

Релаксация напряжений в массивном металлическом стекле

 $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$

© О.П. Бобров, С.Н. Лаптев, В.А. Хоник

Воронежский государственный педагогический университет,
394043 Воронеж, Россия

E-mail: khonik@vspsu.ac.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 5 августа 2003 г.)

Проведены измерения изотермической релаксации напряжений в массивном металлическом стекле при температурах ниже температуры стеклования. Установлен кинетический закон релаксации. Аргументируется утверждение о том, что релаксация напряжений в исследованном температурном интервале обусловлена необратимой структурной релаксацией с распределенными энергиями активации, ориентированной внешним напряжением.

Работа выполнена при поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для государств бывшего Советского Союза (АФГИР) в рамках гранта RP1-2320-VO-02.

Металлические стекла (МС) традиционно готовят методом спиннингования расплава в виде лент толщиной до $50 \mu\text{m}$ со скоростью закалки порядка 10^6 K/s . В последние годы в связи с прогрессом в понимании физико-химических факторов, способствующих увеличению переохлаждения расплавов, и разработкой методов очистки расплавов все большее внимание уделяется так называемым массивным металлическим стеклам (bulk metallic glasses),готавливаемым закалкой расплава в виде пластин (прутков) толщиной (диаметром) до нескольких сантиметров [1,2]. Скорость закалки R при этом зависит от технологии изготовления, колеблясь в пределах $10^{-1} < T < 10^{13} \text{ K/s}$. Можно предположить, что огромная разница в скоростях закалки ленточных и массивных МС должна привести к существенной разнице в кинетике их пластической деформации. Этот вопрос, однако, остается полностью не исследованным.

Массивные МС в отличие от ленточных, как правило, весьма устойчивы к кристаллизации выше температуры стеклования T_g , что проявляется в большой разнице $\Delta T = T_C - T_g$, где T_C — температура начала кристаллизации. Это делает возможным проведение достаточно длительных экспериментов выше T_g , и, вероятно, именно поэтому интерес исследователей направлен главным образом на изучение кинетики атомной подвижности в массивных МС под действием внешнего напряжения именно в этом температурном интервале. Между тем исследования кинетики пластического формоизменения массивных МС при температурах ниже T_g практически отсутствуют. В этой связи можно упомянуть лишь недавнюю работу [3], посвященную неизотермической ползучести массивного стекла $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$. Очевидно, что такие исследования являются необходимым как для интерпретации механизма деформации массивных МС, так и для выяснения роли скорости закалки как фактора, тесно связанного с кинетикой формирования некристаллической структуры.

Принято считать, что стекло при $T > T_g$ находится в состоянии метастабильного равновесия и процессы самопроизвольной необратимой структурной релаксации

отсутствуют. В случае ленточных МС при температурах $400 \text{ K} < T < T_g$ необратимая структурная релаксация выражена чрезвычайно сильно, и именно она определяет так называемое гомогенное пластическое течение в этом температурном интервале. Основные закономерности гомогенного пластического течения для ленточных МС надежно установлены и заключаются в следующем: а) сдвиговая вязкость η линейно растет со временем изотермического испытания [4–6], б) скорость роста вязкости $\partial\eta/\partial t$ уменьшается с повышением температуры [4,5] и в) скорость деформации быстро уменьшается с ростом времени отжига, предшествующего началу испытаний [7]. Эти и другие закономерности гомогенного течения в условиях различных видов механических испытаний удалось единообразно описать в рамках модели направленной структурной релаксации, интерпретирующей гомогенную деформацию как результат необратимой структурной релаксации, ориентированной внешним напряжением (см. работы [8–10] и ссылки в них).

Фактическое отсутствие экспериментальных данных по кинетике гомогенного течения массивных МС при $T < T_g$ и необходимость оценки степени применимости модели направленной структурной релаксации для интерпретации механизма деформации этих материалов определили задачи настоящего исследования. В качестве метода исследования был выбран метод релаксации напряжений, хорошо зарекомендовавший себя при исследованиях кинетики пластической деформации самых различных материалов.

1. Методика эксперимента

Исходный сплав состава $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ (at.%) изготавливался методом индукционной плавки во взвешенном состоянии в вакууме $\approx 10^{-2} \text{ Pa}$. Стекло изготавливалось закалкой расплава из кварцевой ампулы в медную изложницу в вакууме $\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Полученные таким способом отливки имели размер

$2 \times 5 \times 60$ mm. Скорость закалки расплава была измерена непосредственно путем помещения термопары в закалочную полость. Поскольку определить экспериментальную температуру стеклования при закалке расплава не представлялось возможным, скорость закалки R в окрестности интервала стеклования была оценена равенством $80 < R < 800$ K/s, что как минимум на три порядка меньше скорости закалки, реализуемой при приготовлении ленточных МС методом спиннингования. Отсутствие кристаллической фазы в отливках тщательно контролировалось рентгеновским методом.

Образцы для исследований готовились путем разрезания отливок алмазным диском на полоски толщиной 100–150 μm , шириной около 0.8 и длиной ≈ 30 mm. Релаксация напряжений измерялась с помощью разрывной машины струнного типа. Образец в этой методике электростатически возбуждается в процессе растяжения на основной резонансной частоте f и приложенное напряжение σ можно рассчитать по формуле $\sigma = 4\rho f^2 l^2$, где l — длина образца (обычно равная ≈ 20 mm) и ρ — плотность материала, определявшаяся методом гидростатического взвешивания и составившая $(6.69 \pm 0.03) \cdot 10^3$ kg/m³. Жесткость машины была много больше жесткости использовавшихся образцов. Методика испытаний заключалась в нагреве до температуры испытания со скоростью 30 K/min (за 15–20 градусов до этой температуры скорость нагрева уменьшалась до 3–5 k/min для обеспечения выхода на изотерму без перегрева), изотермической выдержке в течение 20 s, нагружении образца до требуемого напряжения примерно за 10 s и последующем измерении релаксации напряжений с помощью компьютера в течение $8 \cdot 10^3$ – $3 \cdot 10^4$ s. Измерения проводились при температурах 523, 548, 573, 598 и 623 K. Температура стеклования исследуемого МС по данным дифференциальной сканирующей калориметрии составила ≈ 640 K при скорости нагрева 4 K/min.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

Типичные кривые релаксации напряжений в логарифмических координатах по обеим осям для пяти различных начальных напряжений при $T = 523$ K представлены на рис. 1. Можно выделить следующие закономерности в кинетике релаксации: а) при временах $t > 200$ –400 s логарифм напряжения линейно уменьшается с логарифмом времени, тогда как при $t < 200$ –400 s имеет место отклонение от линейности и $\ln \sigma$ спадает с ростом $\ln t$ медленнее, чем при больших временах; б) наклон прямых $\ln \sigma - \ln t$ при больших временах не зависит от начального напряжения и постоянен для данной температуры. Для остальных температур испытания были получены аналогичные результаты, показавшие также, что этот наклон увеличивается с ростом T .

Поскольку кинетика релаксации ленточных МС при квазистатическом нагружении однозначно определяется

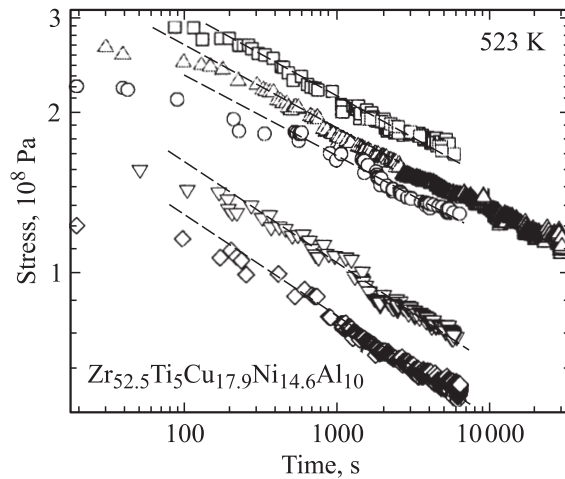


Рис. 1. Кривые релаксации напряжений при $T = 523$ K в логарифмических координатах для различных начальных напряжений. Штриховые прямые проведены с одним и тем же наклоном.

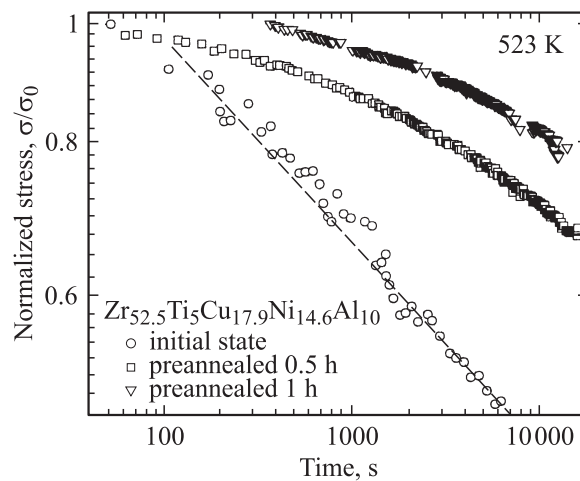


Рис. 2. Влияние предварительных отжигов в течение 0.5 и 1 h на кинетику релаксации напряжений при $T = 523$ K.

кинетикой необратимой структурной релаксации [10], представлялось необходимым оценить влияние предварительной термообработки на кинетику релаксации напряжений в массивном стекле. На рис. 2 в логарифмических координатах показаны кривые релаксации нормированного напряжения σ/σ_0 (σ_0 — начальное напряжение релаксации) при $T = 523$ K для образцов в исходном состоянии, а также после отжигов в течение 0.5 и 1 h перед началом нагружения. Видно, во-первых, что предварительный отжиг приводит к резкому снижению глубины релаксации, свидетельствуя о влиянии необратимых процессов релаксации структуры на кинетику релаксации напряжений. Во-вторых, линейность зависимостей $\ln \sigma - \ln t$ при больших t исчезает, так что производная $\partial \ln \sigma / \partial \ln t$ растет с увеличением t . Подобные данные были получены для испытаний при других температурах.

Поскольку кинетика релаксации напряжений в ленточных МС может быть хорошо описана [10–12] в рамках упоминавшейся модели направленной структурной релаксации, мы попытались, учитывая установленный факт сильного влияния предварительного отжига на кинетику релаксации (рис. 2), применить эту же модель для анализа полученных результатов. Для изотермической релаксации напряжений при $t \gg \tau$ (τ — эффективное время предварительного отжига, предшествующего нагружению) модель направленной структурной релаксации дает [9,10]

$$\partial \ln \sigma / \partial \ln t = -kTMN_0\Omega C, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, M — эффективный модуль Юнга системы образец–машина, N_0 — объемная плотность центров необратимой структурной релаксации в расчете на единичный интервал энергий активации, Ω — объем, в котором происходит единичный акт релаксации, и C — константа, учитывающая ориентирующее влияние внешнего напряжения на кинетику накопления макроскопической деформации. Эффективное время предварительного отжига можно оценить как $\tau = \tau_h + \tau_T$, где τ_h — эффективное время, обусловленное конечностью скорости нагрева до температуры испытания, и τ_T — время отжига при температуре испытания перед нагружением. Способ оценки слагаемого предложен в работе [13]

$$\tau_h = \nu^{-1} \exp(A/k), \quad (2)$$

где ν — частота попыток преодоления активационного барьера, A — константа, зависящая от ν и скорости нагрева \dot{T} . Численные расчеты [14] дают $A = 2.98 \cdot 10^{-3} \text{ eV/K}$ при $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ и $\dot{T} = 30 \text{ K/min}$. Тогда, согласно (2), $\tau_h = 98 \text{ s}$, а τ составляет 118 s.

Таким образом, формула (1) показывает, что кинетика релаксации напряжений должна спрямляться в логарифмических координатах при временах $t \gg 118 \text{ s}$, а наклон прямых должен увеличиваться с ростом температуры. Как упоминалось выше, релаксационные кривые спрямляются при $t > 200\text{--}400 \text{ s}$ (что примерно соответствует приведенным оценкам τ), а их наклон действительно растет с увеличением T . Поскольку уравнение (1) было получено в предположении о том, что центры релаксации в структуре активируются только один раз и исчезают в результате активации, факт применимости этого уравнения для описания эксперимента свидетельствует о необратимом характере процессов, ответственных за релаксацию напряжений в массивном металлическом стекле. На это же явно указывает и сильное уменьшение скорости релаксации напряжений в результате предварительного отжига (рис. 2). Отметим также, что условие $t \gg \tau$ линейности зависимости $\ln \sigma - \ln t$ нарушается при $\tau = 0.5$ и 1 h, и эта линейность в таком случае действительно не наблюдается (рис. 2).

Подчеркнем еще одно важное обстоятельство. Вводя сдвиговую вязкость $\eta = \sigma/3\dot{\epsilon}$ и учитывая, что в случае

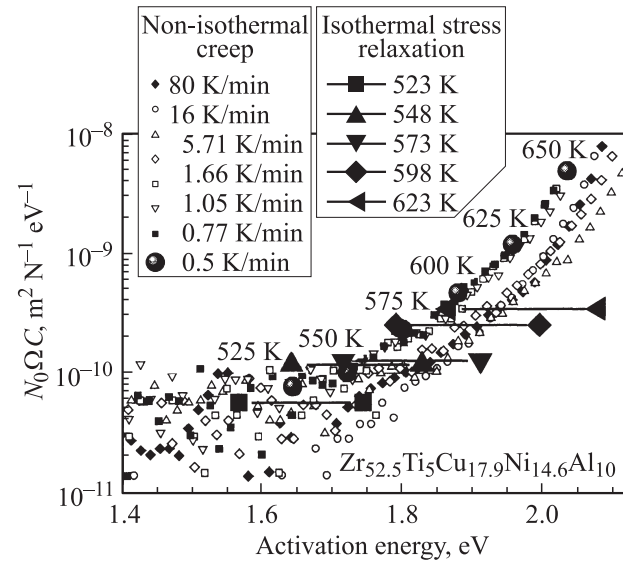


Рис. 3. Восстановление кажущегося энергетического спектра необратимой структурной релаксации по данным измерений изотермической релаксации напряжений (горизонтальные сегменты), а также двумя независимыми способами по результатам неизоотермической ползучести [3].

испытаний на релаксацию напряжений скорость деформации $\dot{\epsilon} = -\dot{\sigma}/M$, с помощью формулы (1) несложно получить соотношение

$$\eta = t/3kTN_0\Omega C. \quad (3)$$

Уравнение (3) показывает, во-первых, что линейность зависимостей $\ln \sigma - \ln t$ фактически означает линейный рост сдвиговой вязкости со временем изотермического испытания. Во-вторых, из него также следует, что (поскольку произведение $N_0\Omega C$ увеличивается с ростом T) скорость роста вязкости $\partial \eta / \partial t$ обратно пропорциональна температуре испытания. Как отмечалось выше, эти два факта надежно установлены для случая ленточных МС.

Изложенные результаты позволяют оценить кажущийся энергетический спектр необратимых релаксационных процессов, ответственных за релаксацию напряжений, и сравнить его со спектром, восстановленным из измерений [3] неизоотермической ползучести того же МС. Уравнение (1) было получено в приближении „плоского спектра“ энергий активации, предполагавшем, что, поскольку в изотермическом эксперименте сканируется относительно небольшой промежуток энергий активации E этого спектра, объемная плотность центров релаксации $N_0 \approx \text{const} \neq f(E)$. Нижнюю E_{\min} и верхнюю E_{\max} границы сканируемого интервала энергий активации можно оценить по выражениям [9,10]

$$E_{\min} = kT \ln \nu \tau,$$

$$E_{\max} = kT \ln \nu (\tau + t_{\max}), \quad (4)$$

где t_{\max} — продолжительность изотермического эксперимента. Если принять, что величины Ω и C не зависят от

энергии активации, то произведение $N_0\Omega C$ как функция энергии активации с точностью до константы будет представлять искомый спектр энергий активации. Это произведение можно рассчитать по уравнению (1) с использованием экспериментальных значений наклона $\partial \ln \sigma / \partial \ln t$ при больших t . Принимая вновь $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, энергетический спектр можно восстановить в виде пяти горизонтальных сегментов (соответствующих пяти температурам испытания), как показано на рис. 3. С другой стороны, на рис. 3 приведены также результаты восстановления того же спектра в рамках модели направленной структурной релаксации по данным неизотермической позучести двумя независимыми способами, один из которых описан на обработке кинетики скорости деформации при постоянной скорости нагрева, а другой — на анализе изотермических зависимостей сдвиговой вязкости от скорости нагрева [3]. Как видно, все три независимых способа восстановления спектра дают хорошо согласующиеся результаты, указывая, во-первых, на необратимую структурную релаксацию как источник пластической деформации при температурах $400 \text{ K} < T < T_g$ и, во-вторых, — на внутреннюю согласованность законов пластической деформации, полученных в рамках модели направленной структурной релаксации. При этом как характер спектра, так и абсолютные значения произведения $N_0\Omega C$ весьма сходны со случаем ленточных МС [3]. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что изменение скорости закалки на огромную величину, не менее тысячи раз, оказывает весьма слабое влияние на объемную плотность центров релаксации, замороженных в структуре при закалке расплава. Дальнейшие исследования в этом направлении представляются весьма перспективными для установления микроскопической природы этих центров.

Заключение

Таким образом, в работе впервые выполнены измерения изотермической релаксации напряжений массивного стекла. Установлено, что после небольшого переходного периода логарифм напряжения линейно уменьшается с ростом логарифма времени, что соответствует линейному росту сдвиговой вязкости со временем изотермического испытания. Скорость роста вязкости при этом уменьшается с температурой, а глубина релаксации напряжений сильно уменьшается со временем отжига, предшествующего нагружению. Эти закономерности идентичны таковым для случая ленточных металлических стекол и могут быть интерпретированы в рамках модели направленной структурной релаксации как результат необратимой структурной релаксации с распределенными энергиями активации.

Список литературы

- [1] W.L. Johnson. *MRS Bulletin* **24**, 10, 42 (1999).
- [2] A. Inoue. *Bulk Amorphous Alloys. Practical Characteristics and Applications*. Materials Science Foundation. Vol. 6. Transtech. Publications, Uetikon-Zuerich, Switzerland (1999).
- [3] A.E. Berlev, O.P. Bobrov, K. Csach, V.L. Kaverin, V.A. Khonik, K. Kitagawa, J. Miškuf, A. Yurikova. *J. Appl. Phys.* **92**, 10, 5898 (2002).
- [4] A.I. Taub, F. Spaepen. *Acta Metall.* **28**, 12, 1781 (1980).
- [5] A.I. Taub, F.E. Luborsky. *Acta Metall.* **29**, 12, 1939 (1981).
- [6] A. Hernandez, O.V. Nielsen, V. Madurga. *J. Mater. Sci.* **20**, 6 (1985).
- [7] A.I. Taub, F. Spaepen. *Scripta Metall.* **13**, 3, 195 (1979).
- [8] V.A. Khonik, A.T. Kosilov, V.A. Mikhailov, V.V. Sviridov. *Acta Materialia* **46**, 10, 3399 (1998).
- [9] V.A. Khonik. *Phys. Stat. Sol. (a)* **177**, 1, 173 (2000).
- [10] V.A. Khonik. *J. Non-Cryst. Solid.* **296**, 3, 47 (2001).
- [11] О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *ФТТ* **38**, 3, 1086 (1996).
- [12] О.П. Бобров, В.А. Хоник, В.С. Железны. *J. Non-Cryst. Sol.* **223**, 3, 241 (1998).
- [13] Yu.V. Fursova, V.A. Khonik. *Phil. Mag. Lett.* **82**, 10, 567 (2002).
- [14] V.A. Khonik, K. Kitagawa, H. Morii. *J. Appl. Phys.* **87**, 12, 8440 (2000).