

Возврат деформационной способности состаренного металлического стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ в условиях испытания на релаксацию сдвиговых напряжений

© Н.Т.Н. Нгуен, С.В. Хоник, М.Ю. Язвический*, В.А. Хоник

Воронежский государственный педагогический университет,
Воронеж, Россия

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина,
Москва, Россия

E-mail: nu82@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 2008 г.)

Установлено, что закалка из состояния переохлажденной жидкости состаренного металлического стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ вызывает возврат его деформационной способности, проявляющейся при измерениях релаксации крутящего момента в условиях изохронного нагрева.

PACS: 61.43.Dg, 81.40.Lm

1. Введение

Неупорядоченность структуры определяет повышенную энергию стекла в сравнении с кристаллическим состоянием. Поэтому при любой температуре в стекле имеют место самопроизвольные атомные перестройки, движущей силой которых является уменьшение энергии Гиббса. Эта самопроизвольная эволюция, являющаяся общим для всех стекол свойством, получила собирательное название структурной релаксации (СР). В случае металлических стекол (МС) СР является масштабным явлением, заметно или даже весьма сильно меняющим все их физические свойства. Например, сдвиговая вязкость в результате структурной релаксации может увеличиться на пять порядков [1]. Такое снижение атомной подвижности практически полностью подавляет деформационную способность, что приводит к охрупчиванию, ухудшая тем самым технологические свойства МС.

Принято считать, что СР является главным образом необратимым процессом, ведущим к необратимому изменению всех свойств. Однако в литературе имеются сведения о том, что высокотемпературная термообработка может приводить к частичному или даже полному восстановлению некоторых физических свойств МС. Например, хорошо известен эффект „обратимой релаксации энтальпии“, состоящий в возврате экзотермической релаксации, подавленной предшествующей СР (см., например, [2]). Известны также эффекты частичного восстановления модуля сдвига [3], пластичности на изгиб при комнатной температуре [4,5], релаксации электросопротивления [6] и инфранизкочастотного внутреннего трения [7] посредством специальной термообработки. Наконец, в работах [8,9] описано восстановление способности к гомогенному течению в условиях изотермической ползучести закалки отрелаксированного стекла из состояния переохлажденной жидкости.

Таким образом, имеющиеся данные позволяют предположить, что восстановление свойств (часто иденти-

фицируемое как восстановление релаксации свойств) состаренных МС является довольно общим явлением. При этом восстановление способности к вязкому течению представляет особый интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения. В настоящей работе представлены результаты изучения восстановления способности к вязкоупругой деформации модельного стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, нагруженного сдвиговым напряжением в условиях изохронного нагрева.

2. Методика эксперимента

Исследовалось металлическое стекло $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ (at.%), являющееся одним из лучших металлических стеклообразователей. Исходный сплав приготавливался прямым сплавлением компонентов (чистота не хуже 99.95%) двухзонным методом в откачанной толстостенной кварцевой ампуле. Исследуемое МС изготавливалось стандартным методом одновалкового спиннингования в виде ленты толщиной 30–40 μm . Дифференциальная сканирующая калориметрия показала, что температура стеклования T_g образцов, определенная по началу эндотермического эффекта, составила 559 ± 1 К при скорости нагрева 5 К/мин [10]. Образцы для исследований вырубались из исходной ленты с помощью специальных гильотинных пресс-ножниц.

Измерения проводились в вакууме ~ 1 Па с помощью специально сконструированной деформационной крутильной микромашины. Крепление образцов осуществлялось термостойким клеем на основе глины. Рабочая длина образца после приклейки составляла 1–1.5 mm, поперечное сечение — $(30–40) \times (40–80) \mu\text{m}$. Размеры поперечного сечения измерялись с помощью компьютерного оптического микроскопа при увеличении 200. Крутящий момент на образце определялся по деформации последовательно соединенной с ним упругой кварцевой нити, которая фиксировалась методом оптического рычага при помощи

полупроводникового позиционного датчика с рабочей областью длиной 34 mm. Образец без нагрузки нагревался в установке до требуемой температуры T_a со скоростью 5 K/min, потом нагрев прекращался, образец охлаждался до комнатной температуры и нагружался крутящим моментом M_0 . Последний выбирался так, чтобы напряжение на поверхности образца составляло $\sigma_0 \approx 165$ МПа (при расчете этого напряжения принималась прямоугольная форма сечения образца). Затем начинался повторный нагрев с той же скоростью, в процессе которого результаты измерений (крутящий момент и температура) непрерывно записывались с помощью компьютера.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости нормированного крутящего момента $M(T)/M_0$ для пяти образцов исследуемого МС в исходном состоянии и после предварительных нагревов (без нагрузки) до температур $T_a = 373, 423, 473$ и 523 К. Видно, что релаксация напряжений в исходном состоянии начинается в области $T \approx 320$ К, так что вблизи $T = 423$ К крутящий момент падает до $\approx 5\%$ от первоначально приложенного, т.е. упругая деформация образца почти полностью переходит в пластическую. Предварительная термообработка приводит к сдвигу кривых релаксации в сторону высоких температур в тем большей степени, чем выше температура предварительного отжига T_a . Во всех случаях при $T < T_a$ релаксация напряжений относительно мала, а вблизи T_a начинается быстрый рост скорости и степени релаксации (пластическая деформация быстро растет с температурой). Отметим, что похожие результаты по изохронной релаксации напряжений для других МС были получены ранее в работах [11,12] (см. также ссылки в них). Эти результаты вместе с данными рис. 1 позволяют утверждать, что кинетика релаксации напряжений состаренных (отожженных) образцов зависит главным образом от температуры предварительного отжига, которая определяет степень структурной СР. Отожженные при 523 К образцы проявляют наименьшую способность к пластическому течению: вблизи T_g приложенный момент все еще значителен, около 30% от первоначально приложенного. Отметим, что этот факт не согласуется с простой оценкой максвелловского времени релаксации $\tau = \eta/G$, где η — сдвиговая вязкость, а G — модуль сдвига. Действительно, вязкость исследуемого МС вблизи T_g при $\dot{T} = 5$ K/min примерно равна 10^{11} Pa · s [10], а $G \approx 3 \cdot 10^{10}$ Pa [13], так что максвелловское время релаксации τ при этом составляет около трех секунд. Столь малое τ предполагает полную релаксацию напряжений за время порядка 10 s, чего на самом деле не наблюдается.

Следующий этап эксперимента состоял в изучении восстановления способности к вязкому течению исследуемого стекла путем закалки состаренных образцов

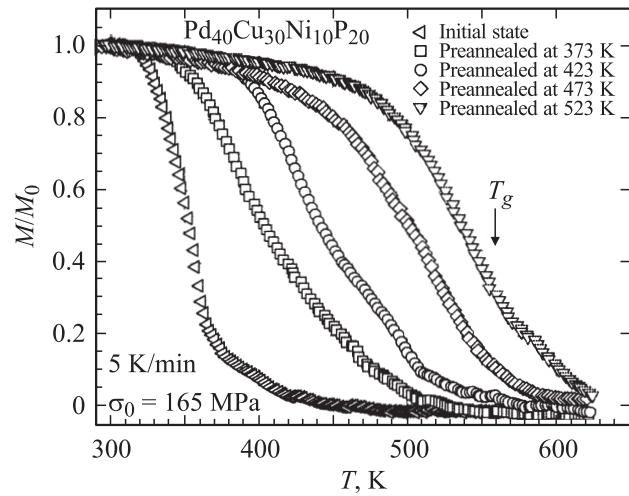


Рис. 1. Кинетика изохронной релаксации нормированного крутящего момента МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в исходном состоянии и после предварительного нагрева до указанных температур. Стрелкой показана температура стеклования.

из состояния переохлажденной жидкости (т.е. от температуры, превышающей T_g). С этой целью образцы нагревались до 608 К в тонкостенной кварцевой трубке или медном контейнере со скоростью 5 K/min и закаливались погружением в воду. Начальные скорости закалки были измерены высокоскоростной оцифровкой сигнала термодатчика, прикрепленной к образцу, и составили 10 и 180 K/s для кварцевой трубки и медного контейнера соответственно. Затем образец нагружался при комнатной температуре крутящим моментом M_0 (как описано выше), и далее измерялась релаксация крутящего момента $M(T)/M_0$ в процессе нагрева со скоростью 5 K/min до требуемой температуры T_a . После этого нагрев прекращался, образец охлаждался до комнатной температуры, снова нагружался моментом M_0 , и измерялась релаксация крутящего момента в процессе нагрева до следующей температуры T_a . Указанная процедура повторялась при $T_a = 373, 423, 473, 523$ и 608 К.

Результаты испытаний по описанной схеме исходного образца и двух образцов, закаленных от 608 К со скоростями 10 и 180 K/s, показаны на рис. 2 и 3 соответственно. Представлены зависимости $M(T)/M_0$ непосредственно после закалки ($T_a = 293$ К) и после нагревов до указанных T_a . В результате нагрева до 608 К образцы МС оказываются практически полностью отрелаксированными и после относительно медленного охлаждения (с начальной скоростью ≈ 1 K/s) дают кривую $M(T)/M_0$, показанную темными кружками на рис. 2 и 3. Релаксация напряжений при этом развивается очень медленно, и в результате нагрева до 550 К приложенный момент уменьшается лишь на 20%. Однако, поведение состаренного образца после закалки меняется коренным образом. Из рис. 2 и 3 видно, что имеет место восстановление кинетики релаксации напряжений, причем степень восстановления растет со скоростью закалки. В результа-

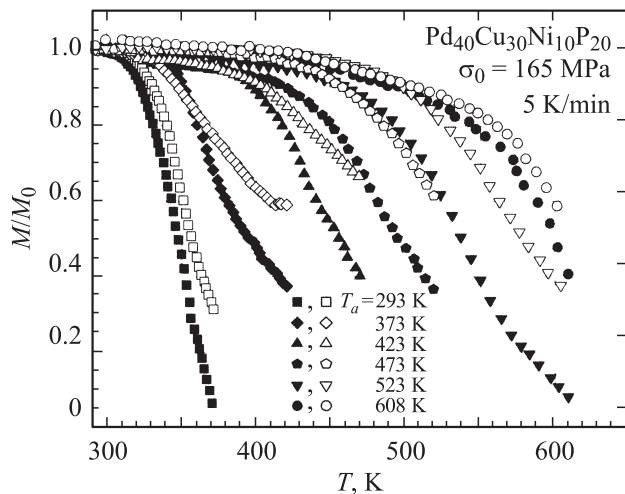


Рис. 2. Температурные зависимости нормированного крутящего момента исходного образца и состаренного образца после закалки от 608 К со скоростью 10 К/с. Представлены результаты измерений для исходного состояния ($T_a = 293$ К) и после предварительных нагревов до указанных температур T_a , а также непосредственно после закалки ($T_a = 293$ К) и последующих нагревов до тех же T_a (скорость нагрева 5 К/мин). Темные символы соответствуют исходному и отожженному состояниям, светлые символы — состояниям после закалки.

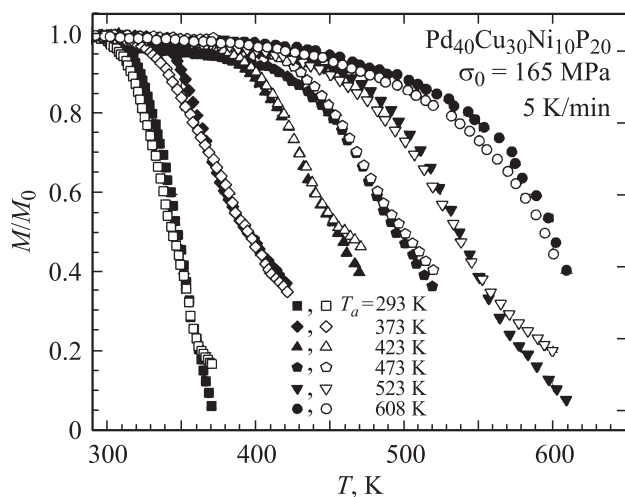


Рис. 3. Температурные зависимости нормированного крутящего момента исходного образца и состаренного образца после закалки от 608 К со скоростью 180 К/с. Представлены результаты измерений для исходного состояния ($T_a = 293$ К) и после предварительных нагревов до указанных температур T_a , а также непосредственно после закалки ($T_a = 293$ К) и последующих нагревов до тех же T_a (скорость нагрева 5 К/мин). Темные символы соответствуют исходному и отожженному состояниям, светлые символы — состояниям после закалки.

те закалки со скоростью 10 К/с (рис. 2) зависимости $M(T)/M_0$ (светлые символы на рис. 2) становятся в значительной степени похожими на таковые для исходного и предварительно отожженного состояний (темные

символы на рис. 2). Однако во всех случаях релаксация в закаленном состаренном образце происходит несколько медленнее. Таким образом, возврат деформационной способности состаренного образца путем закалки со скоростью 10 К/с является весьма значительным, но неполным. Из рис. 3 видно, что кривые релаксации крутящего момента состаренного образца после закалки со скоростью 180 К/с (светлые символы) практически совпадают с таковыми для исходного и состаренного состояний (темные символы). Возврат деформационной способности после такой закалки является полным.

Наблюдаемое восстановление кинетики релаксации можно качественно объяснить в рамках хорошо известной концепции (см. обзор в [7]) структурной релаксации как совокупности атомных перестроек в двухуровневых „центрах релаксации“. В свежеприготовленном стекле атомы, образующие такие центры, находятся главным образом на уровнях с большей потенциальной энергией (метастабильное состояние). В результате совместного действия термической активации и приложенного напряжения центры релаксации „срабатывают“, т. е. переходят в состояния с более низкой энергией, что и является собственно структурной релаксацией. При последующем нагреве в область переохлажденной жидкости центры релаксации получают энергию, достаточную для их возвращения обратно в метастабильное (высокоэнергетическое) состояние, что по существу есть (частичное) восстановление исходной неравновесной структуры. Если затем производится закалка с достаточно большой скоростью, что она замораживает эту структуру, определяя возврат свойств.

4. Заключение

Релаксация крутящего момента в МС Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ в условиях изохронного нагрева начинается вблизи $T = 320$ К, а предварительная термообработка сдвигает температуру начала релаксации в высокотемпературную область. Закалка термически состаренных образцов из состояния переохлажденной жидкости вызывает восстановление способности к вязкому течению. Если эта закалка осуществляется со скоростью 180 К/с, то восстановление является практически полным. Полученные результаты означают, что структурная релаксация может быть обратима и закалка позволяет „заморозить“ структуру переохлажденного расплава, избежав релаксационных процессов, имеющих место при медленном охлаждении и подавляющих деформационную способность стекла.

Список литературы

- [1] A.I. Taub, F. Spaepen. *Scr. Metall.* **13**, 195 (1979).
- [2] G.J. Fan, J.F. Löffler, R.K. Wunderlich, H.-J. Fecht. *Acta Mater.* **52**, 667 (2004).

- [3] Н.П. Кобелев, Е.Л. Кольванов, В.А. Хоник. ФТТ **47**, 646 (2005).
- [4] A.L. Mulder, S. van der Zwaag, A. van den Beukel. *Scr. Mater.* **17**, 1399 (1983).
- [5] R. Gerling, F.P. Shimansky, R. Wagner. *Scr. Metall.* **22**, 1291 (1988).
- [6] С.В. Хоник, В.В. Свиридов, Н.П. Кобелев, М.Ю. Язвицкий, В.А. Хоник. ФТТ **49**, 1345 (2007).
- [7] S.V. Khonik, V.V. Sviridov, O.P. Bobrov, M.Yu. Yazvitsky, V.A. Khonik. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 165 204 (2008).
- [8] O.P. Bobrov, K. Csach, S.V. Khonik, K. Kitagawa, S.A. Lyakhov, M.Yu. Yazvitsky, V.A. Khonik. *Scr. Mater.* **56**, 29 (2007).
- [9] K. Csach, С.А. Ляхов, В.А. Хоник. *Письма в ЖТФ* **33**, 9 (2007).
- [10] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, S.A. Lyakhov, K. Csach, K. Kitagawa, H. Neuhäuser. *J. Appl. Phys.* **100**, 033 518 (2006).
- [11] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, S.N. Laptev. *Scr. Mater.* **50**, 337 (2004).
- [12] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, V.S. Zhelezny. *J. Non-Cryst. Solids* **223**, 241 (1998).
- [13] W.L. Johnson, M.D. Demetriou, J.S. Harmon, M.L. Lind, K. Samwer. *Mater. Res. Soc. Bull.* **32**, 544 (2007).