

539.213:537.636:539.67:539.3

©1994

СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В МАГНИТООБРАБОТАННОЙ $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ -СТЕКЛОКЕРАМИКЕ

*В.И.Алексеевко, Г.К.Волкова, Т.Е.Константинова,
И.К.Носолев, И.Б.Попова*

Методами микроиндентирования, рентгеноструктурного анализа и внутреннего трения изучается процесс структурной релаксации в аморфной стеклокерамике $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ после обработки ее слабым импульсным магнитным полем. Обнаружено, что после обработки материала импульсным магнитным полем процесс структурной релаксации протекает при комнатной температуре и приводит к его упрочнению (увеличение микротвердости H_V) и снижению уровня внутренних микронапряжений. Показано, что процесс структурной релаксации описывается уравнением реакции перехода дефектов аморфного вещества из одного энергетического состояния в другое с учетом взаимодействия между дефектами. Приводится модель, качественно объясняющая полученные результаты.

Известно, что в свежезакаленном состоянии структура стекла не является стабильной и отжиг в области стеклования обуславливает релаксацию, в результате которой структура становится более упорядоченной [1,2]. Такая релаксация приводит к изменению многих физических свойств стекла. Например, уменьшается коэффициент диффузии атомов [3], увеличиваются плотность и микротвердость, уменьшаются электрическое сопротивление и внутреннее трение [4], растет модуль упругости [5]. Интерес представляет задача изучения структурной релаксации в условиях внешних воздействий и соответствующих изменений тех или иных физико-механических свойств материала.

В настоящей работе предпринята попытка изучения процесса структурной релаксации аморфного материала, обработанного слабым импульсным магнитным полем. Выбор такого способа воздействия на материал обусловлен, прежде всего возможностью разрыва химических связей материала в магнитном поле [6], что в итоге должно привести к структурным изменениям.

Методами микроиндентирования, рентгеноструктурного анализа и внутреннего трения исследовались плоские образцы аморфной $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ -стеклокерамики, полученной быстрой закалкой. Толщина образцов для микроиндентирования $\sim 500\mu$. Перед проведением опытов образцы предварительно механически шлифовались на алмазном порошке М5, затем полировались на замше и батисте. Измерение микротвердости проводили на приборе ПМТ-3. Изучение внутреннего трения осуществлялось по методике составного вибратора на

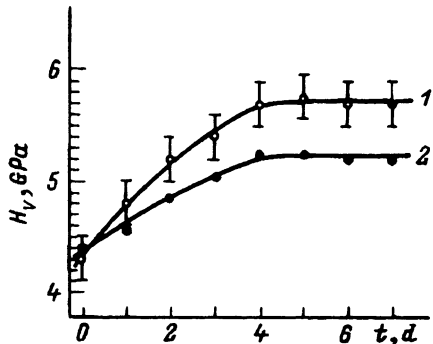


Рис. 1. Кинетика микротвердости H_V магнитообработанной в импульсном режиме $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ -стеклокерамики. $H = 10^5$ А/м, $f = 1$ (1), 20 Hz (2).

частоте продольных колебаний 91 kHz при постоянной амплитуде относительной циклической деформации $\varepsilon = 6 \cdot 10^{-8}$. Температурный интервал измерения внутреннего трения 293 – 490 К. Для изучения аморфного состояния применялся фотометод, как более чувствительный к флюоресцентному фону (по сравнению с дифрактометрической съемкой), дающему ценную информацию об изменениях, происходящих в аморфном материале. Исследовали интегральную интенсивность I_i основного диффузного максимума (галло) и его полуширину $B_{0.5}$. Съемку проводили на установке УРС-20 в кобальтовом K_α -излучении в камере РКУ-114 с эталоном [7]. Обработка образцов импульсным магнитным полем осуществлялась при комнатной температуре на воздухе униполярными импульсами магнитного поля напряженностью 10^5 А/м с частотой 1 и 20 Hz на установке ОИМП-111.

Методом микроиндентирования снимались кинетические зависимости H_V при комнатной температуре после обработки импульсным магнитным полем при указанных выше значениях напряженности магнитного поля и его частоты (рис. 1). Точность определения $H_V \sim 5 \div 6\%$. Наблюдается релаксационный процесс в течение 3-4 суток после обработки импульсным магнитным полем, в результате которого происходит рост H_V^1 , причем скорость роста и уровень насыщения микротвердости, как видно из рис. 1, определяются режимом обработки импульсным магнитным полем, в частности частотой облучения. Также видна связь между скоростью релаксации и уровнем насыщения H_V .

На рис. 2 представлены результаты исследования температурной зависимости внутреннего трения $\delta(T)$ для необработанного импульсным магнитным полем образца (1) и для образца через 5 суток после его обработки импульсным магнитным полем (2). В исходном состоянии наблюдается широкий недебаевский релаксационный пик с эффективной энергией активации процесса релаксации $U_1 \simeq 0.62$ eV и постоянной времени релаксации $\tau_{01} \simeq 10^{-13}$ s, что свидетельствует о том, что за возникновение пика внутреннего трения ответственные атомные конфигурации аморфного состояния из небольшого числа атомов, перестраиваемых в поле внешних напряжений. Через 5 суток после обработки импульсным магнитным полем снизился фон внутреннего

¹ Несоизмеримость времени индентирования (~ 5 s) со временем релаксации H_V (~ 4 суток), а также наличие самой кинетики $H_V(t)$ позволяют говорить о незначительном влиянии метода на процесс релаксации.

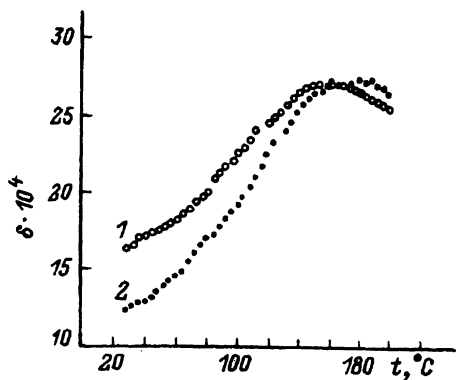


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения δ $\text{Vi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ -стеклокерамики для образцов, не обработанных (1) и обработанных (2) импульсным магнитным полем.

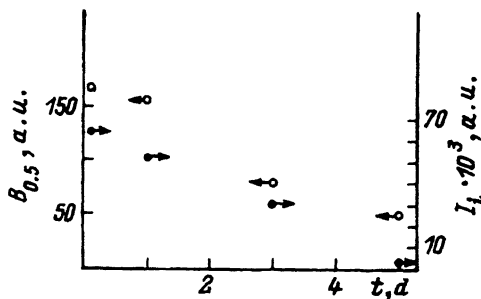


Рис. 3. Кинетика полуширины интенсивности $V_{0.5}$ и интегральной интенсивности I_i рентгеновского излучения магнитообработанной в импульсном режиме $\text{Vi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ -стеклокерамики.

трения и появился дополнительный пик с $U_2 \approx 0.66$ эВ и $\tau_{02} \approx 10^{-13}$ с (кривая 2 на рис. 2).

Фотометрические измерения, проведенные с точностью до 15%, также свидетельствуют о прохождении релаксационного процесса, в результате которого наблюдается снижение уровня внутренних микронапряжений (уменьшение $V_{0.5}$) и интегральной интенсивности I_i , характеризующей степень упорядоченности аморфного материала (рис. 3).

На основании проведенных результатов, а также результатов других авторов [3-5] можно утверждать, что в аморфной $\text{Vi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ -стеклокерамике при комнатной температуре после обработки ее импульсным магнитным полем проходит релаксационный процесс, представляющий собой процесс структурной релаксации, протекающий в не обработанной импульсным магнитным полем стеклокерамике при $T \approx 693$ К. В результате структурной релаксации наблюдается значительное упрочнение исследуемого материала, что несомненно представляет собой и практический интерес.

Наличие широкого спектра энергий дефектов исходного аморфного материала, релаксация исходного состояния после обработки импульсным магнитным полем, а также зависимость уровня насыщения N_V от скорости релаксации N_V позволяют рассматривать в работе релаксационный процесс на основе уравнения, описывающего реакцию перехода структурных единиц-дефектов² из одного энергетического состояния в другое с учетом взаимодействия между ними [8].

Будем считать, что в нашем случае происходит соединение обрванных импульсным магнитным полем химических связей нестабилизированного стекла³ и образование дефектов с более высокой сим-

² Под дефектами аморфного состояния мы понимаем области, имеющие большие напряжения и малую симметрию по отношению к областям с малым напряжением и более высокой симметрией.

³ Предполагаем, что процесс разрыва химических связей после обработки импульсным магнитным полем не лимитирует структурную релаксацию.

метрий и меньшим уровнем микронапряжений. Тогда скорость изменения свободных связей dY/dt , где Y — относительное количество свободных-оборванных связей, будет определяться скоростью компенсации этих связей⁴ $p_{2.1}Y^2$ и скоростью их разрыва $p_{1.2}(1 - Y)$

$$dY/dt = -p_{2.1}Y^2 + p_{1.2}(1 - Y), \quad (1)$$

$p_{1.2}$ и $p_{2.1}$ — вероятности перехода дефектов из одного энергетического состояния в другое и наоборот. При малых отклонениях Y от своего равновесного значения Y_e уравнение (1) приобретает вид [8]

$$dY/dt = -1/\tau(Y - Y_e), \quad (2)$$

где $\tau = (1 - Y_e)/p_{2.1}Y_e(2 - Y_e)$ — постоянная времени релаксации структуры. Решение (2) выглядит как

$$Y - Y_e = (Y_0 - Y_e) \exp[-(t - t_0)/\tau], \quad (3)$$

Y_0 — относительное количество свободных связей в момент $t = t_0$. Выражение (3) означает экспоненциальную и симметричную по отношению к равновесному состоянию зависимость любых свойств стабилизирующихся стекол от времени, где τ является функцией температуры и равновесного значения относительного количества свободных химических связей.

В данной работе основным параметром для исследования структурной релаксации является H_V . Поскольку H_V пропорционально концентрации компенсированных связей (более сильных прежде всего), а значит, и концентрации дефектов, то (3) по параметру H_V выглядит так:

$$|H_V - H_{Vp}| = |H_{V0} - H_{Vp}| \exp[-(t - t_0)/\tau], \quad (4)$$

где H_{V0} — значение микротвердости в момент $t = t_0$. Как видно из рис. 4, выражение (4) с достаточной степенью точности описывает опытные зависимости $H_V(t)$ в нелинейной области.

Таким образом, в представленной работе обнаружено, что в висмутсодержащей аморфной стеклокерамике после обработки ее импульсным магнитным полем протекают процессы релаксации структу-

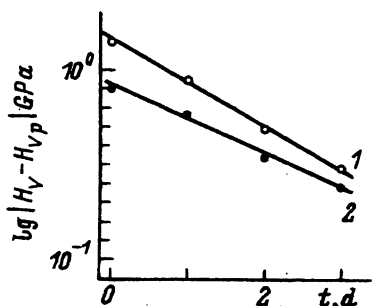


Рис. 4. Кинетика $\lg |H_V - H_{Vp}|$ обработанной импульсным магнитным полем $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ -стеклокерамики.

$H = 10^5$ A/m, $f = 1$ (1) и 20 Hz (2).

⁴ Для компенсации связей необходимо взаимодействие дефектов, обладающих свободными химическими связями, поэтому берется Y^2 .

ры в области комнатных температур⁵, приводящие к упорядочению исследуемого материала и к снижению уровня внутренних микронапряжений. Установлена зависимость релаксационного процесса от режима обработки импульсным магнитным полем, что может быть связано с избирательным действием поля на определенный тип дефектов. А это в дальнейшем определит вклад этих дефектов в процесс структурной релаксации. Показано, что процесс релаксации структуры описывается уравнением реакции перехода дефектов из одного энергетического состояния (нестабильного) в другое (стабильное) с учетом взаимодействия между дефектами.

Таким образом, процесс структурной релаксации в работе объясняется взаимодействием дефектов нестабильного аморфного состояния с оборванными импульсным магнитным полем химическими связями между собой, в результате которого образуются дефекты с большей симметрией и меньшим уровнем микронапряжения. Модель может носить «прогрессирующий» характер. Это означает, что вновь образованные, более упорядоченные дефекты также будут взаимодействовать с другими, образуя еще более упорядоченные.⁶ Процесс взаимодействия, а значит, и структурной релаксации будет проходить до тех пор, пока концентрация дефектов не достигнет значения, где взаимодействие между ними практически отсутствует.

Дальнейшие исследования, по-видимому, необходимо сконцентрировать на изучении термодинамических характеристик процесса структурной релаксации, а также на изучении структуры самих дефектов системы с учетом их последовательного формирования.

Список литературы

- [1] Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация Под ред. Г. Гюнтеродта и Т. Бека. М.: Мир, 1983. 376 с.
- [2] Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов Под ред. Ф. Н. Тавадзе. М.: Наука, 1989. 289 с.
- [3] Chen H.S., Kimering L.C., Poate J.M., Walter W.L. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 32. P. 461.
- [4] Masumoto T., Kimura H., Inoue A. // Mater. Sci. & Engin. 1976. V. 23. N 1. P. 141-144.
- [5] Золотухин И.В. // ФиХС. 1982. Т. 8. № 5. С. 513-521.
- [6] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Мир, 1963. 551 с.
- [7] Генье А. Рентгенография кристаллов. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961. 600 с.
- [8] Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // ЖТФ. 1956. Т. 26. № 10. С. 2204-2222.
- [9] Алексеенко В.И., Волкова Г.К., Попова И.Б. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 21. С. 37-39.

Донецкий физико-технический институт АН Украины

Поступило в Редакцию
30 августа 1993 г.

⁵ Аналогичный эффект нами был обнаружен в аморфной системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ [9].

⁶ Мы не исключаем возможности протекания процесса перехода дефектов из одного состояния в другое и в отсутствие взаимодействия между ними.