

УДК 539.214 620.179.18

АКУСТОЭМИССИОННЫЙ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

А. Ю. Виноградов, А. М. Лексовский, В. А. Берштейн,
В. М. Егоров, В. В. Смирнов

Показано существование двух типов структурных перестроений в ряде металлических стекол под нагрузкой. Во-первых, это динамические локальные перестройки, сопровождающиеся акустическим излучением с высокой пространственно-временной неоднородностью. Во-вторых, деформирование приводит к изменению термодинамического состояния материала, что проявляется в изменении параметров кристаллизации при нагреве.

Металлические стекла (МС) представляют собой новый, особый класс твердых тел. Специфичность структуры ближнего порядка порождает специфику и уникальность свойств. Например, высокая прочность при значительной пластичности выгодно отличает МС как от халькогенидных, силикатных стекол, так и от кристаллических материалов [1]. Значения предела прочности МС $\sigma_f \approx E/50$ гораздо сильнее приближаются к теоретическим, чем у поликристаллических материалов $\sigma_f \approx E/10^3$. Совокупность наблюдаемых физико-механических характеристик МС определяется особенностями дефектной структуры. Существует большое число моделей структуры МС, которые используются при описании закономерностей деформирования, термической стабильности, других свойств. Условно их можно разделить на две группы. Первая — это дислокационно-дисклинационные модели и их модификации [1-4]. Вторая включает варианты моделей, исходящих из существования в МС избыточного свободного объема [5, 6]. Экспериментальное же изучение структуры МС прямыми методами представляет большие трудности из-за отсутствия дифракционного контраста. Этим можно объяснить практически полное отсутствие в литературе экспериментальных данных о динамике дефектов в МС под нагрузкой.

Отметим, что локализация пластической деформации в полосах сдвига размером ≈ 1 мкм при достаточно низких температурах, характерная для большинства МС, является признаком мезоскопического масштабного уровня процессов пластической деформации, для которого принципиальным является высокая плотность дефектов типа дислокационно-дисклинационных структур, энергия взаимодействия которых становится сравнимой с их собственной энергией и определяющую роль начинают играть коллективные эффекты, как указывается в [2]. Предполагаемая теоретически коллективность процессов перестройки дефектной структуры МС должна, по-видимому, сопровождаться значительным излучением волн напряжений или акустической эмиссией (АЭ).

В литературе нет единого мнения по вопросу, ведут ли эти перестроения к некоторому упорядочению (из-за метастабильного состояния МС) или разупорядочению материала из-за накопления дефектов, как в кристаллах. Предположение, что изменение структуры МС под нагрузкой

происходит только в полосах сдвига, не имеет однозначного экспериментального подтверждения.

В настоящей работе названные вопросы рассматриваются на основе совместного акустоэмиссионного и термического анализа.

1. М е т о д и к а

Исследовались сплавы на основе кобальта и железа составов: $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{V}_{20}$, $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{V}_{10}$, $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{14}\text{C}_6$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ в виде лент размером $100 \times (2-10) \times (0.02-0.04)$ мм без предварительной термообработки. Образцы сплава $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{V}_{20}$ были взяты из трех технологических партий [1-3]. Структура материалов контролировалась рентгено- и электронографически. Одноосное растяжение осуществляли в интервале скоростей $\dot{\epsilon} = 2.4 \cdot 10^{-5} - 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре.

В качестве регистрирующей аппаратуры АЭ использовались системы линейной локации источников сигналов [7, 8]. Первая работала с ЭВМ М-6000 на линии, вторая включает в себя комплекс микро-ЭВМ «Электроника-60» и мини-ЭВМ «НР-9835А». Обе системы позволяют одновременно с определением координат источников по разности времен прихода сигналов на два датчика проводить измерение энергии электрического сигнала, считать число импульсов и активность, т. е. число импульсов в единицу времени. Вторая система позволяет также измерять амплитуду импульса, вырабатываемого одним из датчиков локационной антенны, длительность импульса и число осцилляций, а кроме того отображать информацию в виде трехмерных акустограмм зависимостей параметров АЭ от времени или деформации в различных сечениях образца.

Наличие следов пластической деформации в виде полос сдвига на поверхности образца после растяжения фиксировалось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-15.

Информацию о термодинамическом состоянии образцов получали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На калориметре DSC-2 «Perkin—Elmer» определяли температурные зависимости изменения теплоемкости ΔC_p при нагревании в диапазоне температур 600—900 К. Скорость сканирования температуры — 20 К/мин. По полученным термограммам вычисляли изменение энтальпии в МС в исходном состоянии, а также в различных участках деформированных образцов, отличавшихся параметрами акустического излучения. Значения ΔH определяли с точностью не хуже $\pm 5\%$ по площадям экзотерм ДСК. Отсчет производился от базовой линии, полученной при вторичном нагревании образца. Калориметр калибровался по температурам плавления свинца (600.7 К) и сульфата калия (858.2 К) и по теплоемкости сапфира.

2. Р е з у л ь т а т ы и и х о б с у ж д е н и е

Известно, что акустическое излучение при деформировании поликристаллических материалов на ранних этапах обусловлено дислокационными механизмами и носит, как правило, непрерывный, маломощный характер [9]. Одной из основных особенностей АЭ во всех испытанных образцах МС является дискретность излучения, сильная неоднородность распределения параметров по длине образца и по мере деформирования. Это можно видеть из рис. 1, где показана зависимость энергии импульсов АЭ в различных сечениях МС $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{V}_{20}$ от времени активного растяжения со скоростью $\dot{\epsilon} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Наблюдается несколько областей доминирующего акустического излучения (от одной у сплава $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{14}\text{C}_6$ до трех-четырех у других сплавов). Такие сечения будем называть «активными», отличая их от тех участков, в которых не наблюдалась АЭ, либо излучение было существенно меньше. Неоднородность распределения источников АЭ по длине образца соответствует локализованному характеру пластической деформации МС (в отличие от макроскопически равномерной деформации кристаллических мате-

риалов). Наличие сечений активного АЭ излучения, затухающего по мере деформирования, доказывает, что движение дефектов, вызывающее АЭ, может блокировать, не приводя к разрушению образца.

В «активных» сечениях после разгрузки с помощью РЭМ наблюдались полосы сдвига, показанные на врезке рис. 1. Это дало основания предполагать, что одним из источников АЭ являются процессы формирования и развития полос сдвига, сопровождающиеся значительным сбросом энергии в локальных микрообъемах материала. Данное предположение было проверено прямыми экспериментами в колонне РЭМ. На растягиваемый в гониометре образец устанавливался миниатюрный датчик АЭ. Использование коммутатора телевизионных сигналов позволило одновременно

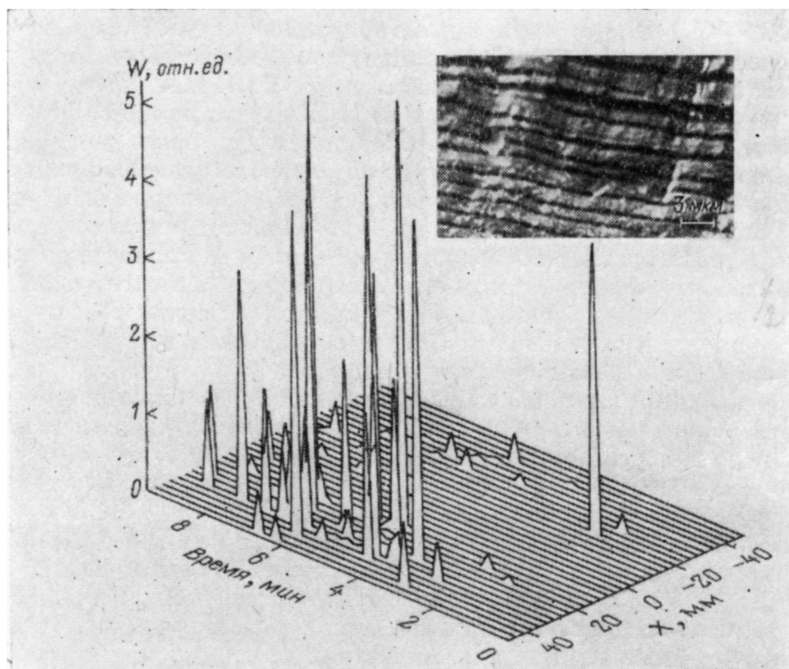


Рис. 1. Акустическая эмиссия в различных сечениях МС при одноосном растяжении. X , мм — координата сечения образца; W , отн. ед. — энергия сигналов АЭ. На врезке — полосы сдвига в сечении $-24 \div -18$ мм после разрушения образца.

наблюдать на экране видеомонитора изображения поверхности образца, форму импульса и синхрометку времени. Удалось установить, что выходу системы полос сдвига на поверхность соответствует акустический импульс.

На поверхности деформированных до $\epsilon \approx 0.9$ от разрывной, но не доведенных до разрушения образцов МС $\text{Co}_{74}\text{Fe}_8\text{B}_{20}$ и $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ появлялся гофр вследствие развития пластической деформации в полосах сдвига; число и плотность полос в местах изгибов ленты наибольшее. Местоположение изгибов совпадает с лоцируемыми акустически наиболее активными сечениями и может быть предсказано по распечатке параметров АЭ в различных сечениях образцов.

Зона макроразрушения отличается от остальных «активных» сечений наибольшей величиной излучаемой энергии АЭ, т. е. величина релаксации упругих напряжений максимальна в локальных участках, по которым прошла трещина. При этом максимальная энергия АЭ не всегда излучается в последнем событии, соответствующем образованию и прохождению магистральной трещины. Мощность последнего сигнала зависит от величины предшествовавших сбросов упругой энергии в данном сечении, т. е. от степени пластичности материала — чем выше пластичность, тем меньше может быть мощность последнего сигнала.

Представлялось естественным сравнить параметры и кинетику АЭ при деформировании типичного представителя МС, например сплава $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$, и типичного представителя класса поликристаллических металлов, например электроосажденного никеля. Сплав $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ в закристаллизованном состоянии очень хрупок и не может использоваться для сравнительного анализа АЭ. Образцы Ni со средним размером зерна ≈ 15 мкм имели такую же геометрию как и МС, что обеспечивало сравни-

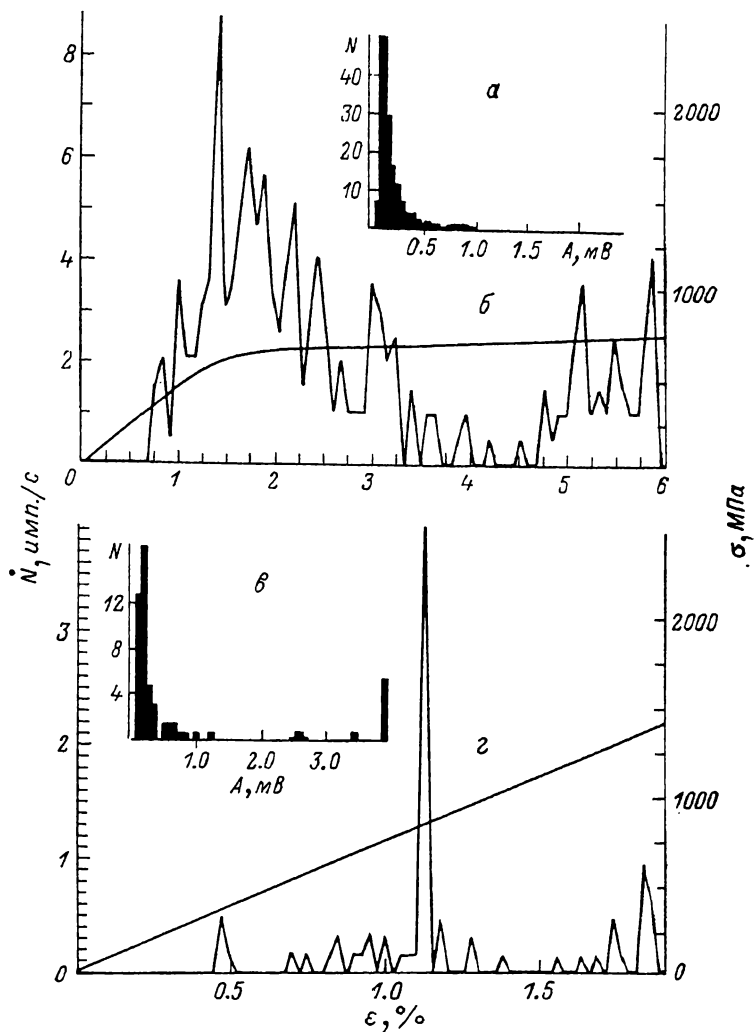


Рис. 2. Распределения амплитуд импульсов (а, в) и активность АЭ (б, г) в электролитическом Ni (а, б) и МС $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ (в, г).

мость результатов. Кроме того, у фольги электролитического Ni отсутствует упрочненный поверхностный слой и, следовательно, не требуется предварительная подготовка поверхности образцов. Параметры аппаратуры и условия испытаний были идентичными. Результаты представлены на рис. 2.

Помимо отмеченного выше различия характера излучения (непрерывного у Ni и дискретного у МС), принципиально различаются амплитудные спектры излучения. Распределение амплитуд импульсов A_j , превысивших пороговое значение A_0 у Ni, с хорошей точностью может быть описано распределением Парето [10] $\left(N_j / \sum_{j=1}^n N_j\right) = (A_j/A_0)^{-m}$ с параметром $m = 1.1$ и где N_j — число импульсов с амплитудой A_j , n — число интервалов

разбиения в распределении. Для амплитудного спектра импульсов у МС не удается найти простого аналитического выражения из-за наличия больших амплитуд $A > 1.0$ мВ, доля которых в общем числе импульсов сравнительно высока $\sim 10-30\%$. Это указывает либо на существование в МС источников АЭ различных типов, либо на существенно различающиеся барьеры старта дефектов, различную степень коллективизированности дефектов в ансамбле. Распределения амплитуд импульсов показаны на рис. 2, а, в. Значительно различаются и временные зависимости активности \dot{N} (рис. 2, б, г), имея при этом и общие черты. Обращает на себя внимание наличие максимума активности у обоих материалов. Максимум \dot{N} у Ni фиксирован по деформации — ему соответствует переход от макроскопически упругого деформирования к стадии упрочнения, тогда как максимум \dot{N} у $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ находится на линейном участке кривой $\sigma-\epsilon$, его положение неустойчиво и может меняться от образца к образцу в пределах $\pm 0.1 \epsilon_f$ от среднего значения ϵ_0 , показанного на рис. 2. Максимум \dot{N} у Ni допускает ясную физическую интерпретацию — увеличение числа движущихся дислокаций на ранних этапах деформирования приводит к уменьшению длины свободного пробега, торможению и закреплению дислокаций на стадии упрочнения [9]. Немонотонное поведение активности АЭ при растяжении образца сплава $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ указывает на возможность уменьшения числа подвижных дефектов, блокировку скольжения, упрочнение материала в локальных объемах МС. К такому же предположению приводит статистический анализ импульсных потоков АЭ, проведенный в [11] для того же сплава.

Дислокационная природа АЭ в Ni обуславливает сравнительно малый разброс амплитуд импульсов на протяжении до образования микротрещин при $\epsilon=5\%$; среднее значение амплитуды $\bar{A}=250$ мкВ и среднеквадратичное отклонение $\sigma_A=430$ мкВ у Ni гораздо меньше, чем $\bar{A}=1260$ мкВ и $\sigma_A=1780$ мкВ у $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$, в котором импульсы большой амплитуды могут возникать на любых этапах растяжения образца. Акустическое излучение в МС чувствительно к механическим свойствам. Повышение прочности сплава $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$, сопровождающееся одновременным снижением разрывной деформации ϵ_f и пластичности, оцениваемой при изгибе ленты, приводит к уменьшению среднего суммарного числа сигналов (см. таблицу) и увеличению их амплитудно-энергетических характеристик.

Состав сплава	Тепловые эффекты кристаллизации ΔH , кал/г			σ_f , МПа	ϵ_f , %	N	
	исходный образец	участки образца после разрушения					
		активная зона	нейтральная зона				зона разрушения
$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{14}\text{C}_6$	19.3	—	23.2	20.0	2200	1.5	30 ± 20
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$	23.4	—	29.6	27.1	2600	3.1	520 ± 60
$\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ (1)	22.3	—	30.4	24.7	1200	3.0	320 ± 80
$\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ (2)	23.5	28.6	31.0	24.5	1460	2.4	100 ± 50
$\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ (3)	26.8	—	26.8	26.8	2040	2.0	40 ± 30

Примечание. Значения σ_f и ϵ_f определены с точностью $\pm 5\%$.

Надежно регистрируемое под нагрузкой акустическое излучение указывает на неравномерное, сложное протекание процессов структурных перестроений в МС. АЭ возникает, как известно, при динамических локальных процессах релаксации напряжений взрывного типа, что позволяет предположить, что места таких перестроений отличаются по своему термодинамическому состоянию от незвучавших нейтральных областей. Данную гипотезу представлялось возможным проверить благодаря нали-

Число у МС относительно низкотемпературного фазового перехода — кристаллизации, параметры которой эффективно изучаются методом ДСК.

Выделение акустически неодинаковых областей деформируемого образца, а следовательно, областей с различной степенью прошедшей пластической деформации позволило избирательно контролировать процесс тепловыделения при кристаллизации различных участков образцов, побывавших под нагрузкой. Образцы для ДСК вырезались из исходного недеформированного материала, а также из «активной» зоны, из нейтральной зоны, в которой не регистрировалась АЭ, и из зоны разрушения, в которой прошла магистральная трещина.

Полученные экзотермы кристаллизации изучаемых сплавов приведены на рис. 3. Обращает на себя внимание различное поведение образцов МС $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$, взятых из разных технологических партий (1, 2, 3), что связано, по-видимому, с неполной воспроизводимостью режима закалки, после которой материал оказывался в различных метастабильных структурных состояниях. При этом деформирование оказывает неодинаковое влияние на эти структурные состояния сплава. Так, характер кристаллизации сплава 1 резко изменяется: температура максимума экзотермы смещается на 30 К в низкотемпературную область и вместо трех пиков на кривой ДСК

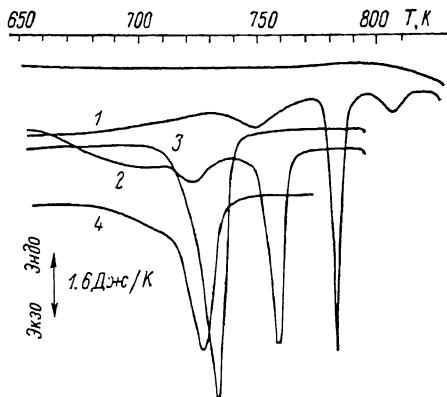


Рис. 3. Экзотермы кристаллизации МС.

1 — $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{P}_{14}\text{C}_8$, 2 — $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ 1 — исходный, 3 — $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ 1 — после деформации, 4 — $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ 2.

наблюдается один, площадь которого, нормированная на единицу массы, больше чем у исходного материала. Сплав 2 имеет аналогичную кривую для исходного состояния, но после растяжения вид этой кривой не изменяется, суммарный же тепловой эффект кристаллизации ΔH был также больше, чем у исходного. Сплав 3 имеет кривую ДСК в исходном состоянии, отличную от кривых сплавов 1 и 2, ее характер после растяжения оставался неизменным и возрастание энтальпии кристаллизации отсутствовало.

Результаты измерения тепловых эффектов кристаллизации, а также значения σ_f , ϵ_f и среднего суммарного числа импульсов АЭ N при деформировании образцов со скоростью $\dot{\epsilon} = 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ приведены в таблице.

Сплавы $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ 1, 2, 3 имеют различные механические характеристики несмотря на одинаковый химический состав. Аналогичный результат для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ наблюдался в [12] и отмечалось отсутствие объяснения. Как можно видеть, одноосное растяжение до разрыва исследованных образцов МС в большинстве случаев приводит к росту ΔH , что означает увеличение энтальпии материала за счет совершенной механической работы при одинаковом термодинамическом состоянии закристаллизованных исходных и деформированных образцов. Количество выделившейся теплоты в ходе непрерывного нагрева образца в большой степени зависит от объемной доли упорядоченной фазы отожженного сплава. С помощью рентгеновского фазового анализа по интенсивности дифракционных линий обнаружено различие объемной доли упорядоченной фазы в закристаллизованных в калориметре исходных и деформированных образцах, кроме сплава $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ 3.

Степень влияния одноосного растяжения на процесс кристаллизации зависит от структуры МС и определяется не только химическим составом, но и метастабильностью быстрозакаленного состояния, что видно из таблицы на примере различных партий образцов МС $\text{Co}_{74}\text{Fe}_6\text{B}_{20}$ 1, 2, 3.

Увеличение ΔH при деформации согласуется в целом с данными работы [13]. Однако величина тепловыделения в различных участках деформированного материала оказалась различной. Величина ΔH максимальна для акустически нейтральной зоны, а там, где наблюдалось значительное выделение энергии АЭ, в том числе и в зоне разрушения, тепловыделение ниже, что может быть связано с релаксацией напряжений при пластической деформации, ведущей к образованию полос сдвига. Поэтому оценка запаса энергии полосой сдвига, проведенная в [13], не может считаться полностью корректной.

Таким образом, сочетание АЭ и термического анализа является перспективным для изучения динамики дефектов в МС. В работе впервые показано, что под нагрузкой в МС могут одновременно протекать как локальные, динамические перестройки, вызывающие акустическое излучение, так и процессы, изменяющие метастабильное термодинамическое состояние материала и ведущие к изменению параметров кристаллизации, но не регистрируемые аппаратурой АЭ. В [2] указывается, что вопрос о подвижности дефектов высших порядков типа дисклинаций и супердислокаций является малоразработанным. Нам представляется, что дальнейшее изучение АЭ при деформировании металлических стекол может оказаться полезным для исследования названного вопроса.

Л и т е р а т у р а

- [1] Глезер А. М., Молотилов Б. В., Утевская О. Л. *Металлофизика*, 1983, т. 5, № 1, с. 29—45.
- [2] Владимиров В. И., Романов А. Е. *Дисклинации в кристаллах*. Л.: Наука, 1986. 224 с.
- [3] Лихачев В. А., Шудегов В. Е. В кн.: *Физика аморфных сплавов*. Ижевск, УдГУ, 1984, с. 17—25.
- [4] Morris R. S. J. *Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, N 5, p. 3250—3257.
- [5] Argon A. S. *Acta Met.*, 1979, vol. 27, N 1, p. 47—58.
- [6] Spaepen F. J. *Non-Cryst. Sol.*, 1978, vol. 91, N 2, p. 207—221.
- [7] Ахунов Р. М., Азимов Ш. Ш., Нарзуллаев Г. Х. В кн.: *Кинетика деформирования и разрушения композиционных материалов*. Л.: ФТИ, 1983, с. 190—201.
- [8] Ржевкин В. Г., Орлов Л. Г. В кн.: *Механизмы повреждаемости и прочность гетерогенных материалов*. Л.: ФТИ, 1985, с. 209—211.
- [9] Fitzgerald E. R. J. *Acoustic Soc.*, 1960, vol. 32, N 10, p. 1270—1279.
- [10] Pollock A. A. *Non-Destruct Test.*, 1973, vol. 6, N 5, p. 264—269.
- [11] Брагинский А. П., Виноградов А. Ю., Лексовский А. М., Медведев Б. М. *Письма в ЖТФ*, 1986, т. 12, № 18, с. 1111—1115.
- [12] Табачникова Е. Д. В кн.: *Структура и свойства аморфных сплавов*. Устинов: УдГУ, 1985, с. 91—97.
- [13] Chen H. S. *Appl. Phys. Lett.*, 1976, vol. 29, N 6, p. 328—330.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
27 мая 1987 г.
В окончательной редакции
24 сентября 1987 г.