

## Кинетика изотермической ползучести металлических стекол с учетом статистического распределения активационных параметров

© А.Т. Косилов\*, В.А. Михайлов, В.В. Свиридов, В.А. Хоник

Воронежский государственный педагогический университет,  
394043 Воронеж, Россия

\*Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 22 апреля 1997 г.)

Предложена обобщенная теоретическая модель структурной релаксации металлических стекол под нагрузкой. Структурная релаксация рассматривается как совокупность необратимых некоррелированных двухстадийных атомных сдвигов в некоторых областях структуры — "центрах релаксации". В нагруженных образцах структурная релаксация приобретает направленный характер, приводя к накоплению пластической деформации в соответствии с величиной и ориентацией приложенного механического напряжения. Получены общие уравнения, описывающие кинетику ползучести с учетом непрерывного статистического распределения основных активационных параметров. Эти уравнения сопоставлены с результатами специально проведенного эксперимента. Установлено, что модель дает адекватную интерпретацию наблюдаемой кинетики ползучести, за исключением первых  $10^1$ – $10^2$  секунд после нагружения. Аргументируется утверждение о том, что начальная стадия ползучести определяется обратимыми атомными перестройками в центрах релаксации с симметричным двухъямным потенциалом.

Металлические стекла (МС) являются неравновесными структурами. Процессы эволюции структуры к метастабильному равновесию путем спонтанных атомных перестроек, известные под собирательным названием "структурная релаксация" (СР), приводят к изменению всех физических свойств МС. В наибольшей степени СР влияет, по-видимому, на скорость пластической деформации. Известно, например, что вследствие СР ньютоновская вязкость МС может увеличиваться на пять порядков [1]. Столь сильное влияние СР на атомную подвижность требует первоочередного объяснения, однако двадцатилетние исследования не привели к удовлетворительному пониманию этого вопроса.

Попытки создать количественную теорию СР под нагрузкой ведут отсчет от так называемых моделей свободного объема [2,3] и их последующих усовершенствований [4–7]. Модели свободного объема [2,4–7] предполагают, что пластическое течение обеспечивает подвижными "дефектами", которые могут аннигилировать в особых местах структуры, причем процесс течения характеризуется единственной активационной энергией. В серии работ [8–16] ван ден Бейкелем был предложен альтернативный подход, в котором СР рассматривается как двухкомпонентный процесс: химическое ближнее упорядочение и отделенное от него во времени топологическое упорядочение. Незбежным атрибутом химического упорядочения в этой модели является широкий спектр активационных энергий. Это делает возможным описание кинетики химического упорядочения в рамках модели спектра энергий активации, основные уравнения которой были получены еще в 1955 г. [17] и впоследствии применены к релаксационным явлениям в стеклах [18–21]. Предполагается, что топологическое упорядочение, начинающееся после химического, может быть описано моделью свободного объема с

единственной энергией активации. Представления [8–16] подверглись критике в силу очевидной причины [21]: любое химическое упорядочение на атомном уровне не может происходить без изменения топологии структуры. Поэтому представление о разделенности компонент релаксации во времени не является достаточно обоснованным. Кроме того, сам автор модели отмечал (см. например, [12,13]) ряд трудных вопросов, возникающих при ее детальном сопоставлении с экспериментом.

По нашему мнению, любая попытка адекватной интерпретации всех особенностей кинетики СР под нагрузкой должна включать как неотъемлемую часть представления о широком статистическом распределении активационных параметров атомных перестроек. Широкий спектр значений микроскопических величин, управляющих процессами различной природы, является наиболее характерной особенностью стекол, принципиально отличая их от кристаллов. Исследования последних лет вполне определенно продемонстрировали необходимость этих представлений, особенно, при анализе пластического течения в условиях интенсивной СР [21–29]. Однако нам известна лишь одна попытка [30] принять во внимание спектр активационных параметров СР для анализа кинетики накопления деформации под нагрузкой.

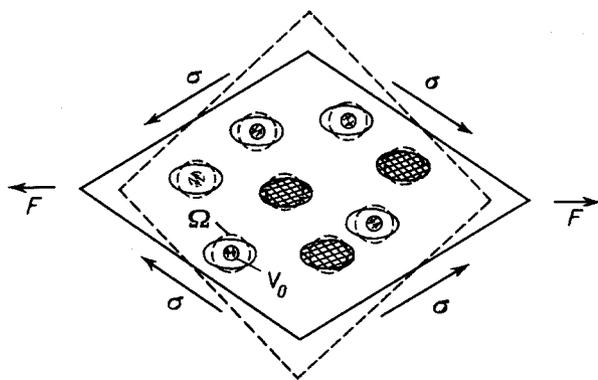
При рассмотрении простейшего случая СР в поле механических напряжений — ползучести — первоочередному объяснению подлежат три хорошо установленных экспериментальных факта: ньютоновское течение при низких напряжениях и переход к нелинейной деформации по мере роста приложенной нагрузки [31]; линейный рост вязкости со временем при изотермических испытаниях [3–5,32]; сильное влияние термической предыстории образца на кинетику релаксации [1]. Упомянутые выше теоретические представления не

смогли количественно объяснить эти экспериментальные факты одновременно.

В [33,34] была предложена новая концепция структурной релаксации под нагрузкой, давшая возможность количественной интерпретации кинетики ползучести МС. В [35–42] эта концепция была уточнена и применена к анализу некоторых других механических релаксаций, обусловленных СР. При этом удалось количественно объяснить ряд экспериментальных фактов, не поддававшихся ранее интерпретации. В настоящей работе предложена обобщенная форма концепции [33–42] применительно к изотермической ползучести и проведена ее экспериментальная апробация.

## 1. Концепция направленной структурной релаксации

Будем рассматривать структурную релаксацию МС как последовательность пространственно изолированных, некоррелированных, необратимых (в основном) элементарных сдвиговых перестроек в определенных областях структуры — центрах релаксации (ЦР) (рис. 1). ЦР являются физически выделенными областями структуры и представляют собой стопоры, сдерживающие пластическую деформацию прилегающего материала [33,34]. Каждая элементарная перестройка рассматривается как двухстадийный процесс. На первой стадии происходит термоактивируемый сдвиг в некотором объеме  $V_0$  (порядка объема первой координационной сферы), атомы которого вносят основной вклад в работу внешних сил по преодолению активационного барьера. Направление этого сдвига определяется конкретной атомной конфигурацией объема  $V_0$  и не зависит от ориен-



**Рис. 1.** Схематическое изображение структурной релаксации МС в поле внешних напряжений как совокупности необратимых перестроек в центрах релаксации. Парные стрелки внутри малых окружностей указывают направления возможных сдвигов на первой стадии элементарных сдвигов в объемах  $V_0$ . Окружности большего диаметра показывают материал, претерпевающий перестройку на второй стадии в объемах  $\Omega$ . Штриховые (сплошные) окружности и линии соответствуют материалу после (до) нагружения. Затененные эллипсы показывают центры релаксации, претерпевшие перестройку.

тации приложенного напряжения. Вероятность сдвига зависит как от ориентации, так и от величины последнего. Термоактивированное устранение стопора немедленно активирует вторую стадию процесса — кооперативное смещение атомов в окружающей области, которое можно рассматривать как вязкое течение в некотором объеме  $\Omega$ , охватывающем объем  $V_0$ . Смещение атомов на второй стадии приводят к пластической деформации, включающей всестороннее сжатие и сдвиг в случайном (в отсутствие внешнего напряжения) направлении. Усреднение таких сдвигов по разным  $\Omega$  не дает макроскопической деформации. Приложение нагрузки приводит к анизотропии элементарных сдвигов, вызывая накопление макроскопической пластической деформации в соответствии с ориентацией и величиной внешней нагрузки. Возникает "направленная СР", т.е. СР, ориентируемая внешним напряжением.

## 2. Активационные параметры центров релаксации

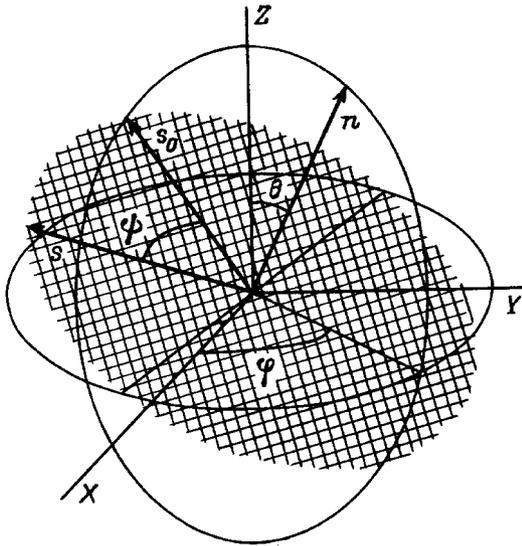
Для срабатывания под действием механического напряжения  $\sigma_{ij}$  при температуре  $T$  ЦР должен преодолеть активационный барьер  $\Delta G(\sigma_{ij}, T)$ , равный разности значений свободной энергии Гиббса в исходной (метастабильной) и в седловой конфигурациях. Разложение  $\Delta G$  в ряд по  $\sigma_{ij}$  дает

$$\Delta G \approx E - \sigma_{ij} V_{ij}, \quad (1)$$

где  $E$  — не зависящая от напряжения часть  $\Delta G$ , обычно называемая энергией активации,  $V_{ij}$  — тензор активационных объемов, характеризующий работу напряжений по переводу ЦР в активированное состояние. Простейшая форма тензора  $V_{ij}$  есть

$$V_{ij} = V(n_i s_j + n_j s_i), \quad (2)$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор нормали к плоскости элементарного сдвига,  $\mathbf{s}$  — единичный вектор, задающий направление сдвига,  $V > 0$  — скаляр (активационный объем), определяемый атомной конфигурацией ЦР. Величины  $E$ ,  $V_{ij}$ ,  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{s}$  представляют собой активационные параметры элементарного акта СР. Ввиду структурной неупорядоченности МС они являются случайными величинами, о распределении которых априори можно утверждать следующее: 1) значения  $\mathbf{n}$  должны быть равномерно распределены по поверхности единичной сферы; 2) значения  $\mathbf{s}$  должны быть равномерно распределены по единичной окружности, лежащей в плоскости сдвига; 3) характерный масштаб распределения по шкале  $E$  должен быть порядка энергии межатомного взаимодействия, т.е. составлять электрон-вольты; 4) корреляция ориентации ЦР с величинами его активационного объема и энергии активации отсутствует.



**Рис. 2.** Ориентационная схема элементарного акта сдвига. Плоскость сдвига затенена. Радиусы всех окружностей равны единице. Тонкими линиями показаны экваториальные и меридианальные плоскости, содержащие векторы  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{s}_0$ . Направляющие углы  $\theta'$  и  $\varphi'$  вектора сдвига  $\mathbf{s}$  не показаны.

Функция распределения активационных параметров для свежезакаленного МС, отвечающая сформулированным требованиям, имеет вид

$$dN_0(E, V, \theta, \varphi, \psi) = N_0 w(E, V) dE dV \times \frac{1}{4\pi^2} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi, \quad (3)$$

где  $\theta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы, определяющие ориентацию орта  $\mathbf{n}$  (рис. 2),  $\psi$  — угол, определяющий ориентацию орта  $\mathbf{s}$  в плоскости сдвига (его удобно отсчитывать от единичного вектора  $\mathbf{s}_0$ , лежащего на пересечении плоскости сдвига и меридианальной плоскости, содержащей  $\mathbf{n}$ , как показано на рис. 2),  $N_0$  — полная концентрация ЦР,  $dN_0(E, V, \theta, \varphi, \psi)$  — концентрация ЦР с энергиями активации от  $E$  до  $E + dE$ , активационными объемами от  $V$  до  $V + dV$  и ориентацией  $(\theta, \varphi, \psi)$ ,  $w(E, V)$  — совместное распределение случайных величин  $E$  и  $V$ .

### 3. Кинетика предварительного отжига

Ранее было показано [33,37], что для корректного описания СР под нагрузкой следует учитывать неизбежный предварительный отжиг — выдержку образца без нагрузки в течение некоторого времени  $\tau$  после изготовления, когда часть ЦР срабатывает под действием термических флуктуаций. Естественно, вероятность срабатывания ЦР на этой стадии зависит только от его энергии активации. Тогда кинетическое уравнение для распределения ЦР, не

сработавших к моменту  $t$ , можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} dN(E, V, \theta, \varphi, \psi, t) = -\nu e^{-E/kT_0} dN(E, V, \theta, \varphi, \psi, t), \quad (4)$$

где  $\nu$  — характерная частота порядка дебаевской,  $T_0$  — температура предварительного отжига. Интегрирование (4) дает

$$dn(e, V, \theta, \varphi, \psi, \tau) = dN_0(e, V, \theta, \varphi, \psi) F(\nu\tau, E/kT), \quad (5)$$

где введена ”обрезающая функция”

$$F(\alpha, \beta E) = \exp(-\alpha e^{-\beta E}). \quad (6)$$

Локальная релаксация на первой стадии направляется внутренними напряжениями. Поскольку последние в среднем изотропны, срабатывание ЦР не приводит к макроскопической деформации. Таким образом, главный результат предварительного отжига заключается в ”обрезании” низкоэнергетического хвоста начального распределения активационных параметров множителем  $F$  в (5). Функция  $F(E)$  имеет форму почти прямоугольной единичной ступеньки при характерной энергии  $E_0 = \beta^{-1} \ln \alpha$ . Для вычислений удобно использовать то обстоятельство, что  $\lim_{\beta \rightarrow 0} dF = \delta(E - E_0)$ . Это означает, что если масштаб деталей некоторой функции  $g(E)$  больше тепловой энергии  $kT = \beta^{-1}$ , то

$$\int_0^{\infty} g(E) \frac{dF}{dE} \approx g(E_0) = g(\beta^{-1} \ln \alpha). \quad (7)$$

### 4. Общие соотношения для изотермической ползучести

Пусть к образцу приложено одноосное напряжение вдоль оси  $z$ :  $\sigma_{ij} = \sigma \delta_{i3} \delta_{j3}$ . Тогда активационный барьер для срабатывания ЦР с данными значениями активационных параметров  $E, V, \theta, \varphi, \psi$  равен  $\Delta G = E - \sigma_{33} V_{33} = E - \sigma \gamma V$ , где ориентационный фактор

$$\gamma = 2n_3 s_3 = \sin 2\theta \cos \psi. \quad (8)$$

Под действием внешних напряжений СР, как обсуждалось выше, приобретает направленный характер. Макроскопическую сдвиговую деформацию (объемной усадкой пренебрегаем) можно при этом записать как

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \Omega \left( N_\tau - \int dN(E, V, \theta, \varphi, \psi, t) \right), \quad (9)$$

где  $N_\tau = \int dN(E, V, \theta, \varphi, \psi, \tau)$  — полная концентрация ЦР, ”переживших” предварительный отжиг,  $\varepsilon_0 = C\sigma$  ( $C$  — некоторая константа) — средняя пластическая деформация, сопровождающая элементарный сдвиг [35,37].

Кинетика изменения  $dN$  под нагрузкой описывается уравнением, подобным (4), но с заменой  $E$  на  $E - \sigma\gamma V$ . Интегрирование этого уравнения дает

$$dN = \frac{N_0}{4\pi^2} dE dV \sin \theta d\theta d\varphi d\psi w(E, V) \times \underbrace{\exp(-\nu\tau e^{-E/kT_0})}_{F(\nu\tau, E/kT_0)} \underbrace{\exp(-\nu t e^{\gamma\sigma V/kT} e^{-E/kT})}_{F(\nu t e^{\gamma\sigma V/kT}, E/kT)}, \quad (10)$$

где  $T$  — температура испытаний, отличная, вообще говоря, от  $T_0$ , а отсчет времени ведется от начала нагружения.

Дальнейшие выкладки могут быть упрощены без ущерба для понимания ситуации, если рассмотреть частный случай, когда испытания под нагрузкой и предварительный отжиг проводятся при одной и той же температуре, т.е.  $T = T_0$ . Это позволяет свести входящее в (10) и аналогичные выражения произведение обрезывающих функций к единственной функции

$$F(\nu\tau, E/kT_0) F(\nu t e^{\gamma\sigma V/kT}, E/kT) \Big|_{T=T_0} = F(\nu(\tau + t e^{\gamma\sigma V/kT}), E/kT). \quad (11)$$

Другие полезные упрощения следуют из очевидного (см. (6)) тождества

$$\frac{\partial}{\partial t} F(\nu t, E/kT) \equiv -\frac{kT}{t} \frac{\partial}{\partial E} F(\nu t, E/kT). \quad (12)$$

Величиной, представляющей основной интерес, является скорость деформации  $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$ . С использованием (9)–(12) ее можно записать как

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Omega C N_0 k T}{2\pi} \sigma \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} \frac{dV}{t + \tau_{\text{eff}}(\gamma V)} \times \int_0^{\infty} dE w(E, V) \frac{\partial}{\partial E} F(\nu(\tau + t e^{\sigma\gamma V/kT}), E/kT), \quad (13)$$

где

$$\tau_{\text{eff}}(\gamma V) = \tau e^{-\sigma\gamma V/kT}. \quad (14)$$

Последний интеграл в (13) ясно показывает, что основной вклад в скорость ползучести вносит область значений  $E$  и  $V$ , к которой в данный момент времени подошла "ступенька"  $F$ . Эта область соответствует наиболее активно срабатывающим ЦР — тем, которые дожили до возраста  $t$ , и определяется значением характеристической энергии

$$E_0 = E_0(\gamma, V, t) = kT \ln \left[ \nu\tau (1 + t/\tau_{\text{eff}}(\gamma V)) \right] = kT \ln \left[ \nu(t + \tau_{\text{eff}}(\gamma V)) \right] + \gamma\sigma V. \quad (15)$$

Если учитывать только этот вклад в скорость деформации, что формально сводится к использованию (7) для

вычисления интеграла по  $E$  в (13), то выражение для  $\dot{\varepsilon}$  можно привести к следующему симметричному виду:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Omega C N_0 k T}{\pi} \sigma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dV}{t + \tau_{\text{eff}}(V)} \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\cos \theta} \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\cos \psi} \times w \left( kT \ln \nu(t + \tau_{\text{eff}}(V)), \frac{|V|}{\sin 2\theta \cos \psi} \right). \quad (16)$$

Помимо очевидных приведений угла  $\psi$  к первой четверти здесь сделана замена  $\gamma V \rightarrow V$ , в результате чего в дальнейшем величина  $V$  является знакопеременной. Уравнение (16) является основным соотношением рассматриваемой теории. Оно позволяет выяснить, как свойства начального спектра  $w(E, V)$  влияют на кинетику ползучести.

## 5. Модель расщепления корреляций активационных параметров

Простейшая гипотеза о начальном спектре активационных параметров заключается в предположении об отсутствии корреляции между активационным объемом и энергией активации ЦР

$$w(E, V) = \rho_E(E) \rho_V(V), \quad (17)$$

где  $\rho_E(E)$  и  $\rho_V(V)$  — функции распределения независимых случайных величин  $E$  и  $V$ . Без рассмотрения микроскопической структуры стекла трудно привести весомые аргументы в пользу этой гипотезы, как, впрочем, и против нее. Однако любая другая гипотеза о форме реального распределения  $w(E, V)$  может быть рассмотрена тем же путем, который реализован далее для гипотезы (17).

С учетом (17) основное уравнение (16) принимает вид

$$\dot{\varepsilon} = C \Omega N_0 k T \sigma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_E(E_0(1, V, t))}{t + \tau_{\text{eff}}(V)} \mu(V) dV, \quad (18)$$

где характеристическая энергия  $E_0(\gamma, V, t)$  определена в (15), а

$$\mu(V) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\cos \theta} \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\cos \psi} \rho_V \left( \frac{|V|}{\sin 2\theta \cos \psi} \right) = \int_{|V|}^{\infty} \rho_V(V') G(V, V') dV' \quad (19)$$

— распределение активационных объемов, усредненное по ориентациям ЦР. Здесь

$$G(V, V') = \frac{2\sqrt{2}}{\pi V'} \frac{1}{\sqrt{1 + |V|/V'}} K \left( \frac{1 - |V|/V'}{1 + |V|/V'} \right) \quad (20)$$

— весовая функция,  $K(k) = \int_0^{\pi/2} d\varphi / \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}$  — полный эллиптический интеграл первого рода. Интегри-

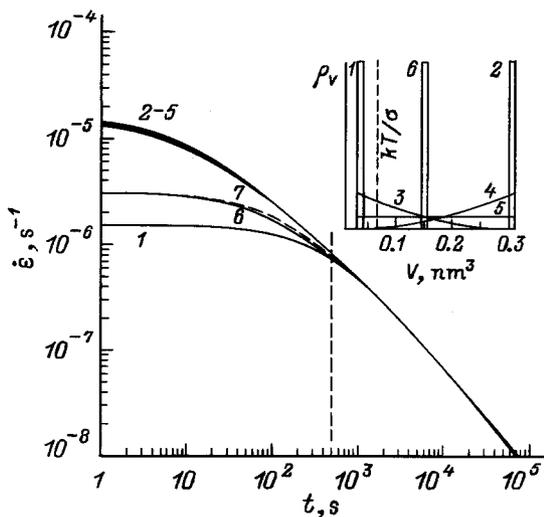
рование по углам в (19) выполнено с помощью тождественной подстановки  $\rho_V(V) = \int \rho_V(V')\delta(V - V')dV'$ . Особенность весовой функции  $G$  заключается в ее логарифмической расходимости при  $V \rightarrow 0$ , означающей, что наиболее многочисленными являются ЦР с эффективными (с учетом ориентации) активационными объемами  $\gamma V$ , близкими к нулю.

## 6. Тестовый пример: модель плоского спектра

Распространенная гипотеза относительно спектра энергий активации ЦР в МС состоит в том, что этот спектр в основном однороден и не имеет существенных особенностей. Тогда для проверки теории мы можем положить

$$\rho_E(E) = \rho_0 = \text{const.} \quad (21)$$

Это позволяет применить уравнение (18) для вычисления скорости ползучести при различных формах спектра активационных объемов,  $\rho_V(V)$ . Результаты показаны кривыми 1–5 на рис. 3. Видно, что наблюдаемая кинетика ползучести фактически не зависит от формы  $\rho_V(V)$ . Существенно лишь то, лежит ли верхняя граница  $V_{\text{up}}$  спектра  $\rho_V(V)$  выше критического значения  $V_c = kT/\sigma$ . Если  $V_{\text{up}} < V_c$ , то на кривой ползучести  $\ln \dot{\epsilon}(\ln t)$  появляется горизонтальная "полка" при  $t \ll \tau$ , обусловленная отсутствием ЦР с достаточно малыми активационными барьерами. Действительно, ЦР с энергиями активации  $E < kT \ln \nu \tau$  не "переживают" предварительного отжига, и потому ползучесть при малых временах обеспечивается оставшимися ЦР, наименьшее время жизни которых



**Рис. 3.** Кинетика ползучести в модели плоского спектра активационных энергий для  $T = 623$  К,  $\sigma = 120$  МПа и  $\tau = 500$  с (штриховая вертикаль). Кривые 1–5 рассчитаны по уравнению (18) для различных спектров активационных объемов (показаны на вставке), кривая 6 соответствует уравнению (22) при  $V_0 = 0.15 \text{ nm}^3$ , кривая 7 — расчет по упрощенному варианту [37,39,40] модели при том же  $V_0$ . Все кривые совмещены при  $t = 10\,000$  с.

$\tau_l \sim \tau \exp(-V_{\text{up}}/V_c) \sim \tau$  велико по сравнению с  $t$ . Пока  $t \ll \tau$ , число таких ЦР уменьшается медленно, и скорость деформации поэтому почти постоянна. Если же имеются ЦР с  $V > V_c$ , то время жизни под нагрузкой для них мало. Это дает более высокую скорость деформации, но и отжигаются они быстрее.

В силу независимости кинетики ЦР от формы функции распределения активационных объемов можно выбирать эту форму из соображений удобства. Например, полагая  $\rho_V(V) = R\delta(V - V_0)$ , где  $R$  и  $V_0$  — некоторые константы, получаем простой и вместе с тем достаточно точный (кривая 6 на рис. 3) закон ползучести в приближении (21) плоского спектра

$$\dot{\epsilon} = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(V, V_0)}{t + \tau e^{-\sigma V/kT}} dV, \quad (22)$$

где  $\epsilon_0 = \sigma kT N_0 \Omega CR \rho_0$ . Еще более простое выражение получено в предшествующих работах [37,39,40], в которых кроме  $\delta$ -распределения абсолютных значений активационных объемов предполагалось, что возможны лишь два варианта ориентации ЦР: вдоль и против приложенного напряжения. Кривая 7 на рис. 3 показывает, что и это приближение оказывается вполне приемлемым (по крайней мере, в рамках модели плоского спектра). Рассмотрим в какой степени сформулированная теория соответствует эксперименту.

## 7. Методика эксперимента

Исследовалось МС  $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ , полученное стандартным методом спиннингования в виде ленты толщиной  $15 \mu\text{m}$ . Аморфность структуры контролировалась рентгенографией и просвечивающей электронной микроскопией. Из ленты вырезались образцы шириной  $1.5\text{--}2 \text{ mm}$ , рабочая длина которых составляла  $50 \text{ mm}$ . Измерения ползучести проводились с помощью специально разработанной установки с абсолютным разрешением по удлинению около  $30 \text{ nm}$ . Процедура эксперимента состояла в следующем. Образец, нагруженный одноосным напряжением  $\sigma \leq 5 \text{ МПа}$ , нагревался со скоростью  $5 \text{ K/min}$  до температуры испытания  $T$  без перегрева. Отсчет времени  $\tau$  предварительного отжига начинался в момент достижения температуры  $T = 5 \text{ К}$ . В течение последующих  $200\text{--}300 \text{ s}$  температура достигала требуемого значения и поддерживалась в дальнейшем с точностью  $0.5 \text{ К}$ . После отжига в течение времени  $\tau$  образец нагружался растягивающим напряжением  $\sigma = 195 \pm 20 \text{ МПа}$  и начинались управляемые компьютером измерения удлинения. Эксперименты проводились в вакууме  $10^{-3} \text{ Pa}$  при температурах  $T = 573, 623$  и  $673 \text{ К}$  и временах предварительного отжига  $\tau = 500$  и  $3600 \text{ s}$ . Электронно-микроскопические исследования образцов, испытанных при  $T = 673 \text{ К}$ , не выявили следов кристаллизации.

## 8. Стадии ползучести МС

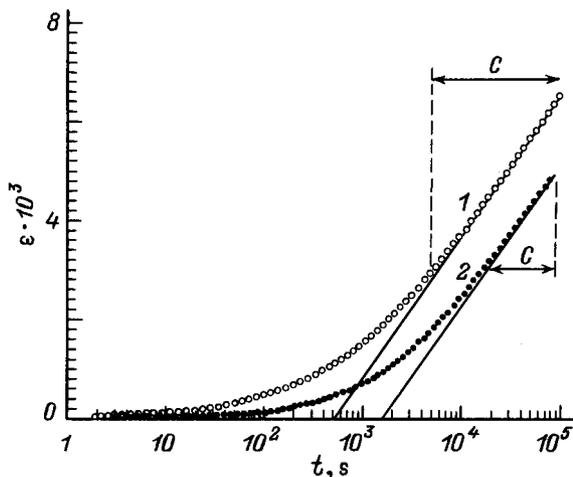
На рис. 4 показаны кривые ползучести при  $T = 573$  К после предварительного отжига в течение  $\tau = 500$  и  $3600$  с. Видно, что при  $t \gg \tau$  скорость ползучести логарифмически зависит от времени и кривые  $\dot{\epsilon} - \ln t$  для разных  $\tau$  параллельны. Аналогичные результаты были получены и при других температурах испытаний. Из этого следует, что при больших временах кинетика ползучести подчиняется закону

$$\dot{\epsilon} = A/t, \quad (23)$$

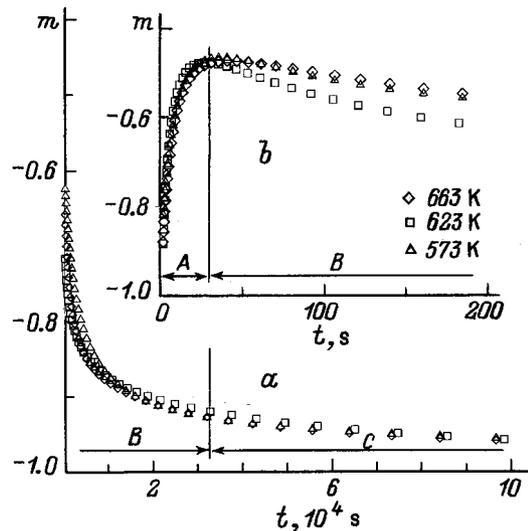
где  $A$  — постоянная, не зависящая от  $\tau$ . Другими словами, при  $t \gg \tau$  материал полностью "забывает" свою термическую предысторию. Закон (23) хорошо согласуется с предложенной теорией в ее простейшем варианте: при  $t \gg \tau e^{-\sigma V/kT}$  уравнение (22) переходит в (23) с  $A = \epsilon_0 \int G(V, V_0) dV$ .

Более внимательный анализ позволяет выделить три стадии ползучести, которые особенно отчетливо видны при построении кинетики "коэффициента временной чувствительности"  $m = \partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \ln t$  (рис. 5). Начальная стадия  $A$  характеризуется ростом  $m$  со временем и длится от  $30$ – $60$  с при  $\tau = 500$  с до  $300$ – $400$  с при  $\tau = 3600$  с. На стадии  $B$ , длящейся примерно  $10\tau$ , значение  $m$  уменьшается. Стадия  $C$  — стадия установившейся ползучести — характеризуется постоянным (с точностью примерно в  $10\%$ ) значением  $m = -1$ .

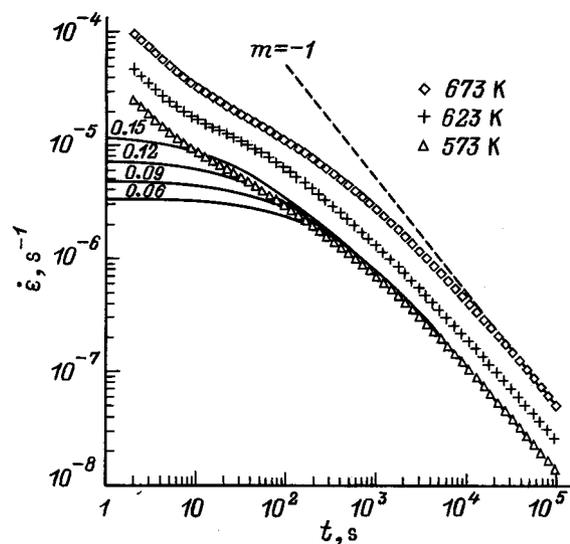
Совмещение кинетики (23) с экспериментальными данными для больших времен позволяет определить параметр  $\epsilon_0$  в уравнении (22). После этого можно рассчитать скорость деформации, рассматривая  $V_0$  как подгоночный параметр. Результаты расчетов для  $T = 573$  К и  $\tau = 500$  с показаны на рис. 6 сплошными линиями вместе с соответствующими экспериментальными данными. Видно, что уравнение (22) хорошо описывает стадии  $B$  и  $C$  при  $V_0 = 0.09$ – $0.12$   $\text{nm}^3$  (заметим, что это



**Рис. 4.** Кривые ползучести МС  $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$  при  $T = 573$  К после отжига в течение  $\tau = 500$  (1) и  $3600$  с (2). Указана стадия  $C$  ползучести.



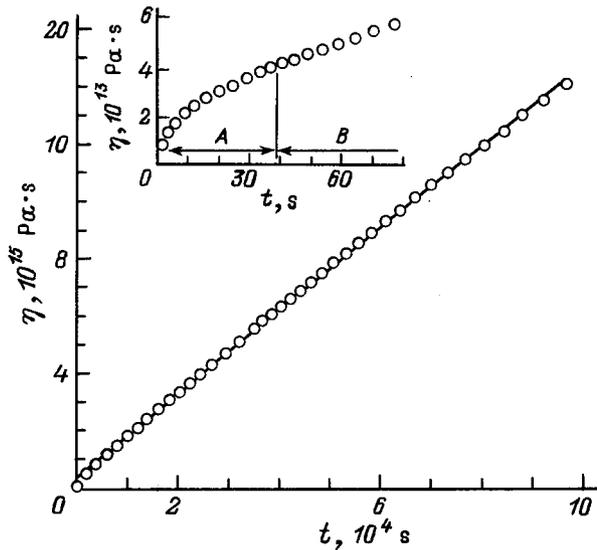
**Рис. 5.** Кинетика коэффициента временной чувствительности  $m$  при различных температурах и  $\tau = 500$  с. На вставке показан начальный участок зависимости  $m(t)$  в увеличенном масштабе. Указаны стадии ползучести  $A$ ,  $B$  и  $C$ .



**Рис. 6.** Кинетика скорости ползучести после отжига в течение  $\tau = 500$  с в логарифмическом масштабе по обоим осям. Штриховая линия проведена с наклоном  $m = -1$ . Сплошные кривые соответствуют уравнению (22) для  $T = 573$  К при указанных значениях  $V_0$ , выраженных в  $\text{nm}^3$ .

в несколько раз больше атомного объема  $\approx 0.03$   $\text{nm}^3$ ). Вместе с тем стадия  $A$  не описывается уравнением (22). Аналогичные результаты были получены ранее для МС на основе Ni [39,40].

Стадия  $A$  ползучести проявляется и на временных зависимостях ньютоновской вязкости  $\eta = \sigma/3\dot{\epsilon}$ . Типичный пример представлен на рис. 7, где показана кинетика вязкости для случая  $T = 573$  К и  $\tau = 500$  с. Видно, что начало ползучести сопровождается нелинейным ростом



**Рис. 7.** Кинетика ньютоновской вязкости при  $T = 573$  К после отжига при  $T = 573$  К в течение  $\tau = 500$  с. На вставке показана начальная часть зависимости  $\eta(t)$ . Сплошная линия проведена в соответствии с уравнением  $\eta(t) = \sigma/3\dot{\epsilon}(t)$  с  $\dot{\epsilon}(t)$ , определенной из уравнения (22) при  $V_0 = 0.12 \text{ nm}^3$ .

вязкости, после чего наблюдается обычное линейное поведение. Однако модельный расчет (сплошная линия) воспроизводит только линейный рост. Можно снова заключить, что теория дает хорошую аппроксимацию стадий *B* и *C*, но не объясняет стадию *A*.

## 9. О природе стадии *A*

Стадию *A* ползучести (*A*-релаксацию) трудно объяснить особенностями активационного спектра  $w(E, V)$ , так как она отличается высокой скоростью отжига и относительно низкой скоростью деформации. Такую картину могло бы дать небольшое количество ЦР с низкими активационными барьерами. Низкие барьеры в свою очередь могут быть связаны либо с малой энергией активации  $E$  (но все ЦР с малыми  $E$  срабатывают во время предварительного отжига), либо с большим активационным объемом (но тогда мы возвращаемся к ситуации, обсуждавшейся в связи с моделью плоского спектра (21)).

Мы полагаем, что наиболее правдоподобно считать *A*-релаксацию проявлением обратимой СР, возможность которой в МС подтверждается известным эффектом частичного возврата деформации после разгрузки [43,44]. С микроскопической точки зрения обратимая релаксация обусловлена ЦР, которые имеют два метастабильных состояния с одинаковой энергией, разделенных потенциальным барьером. Число таких обратимых ЦР (ОЦР) мало, поскольку состояния ЦР могут считаться энергетически эквивалентными лишь в том случае, когда их энергии различаются на  $\Delta E \leq kT$ , в то время как типичное значение  $\Delta E$  должно быть сравнимо с протяженностью

спектра энергий активации  $E_{\text{up}}$ , измеряемой для МС электрон-вольтами. Полагая распределение  $\Delta E$  плоским, получаем следующую оценку для концентрации  $N_r$  ОЦР:

$$\frac{N_r}{N_0} = \frac{kT}{E_{\text{up}}}. \quad (24)$$

В отсутствие нагрузки суммарная скорость переходов между эквивалентными состояниями ОЦР равна нулю. Другими словами, ОЦР не отжигаются. Точный анализ кинетики ползучести, обусловленной ОЦР, является предметом отдельной работы, но главный эффект вполне ясен: в формулах типа (22) продолжительность предварительного отжига  $\tau$  для них должна быть положена равной нулю, а вклад в деформацию пропорционален малому множителю (24). Тогда обратимая компонента скорости деформации может быть оценена как

$$\dot{\epsilon}_A \sim \frac{kT}{E_{\text{up}}} \dot{\epsilon} \Big|_{\tau=0} \sim \frac{kT}{E_{\text{up}}} \frac{\epsilon_0}{t} \quad (25)$$

и при малых  $t$  может превышать вклад от необратимой СР. Вставка на рис. 5 показывает, что в полном соответствии с (25) коэффициент временной чувствительности  $m$  в начале стадии *A* стремится к  $-1$ . Заметим, что это же значение  $m$  для *A*-релаксации было получено в [40] из других соображений.

Итак, представлена теоретическая модель структурной релаксации МС в поле внешних напряжений, предполагающая двухстадийный характер элементарных актов СР — сдвиговых перестроек в особых областях структуры (центрах релаксации) — и позволяющая учесть распределение их активационных объемов, энергий активации и ориентаций относительно приложенного напряжения.

Точные измерения ползучести МС на основе Со показали, что можно выделить три стадии ползучести (*A*, *B* и *C*), различающиеся значением и кинетикой коэффициента временной чувствительности  $m = \partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \ln t$ .

Переходная стадия *B* и установившаяся стадия *C* допускают описание в рамках простейшего варианта предложенной теоретической схемы: отсутствие корреляций между активационными параметрами, плоский спектр энергий активации. Показано, что точное распределение ориентаций ЦР и их активационных объемов несущественно для кинетики ползучести.

Аргументируется предположение о том, что начальная стадия *A* ползучести, длящаяся от нескольких десятков до нескольких сотен секунд (в зависимости от времени предварительного отжига), определяется обратимыми перестройками в ЦР с симметричным двухъямным потенциалом. Вклад этой стадии в полную пластическую деформацию может быть сравним с вкладом стадий *B* и *C*, обусловленных необратимыми атомными перестройками.

Авторы благодарны за помощь Н.П. Кобелеву (Институт физики твердого тела РАН).

## Список литературы

- [1] A.I. Taub, F. Spaepen. *Ser. Met.* **13**, 3, 195 (1979).
- [2] F. Spaepen. *Acta Met.* **25**, 3, 407 (1977).
- [3] A.S. Argon. *Acta Met.* **27**, 1, 47 (1979).
- [4] A.I. Taub, F. Spaepen. *Acta Met.* **28**, 10, 1781 (1980).
- [5] S.S. Tsao, F. Spaepen. *Proc. 4th Int. Conf. on Rapid Quench. Metals. Sendai* (1981). V. 1. P. 463.
- [6] S.S. Tsao, F. Spaepen. *Acta Met.* **33**, 5, 891 (1985).
- [7] C.A. Volkert, F. Spaepen. *Acta Met.* **37**, 5, 1355 (1989).
- [8] A. Van der Beukel, S. Radelaar. *Acta Met.* **31**, 3, 419 (1983).
- [9] A. Van der Beukel, A. van der Zwaag, A.L. Mulder. *Acta Met.* **32**, 11, 1895 (1984).
- [10] A. Van der Beukel, E. Huizer. *Ser. Met.* **19**, 11, 1327 (1985).
- [11] A. Van der Beukel, E. Huizer, S. van der Zwaag. *Acta Met.* **34**, 3, 483 (1986).
- [12] A. Van der Beukel. *Acta Met.* **39**, 11, 2709 (1991).
- [13] A. Van der Beukel. *Phys. Stat. Sol. (a)* **128**, 2, 285 (1991).
- [14] A. Van der Beukel. *Phys. Stat. Sol. (a)* **129**, 1, 49 (1992).
- [15] A. Van der Beukel, J. Sietsma. *Mater. Sci. Eng.* **A179/A180**, 86 (1994).
- [16] A. Van der Beukel. *Acta. Met. Mater.* **42**, 4, 1273 (1994).
- [17] W. Primak. *Phys. Rev.* **100**, 6, 1677 (1955).
- [18] A.S. Argon. *J. Appl. Phys.* **39**, 9, 4080 (1968).
- [19] A.S. Argon, H.Y. Kuo. *J. Non-Cryst. Sol.* **37**, 2, 241 (1980).
- [20] M.R.J. Gibbs, J.E. Evetts, J.A. Leake. *J. Mater. Sci.* **18**, 1, 278 (1983).
- [21] M.R.J. Gibbs, H.-R. Sinning. *J. Mater. Sci.* **20**, 7, 2517 (1985).
- [22] H.-R. Sinning, L. Leonardsson, R.W. Cahn. *Int. J. Rapid. Solidif.* **1**, 3, 175 (1984–1985).
- [23] A. Hernando, O.V. Nielsen, V. Madurga. *J. Mater. Sci.* **20**, 6, 2093 (1985).
- [24] H. Friedrichs, H. Neuhauser. *J. Phys: Condens. Matter* **1**, 44, 8305 (1989).
- [25] Г.А. Дзюба, И.В. Золотухин, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *ФТТ* **33**, 11, 3393 (1991).
- [26] V.A. Khonik, A.T. Kosilov. *J. Non-Cryst. Sol.* **170**, 3, 270 (1994).
- [27] A. Kursumovic, M.G. Scott, R.W. Cahn. *Ser. Met. Mater.* **24**, 7, 1307 (1990).
- [28] K. Csach, V. Ocelik, J. Miskuf, V.Z. Bengus. *IEEE Trans. Magn.* **30**, 2, 496 (1994).
- [29] A. Kasardova, V. Ocelik, K. Csach, J. Miskuf. *Phil. Mag. Lett.* **71**, 5, 257 (1995).
- [30] G. Knuyt, L.M. Stals, L. de Schepper, W. de Ceuninck. *Mater. Sci. Eng.* **A133**, 340 (1991).
- [31] A.I. Taub. *Acta Met.* **28**, 5, 633 (1980).
- [32] A.I. Taub, F.E. Luborsky. *Acta Met.* **29**, 12, 1939 (1981).
- [33] А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *Изв. РАН. Сер. физ.* **57**, 11, 192 (1993).
- [34] V.A. Khonik, A.T. Kosilov, V.A. Mikhailov. *J. Non-Cryst. Sol.* **192–193**, 420 (1995).
- [35] В.И. Белявский, О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *ФТТ* **38**, 1, 30 (1996).
- [36] О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *ФММ* **81**, 3, 123 (1996).
- [37] О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Михайлов, В.А. Хоник. *Изв. РАН. Сер. физ.* **60**, 9, 124 (1996).
- [38] О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *ФТТ* **38**, 4, 1086 (1996).
- [39] А.Т. Косилов, В.А. Михайлов, В.А. Хоник, К. Чах. *ФММ* **82**, 5, 172 (1996).
- [40] K. Csach, V.A. Khonik, A.T. Kosilov, V.A. Mikhailov. *Proc. 9th Int. Conf. on Rapid Quenched Metastable Mater. Bratislava* (25–30 Aug. 1996). В печати.
- [41] О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *ФТТ* **38**, 10 3059 (1996).
- [42] V.I. Belyavsky, O.P. Bobrov, V.A. Khonik, A.T. Kosilov. *J. de Phys. IV*, **6**, C-8, 715 (1996).
- [43] B.S. Berry. In: *Metallic Glasses* / Ed. J. J. Gilman and H.J. Leamy. Amer. Soc. Met. Cleveland, Ohio (1978). P. 161.
- [44] V.A. Khonik, A.T. Kosilov, V.A. Kuzmitshev, G.A. Dzuba. *Acta Met. Mater.* **40**, 6, 1387 (1992).