

05

Восстановление способности к вязкому течению объемного металлического стекла посредством термообработки

© К. Csach, С.А. Ляхов, В.А. Хоник

Государственный педагогический университет, Воронеж, Россия
Институт экспериментальной физики, Кошице, 04001, Словакия
E-mail: khonik@vsru.ac.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2006 г.

Принято считать, что способность к вязкому течению металлических стекол необратимо резко уменьшается по мере увеличения времени и температуры отжига вследствие увеличения степени „необратимой“ структурной релаксации. В настоящей работе путем измерений изотермической ползучести показано, что эта способность может быть практически полностью восстановлена путем кратковременного нагрева выше температуры стеклования.

PACS: 61.43.Fs, 62.20.Ng, 61.20.Lc

Металлические стекла (МС) готовятся путем высокоскоростной закалки расплава, что определяет их значительную структурную неравновесность и соответственно наличие термодинамического стимула для релаксации к более равновесному (но все еще некристаллическому) состоянию. Эта релаксация получила общепринятое название „структурной релаксации“ (СР). Многочисленные эксперименты показали, что СР довольно сильно изменяет все физические свойства МС. В особенности СР резко ухудшает их способность к пластической деформации, причем как к высокотемпературному вязкому течению, так и к низкотемпературной (в области климатических температур и ниже) локализованной деформации. Например, было установлено, что СР может приводить к росту сдвиговой вязкости МС на пять порядков [1], так что способность к вязкому течению практически исчерпывается. Потеря способности к пластическому формоизменению приводит к охрупчиванию и считается одной из главных причин, препятствующих более широкому практическому применению МС [2].

Принято считать, что СР является главным образом необратимым процессом, приводя к необратимой релаксации свойств. При этом

чем выше температура и время отжига, тем больше необратимое изменение свойств. Тем не менее в литературе имеются некоторые сведения о том, что высокотемпературная термообработка МС может приводить к частичному или даже полному восстановлению различных свойств (соответствующий обзор приведен в [3]). Особый интерес при этом представляет возможность восстановления способности к вязкому течению. Наши предварительные эксперименты [3,4] показали, что это возможно путем нагрева выше температуры стеклования (т.е. в область переохлажденной жидкости), причем эта способность может быть восстановлена на 30–50%. В настоящей работе представлены результаты эксперимента, позволившего практически полностью восстановить способность объемного металлического стекла к вязкой деформации. Какая либо аналогичная литературная информация по этому вопросу нам неизвестна.

Исследования проводились на системе $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ (at.%), являющейся одним из лучших металлических стеклообразователей и часто используемой поэтому в качестве модельного материала. Исходный сплав приготавливался прямым сплавлением исходных компонентов двухзонным методом с контролируемым давлением фосфора. Этот сплав подвергался далее закалке в медную изложницу, имеющую полость размером $2 \times 5 \times 60$ mm. Скорость закалки составляла примерно 10^2 K/s. Полученные отливки указанного размера тщательно контролировались рентгеновским способом на отсутствие следов кристалличности. Температура стеклования T_g по данным калориметрии составила 559 K при скорости нагрева 5 K/min [5]. Образцы для измерения ползучести приготавливались резкой и механической шлифовкой отливок. Конечные размеры образцов составляли $(0.05 \pm 0.02) \times (0.8 \pm 0.2) \times (15 \pm 2)$ mm. Измерения ползучести проводились на кварцевом термомеханическом анализаторе Setaram ТМА-92 и аналогичной самодельной кварцевой установке. Разрешение по удлинению в обоих случаях составило $\approx 0.1 \mu\text{m}$, частота измерений колебалась в пределах $0.5 \div 1$ Hz. В настоящей работе представлены результаты, полученные на одном и том же образце, испытывавшемся при одной и той же температуре $T = 529$ K при номинальном растягивающем напряжении $\sigma = 100$ МПа в течение времени $t = 14\,000$ s. Всего было проведено несколько серий измерений на разных образцах, давших аналогичные результаты.

Рис. 1 иллюстрирует основные особенности проведенного эксперимента. Образец нагревался до температуры испытания со скоростью 5 K/min, нагружался и выполнялись измерения ползучести (кривая 1).

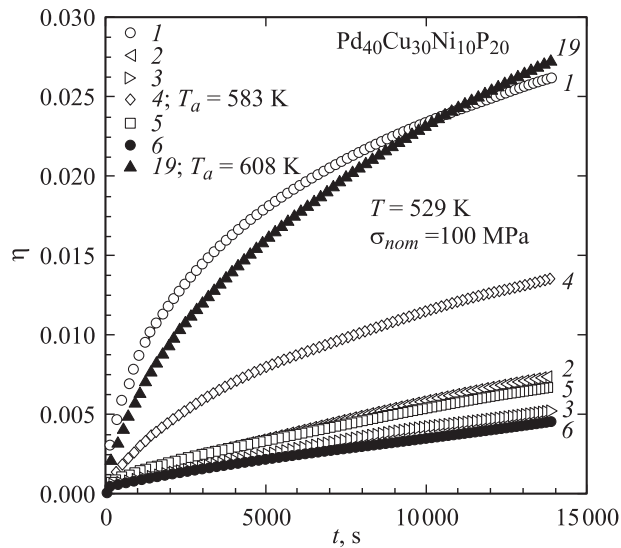


Рис. 1. Кинетика ползучести одного и того же образца МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ при $T = 529 \text{ K}$ в исходном состоянии, после повторных нагружений и нагрева до указанных температур. Цифры соответствуют номерам нагружений. Видно сильное снижение деформации в результате повторных нагружений и ее практически полное восстановление после нагрева до $T_a = 608 \text{ K}$ (η — относительная деформация).

Конечная продольная деформация $\varepsilon = \Delta l / l_0$ (l_0 и Δl — исходная длина образца и ее прирост соответственно) при указанных условиях составила 0.0262. Затем образец разгружался, повторно нагружался и проводились измерения ползучести в течение того же времени (кривая 2). Конечная деформация при этом уменьшается примерно в 5 раз, до $\varepsilon = 0.0075$. Третье нагружение снижает ε еще в полтора раза, до $\varepsilon = 0.0052$ (кривая 3). Фиксируемая деформация является вязкоупругой, а ее прогрессирующее снижение при повторных нагружениях является ярким проявлением СР стекла и обычно интерпретируется как результат уменьшения объемной плотности „центров релаксации“ в интервале спектра энергий активации, доступном для термической активации [6].

Далее образец нагревался со скоростью 5 K/min до температуры $T_a = 583 \text{ K}$ (превышающей T_g) и сразу же охлаждался со скоро-

стью ≈ 18 К/мин до температуры испытания, нагружался и проводились измерения ползучести (кривая 4). Видно, что ε возросла до 0.0136, что в 2.6 раза превышает деформацию в результате предшествующего нагружения. Налицо, таким образом, существенное восстановление способности к вязкоупругой деформации. Последующие нагружения при той же температуре вновь вызывают прогрессирующее снижение ε (кривые 5 и 6), еще раз демонстрируя влияние СР на кинетику ползучести.

Затем тот же самый образец был подвергнут аналогичным многократным циклам нагружение-разгрузка при последовательно увеличивающихся температурах предварительного отжига T_a . На рис. 1 показан результат 19-го нагружения после нагрева до $T_a = 608$ К. Видно, что кинетика ползучести в этом случае весьма близка к таковой, реализующейся при первом нагружении, так что исходная деформация почти полностью восстановлена нагревом выше T_g .

Необходимо подчеркнуть, что с ростом времени испытания растет суммарная остаточная деформация, в силу чего уменьшается поперечное сечение и растет истинное напряжение на образце. Поэтому часть видимого эффекта возврата связана просто с ростом истинного напряжения. Эту часть можно оценить следующим образом. Конечная деформация образца может быть представлена как $\varepsilon_{final} \approx \int \sigma_{true}(t) dt / \eta(t)$, где $\sigma_{true}(t)$ — истинное напряжение, $\eta(t)$ — сдвиговая вязкость. Примем оценку истинного напряжения как полусуммы начального и конечного напряжений, тогда $\varepsilon_{final} \approx \frac{F}{2} \left(\frac{1}{S_0} + \frac{1}{S_{final}} \right) \int \frac{dt}{\eta(t)}$, где $F = \text{const}$ — приложенная сила, S_0, S_{final} — начальное и конечное поперечное сечение соответственно. Если бы напряжение в процессе эксперимента оставалось постоянным, то конечная деформация образца была бы равна $\varepsilon_{nom} = \frac{F}{S_0} \int \frac{dt}{\eta(t)}$ и тогда $\varepsilon_{final} / \varepsilon_{nom} = (1 + S_0 / S_{final}) / 2$. В результате деформации ε_{final} изменение поперечного сечения (в приближении постоянства объема) есть $S_0 / S_{final} = 1 + \varepsilon_{final}$. Подставляя это выражение в последнюю формулу, имеем $\varepsilon_{final} / \varepsilon_{nom} = 1 + \varepsilon_{final} / 2$. В эксперименте после 19 нагружений $\varepsilon_{final} \approx 0.21$, так что $\varepsilon_{final} / \varepsilon_{nom} \approx 1.1$. Таким образом, за счет уменьшения поперечного сечения реальная конечная деформация примерно на 10% больше таковой, которая была бы при неизменном поперечном сечении. Поэтому для оценки чистого эффекта возврата (т.е. без влияния уменьшения сечения) реальную конечную деформацию ε_{final} надо уменьшить примерно на 10%. Этот расчет показывает, что учет уменьшения поперечного сечения сколько-нибудь

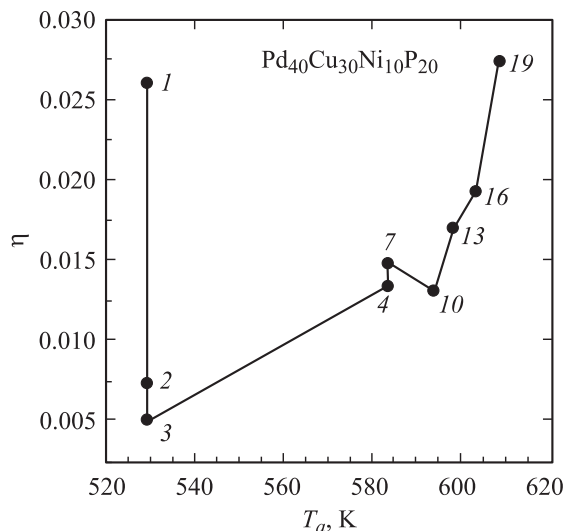


Рис. 2. Зависимость конечной деформации в данном цикле нагружения от температуры предварительного отжига. Цифры соответствуют номерам нагружений.

существенным образом не меняет вывод о практически полном возврате нагрева до $T = 608$ К (рис. 1).

Более подробная информация о характере восстановления деформации представлена на рис. 2, который дает деформацию после каждого цикла нагружения в зависимости от температуры предварительного отжига. Видно, что чем выше температура нагрева, тем выше степень восстановления деформации. Нагрев ниже температуры стеклования $T_g = 559$ К не приводит к существенному возврату. При $T > T_g$ вязкость стекла снижается чрезвычайно быстро с повышением температуры [5], так что нагрев выше 608 К приводит к быстрому удлинению и разрушению образца под действием даже минимальной приложенной нагрузки.

Индукционную СР ползучесть можно интерпретировать как результат переходов двухуровневых „центров релаксации“ структуры из высоко- в низкоэнергетические состояния [6]. В этом случае возврат деформационной способности в результате нагрева выше T_g может быть обусловлен повторным термическим заселением высокоэнергетических

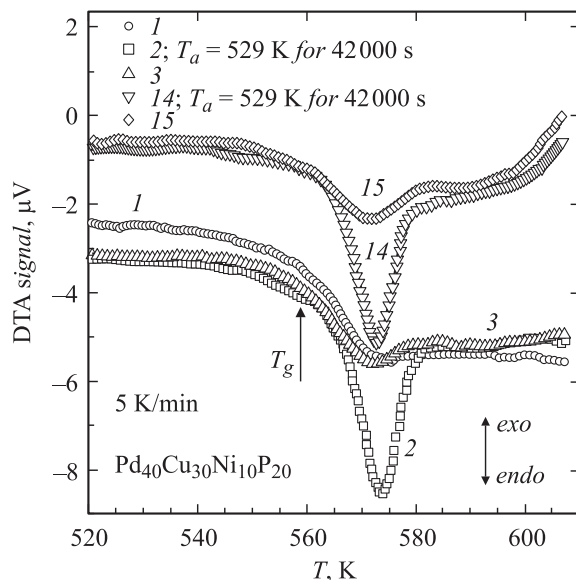


Рис. 3. Термограммы дифференциального термического анализа одного и того же образца МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в исходном состоянии *1*, после отжига при 529 К в течение 42 000 с *2* и при повторном нагреве до 608 К *3*. Кривая *14* соответствует 14-му нагреву после такого же отжига, *15* — последующему нагреву до 608 К. Видно, что отжиг индуцирует пик теплопоглощения в области 573 К, тогда как последующий нагрев до 608 К приводит к его исчезновению. Скорость нагрева 5 К/мин. Стрелкой показана температура стеклования.

состояний [3]. Это повторное заселение требует подвода теплоты извне, что можно зафиксировать калориметрически в виде эндотермической реакции. Результаты соответствующего эксперимента приведены на рис. 3. Кривая *1* дает термограмму дифференциального термического анализа (прибор Setaram DTA-52) в исходном состоянии в процессе нагрева до 608 К со скоростью 5 К/мин. Начало эндотермической реакции соответствует температуре стеклования (показано стрелкой). Затем тот же образец был отожжен при температуре измерений ползучести (529 К) в течение 42 000 с (что соответствует продолжительности трех измерений ползучести, рис. 1) и повторно нагрет до 608 К (кривая *2*). Как видно, 2-й нагрев (кривая *2*) фиксирует появление значитель-

ного пика теплопоглощения в области 573 К. Это результат может быть интерпретирован следующим образом. Структурная релаксация в процессе длительного отжига при 529 К заключается в переводе центров релаксации в низкоэнергетические состояния, а последующий нагрев выше T_g переводит эти центры обратно в высокоэнергетические состояния, что и фиксируется в виде эндотермического пика. Термограмма при последующем нагреве (кривая 3) почти не отличается от таковой в исходном состоянии, свидетельствуя о восстановлении исходной структуры. Подчеркнем, что это восстановление может быть осуществлено многократно. С этой целью указанная термообработка (отжиг при 529 К и последующий нагрев до 608 К) была проведена семь раз подряд на одном и том же образце. Кривые 14 и 15 на рис. 3 дают термограммы после 7-го отжига и последующего нагрева до 608 К. Видно, что эти кривые мало отличаются от кривых 2 и 3, свидетельствуя о хорошей воспроизводимости эндотермического пика и подтверждая возможность многократного перезаселения двухуровневых центров релаксации путем нагрева выше T_g .

Таким образом, способность металлического стекла к вязкой деформации может быть практически полностью восстановлена путем нагрева в область переохлажденной жидкости (т.е. выше температуры стеклования). При этом сама вязкая деформация связана с переходом двухуровневых центров релаксации в низкоэнергетические состояния, а восстановление деформационной способности может быть обусловлено термическим перезаселением этих центров в высокоэнергетические состояния путем нагрева выше температуры стеклования, что проявляется калориметрически в виде эндотермического пика.

Список литературы

- [1] Taub A.I., Spaepen F. // Scripta Metall. 1979. V. 13. P. 195.
- [2] Calvo-Dahlborg M. // Mater. Sci. Eng. 1997. V. 226–228. N 1–2. P. 833–845.
- [3] Bobrov O.P., Csach K., Khonik S.V., Kitagawa K., Lyakhov S.A., Yazvitsky M.Yu., Khonik V.A. // Scripta Mater. 2007. V. 56. P. 29–32.
- [4] Чах К., Ляхов С.А., Хоник В.А. // Деформация и разрушение материалов. 2006. N 8. С. 22–25.
- [5] Bobrov O.P., Khonik S.V., Lyakhov S.A., Csach K., Kitagawa K., Neuhäuser H. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. N 3. P. 033 518.
- [6] Khonik S.V., Kosilov A.T., Mikhailov V.A., Sviridov V.V. // Acta Mater. 1998. V. 46. N 10. P. 3399–3408.