_0 будет медленно возрастать по мере выхода избыточного свободного объема (рис. 3). Релаксация структуры аморфного сплава в средней части фольги представляет собой более медленный процесс, чем на поверхности, так как толщина образца на несколько порядков превышает среднеквадратичное смещение атомов при диффузии. Поэтому процесс увеличения модуля упругости после длительной термообработки при $T = T_2$ является более медленным, чем стадия уменьшения E/E_0 на начальном этапе отжига. Следовательно, «медленный» релакса-

сионный процесс связывается с диффузией вакансиоподобных дефектов на большие расстояния из средней части образца к поверхности.

В рамках предлагаемых модельных представлений становится очевидной зависимость глубины и положения минимума модуля Юнга от времени предварительного отжига при температуре T_1 [4]. Увеличение времени предварительного отжига будет приводить к росту глубины приповерхностного слоя с «обедненной» концентрацией вакансиоподобных дефектов, и для их увеличения до равновесного значения при $T = T_2$ необходимо большее время диффузии.

Таким образом, наблюдаемый в АМС кроссовер-эффект модуля упругости можно связать с процессами структурной релаксации за счет перераспределения свободного объема. При этом уменьшение модуля Юнга на начальном этапе отжига (быстрый процесс) обусловлено протеканием «обратимой» структурной релаксации в приповерхностных слоях аморфного сплава, а увеличение модуля Юнга при больших временах отжига (медленный процесс) — необратимой структурной релаксацией во всем объеме материала.

Список литературы

- [1] Фельц А. Аморфные и стеклообразные твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
- [2] Чен Х.С. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е.Люборского. М.: Металлургия, 1987. С. 164–183.
- [3] Greer A.L., Leake J.A. // *J. Non-Crystall. Solids*. 1979. V. 33. P. 291–297. .
- [4] Van den Beukel A., Van den Zwagg S., Mulder A.L. // *Acta Metallurgica*, 1984. V. 32. N 11. P. 1895–1902.
- [5] Volkert G.A., Spaepen F. // *Acta Metallurgica*, 1989. V. 37: N 5. P. 1355–1362.
- [6] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. // УФН. 1990. Т. 160. № 9. С. 75–110.
- [7] Кантор Б., Кан Р.В. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е.Люборского. М.: Металлургия, 1987. С. 489–512.
- [8] Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972. 424 с.

Воронежский политехнический
институт

Поступило в Редакцию
26 октября 1992 г.
В окончательной редакции
2 февраля 1993 г.