

©1994

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ И АКТИВАЦИОННЫЙ ОБЪЕМ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

*О.П.Бобров, И.А.Сафонов, В.А.Хоник*

Исследована релаксация напряжений в металлических стеклах в интервале температур  $5 \leq T \leq 293$  К. Показано, что кинетика релаксации может быть описана уравнениями, применяемыми для термоактивационного анализа дислокационной деформации кристаллов. Абсолютные значения активационного объема и характер его температурной зависимости подтверждают предположение о дислокационно-подобном механизме локализованного течения металлических стекол, реализующегося в условиях кинетически заторможенной структурной релаксации.

Исследования <sup>[1-3]</sup> релаксации напряжений и возврата формы дали веские основания предполагать, что комнатная температура играет особую роль в физике пластического течения металлических стекол. Причина в том, что образцы длительно хранятся при этой температуре перед началом испытаний. За это время скорость необратимой структурной релаксации (обратно пропорциональная времени выдержки <sup>[1]</sup>) становится малой (так что  $\tau_r \ll \tau_d$ , где  $\tau_r$  — постоянная времени структурной релаксации,  $\tau_d$  — характерное время нагружения), определяя границу между двумя различными способами формоизменения. 1) При  $T > 293$  К пластическое течение происходит в условиях интенсивной структурной релаксации и носит гомогенный вязкий характер. Это течение может быть интерпретировано как структурная релаксация, ориентированная полем внешних напряжений <sup>[1-4]</sup>. 2) При  $T \leq 293$  К элементарные акты сдвига являются коррелированными, вызывая распространение фронта локализованного сдвига. Гилман <sup>[5]</sup> впервые предложил интерпретировать механизм такого гетерогенного течения как движение дислокаций с переменным вектором Бюргерса, среднее значение которого определяется средним межзатомным расстоянием. Впоследствии эта идея развивалась и подкреплялась экспериментальными фактами <sup>[6-11]</sup>.

В области  $T > 293$  К  $\tau_r$  мало, обуславливая высокую скорость процессов релаксации приложенного напряжения, которые в этой температурной области изучены экспериментально относительно хорошо (соответствующий обзор информации приведен в <sup>[1,9]</sup>). Иначе обстоит дело с температурной областью  $T \leq 293$  К. Выполняющееся в этой области условие  $\tau_r/\tau_d \gg 1$  определяет крайне низкую скорость и степень релаксации напряжений, делая необходимым применение специальных прецизионных испытательных машин. По-видимому, в силу

этого релаксация напряжений при  $T \leq 293$  К изучена мало (некоторая экспериментальная информация приведена в [1,8,9,12]). Кроме того, вышеуказанные предположения о механизме деформации в этом температурном интервале делают необходимым определение активационных параметров релаксации и их температурной зависимости. Таких попыток, однако, не предпринималось. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования релаксации напряжений в двух металлических стеклах в интервале температур 5–293 К и определения активационного объема релаксации.

## 1. Методика эксперимента

Для исследований были выбраны изученные во многих аспектах магнитомягкие металлические стекла  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , полученные стандартным методом спиннингования в виде лент толщиной 25–30  $\mu$ . Аморфность контролировалась рентгеновским методом. Для измерений из ленты с помощью специального устройства типа гильотинных пресс-ножниц вырезались образцы длиной  $\approx 25$  и шириной 1–2 мм. Механические испытания проводились с помощью специально изготовленной деформационной машины струнного типа, описанной в [12]. Образец (рабочей длиной  $l \approx 20$  мм) в процессе деформации возбуждался на резонансной частоте  $f$ , которая связана с приложенным напряжением  $\sigma$  соотношением  $\sigma = 4\rho f^2 l^2$ , где  $\rho$  — плотность материала, определявшаяся гидростатическим взвешиванием. Погрешность определения  $\sigma$  оценивалась в 5–7%. Погрешность определения изменения напряжения для данного образца в режиме релаксации напряжений была не хуже 0.1 МПа даже при высоких напряжениях (2000–2500 МПа). Жесткость машины оценивалась как  $k > 4 \cdot 10^7$  Н·м. Измерения проводились в вакууме  $\sim 10^{-1}$  Па при  $T = 5, 78$  и 293 К. При гелиевой и азотной температурах для устранения тепловых нестационарностей вдоль тяг испытательной машины производилась 30-минутная выдержка после заливки охлаждающих жидкостей. Проведение экспериментов с приемлемой точностью при температурах, отличающихся от указанных, оказалось невозможным из-за наличия нестационарного распределения температуры вдоль тяг машины.

Схема эксперимента заключалась в следующем. Образец металлического стекла  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  ( $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ) нагружался со скоростью  $6 \cdot 10^{-4}$   $\text{S}^{-1}$  до  $\sigma_{01} \approx 750$  МПа (500 МПа), измерялась релаксация напряжений в течение часа, затем следовало догружение до  $\sigma_{02} \approx 1500$  МПа (1000 МПа), второе измерение релаксации напряжений, догружение до  $\sigma_{03} \approx 2250$  МПа (1500 МПа) и третье измерение релаксации напряжений в течение часа. Самые высокие значения  $\sigma_0$  соответствовали примерно 90% от предела прочности  $\sigma_f$  исследуемых сплавов. Диаграммы напряжение–деформация при  $0 \leq \sigma \leq (0.7-0.8)\sigma_f$  были близки к прямым, и лишь при больших напряжениях наблюдалось незначительное отклонение от линейности.

## 2. Результаты и обсуждение

Кривые релаксации напряжений для исследуемых металлических стекол при  $T = 5, 78$  и 293 К показаны на рис. 1, а, б. В целом кривые  $\sigma(t)$  для разных сплавов с учетом разницы в пределах прочности (для

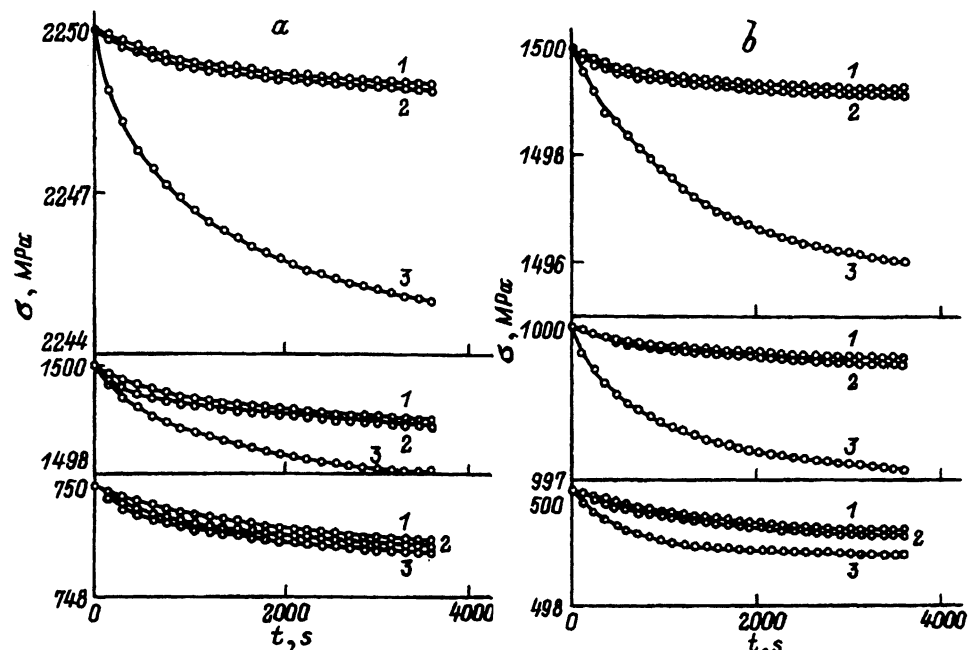


Рис. 1. Релаксация напряжений в металлических стеклах  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  (а) и  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (б) при различных температурах (1—5, 2—78, 3—293 К) и уровнях нагружения.

использовавшихся лент  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$   $\sigma_f \approx 2350, 2720$  и  $2580$  МПа при  $T = 5, 78$  и  $293$  К соответственно; для МС  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$   $\sigma_f \approx 1600, 1820$  и  $1780$  МПа при тех же температурах) полностью аналогичны. Прежде всего следует отметить малую степень релаксации, максимальная величина которой (кривая 3 на рис. 1,а) не превышает 0.27% от уровня приложенного напряжения. При  $5 \leq T \leq 78$  К степень релаксации мало зависит от температуры и уровня нагружения, а при комнатной температуре заметно возрастает с повышением  $\sigma_0$ .

Таким образом, можно заключить, что в условиях кинетически заторможенной структурной релаксации ( $T \leq 293$  К), обеспечиваемых длительным предварительным отжигом образцов при комнатной температуре, неупругая податливость металлических стекол очень мала. Это может быть связано как с низкой плотностью, так и с низкой подвижностью дефектов, активируемых приложением нагрузки.

Определение активационного объема релаксации производилось двумя известными способами [13] термоактивационного анализа дислокационной деформации кристаллов. Первый из них не содержит исходных предположений о механизме деформации и основан на уравнении Аррениуса для скорости термоактивируемой деформации  $\dot{\epsilon}$

$$\dot{\epsilon} = -\frac{\dot{\sigma}}{M} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{U - \sigma^*V}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\dot{\epsilon}_0 = \text{const}$ ,  $U$  — энергия активации,  $V$  — активационный объем,  $\sigma^*$  — эффективное напряжение ( $\sigma^* = \sigma - \sigma_i$ ;  $\sigma$  — приложенное,

$\sigma_i$  — внутреннее напряжение),  $M$  — эффективный модуль системы образец-машина. Из уравнения (1) следует, что в случае его выполнимости зависимость  $\ln(-\dot{\sigma}) = f(\sigma^*)$  должна являться прямой с угловым коэффициентом, равным  $V/kT$ .

Второй использовавшийся способ расчета активационного объема основан на использовании эмпирического соотношения для скорости дислокаций, полученного Джонстоном и Гилманом [13], которое для скорости релаксации дает

$$-\dot{\sigma} = A\sigma^m, \quad (2)$$

где  $m$  — параметр релаксации,  $A = \text{const}$ , если плотность ответственных за релаксацию дефектов не меняется в процессе релаксации. В этом случае активационный объем при условии постоянства внутренних напряжений в процессе релаксации равен [13]

$$V = kTm/\sigma. \quad (3)$$

Анализ эксперимента производился следующим образом. Исходные релаксационные кривые с помощью машинной программы аппроксимировались кубическим сплайн-функциями, которые затем аналитически дифференцировались и рассчитывались зависимости  $\ln(-\dot{\sigma}) = f(\sigma)$  и  $\ln(-\dot{\sigma}) = f(\ln \sigma)$ . Полученные зависимости оказывались близкими к прямым. Для количественной характеристики спрямления вычислялся коэффициент парной корреляции

$$R = \frac{\sum_{k=1}^N x_k y_k - \left( \sum_{k=1}^N x_k \sum_{k=1}^N y_k \right) / N}{\sqrt{\sum_{i=k}^N x_k^2 - \left( \sum_{k=1}^N x_k^2 \right) / N} \sqrt{\sum_{k=1}^N y_k^2 - \left( \sum_{k=1}^N y_k^2 \right) / N}},$$

где  $y_k = \ln(-\dot{\sigma}_k)$ ,  $x_k = \sigma_k$  (или  $x_k = \ln \sigma_k$ ) — координаты  $k$ -й точки вышеуказанных зависимостей,  $N$  — число точек. Для точек прямой  $R = 1$ . В наших расчетах среднее значение  $R$  (для 36 обработанных зависимостей) составило 0.872 со среднеквадратичным отклонением, равным 0.09. Затем с использованием метода наименьших квадратов определялись соответствующие уравнения прямых, с помощью которых рассчитывался активационный объем. Расчеты двумя вышеуказанными способами дали практически идентичные результаты: среднее отклонение результатов вычислений по уравнению (1) от соответствующих величин, определенных по формуле (3), составило 4%.

Результаты расчетов активационного объема при различных температурах и уровнях нагружения показаны на рис. 2, а. В целом активационный объем уменьшается с понижением температуры от 3–20  $\text{nm}^3$  при  $T = 293$  К до 0.15–0.30  $\text{nm}^3$  при  $T = 5$  К, что в единицах  $b^3$  ( $b$  — среднее межатомное расстояние, принимавшееся для исследованных сплавов равным 0.25  $\text{nm}$ ) соответствует изменениям от 200–1200 до 10–20. Зависимость активационного объема от уровня приложенного напряжения весьма существенна при  $T = 293$  К. С увеличением  $\sigma_0$  от  $\sim 0.3\sigma_f$

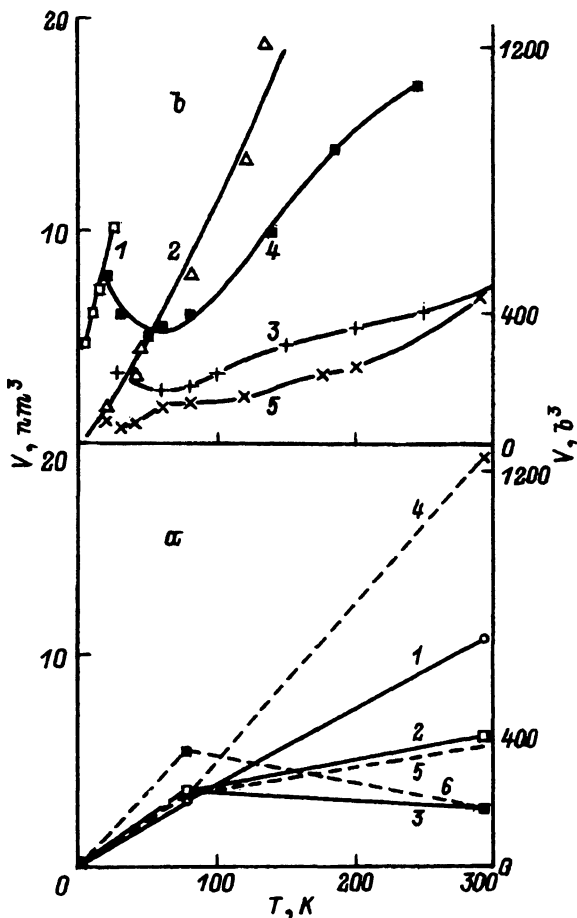


Рис. 2. Температурные зависимости активационного объема для исследуемых металлических стекол (а) и металлических монокристаллов (б).

а: сплошные линии — металлическое стекло  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ , штриховые — металлическое стекло  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Начальные уровни нагружения  $\sigma_0$ : 1 — 500, 2 — 1000, 3 — 1500, 4 — 750, 5 — 1500, 6 — 2250 МПа (b — среднее межзатомное расстояние); б: 1 — Pb [14], 2 — Cu [15], 3 — Cu-14% Al [15], 4 — Cu-3% Ge [16], 5 — Cu-7.6% Mg [17] (b — вектор Бюргерса).

до  $0.9 \sigma_f$  активационный объем снижается от 10–20 до  $\approx 3 \text{ nm}^3$ . В случае более низких температур зависимость  $V(\sigma_0)$  значительно ослабляется: при  $T = 77 \text{ K}$   $V \approx 3.3 \text{ nm}^3$  и практически не зависит от  $\sigma_0$  (за исключением случая  $\sigma_0 = 1500 \text{ МПа}$  для металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , для которого  $V = 5.9 \text{ nm}^3$ ), а при  $T = 5 \text{ K}$   $V$  растет от  $0.15$  до  $0.30 \text{ nm}^3$  с ростом  $\sigma_0$ .

При обсуждении полученных результатов следует прежде всего отметить, что установленный факт линейности зависимостей  $\ln(-\dot{\sigma}) - \sigma$  свидетельствует о том, что концентрация ответственных за релаксацию дефектов и уровень внутренних напряжений остаются постоянными в процессе релаксации. В силу малости скорости и степени релаксации в описанных экспериментах этот вывод представляется есте-

ственным. При этом неизменность  $\sigma_i$  позволяет использовать в правой части (1) не эффективные, а приложенные напряжения, что и делалось в приведенных расчетах.

Совпадение расчетов активационного объема по различным моделям неудивительно вследствие большого значения  $m$ : в [13] отмечалось, что выбор одной из двух указанных моделей при больших  $m$  затруднителен (в наших расчетах  $m \geq 10^3$ ). Между тем рассматриваемые модели предполагают различные профили силовых барьеров для движения ответственных за релаксацию дефектов. Профиль силового барьера для первой модели (уравнение (1)) — прямоугольник (это приводит к независимости активационного объема от напряжения), а для второй модели (уравнение (2)) — гипербола [13] и  $V$  в соответствии с (3) обратно пропорционален  $\sigma$ . Последняя ситуация реализуется в случае измерений при комнатной температуре (такой же характер зависимости  $V(\sigma)$  был установлен и для других металлических стекол при комнатной температуре [8]), и поэтому можно полагать, что для описания релаксации в этих условиях следует использовать уравнение (2). Вместе с тем, как отмечалось ранее, при  $T = 78$  и  $5$  К наблюдается тенденция к ослаблению зависимости  $V(\sigma)$ , что делает более предпочтительным применение уравнения (1) при этих температурах. Отмеченное позволяет предположить, что при понижении температуры испытаний в интервале  $293 > T > 78$  К меняется микроскопический характер элементарного акта пластической деформации.

На рис. 2, *b* показаны некоторые литературные данные [15–18] по температурным зависимостям активационного объема металлических кристаллов, деформирующихся по дислокационному механизму. Из сопоставления рис. 2, *a* и *b* видно, что в целом как по характеру зависимости  $V(\sigma)$ , так и по абсолютным величинам активационного объема поведение металлических стекол близко к поведению кристаллов. Это еще раз подтверждает разумность предположения о дислокационном характере гетерогенной деформации металлических стекол, реализующейся в условиях кинетически заторможенной структурной релаксации. Об этом же свидетельствует и факт применимости специфического «дислокационного» уравнения (2) для описания кинетики релаксации.

Авторы выражают признательность В.З. Бенгусу за помощь в работе.

Работа получила частичную финансовую поддержку Международного научного фонда.

#### Список литературы

- [1] Дзюба Г.А., Золотухин И.В., Косилов А.Т., Хоник В.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 11. С. 3393–3398.
- [2] Косилов А.Т., Кузьмищев В.А., Хоник В.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 12. С. 3682–3690.
- [3] Khonik V.A., Kosilov A.T., Kuzmitshev V.A., Dzuba G.A. // Acta Met. et Mater. 1992. V. 40. N 6. P. 1387–1393.
- [4] Косилов А.Т., Хоник В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 1. С. 192–198.
- [5] Gilman J.J. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. N 2. P. 675–679.
- [6] Li J.C.M. // Metallurg. Trans. 1985. V. 16A. N 7–12. P. 2227–2230.
- [7] Zolotukhin I.V., Belyavskii V.I., Khonik V.A., Ryabtseva T.N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V. 116. N 1. P. 255–265.

- [8] Косилов А.Т., Хоник В.А., Рябцева Т.Н. // *Металлофизика*. 1990. Т. 12. № 3. С. 37-41.
- [9] Алехин В.П., Хоник В.А. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов. М.: *Металлургия*, 1992. 248 с.
- [10] Овидько И.А. Дефекты в конденсированных средах: стеклах, кристаллах, квазикристаллах, жидких кристаллах, сверхтекучих жидкостях. Л., 1991. 247 с.
- [11] Хоник В.А., Сафонов И.А., Рябцева Т.Н. // *ФТТ*. 1993. Т. 35. № 9. С. 2575-2583.
- [12] Золотухин И.В., Хоник В.А., Сафонов И.А. // *Физика и химия стекла*. 1983. Т. 9. № 1. С. 67-73.
- [13] Доценко В.И., Ландау А.И., Пустовалов В.В. Современные проблемы низкотемпературной пластичности материалов. Киев: *Наукова думка*, 1987. 162 с.
- [14] Johnston W.G., Gilman J.J. // *J. Appl. Phys.* 1959. V. 30. N 2. P. 129-144.
- [15] Осецкий А.И., Солдатов В.П., Старцев В.И. // *Физика металлов и металлосведение*. 1974. Т. 38. № 3. С. 604-611.
- [16] Комник С.Н., Демирский В.В., Библик И.В. // *Физика металлов и металлосведение*. 1980. Т. 50. № 3. С. 602-611.
- [17] Wille Th., Gieseke W., Schwink Ch. // *Acta Met.* 1987. V. 35. N 11. P. 2679-2693.
- [18] Wille Th., Schwink Ch. // *Acta Met.* 1986. V. 34. N 6. P. 1059-1069.

Воронежский государственный  
педагогический институт

Поступило в Редакцию  
5 января 1994 г.