

# Влияние отжига на избыточный свободный объем и прочность аморфных сплавов

© В.И. Бетехтин, Е.Л. Гюлиханданов\*, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова, О.В. Толочко\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vladimir.betekhtin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2000 г.)

Исследованы и проанализированы закономерности отжига избыточного свободного объема в аморфных сплавах и показана связь механизма его залечивания с вязким течением. Установлено, что уменьшение этого объема за счет действия повышенных температур или давлений приводит к повышению прочности и объясняет особенности ее температурной зависимости. Обнаружен эффект активирующего действия растягивающей нагрузки на процесс уменьшения объема.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-18287).

Аморфные сплавы обладают комплексом уникальных физико-механических свойств. Одна из основных проблем, ограничивающих область применения аморфных сплавов (АС), связана с их термической нестабильностью. Уже в свежеприготовленных АС, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава, идут процессы структурной релаксации, ведущие к переходу из нестабильного в метастабильное состояние. Релаксационные процессы, которые резко ускоряются при нагреве, связаны с изменением топологического ближнего порядка в результате перегруппировки атомов, "высвобождением" характерного для аморфного состояния свободного объема, с изменением внутренних напряжений и вязкости. При более высоких температурах отжига начинается процесс кристаллизации, ранние стадии которого проявляются в образовании нанокристаллов. После завершения кристаллизации сплавы переходят в стабильное состояние.

Считается, что роль свободного объема в переходе в метастабильное и стабильное состояния и изменение вследствие этого физико-механических свойств является во многом определяющей [1,2]. Свободный объем в АС можно разделить на две составляющие: структурно-обусловленный и избыточный. Структурно-обусловленная часть свободного объема является неотъемлемой характеристикой аморфного состояния, которая полностью аннигилирует только после завершения кристаллизации. Избыточный свободный объем (ИСО) рассматривается как дефект структуры, удаление которого не ведет к изменению характера симметрии и топологических характеристик аморфного состояния. Но именно эта мобильная составляющая часть свободного объема может быть ответственной за структурные перестройки и изменение физико-механических свойств АС в процессе структурной релаксации и, возможно, ранней стадии кристаллизации. В [3] было показано, что значительная часть ИСО в полученных сверхбыстрой закалкой АС

локализуется в виде порообразных микронесплошностей с размером около 20–100 nm.

Все сказанное выше свидетельствует о важности изучения влияния отжига на ИСО и прочностные свойства АС. Получение подобных данных и является основной задачей настоящей работы. Для более полного понимания роли ИСО в формировании прочностных свойств в работе анализировались также полученные ранее [3] данные о влиянии на ИСО и прочность АС высокого гидростатического давления.

## 1. Материалы и методика эксперимента

В работе исследовались АС следующих составов:  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$  (сплав 1),  $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{14}$  (сплав 2),  $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$  (сплав 3). Сплавы были получены методом сверхбыстрой закалки в виде лент толщиной 20–30  $\mu\text{m}$  и шириной 20 mm. Структурные исследования подтвердили аморфное состояние сплавов.

Параметры ИСО изучали модернизированным методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР); меняя ширину пучка рентгеновских лучей от 4 до 120  $\mu\text{m}$ , фиксировали интенсивность рассеяния от АС в диапазоне углов от 0.7 минуты до  $\approx 1$  градуса. Последнее позволяло надежно оценивать рассеивающие неоднородности в диапазоне их размеров от нескольких до нескольких сот нанометров.

Обработка данных МРР для определения параметров неоднородностей проводилась как методом касательных (Гинье), так и по второму инварианту.

Известно, что при анализе данных МРР первостепенное значение имеет идентификация природы рассеивающих неоднородностей. В случае АС это могут быть области ИСО, т.е. порообразные нарушения сплошности; области с повышенной концентрацией легирующих

элементов (типа зон Гинье) или повышенным уровнем внутренних напряжений; частицы второй фазы.

Ранее было показано, что обработка АС высоким (до 1 GPa) гидростатическим давлением влияет только на компоненту рассеяния, обусловленную ИСО: давление более чем в 2 раза уменьшает величину ИСО, при этом количественные оценки уменьшения интенсивности рассеяния за счет залечивающего действия давления подтвердили пустотную природу рассеивающих неоднородностей [3]. На параметры рассеивающих неоднородностей, не связанных с ИСО, давление практически не повлияло.

Таким образом, обработка АС гидростатическим давлением позволяет выявить те неоднородности, которые обусловлены наличием ИСО, и затем контролировать изменение именно этих неоднородностей при отжиге с помощью метода МРР. Отметим, что образцы обрабатывались в бомбе высокого давления в масляной среде.

Прочность АС и ее температурная зависимость определялись в условиях растяжения с постоянной скоростью нагружения 25 МПа/с. Были получены также предварительные данные по зависимости прочности от скорости нагружения в диапазоне изменения последней около трех порядков.

Образцы для механических испытаний вырезались с помощью специального приспособления в форме, близкой к "восьмерке"; длина квазиоднородной части образцов была около 8, ширина  $\sim 3$  мм. Форма образцов и их тщательная центровка в испытательной машине позволили снизить разброс по прочности от образца к образцу до 5%.

## 2. Экспериментальные результаты

Прежде всего, были изучены и проанализированы кривые второго инварианта для всех трех сплавов до и после воздействия на них гидростатического давления 1 GPa. Полученные результаты полностью подтвердили выявленные ранее закономерности [3]: после воздействия давления наблюдается уменьшение площади под кривыми второго инварианта и смещение некоторых наблюдаемых на кривой максимумов вправо. Известно, что площадь под кривой инварианта пропорциональна объему рассеивающих фракций, а положение каждого максимума связано с характерным размером этих фракций [4]. Последнее свидетельствует о том, что обработка давлением ведет к уменьшению объема некоторых рассеивающих фракций за счет уменьшения их размеров. В связи с этим уменьшающиеся в размере фракции были проинтерпретированы как поры, а остальные — как структурные неоднородности непустотной природы. В результате проведенного предварительного исследования для трех сплавов были выявлены 1–2 фракции неоднородностей, интерпретируемых как поры. Размеры этих фракций составили 177 и 66 нм (сплав 3), 200 и 90 нм (сплав 2), 133 нм (сплав 1).

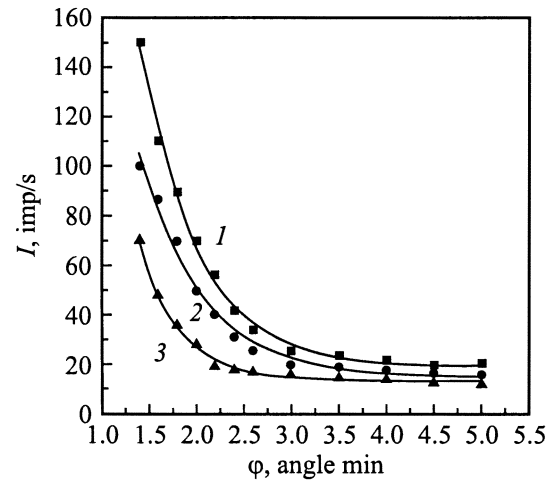


Рис. 1. Индикатрисы малоуглового рассеяния от образцов аморфного сплава 3. 1 — исходный образец, 2 и 3 — после отжига 200 и 300°C соответственно ( $t = 1800$  s).

Далее при исследовании процессов структурной релаксации анализировалось изменение при отжиге именно этих дефектов.

Наиболее детально влияние отжига на микропоры исследовалось на сплаве 3. Температура и время отжига выбирались с таким расчетом, чтобы можно было пренебречь влиянием на рассеяние процессов фазового расслоения и кристаллизации; отсутствие последних контролировалось независимым рентгенодифракционным методом.

На рис. 1 показано как меняется при изохронном отжиге ( $t = 1800$  s) рассеяние от одной из фракций пор в сплаве 3. Видно, что происходит уменьшение как интенсивности, так и наклона кривой, что свидетельствует об уменьшении объема рассеивающих микропор.

На рис. 2, 3 приведены данные об изменении объема этой фракции пор в зависимости от температуры и времени отжига. Видно, что в интервале температур 200–300°C и временах  $10^3$ – $10^4$  s происходит заметное (в  $\sim 2$  раза) уменьшение объема микропор. Для определения энергии активации процесса залечивания была проведена обработка полученных данных по методике изохронно-изотермического отжига [5]. Оказалось, что этот процесс нельзя описать одной энергией активации. При относительно низких температурах величина энергии активации составила  $\sim 0.5$  eV, а при  $T > 250^\circ\text{C}$   $\sim 1$  eV. Полученные результаты для сплава 3 и исходной фракции пор с размером  $\sim 88$  нм качественно повторяются и для других сплавов и фракций.

Таким образом, отжиг при относительно невысоких температурах (ниже температуры стеклования) приводит к заметному уменьшению объема микропор и, соответственно, интенсивности малоуглового рассеяния. Отметим, что фракции неоднородностей, интерпретированные авторами как "непоровые", в процессе проведенных отжигов практически не изменились. При максимальной

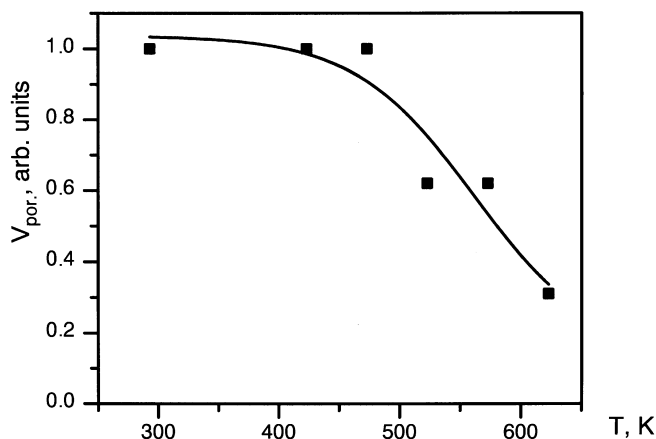


Рис. 2. Кривая изохронного ( $t = 1800$  s) отжига пор в сплаве 3.

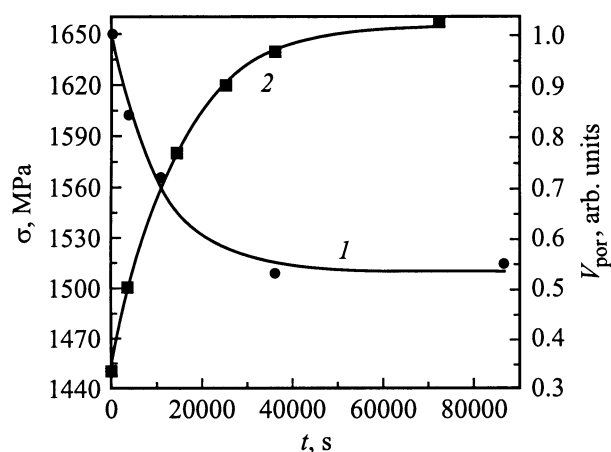


Рис. 3. Кривая изотермического ( $240^{\circ}\text{C}$ ) отжига пор в сплаве 3 (1), и изменение разрывной прочности образцов после отжига (2).

температуре отжига ( $\sim 350^{\circ}\text{C}$ ) наблюдается уже некоторое изменение интенсивности их рассеяния, связанное, по-видимому, с процессами фазового расслоения и предкристаллизации. Однако, как отмечалось выше, эти вопросы в данной работе не анализировались.

В работе исследовалась также температурно-скоростная зависимость прочности АС. Исследования прочности проводились с учетом рассмотренных выше данных о влиянии на ИСО повышенных температур и, как установлено ранее [3], давлений. Температурная зависимость прочности для двух сплавов приведена на рис. 4, 5. Видно, что эта зависимость носит сложный характер и ее условно можно разбить на три области. При этом в двух областях ( $18\text{--}100^{\circ}\text{C}$ ) и ( $200\text{--}350^{\circ}\text{C}$ ) прочность линейно (или квазилинейно) уменьшается с ростом температуры. В области температур от  $100\text{--}150^{\circ}$  до  $200^{\circ}\text{C}$  наблюдается anomalous dependence of strength. После удаления части ИСО за счет длительного отжига при повышенной температуре или воздействия высокого давления проч-

ность линейно уменьшается с ростом температуры и anomalous temperature dependence of strength is not observed, at the same time in the entire investigated interval of temperature an increase in strength is observed.

Из полученных данных можно сделать два вывода.

1) Уменьшение ИСО за счет наложения высокого ( $0.7$  GPa) давления или отжига при  $240^{\circ}\text{C}$  в течение 5.5 часов ведет к росту прочности во всем исследованном интервале температур.

2) Anomalous increase in strength during testing with a constant loading rate may be related to the fact that under load the process of pore removal begins already at  $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ ; the latter leads to an anomalous increase in strength at these temperatures.

The close connection of ICS with strength is confirmed by the data, which testify to the presence of a direct correlation between strength and the magnitude of ICS when increased

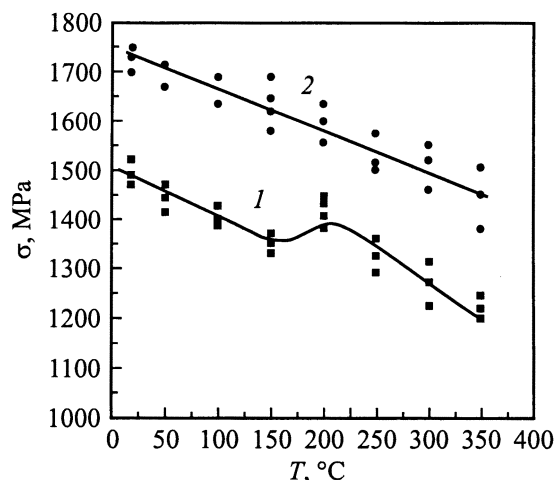


Рис. 4. Температурная зависимость прочности образцов сплава 1 до (1) и после (2) отжига.

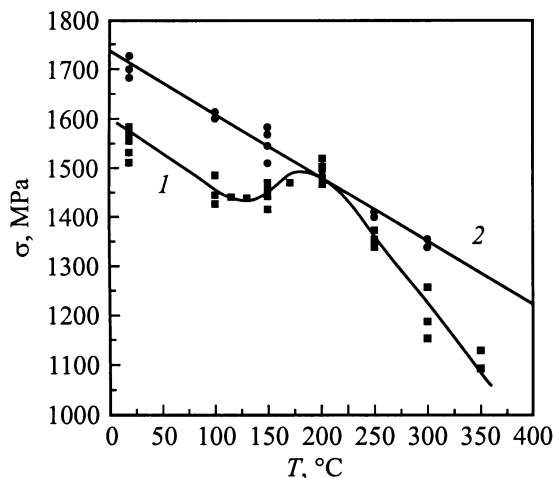


Рис. 5. Температурная зависимость прочности образцов сплава 3. Исходные образцы (1) и подвергнутые действию давления  $0.7$  GPa при  $18^{\circ}\text{C}$  (2).

нии времени предварительного изотермического отжига (рис. 3). Доказательство активирующего действия нагрузки на уход ИСО в области аномальной температурной зависимости было получено с помощью МРР. Для сплава 3 установлено, что отжиг при 150°C в течение 40 min под нагрузкой, составляющей 0.8 от разрывной, ведет к уменьшению диаметра пор от 90 до 60 nm. (Аналогичный отжиг без нагрузки снизил диаметр пор с 90 до 86 nm, т. е. практически не привел к их залечиванию).

Были получены также данные о влиянии на прочность АС скорости нагружения. Оказалось, что при скоростях нагружения 0.5; 25; 300 МПа/с значения напряжения разрыва при 18°C составили 1800; 1540; 1200 МПа. Следовательно, влияние скорости нагружения на прочность АС носит аномальный характер: с увеличением скорости прочность падает.

### 3. Обсуждение результатов

Прежде всего, проанализируем данные, полученные по отжигу АС. Независимые dilatометрические измерения показывают, что при нагреве АС до температуры стеклования их плотность повышается на  $\approx 0.5\%$  [6]; эту величину и относят, в основном, к ИСО. Оценки, проведенные в работе на основании данных МРР, дают значение разуплотнения, обусловленного порами, в исходных (до отжига) АС  $\approx (0.45 \pm 0.15)\%$ . Эта величина достаточно хорошо согласуется с dilatометрическими данными и подтверждает пустотную природу ИСО.

Таким образом, полученные в работе данные по отжигу и проведенная оценка свидетельствуют о том, что по крайней мере значительная часть ИСО действительно представляет собой поры, которые при повышенных температурах способны залечиваться. Этот вывод не исключает того, что при отжиге в аморфной матрице могут формироваться области с повышенной корреляцией в расположении атомов, что также должно вести к увеличению плотности. Наличие таких областей, размеры которых могут составлять несколько нанометров и менее, надежно контролировать методом МРР (в силу малой интенсивности рассеяния от них) достаточно сложно.

В процессе отжига по использованному в работе режиму (рис. 2) происходит уменьшение величины ИСО примерно в 2 раза. Оставшаяся часть пористости залечивается, очевидно, при более высоких температурах отжига, причем этот процесс может замедляться как из-за повышения его энергии активации, так и за счет конкурирующего воздействия коалесценции пор. (Как уже отмечалось, влияние более высоких температур отжига в работе не изучалось из-за осложняющего влияния на интерпретацию данных по МРР процессов фазового расслоения и начальной стадии кристаллизации). При выбранных режимах отжига часть пористости остается в АС. Очевидно, сохраняются самые крупные поры, образовавшиеся после закалки или в результате коалесценции более мелких пор при отжиге. В пользу это сви-

детельствуют данные работы [1], в которой обнаружено, что в процессе продолжительного отжига имеет место некоторое укрупнение одной из фракций пор (точнее, фракции МРР, которая приписывалась порам).

Для анализа механизма залечивания ИСО сопоставим полученные значения энергии активации при изохронно-изотермическом отжиге с имеющимися для АС данными по энергиям активации. Как следует из [1,2,7], значения энергии активации ( $\sim 0.5$  eV при низких и  $\sim 1$  eV при относительно высоких температурах) близки к значениям энергии активации вязкого течения в АС. При этом повышение энергии активации вязкого течения с ростом температуры связывается с увеличением кооперативности процесса, уменьшением свободного объема и внутренних напряжений. Таким образом, полученные в работе значения энергии активации залечивания ИСО при низких и повышенных температурах позволяют полагать, что механизм залечивания связан с вязким течением.

Как отмечалось в [1], релаксационные процессы в АС имеют много общего с процессами релаксации в аморфных полимерах. В этом плане интересно сопоставить полученные в работе данные по отжигу пористости в АС с результатами изучения закономерностей залечивания пор в аморфно-кристаллических полимерах, для которых было обнаружено повышение энергии активации залечивания (от  $\sim 0.5$  до  $\sim 1.5$  eV) при переходе к более высоким температурам отжига [8]. Полученные значения хорошо совпали с энергией активации вязкого течения, а рост энергии при повышении температуры — с увеличением степени кооперативности массопереноса в залечивающихся порах. Как в полимерах [9], действующие силы залечивания ИСО в АС связаны, очевидно, с внутренними напряжениями. К сожалению, расчетные данные о внутренних напряжениях в АС достаточно противоречивы; следует также учитывать, что эти напряжения очень неравномерно распределены между контактной и свободной поверхностями аморфных лент [8,10]. При анализе движущих сил залечивания следует учитывать силы лапласовского давления, обусловленные кривизной поверхности пор; для элементов ИСО размером в несколько нанометров оценка лапласовского давления [11] дает значения порядка десятков МПа.

Полученные в работе данные убедительно свидетельствуют о связи ИСО с прочностью: уменьшение размеров ИСО ведет к пропорциональному росту прочности АС. При этом рост прочности наблюдается независимо от способа воздействия на ИСО (температура, давление). Однако воздействие отжига, вызывающее примерно одинаковое с давлением уменьшение ИСО, приводит к несколько большему увеличению прочности (рис. 4, 5). Последнее может быть связано с тем, что при отжиге, помимо фиксируемого методом МРР уменьшения размеров ИСО, происходят дополнительные структурные изменения (залечивания элементов ИСО с размерами в несколько нанометров, релаксацией внутренних напряжений и т. д.).

Обнаруженное влияние пористости на прочность АС представляется естественным, оно наблюдалось для металлов, керамик, пленок, сплавов [12], полимеров [13], цемента [14]. Очевидно, что врожденная пористость не только способствует зарождению микротрещин, она облегчает их рост, обуславливая в ряде случаев траектории развития магистральной трещины. Как показано в [15], ИСО существенно влияет на процесс развития микроразрушения в АС: воздействуя на ИСО, можно существенно изменять склонность к образованию и дальнейшему развитию трещин.

В заключение остановимся на возможной трактовке природы аномальной зависимости прочности в интервале температур от 100 (150) до 200°C. Подобного рода аномалия наблюдалась ранее при изучении температурной зависимости прочности ионных монокристаллов в той области температур, в которой в процессе нагружения скорость развития разрушения и скорость релаксационных процессов становились соизмеримыми [16]. Если для кристаллических материалов релаксация связана в основном с эволюцией дислокационной структуры, то для аморфных металлических стекол она определяется, очевидно, эволюцией ИСО. Рост прочности при переходе от ~ 150 к 200°C обусловлен тогда тем, что при данных условиях нагружения АС начинает интенсифицироваться процесс "высвобождения" ИСО. Действительно, отжиг при 150°C под нагрузкой уменьшает размер одной из фракций ИСО в ~ 1.5 раза, а устранение части ИСО за счет предварительного длительного отжига или обработки давлением не только ведет к повышению прочности, но и устраняет имевшую место аномалию.

На основании полученных данных можно, таким образом, сделать вывод о том, что локализованный в виде субмикропор избыточный свободный объем оказывает существенное влияние на прочностные свойства аморфных сплавов, при этом влияние пористости на прочность носит достаточно общий для широкого круга твердых тел характер.

## Список литературы

- [1] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. Структура и механические свойства аморфных сплавов. Металлургия, М. (1992). 206 с.
- [2] Метастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю.В. Ефимова. Металлургия, М. (1988). 382 с.
- [3] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова, А.М. Глезер. ФТТ **40**, 1, 85 (1998).
- [4] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 198 с.
- [5] А. Дамаск, Дж. Динс. Точечные дефекты в металлах. Мир, М. (1966). 292 с.
- [6] И.В. Золотухин, Ю.В. Барман. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. Металлургия, М. (1991). 158 с.
- [7] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные сплавы. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [8] H.S. Chen. Rep. Progr. Phys. **43**, 3, 353 (1980).
- [9] А.И. Петров, А.Б. Синани, М.В. Разуваева, В.М. Егоров, В.И. Бетехтин. Механика композиционных материалов **2**, 273 (1990).
- [10] A.R. Yavari, P. Desre. J. Mater. Sci. Lett. **2**, 9, 516 (1982).
- [11] Я.Е. Гегузин. Физика спекания. Наука, М. (1974). 310 с.
- [12] П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин. Поры в твердом теле. Энергоатомиздат, М. (1990). 376 с.
- [13] С.Б. Айнбиндер, В.И. Бетехтин, А.А. Дзенис, А.И. Петров, К.И. Цируле. Механика полимеров **4**, 742 (1977).
- [14] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, Е.А. Егоров, В.В. Жиженков, А.Н. Бахтибаев. Цемент **5-6**, 16 (1991).
- [15] А.М. Глезер, В.И. Бетехтин. ФТТ **38**, 6, 1784 (1996).
- [16] В.И. Бетехтин, В.И. Владимиров, Н.А. Горобей. Пробл. прочности **9**, 3 (1979).