

УДК 539.213. + 539.389

© 1991

СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

Г. А. Дзюба, И. В. Золотухин, А. Т. Косилов, В. А. Хоник

Проведены измерения релаксации крутящего момента в металлических стеклах (МС) $Ni_{50}Nb_{40}$, $Co_{87}Nb_3Zr_8$ и $Fe_{81}Si_{14}B_5$ в изотермических условиях и при изохронном нагреве. Показано, что происходящая в процессе нагрева структурная релаксация значительно уменьшает релаксацию напряжений при последующем изотермическом испытании. Релаксация напряжений при изохронном нагреве исходных образцов начинается вблизи $T \approx 350$ К, а в предварительно отожженных образцах — вблизи температуры отжига. В рамках модели спектра энергий активаций рассчитаны температуры начала интенсивной релаксации напряжений при изохронном нагреве исходных и предварительно отожженных образцов. Установлено хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений. Аргументируется утверждение о том, что релаксация напряжений в МС определяется главным образом скоростью структурной релаксации.

Неупорядоченный характер структуры металлических стекол (МС) определяет явление структурной релаксации, заключающееся в необратимом уменьшении удельной энергии и сопровождающееся изменением практически всех физических свойств. Если к МС приложить механическую нагрузку, то структурная релаксация приобретет направленный характер, обуславливая накопление пластической деформации материала, что в условиях зафиксированной полной деформации приведет к уменьшению напряжения на образце со временем. Исследования такой релаксации напряжений в МС были начаты достаточно давно, и к настоящему времени опубликовано значительное количество работ (см., например, [1⁻⁵]), в которых измерялась релаксация напряжений при температурах выше комнатной. Эти исследования, как правило, проводились по следующей методической схеме. Образец нагревался до требуемой температуры, нагружался и затем проводились измерения релаксации напряжений. Вместе с тем ясно, что структурная релаксация имеет место уже в процессе нагрева до выбранной температуры и возможности релаксации напряжений при последующем изотермическом испытании будут в определенной степени исчерпанными. Таким образом, при исследовании предварительно нагруженного образца в условиях изохронного нагрева требуемая степень релаксации должна быть достигнута при более низких температурах, чем в случае изотермических испытаний. Однако такие данные в литературе отсутствуют. Следует также отметить, что измерения релаксации напряжений при изохронном нагреве важны в практическом плане, так как в ряде технологических операций (например, при отжиге тороидальных магнитных сердечников с целью оптимизации их магнитных характеристик) нагреву подвергается уже нагруженный образец и определение температуры, при которой достигается требуемая степень релаксации напряжений, является важной задачей.

С учетом изложенного в настоящей работе были поставлены следующие задачи: 1) сопоставить степень релаксации напряжений в изотермических условиях и при изохронном нагреве для одних и тех же МС, 2) установить закономерности релаксации напряжений при изохронном нагреве и попытаться дать им физическую интерпретацию.

Для исследований были выбраны МС $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$, $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{14}\text{B}_5$, $\text{Co}_{87}\text{Nb}_5\text{Zr}_8$. Первые два сплава готовились стандартным методом спиннингования расплава, последний — методом высокоскоростного ионно-плазменного напыления [6]. Толщины образцов составляли 40, 35 и 50 мкм соответственно для указанных сплавов. Аморфность структуры контролировалась методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Измерения релаксации напряжений проводились в условиях деформации кручением. От лент первых двух МС и от пластин третьего МС с помощью специального устройства типа гильотинных ножиц отрезались полоски шириной 40—60 мкм, и полученные таким образом образцы (длиной обычно 5—7 мм) имели приблизительно квадратное сечение. Для измерений использовалась универсальная деформационная микромашина, аналогичная описанной в [7]. Крепление образцов производилось термостойким клеем на основе каолина. Датчиком крутящего момента служил упругий кварцевый элемент (нить диаметром 100 мкм), соединенный последовательно с образцом. Величина крутящего момента определялась по деформации упругого элемента, которая измерялась методом оптического рычага. Изотермические исследования релаксации крутящего момента проводились следующим образом. Образец нагревался со скоростью 10 К/мин до требуемой температуры, нагружался до предела упругости (в отличие от растяжения при кручении МС проявляют значительную макроскопическую пластичность [8]), что соответствовало упругой деформации на поверхности образцов в 1.3—1.5 %, и измерялась релаксация крутящего момента в течение последующих 60 мин. Исследования релаксации напряжений при изохронном нагреве проводились путем нагружения образца при комнатной температуре до предела упругости и последующего измерения релаксации крутящего момента в процессе нагрева со скоростью 10 К/мин. Все измерения проводились в вакууме $\approx 10^{-5}$ Торр. Температуры начала кристаллизации МС $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$, $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{14}\text{B}_5$ и $\text{Co}_{87}\text{Nb}_5\text{Zr}_8$, определенные дилатометрическим методом и дифференциальным термическим анализом составили соответственно 915, 820 и 825 К при скорости нагрева 10 К/мин.

2. Релаксация напряжений при изотермических испытаниях

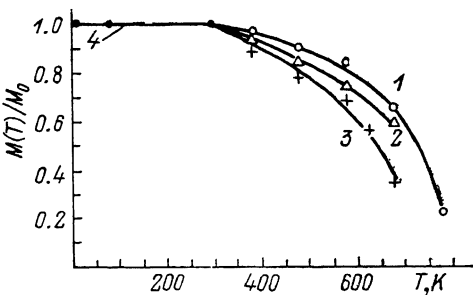
Результаты измерений изотермической релаксации крутящего момента в исследуемых МС при $T \leq 293$ К, а также литературные данные [9—11] о релаксации напряжений в условиях одноосного растяжения в некоторых других МС при низких ($4.2 \leq T \leq 293$ К) температурах представлены на рис. 1. В случае испытаний исследуемых МС при комнатной температуре релаксация напряжений в пределах точности измерений (примерно 0.5 % от уровня приложенного крутящего момента) отсутствует. Измерения при более низких температурах не проводились, однако из работ [9—11] известно, что при $4.2 \leq T \leq 293$ К МС проявляют релаксационно-стойкое поведение: глубина релаксации не превышает нескольких МПа за 1 ч даже при напряжениях, близких к пределу прочности (2—2.5 ГПа), и слабо зависит как от температуры, так и от химического состава МС. Этим МС отличаются от кристаллических металлов, в которых даже при криогенных температурах возможна значительная релаксация напряжений [12].

Из рис. 1 видно, что даже при небольшом повышении температуры испытаний выше комнатной появляется значительная релаксация напряжений, причем степень релаксации быстро возрастает с увеличением температуры. Из характера представленных на рис. 1 данных можно сделать вывод о том, что комнатная температура является в определенном смысле особенной: релаксация напряжений для всех МС практически отсутствует

ниже этой температуры и может быть весьма значительной выше нее. По нашему мнению, причина этой закономерности заключается в том, что все исследованные образцы выдерживались в течение длительного времени (несколько месяцев) при комнатной температуре перед началом испытаний. За это время в материале в основном завершились процессы

Рис. 1. Температурные зависимости изотермической релаксации крутящего момента для АМС $Ni_{60}Nb_{20}$ (1), $Fe_{81}Si_{14}B_5$ (2) и $Co_{87}Nb_5Zr_8$ (3).

4 — экспериментальные данные [9-11] при $T \leq 293$ К по релаксации растягивающих напряжений за 60 мин в МС $La_{80}Al_{10}$, $Co_{70}Fe_{30}Si_{15}B_{10}$, $Fe_{60}Ni_{40}P_{14}B_8$ и $Pd_{77.8}Cu_{Si_{11.5}}$.



структурной релаксации, определяемые возможностями термической активации в этих условиях. Во всяком случае можно сказать, что скорость структурной релаксации стала весьма малой. Вместе с тем при $T > 293$ К структурная релаксация определенно присутствует, причем ее скорость возрастает с повышением температуры, приводя к увеличению степени релаксации напряжений. Таким образом, можно предполагать, что степень релаксации напряжений в МС

в принципиальном плане определяется скоростью структурной релаксации при температуре испытания.

3. Релаксация напряжений при изохронном нагреве

Результаты измерений релаксации крутящего момента трех исследованных МС в исходном состоянии (кривые 1) и после предварительного отжига в тече-

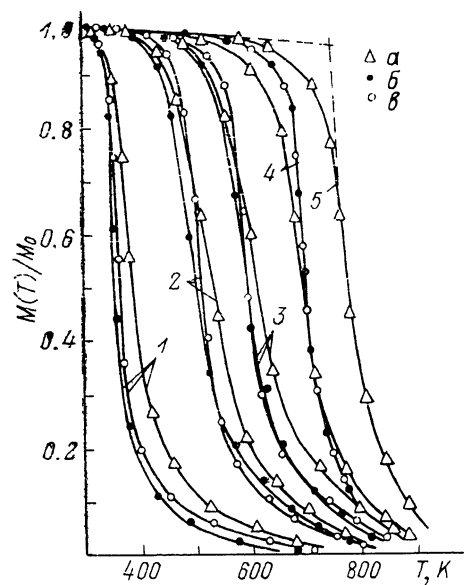


Рис. 2. Релаксация крутящего момента в МС $Ni_{60}Nb_{20}$ (а), $Fe_{81}Si_{14}B_5$ (б) и $Co_{87}Nb_5Zr_8$ (в) при изохронном нагреве со скоростью 10 К/мин.

1 — исходное состояние, 2-5 — соответственно после отжига при 473, 573, 673 и 773 К в течение 15 мин.

ние 15 мин при различных температурах T_a (кривые 2-5) представлены на рис. 2. В исходном состоянии в интервале $293 < T < 350$ К степень релаксации крутящего момента слабо растет с повышением температуры, а при $T > 350$ К величина $M(T)/M_0$ быстро уменьшается и 90-процентная степень релаксации имеет место уже при $T \approx 450+500$ К. В случае изотермических испытаний при таких же температурах степень релаксации не превышает 15 % (рис. 1). Это подтверждает наше предположение о том, что структурная релаксация, происходящая в процессе нагрева до температуры последующего изотермического испытания, в определенной степени (и, как видно, в значительной) уменьшает релаксацию напряжений.

Анализируя кривые 2-5 (рис. 2) релаксации крутящего момента для предварительно отожженных образцов, нетрудно прийти к выводу о том, что релаксация напряжений мала вплоть до температуры предваритель-

ного отжига и лишь при $T > T_a$ возможна интенсивная релаксация напряжений. Следует также отметить, что кривые релаксации крутящего момента слабо зависят от химического состава МС.

Характер зависимостей (рис. 2) свидетельствует о том, что за релаксацию напряжений могут быть ответственны процессы с различными энергиями активации. Так, например, очевидно, что за релаксацию напряжений в интервале $400 < T < 500$ К (для исходных образцов) ответственны процессы с более низкими энергиями активации, чем энергии активации процессов, определяющих релаксацию напряжений при $700 < T < 800$ К (после отжига при $T_a = 673$ К). Рассмотрим это утверждение более подробно.

4. Структурная релаксация и релаксация напряжений как результат необратимых атомных перестроек с непрерывно распределенными энергиями активации

Попыткам физической интерпретации структурной релаксации МС уделялось значительное внимание. Пожалуй, наиболее физически обоснованный способ ее описания дает так называемая модель спектра энергий активаций. Основы этой модели были разработаны Примаком [13] в 1955 г. (хотя имеются и более ранние публикации по этому вопросу; см. библиографию в [13]). Впоследствии эта модель применялась Аргоном [14] для описания релаксации в диэлектрических стеклах, Аргоном, Гиббсом и рядом других авторов [15-20] для интерпретации изменений физических свойств МС при термообработке.

Основное положение этой модели заключается в том, что в материале могут протекать необратимые атомные перестройки с непрерывно распределенными энергиями активации E , и изменение ΔP любого физического свойства может быть описано выражением

$$\Delta P(T, t) = \int_0^{\infty} C(E) N(E) \Theta(E, T, t) dE, \quad (1)$$

где $N(E)$ — число возможных элементарных перестроек, происходящих с энергиями активации от E до $E+dE$ и дающих вклад в изменение рассматриваемого физического свойства; $C(E)$ — фактор связи, учитывающий вклад одного элементарного акта структурной релаксации в изменение физического свойства и $\Theta(E, T, t)$ — так называемая характеристическая функция отжига, определяющая температурно-временную зависимость релаксации и равная

$$\Theta(E, T, t) = 1 - \exp(-\nu_0 t \exp(-E/kT)), \quad (2)$$

где ν_0 — дебаевская частота, k — постоянная Больцмана, t — время. Из (2) следует, что $\Theta(E, T, t)$ может изменяться от нуля до единицы. Анализ функции $\Theta(E, T, t)$ показал [13, 16], что она может быть аппроксимирована простыми соотношениями

$$\Theta(E, T, t) = \begin{cases} 0, & E \geq E_0 \\ 1, & E < E_0 \end{cases} \quad (3)$$

где

$$E_0 = kT \ln(\nu_0 t) \quad (4)$$

— граничная энергия.

Поясним смысл соотношений (1)–(4) с помощью схемы (рис. 3), где по оси ординат отложено произведение $N(E) \Theta(E, T, t)$, а по оси абсцисс — энергия активации элементарных актов структурной релаксации; E_0 — максимально возможная энергия активации (при $E > E_0$ МС переходит

в кристаллическое состояние). После сверхбыстрой закалки жидкости и образования твердого МС в нем фиксируется определенный (для данного МС) спектр элементарных актов структурной релаксации (рис. 3, кривая ABC). С микроскопических позиций этот спектр отражает характер распределения избыточного свободного объема в структуре: с увеличением локального свободного объема соответствующая энергия активации элементарного акта структурной релаксации уменьшается [21]. Площадь под кривой ABC определяет полное число возможных элементарных актов структурной релаксации. В результате отжига при температуре T_a в течение времени t_a происходят элементарные акты структурных перестроек с энергиями активации от нуля до E_0 $kT_a \ln v_0 t_a$. Число этих актов определяется заштрихованной площадью ABE_0 . Площадь $E_0 BCE_f$ определяет число актов структурной релаксации, которые дадут вклад в изменение физического свойства при $t > t_a$ или $T > T_a$.

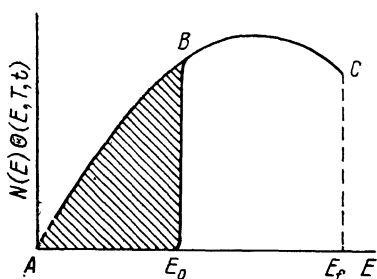


Рис. 3. Эволюция спектра элементарных актов структурной релаксации МС при термообработке.

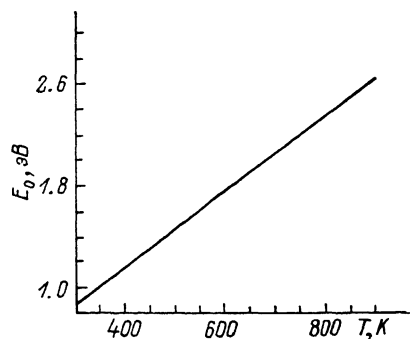


Рис. 4. Зависимость граничной энергии от температуры при изохронном нагреве со скоростью 10 К/мин.

Пусть далее после отжига при температуре T_a в течение времени t_a МС было охлаждено до $T=0$ К и затем начат его изохронный нагрев со скоростью α . Для анализа этой ситуации необходимо знание граничной энергии E_0 как функции температуры. Эта задача была решена в [13], где для E_0 было получено трансцендентное уравнение

$$E_0/kT + \ln(E_0/kT + 2) = \ln(v_0 T/\alpha). \quad (5)$$

График зависимости E_0 от температуры, построенный на основе численного решения (5) при $\alpha=10$ К/мин и $v_0=10^{13}$ с⁻¹, показан на рис. 4. Как видно, E_0 является линейной функцией температуры. Тогда структурная релаксация при нагреве предварительно отожженного МС будет отсутствовать вплоть до температуры $T_{cp}^{р.лсч}$, которую можно определить с помощью графика на рис. 4 для энергии $E_0=kT_a \ln v_0 t_a$. Температура $T_{cp}^{р.лсч}$ является температурой начала интенсивной структурной релаксации.

Применим эти представления для анализа нашей конкретной ситуации. Измерения релаксации крутящего момента в МС $Ni_{60}Nb_{40}$ были выполнены примерно через 5 месяцев после его приготовления. В рамках приближения (3) можно утверждать, что в результате пятимесячного отжига при комнатной температуре в МС прошли элементарные акты структурной релаксации с энергиями активации от нуля до $E_0=1.17$ эВ. Если мы нагрузим МС при комнатной температуре, то релаксация напряжений будет незначительной, так как E_0 крайне слабо зависит от времени при больших t (см. (4)) и число элементарных актов структурной релаксации за относительно небольшое (по сравнению со временем предварительного отжига) время измерений будет малым. Если начать изохронный нагрев МС, то изменение кинетики E_0 от логарифмической, свойственной изотермическому отжигу, к линейной, характерной для изохронного на-

Сплав	T_a , К	t_a , с	E_0 , эВ	$T_{cp}^{расч}$, К	$T_{рн}^{расч}$, К	$T_{рн}^{эксп}$, К
Ni ₈₀ Nb ₄₀	293	1.3·10 ⁷	1.17	400	350	350
	473	900	1.50	510	450	450
	573	900	1.81	610	550	540
	673	900	2.13	720	660	640
	773	900	2.44	820	760	750
Co ₈₇ Nb ₅ Zr ₂	293	2.6·10 ⁷	1.19	410	350	350
	473	900	1.50	510	450	450
	573	300	1.76	600	540	530
	573	900	1.81	610	550	550
	673	900	2.13	720	660	670
Fe ₈₁ Si ₁₄ B ₅	293	2.3·10 ⁷	1.18	400	350	350
	473	900	1.50	510	450	440
	573	900	1.81	610	550	540
	673	900	2.13	720	660	670

грева, произойдет вблизи $T_{cp}^{расч}$. Вблизи этой температуры скорость роста E_0 , определяющая число элементарных актов структурной релаксации в единицу времени, увеличится от $dE_0/dt \approx kT_{cp}^{расч}/\nu \approx 2 \cdot 10^{-9}$ эВ/с до $dE_0/dt \approx 5 \cdot 10^{-4}$ эВ/с (в последнем можно убедиться с помощью данных рис. 4). Эта температура, при которой скорость структурной релаксации возрастет на 5 порядков, для рассматриваемого режима термообработки составляет ≈ 400 К.

Однако интенсивная релаксация напряжений начнется при несколько меньшей температуре, так как приложенное напряжение уменьшает энергетический барьер каждого элементарного акта структурной релаксации на величину $\gamma_0 \tau V$, где τ — приложенное сдвиговое напряжение; V — объем, в котором происходит элементарный акт; γ_0 — величина сдвиговой деформации, реализующейся в результате этого акта. Предположим, что элементарный акт структурной релаксации происходит в объеме $V = 20 \Omega$ (Ω — атомный объем) и создает сдвиговую деформацию $\gamma_0 = 0.1$ [22]. Тогда, принимая средний атомный диаметр в МС Ni₆₀Nb₄₀ равным такому же для атома никеля (0.25 нм) и величину $\tau = 1$ ГПа (что примерно соответствует нашим экспериментальным условиям), получим что $\gamma_0 \tau V \approx 0.19$ эВ. Тогда, уменьшая рассчитанное в соответствии с [4] значение E_0 на 0.19 эВ и используя данные рис. 4, можно определить температуру начала интенсивной релаксации напряжений $T_{рн}^{расч}$. Для рассматриваемого случая она составила 350 К. Возвращаясь к экспериментальным данным (рис. 2, кривая 1а), можно констатировать, что именно вблизи этой температуры начинается интенсивная релаксация напряжений.

Аналогичным способом были определены $T_{cp}^{расч}$ и $T_{рн}^{расч}$ для всех использованных режимов предварительной термообработки. Эти значения (с точностью до 10 К) приведены в таблице. Экспериментальные значения температуры начала интенсивной релаксации напряжений $T_{рн}^{эксп}$ определялись так, как показано штриховыми линиями для кривой 5 на рис. 2, и округлялись до ближайшего десятка градусов. Как видно из этой таблицы, рассчитанные значения температур начала интенсивной релаксации напряжений довольно хорошо соответствуют экспериментальным, свидетельствуя о работоспособности рассматриваемых представлений. Следует также подчеркнуть, что в соответствии с этими представлениями $T_{cp}^{расч}$ и $T_{рн}^{расч}$ определяются в основном характеристической функцией отжига и не должны зависеть от химического состава МС (слабая зависимость возможна лишь вследствие изменения γ_0 и V при варьировании химического состава), что и имеет место в действительности.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Структурная релаксация, происходящая в процессе нагрева МС, зна-

чительно уменьшает степень релаксации напряжений при последующем изотермическом испытании.

2. Интенсивная релаксация напряжений при изохронном нагреве исходных МС начинается вблизи 350 К, а в предварительно отожженных образцах — вблизи температуры отжига. Кинетика релаксации слабо зависит от химического состава МС. В рамках модели спектра энергий активаций рассчитаны температуры начала интенсивной релаксации напряжений. Показано хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений.

3. Релаксация напряжений в МС контролируется скоростью структурной релаксации. Низкая скорость структурной релаксации в МС при $T \leq 293$ К определяет малую релаксацию напряжений при этих температурах.

Список литературы

- [1] Hadnagy T. D., Krenitsky D. J., Ast D. G., Che Y.-L. // *Sor. Met.* 1978. V. 12. N 1. P. 45—48.
- [2] Taub A. I., Luborsky F. E. // *Acta Met.* 1981. V. 29. N 12. P. 1939—1948.
- [3] Sridhar R., Agrawal D. C. // *Amorph. Mater. Proc. Symp. Bombay*, 1983. S. 1. P. 295—313.
- [4] Lee D. // *Met. Trans.* 1981. V. A12. N 3. P. 419—424.
- [5] Luborsky F. E., Walter J. L. // *Mater. Sci. Eng.* 1978. V. 35. N 2. P. 255—261.
- [6] Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М., 1986. 176 с.
- [7] Косилов Т. Т., Дрожжин А. И., Шепилов В. Б. // *Вопросы физики твердого тела*. Воронеж, 1969. N 1. С. 227—230.
- [8] Кузьмищев В. А., Золотухин И. В., Косилов А. Т., Хоник В. А., Дзюба Г. А. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 3. С. 722—727.
- [9] Золотухин И. В., Хоник В. А., Сафонов И. А. // *Физика и химия стекла*. 1983. Т. 9. № 1. С. 67—73.
- [10] Хоник В. А., Золотухин И. В. // *Прочность материалов и конструкций при низких температурах*. Киев, 1984. С. 237—242.
- [11] Золотухин И. В., Белявский В. И., Хоник В. А. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 6. С. 1788—1794.
- [12] Старцев В. И., Ильичев В. Я., Пустовалов В. В. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. М., 1975. 327 с.
- [13] Primak W. // *Phys. Rev.* 1955. V. 100. N 6. P. 1677—1689.
- [14] Argon A. S. // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. N 9. P. 4080—4086.
- [15] Argon A. S., Kuo H. Y. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1980. V. 37. N 2. P. 241—266.
- [16] Gibbs M. R. J., Evetts J. E., Leak J. A. // *J. Mater. Sci.* 1983. V. 18. P. 278—288.
- [17] Gibbs M. R. J., Sinning H.-R. // *J. Mater. Sci.* 1985. V. 20. N 7. P. 2517—2525.
- [18] Woltdt E. // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23. N 12. P. 4383—4391.
- [19] De Ceuninck W., Ruyan Z., Knuyt G., de Schepper L., Stals L. M. // *Mater. Sci. Eng.* 1988. V. 97. P. 545—547.
- [20] Allia P., Baricco M., Riontino G., Vihai F. // *Less-Common Metals*. 1988. V. 145. N 1—2. P. 375—381.
- [21] Chen H. S., Morito N. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1985. V. 72. N 2—3. P. 287—299.
- [22] Argon A. S. // *Acta Met.* 1979. V. 27. N 1. P. 47—58.

Воронежский политехнический институт

Поступило в Редакцию
16 января 1991 г.

В окончательной редакции
26 июля 1991 г.