

# Кинетика ползучести металлических стекол в условиях линейного нагрева

© В.А. Михайлов, В.А. Хоник

Воронежский государственный педагогический университет,  
394043 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 5 февраля 1997 г.  
В окончательной редакции 27 июня 1997 г.)

В рамках развиваемых представлений о кинетике необратимой структурной релаксации в поле внешних механических напряжений построена количественная модель ползучести металлических стекол в условиях линейного нагрева. Специально проведенный эксперимент подтвердил корректность полученного уравнения течения. Показано, что температурная зависимость ньютоновской вязкости определяется скоростью нагрева и энергетическим спектром необратимой структурной релаксации.

Исследования ползучести металлических стекол (МС) в условиях линейного нагрева были начаты достаточно давно [1,2] и продолжают до настоящего времени [3–7]. Было установлено, что при низких напряжениях МС проявляют ньютоновское течение [2–6], причем скорость деформации при данной температуре увеличивается с ростом скорости нагрева [2,4,5]. Измерения температурных зависимостей скорости ползучести дают надежную информацию об изменении вязкости с температурой, температурах стеклования и кристаллизации [1–6]. Следует отметить, однако, два обстоятельства, которые определяют необходимость дальнейшего исследования неизотермической ползучести МС. Во-первых, имеющаяся информация о влиянии условий эксперимента на кинетику ползучести является очевидно недостаточной, так как исследования [1–7] выполнены только при низких (менее 20–30 МПа) напряжениях, а данные о влиянии скорости нагрева [2,4,5] носят отрывочный характер. Во-вторых, и это наиболее существенно, остается полностью открытым вопрос об интерпретации установленных закономерностей. В единственной работе [8], посвященной этому вопросу, предпринята попытка численного расчета температурной зависимости вязкости на основе модели свободного объема с использованием семи (!) подгоночных параметров. Между тем модель свободного объема исходит из предположения о наличии единственной энергии активации вязкого течения МС. Это предположение представляется слишком грубым упрощением, поскольку многочисленные расследования свидетельствуют о непрерывном спектре энергий активации (см. [9–13], а также ссылки в [10–12]).

Учитывая изложенное, в настоящей работе были поставлены следующие задачи: 1) разработка количественной модели неизотермической ползучести на основе сформулированных ранее [11,13–18] представлений о кинетике необратимой структурной релаксации МС в поле внешних механических напряжений, послуживших основой для количественного описания изотермической ползучести [11,13,15], низкочастотного внутреннего трения [14,17] и релаксации напряжений [16]; 2) апробация этой модели на основе специально поставленного эксперимента.

## 1. Модель неизотермической ползучести

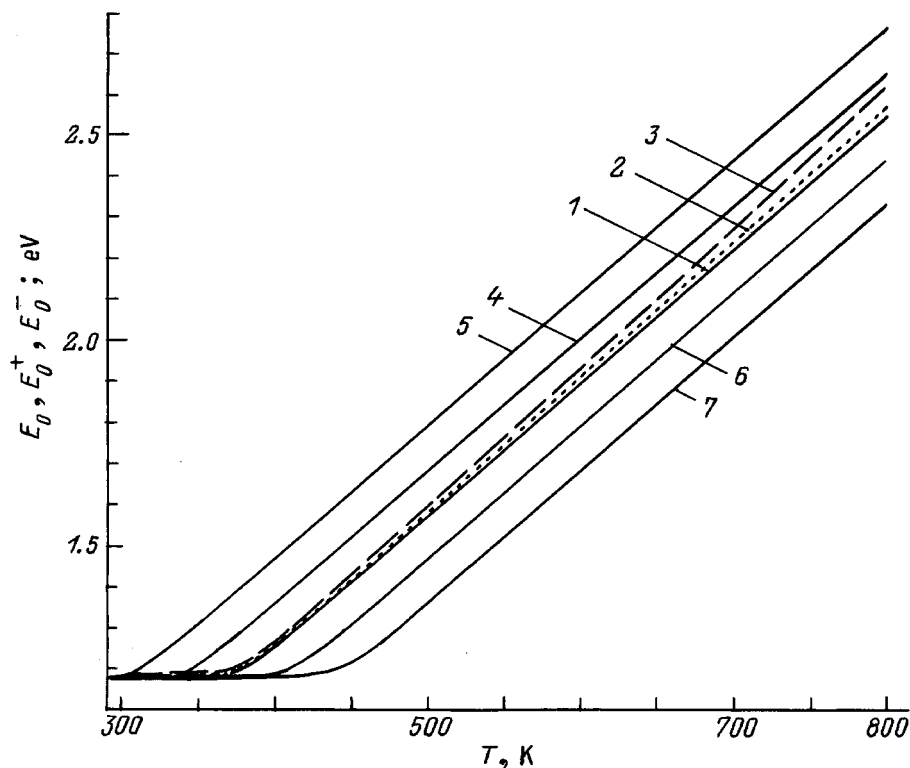
В рамках представлений [11–18] пластическая деформация МС в условиях интенсивной структурной релаксации (СР) есть результат совокупности необратимых, ориентированных внешним напряжением элементарных атомных перестроек в определенных областях структуры — центрах релаксации. Пусть  $N(E, T, t)dE$  — объемная плотность центров релаксации, имеющих в МС при температуре  $T$  в момент времени  $t$  и "срабатывающих" с энергиями активации от  $E$  до  $E + dE$ . Пусть стекло предварительно отжигается при температуре  $T_a$  в течение времени  $\tau$ , после чего начинается нагрев с постоянной скоростью  $\dot{T}$ . Используя дифференциальное кинетическое уравнение первого порядка, несложно показать [16], что кинетика уменьшения объемной плотности центров релаксации может быть описана уравнением

$$\begin{aligned} N(E, T, t) &= N_0(E) \exp\left(-\nu\tau \exp\left(-\frac{E}{kT_a}\right)\right) \\ &\times \exp\left(-\nu \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{k(T_a + \dot{T}t')}\right) dt'\right) \\ &= N_0(E)\Theta(E, T, t), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $N_0(E)$  — исходный энергетический спектр СР, формирующийся при изготовлении стекла. Описание кинетики релаксации под нагрузкой можно значительно упростить посредством введения характеристической энергии активации  $E_0$ , определяемой из условия [14,15]

$$\frac{\partial^2 N(E, T, t)}{\partial E \partial t} = 0. \quad (2)$$

Из условия (2) следует, что характеристическая энергия активации есть энергия, соответствующая максимальной скорости уменьшения объемной плотности центров релаксации. С ее помощью уравнение (1) может быть значительно упрощено, так как функция  $\Theta(E, T, t)$  резко возрастает от нуля до единицы вблизи  $E_0$ , в силу чего



**Рис. 1.** Температурные зависимости характеристических энергий активации в свободном от нагрузки (1–3) и напряженном (4–7) состояниях. 1–3 — зависимости  $E_0(T)$  при  $D = 0, 5$  и  $10 \text{ eV}^{-1}$  соответственно, 4, 5 —  $E_0^+(T)$ , 6, 7 —  $E_0^-(T)$ .  $\sigma V = 0.1$  (4, 6) и  $0.2 \text{ eV}$  (5, 7).

можно воспользоваться аппроксимацией

$$\Theta(E, T, t) = \begin{cases} 0, & E < E_0, \\ 1, & E \geq E_0. \end{cases} \quad (3)$$

Подчеркнем, что эта аппроксимация не приводит к сколько-нибудь существенной потере точности расчета кинетики релаксации [15]. Так, например, точное решение задачи об изотермической ползучести [11] и ее решение с использованием аппроксимации (3) [13] приводят к идентичным результатам.

Применяя условие (2) к уравнению (1), можно получить интегральное трансцендентное уравнение для характеристической энергии

$$\varphi(E_0) + \frac{\nu\tau}{kT_a} \exp\left(-\frac{E_0}{kT_a}\right) + \nu \int_0^t \frac{\exp(-E_0/k(T_a + \hat{T}t'))}{k(T_a + \hat{T}t')} dt' - \frac{1}{k(T_a + \hat{T}t)} = 0, \quad (4)$$

где первое слагаемое  $\varphi(E_0) = \frac{1}{N_0(E_0)} \left(\frac{\partial N_0(E)}{\partial E}\right)_{E=E_0}$  обусловлено зависимостью исходного спектра  $N_0(E)$  от энергии активации. Согласно [14,17], этот спектр является монотонно возрастающей функцией, которую в первом приближении можно аппроксимировать экспонентой

вида  $N_0(E) = F \exp(DE)$ , где  $F$  и  $D$  — некоторые параметры. В этом случае  $\varphi = D = \text{const}$ . Результаты численного решения уравнения (4) при  $D = 0, 5$  и  $10 \text{ eV}^{-1}$  для случая нагрева со скоростью  $1.2 \text{ K/min}$  после отжига при комнатной температуре ( $T_a = 293 \text{ K}$ ) в течение полугода ( $\tau = 1.55 \cdot 10^7 \text{ s}$ , что примерно соответствует термообработке реального МС перед началом испытаний) при  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  показаны кривыми 1–3 на рис. 1. При  $T < 350 \text{ K}$  характеристическая энергия практически не зависит от температуры, что обусловлено предварительной термообработкой стекла. При более высоких температурах  $E_0$  линейно растет с температурой, подчиняясь уравнению  $E_0 \approx AT$ , где угловой коэффициент  $A$  незначительно увеличивается от  $3.24 \cdot 10^{-3}$  до  $3.41 \cdot 10^{-3} \text{ eV/K}$  с ростом  $D$  от 0 до  $10 \text{ eV}^{-1}$ . Отметим, что аппроксимация спектров для МС на основе Fe–Ni и Co дает значения  $1.7 \leq D \leq 3.3 \text{ eV}^{-1}$  [16,17], что в несколько раз меньше максимальной величины  $D$ , использованной в настоящих расчетах. Таким образом, можно констатировать, что приближения ”плоского” ( $N_0 = \text{const}$ ) и экспоненциального возрастающего спектров приводят к практически одинаковым температурным зависимостям характеристической энергии. Поэтому в дальнейшем константа  $D$  принималась равной нулю.

Рассмотрим кинетику релаксации при наличии внешнего сдвигового напряжения  $\sigma_s = \text{const}$ . Для простоты будем считать, что имеются только два ти-

па центров релаксации, ориентированных благоприятно или неблагоприятно по отношению к внешнему напряжению, со спектральной плотностью  $N^+(E, T, t)$  и  $N^-(E, T, t)$  соответственно. Пусть напряжение прикладывается в момент окончания предварительного отжига и  $N^+(E, T_a, t = 0) = N^-(E, T_a, t = 0) = \frac{1}{2}N(E, T_a, \tau)$ . Приложенное напряжение будет уменьшать высоту активационных барьеров благоприятно ориентированных центров релаксации на величину  $\sigma_s V$  ( $V$  — активационный объем элементарного акта релаксации) и увеличивать его на такую же величину для неблагоприятно ориентированных центров. Записывая кинетические уравнения для благоприятно и неблагоприятно ориентированных центров (аналогичные уравнению (1)) и применяя к ним условие (2), можно получить два интегральных уравнения для кинетики характеристических энергий  $E_0^+$  и  $E_0^-$ , соответствующих максимальным скоростям уменьшения плотности благоприятно и неблагоприятно ориентированных центров релаксации. Эти уравнения имеют тот же вид, что и (4), с той лишь разницей, что  $E_0$  в подынтегральном выражении третьего слагаемого следует заменить на  $E_0^+ - \sigma_s V$  или  $E_0^- + \sigma_s V$ . Численные решения полученных уравнений при  $\sigma V = 0.1$  и  $0.2$  eV с использованием вышеуказанных значений параметров показаны кривыми 4–7 на рис. 1 (значение  $\sigma_s V = 0.1$  eV примерно соответствует стандартному уровню напряжений  $\sigma_s \propto 10^2$  МПа, используемых в экспериментах по ползучести, если  $V$  принять равным порядку десяти атомных объемов), откуда следует, что на стадии установившейся релаксации (когда стекло теряет память тепловой предыстории)  $E_0^\pm = E_0(T) \pm \sigma_s V$ . Для дальнейшего рассмотрения принципиально важно, что в этом случае

$$\frac{\partial E_0^+}{\partial T} = \frac{\partial E_0^-}{\partial T} = \frac{\partial E_0}{\partial T} = A. \quad (5)$$

Макроскопическую пластическую деформацию, обусловленную ориентированной структурной релаксацией в поле растягивающего напряжения  $\sigma$ , можно представить в виде [13,15] (пренебрегая изотропной усадкой)

$$\varepsilon_{sr}(t) = \sigma \Omega C \left[ \frac{1}{2} \int_{E_0(t=0)}^{E_0^+(t)} N_0(E) dE + \frac{1}{2} \int_{E_0(t=0)}^{E_0^-(t)} N_0(E) dE \right], \quad (6)$$

где  $\Omega$  — средний объем, охватываемый элементарным актом релаксации,  $C$  — параметр, учитывающий ориентирующее влияние внешнего напряжения на элементарные сдвиги. Скорость деформации при этом равна

$$\dot{\varepsilon}_{sr} = \frac{1}{2} \sigma \Omega C \dot{T} \left[ N_0(E_0^+) \frac{\partial E_0^+}{\partial T} + N_0(E_0^-) \frac{\partial E_0^-}{\partial T} \right].$$

Тогда, принимая во внимание (5) и учитывая, что  $\frac{1}{2}N_0(E_0^+) + \frac{1}{2}N_0(E_0^-) \approx N_0(E_0)$ , получаем уравнение для скорости деформации в процессе нагрева с постоянной скоростью

$$\dot{\varepsilon}_{sr}(T) = \sigma \dot{T} A N_0[E_0(T)] \Omega C. \quad (7)$$

Из (7) следует, что скорость деформации пропорциональна напряжению, скорости нагрева и объемной плотности центров релаксации, "срабатывающих" при данной температуре. Это соотношение было проверено в специальном эксперименте.

## 2. Методика эксперимента

Для исследований было выбрано МС  $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ , полученное стандартным методом одновалкового спиннингования в виде ленты толщиной  $15 \mu\text{m}$  и шириной  $14 \text{mm}$ . Аморфность исходного материала контролировалась рентгеновской дифрактометрией и просвечивающей электронной микроскопией. Из ленты вырубались образцы шириной  $2\text{--}3 \text{mm}$ , рабочая длина которых составляла  $50 \text{mm}$ . Измерения ползучести проводились с помощью специально изготовленной установки с абсолютным разрешением по удлинению около  $20 \text{nm}$ . Значения удлинения, температуры и времени автоматически записывались в компьютер через каждые  $10 \text{s}$ . Измерения проводились в вакууме  $\approx 10^{-3} \text{Pa}$  при скоростях нагрева  $1.2, 2.2, 3.3$  и  $5.3 \text{K/min}$  (реализуемых с погрешностью около  $1\%$ ).

Для исключения ошибки, связанной с паразитным тепловым расширением конструкции установки при нагреве, применялась следующая методика обработки данных. Если к образцу приложено растягивающее напряжение  $\sigma_0$ , то полную деформацию, фиксируемую датчиком удлинения, можно представить в виде

$$\varepsilon(\sigma_0) = \varepsilon_{sr}(\sigma_0) + \varepsilon_{el}(\sigma_0) + \varepsilon_{te},$$

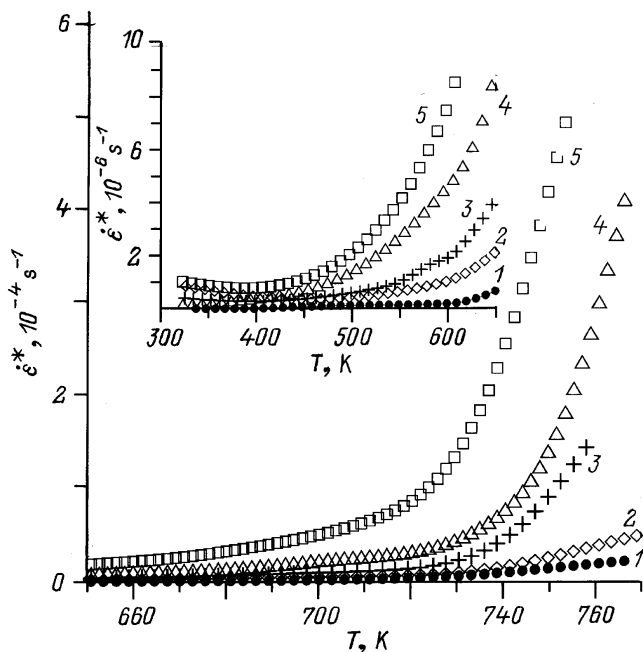
где  $\varepsilon_{sr}$  — пластическая деформация образца, обусловленная вышерассмотренным механизмом,  $\varepsilon_{el} = \sigma_0/M$  — упругая деформация образца ( $M$  — модуль Юнга),  $\varepsilon_{te}$  — паразитная тепловая деформация установки, не зависящая от напряжения. Записывая такое же уравнение для другого напряжения  $\sigma$ , нетрудно получить

$$\dot{\varepsilon}_{sr}(\sigma) - \dot{\varepsilon}_{sr}(\sigma_0) = \dot{\varepsilon}(\sigma) - \dot{\varepsilon}(\sigma_0) + \frac{(\sigma - \sigma_0)}{M^2} \dot{T} \frac{dM}{dT}. \quad (8)$$

Оценка скорости деформации, обусловленной температурной зависимостью модуля Юнга, показала, что последним слагаемым в правой части (8) можно пренебречь, так что

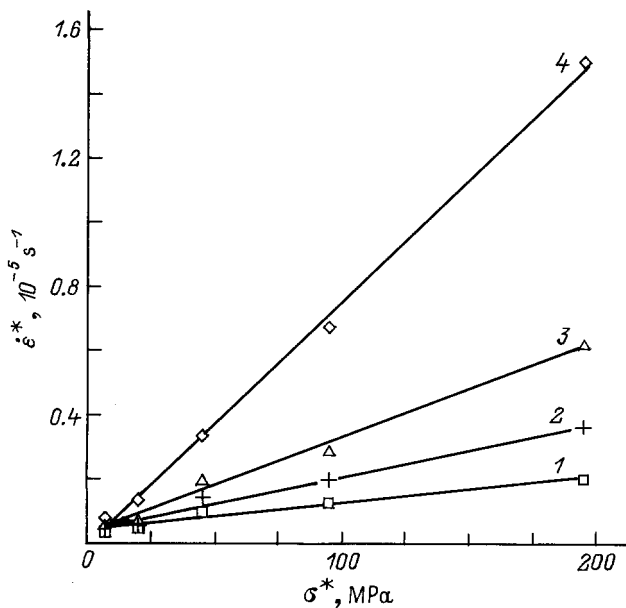
$$\dot{\varepsilon}^*(\sigma^*, T) = \sigma^* \dot{T} A N_0[E_0(T)] \Omega C, \quad (9)$$

где  $\dot{\varepsilon}^*(\sigma^*, T) = \dot{\varepsilon}(\sigma, T) - \dot{\varepsilon}(\sigma_0, T)$ ,  $\sigma^* = \sigma - \sigma_0$ . В качестве  $\sigma_0$  принималось минимально возможное напряжение на образце, равное  $5 \text{MPa}$ . Испытания проводились



**Рис. 2.** Температурные зависимости скорости деформации  $\dot{\epsilon}^*$  при скорости нагрева  $\dot{T} = 5.3 \text{ K/min}$  и различных напряжениях. 1 — 7, 2 — 20, 3 — 45, 4 — 95, 5 — 195. На вставке показаны начальные участки зависимостей  $\dot{\epsilon}^*(\sigma^*, T)$  в увеличенном масштабе.

при напряжениях  $\sigma^*$ , равных 7, 20, 45, 95 и 195 МПа (с погрешностью около 15%). Исходные двадцать кривых ползучести, соответствующие различным  $\sigma^*$  и  $\dot{T}$ , подвергались специальной процедуре локального сглаживания [19], после чего производилось их численное дифференцирование.



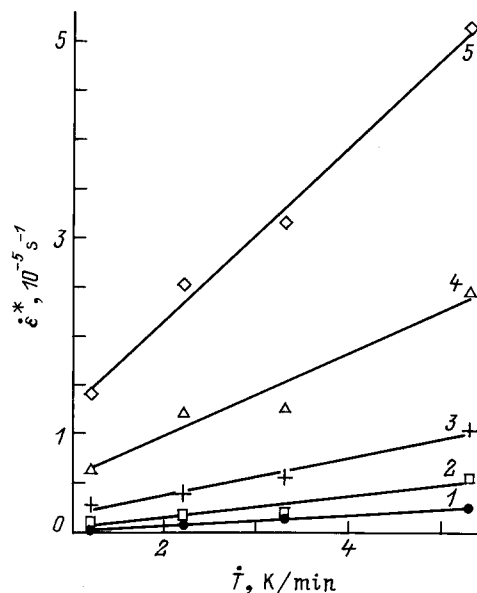
**Рис. 3.** Зависимости скорости деформации  $\dot{\epsilon}^*$  от приложенного напряжения при различных температурах и скорости нагрева  $\dot{T} = 3.3 \text{ K/min}$ .  $T$  (K): 1 — 523, 2 — 573, 3 — 623, 4 — 673.

Температура начала кристаллизации исследуемого МС по данным дифференциальной сканирующей калориметрии составила 810 К при скорости нагрева 5 К/мин.

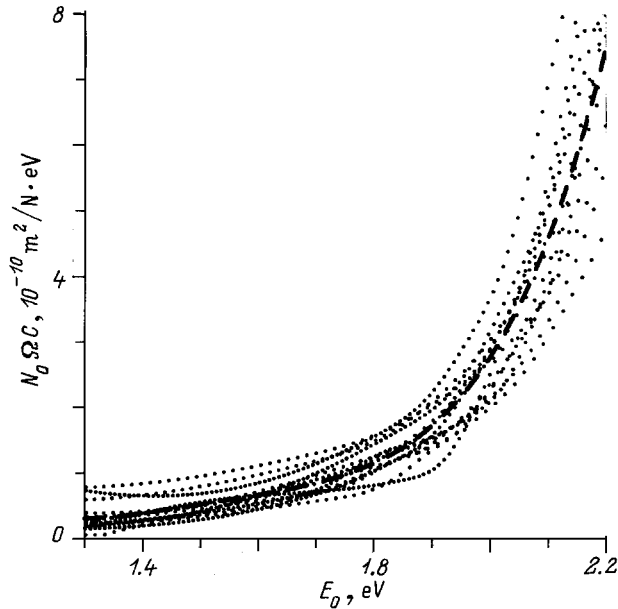
### 3. Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 2 показаны температурные зависимости  $\dot{\epsilon}^*$  при различных напряжениях и фиксированной скорости нагрева. Так же как и в ранних исследованиях [1–7], скорость деформации значительно возрастает с увеличением приложенного напряжения и температуры. Совокупность полученных зависимостей  $\dot{\epsilon}^*(\sigma^*, \dot{T}, T)$  была подвергнута дальнейшему анализу посредством построения графиков  $\dot{\epsilon}^* - \sigma^*$  и  $\dot{\epsilon}^* - \dot{T}$  при постоянных  $T$ ,  $\dot{T}$  и  $\sigma^*$ ,  $T$  соответственно. Примеры полученных при этом результатов показаны на рис. 3 и 4. Из рис. 3 следует, что скорость деформации линейно растет с увеличением приложенного напряжения (т.е. течение является ньютоновским) при фиксированной температуре и скорости нагрева. Рис. 4 показывает прямую пропорциональность между скоростью деформации и скоростью нагрева при постоянной температуре и постоянном напряжении. Такие же выводы были сделаны при анализе всех остальных данных. Эти выводы находятся в соответствии с формулой (9) и, таким образом, подтверждают обоснованность сделанных при ее выводе предположений.

Полученные результаты позволяют определить энергетический спектр необратимой СР исследуемого МС. Рассчитывая температурную зависимость произведения  $N_0 \Omega C$  согласно уравнению (9) и учитывая линейную связь между температурой и характеристической энергией активации, можно получить зависимость этого



**Рис. 4.** Зависимости скорости деформации  $\dot{\epsilon}^*$  от скорости нагрева при  $T = 703 \text{ K}$  и различных напряжениях.  $\sigma^*$  (МПа): 1 — 7, 2 — 20, 3 — 45, 4 — 95, 5 — 195.



**Рис. 5.** Совокупность результатов расчета энергетического спектра необратимой структурной релаксации МС  $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ .

произведения от энергии активации. С точностью до множителя  $\Omega C$  эта зависимость является энергетическим спектром необратимой СР. Результаты расчета функции  $N_0 \Omega C = f(E_0)$  с использованием четырнадцати исходных кривых ползучести, соответствующих различным напряжениям и скоростям нагрева, представлены на рис. 5, где штриховой кривой показана аппроксимация этой функции полиномом четвертой степени (возможна более грубая экспоненциальная аппроксимация с параметром  $D \approx 3$ ). Несмотря на некоторый разброс данных (обусловленный как ошибками определения скорости деформации, так и, очевидно, неодинаковостью атомной структуры образцов, вырезанных из различных участков исходной ленты), видно, что плотность центров релаксации монотонно растет с увеличением энергии активации. При этом какой-либо статистически значимой зависимости результатов расчета от напряжения или скорости нагрева обнаружено не было. Такой вид спектра свидетельствует об отсутствии в структуре исследуемого МС специфических "дефектов течения", характеризующихся одним или несколькими типами предпочтительного ближнего порядка и соответственно дискретным набором активационных параметров. Предположения о наличии подобных "дефектов" весьма четко высказываются в литературе (см., например, [20]). Очевидно, что необратимые термоактивируемые атомные перестройки возможны в любом месте структуры, поскольку именно в этом случае энергетический спектр СР не имеет явно выраженных особенностей.

В заключение отметим, что из формулы (7) следует выражение для сдвиговой ньютоновской вязкости

$$\eta(T) = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}_{sr}(T)} = \left[ 3\dot{T}AN_0[E_0(T)]\Omega C \right]^{-1}. \quad (10)$$

Из (10) следует, что температурная зависимость вязкости МС при температурах ниже температуры стеклования определяется скоростью нагрева и энергетическим спектром необратимой структурной релаксации, который "сканируется" при изменениях скорости неизотермической ползучести.

Авторы выражают признательность Н.П. Кобелеву (ИФТТ РАН) за помощь в работе.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований.

## Список литературы

- [1] P.M. Anderson III, A.E. Lord. *Mater. Sci. Eng.* **43**, 267 (1980).
- [2] A.I. Taub. *Rapid. Quench. Metals. Proc. 5 Int. Conf. Wurzburg* (1984). P. 1365.
- [3] X. Ma, Y. He. *Phys. Stat. Sol. (a)* **103**, k13 (1987).
- [4] A.R. Bhatti, B. Cantor. *Mater. Sci. Eng.* **97**, 479 (1988).
- [5] Zheng Fu-Qian. *Mater. Sci. Eng.* **97**, 487 (1988).
- [6] K. Russev, L. Stojanova. *Mater. Sci. Eng. A* **123**, 1, 59 (1990).
- [7] K. Russev, F. Sommer, P. Duhaj, I. Bakonyi. *J. Mater. Sci.* **27**, 3565 (1992).
- [8] K. Russev, B.J. Zappel, F. Sommer. *Scr. Met. Mater.* **32**, 2, 271 (1995).
- [9] M.R.J. Gibbs, J.E. Evetts, J.A. Leak. *J. Mater. Sci.* **20**, 7, 2517 (1985).
- [10] Г.А. Дзюба, И.В. Золотухин, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *ФТТ* **33**, 11, 3393 (1991).
- [11] А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *Изв. РАН. Сер. физ.* **57**, 11, 192 (1993).
- [12] V.A. Khonik, A.T. Kosilov. *J. Non-Cryst. Sol.* **170**, 270 (1994).
- [13] V.A. Khonik, A.T. Kosilov, V.A. Mikhailov. *J. Non-Cryst. Sol.* **192-193**, 420 (1995).
- [14] В.И. Белявский, О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *ФТТ* **38**, 1, 30 (1996).
- [15] О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Михайлов, В.А. Хоник. *Изв. РАН. Сер. физ.* **60**, 9, 124 (1996).
- [16] О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *ФТТ* **38**, 4, 1086 (1996).
- [17] О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. *ФТТ* **38**, 10, 3059 (1996).
- [18] А.Ю. Виноградов, В.А. Михайлов, В.А. Хоник. *ФТТ* **39**, 5, 885 (1997).
- [19] Л.И. Турчак. *Основы численных методов. М.* (1987). С. 74.
- [20] P.A. Duine, J. Sietsma, A. van den Beukel. *Acta. Met. Mater.* **40**, 4, 743 (1992).