

## Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов

© В.И. Бетехтин, А.М. Глезер\*, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт металловедения и физики металлов им.И.П.Бардина,  
107005 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 2 июля 1997 г.)

Исследуются и анализируются характеристики избыточного свободного объема в аморфных сплавах, полученных закалкой из расплава. С помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что под воздействием высокого гидростатического давления происходит уменьшение этого объема. Последнее ведет к повышению ряда характеристик механических свойств аморфных сплавов.

Ключевыми проблемами, касающимися механического поведения аморфных сплавов, являются выяснение атомного механизма гетерогенного пластического течения и условия зарождения квазихрупких трещин как альтернативного механизма релаксации внешних напряжений. Ввиду принципиального сходства процесса гетерогенного пластического течения в аморфных сплавах и процесса пластического течения в кристаллических материалах мы вправе предполагать, что, как и в кристаллах, пластическая деформация аморфных сплавов определяется совокупностью процессов зарождения, взаимодействия и аннигиляции дефектов — элементарных носителей пластической деформации.

Достаточно ясную картину всех стадий структурной релаксации и механизма пластической деформации аморфных сплавов способна дать модель свободного объема [1]. В нашем понимании свободный объем — это области пониженной плотности, характеризуемые определенным распределением по размерам (от долей атомного диаметра до сотен нанометров), зависящим от условий получения, состава, режима термического воздействия и ряда других факторов. В рамках этой модели мы имеем возможность проследить как теоретически, так и экспериментально эволюцию областей свободного объема от их зарождения из областей разрежения в расплаве через трансформацию формы и перераспределение по сечению аморфной матрицы при закалке расплава до изменения морфологии и параметров распределения по размерам этих дефектов при различных внешних воздействиях. Следует отметить, что при наличии непрерывного спектра размеров областей свободного объема различные фракции этих дефектов должны обладать существенно различающимися величинами энергии активации и механизмами миграции.

Остановимся кратко на экспериментальных доказательствах существования свободного объема в аморфных сплавах, полученных закалкой из расплава.

1) Известно [2], что плотность аморфных сплавов на несколько процентов ниже плотности кристаллических материалов того же химического состава. Как показали дилатометрические эксперименты, на стадии структур-

ной релаксации происходит уплотнение аморфной матрицы, связанное с частичной аннигиляцией и удалением избыточного свободного объема.

2) Эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей выявили существование в аморфных сплавах областей с флуктуациями электронной плотности размером от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров [3]. Изменение характеристик этих областей при наличии и при отсутствии поверхностно-активных добавок, а также по мере протекания процессов структурной релаксации позволяют предполагать, что основными центрами рассеяния являются области свободного объема. Установлено также [3], что эти области играют важную роль в процессах формирования микротрещин при механических воздействиях.

3) Исследования, выполненные методами сканирующей электронной микроскопии и автоионной микроскопии, непосредственно выявляют поры и субмикropоры, относящиеся к определенной фракции областей свободного объема [1]. Объемная плотность субмикropор особенно возрастает на стадии фиксируемого дилатометрически уплотнения, когда свободный объем наиболее интенсивно выходит из аморфной матрицы не только на внешние, но и на внутренние свободные поверхности.

4) При электронно-микроскопических исследованиях субмикрокристаллических сплавов на основе железа, полученных закалкой из жидкого состояния, то есть с помощью того же технологического приема, что и аморфные сплавы, наблюдается очень высокая объемная плотность призматических дислокационных петель и субмикropор ( $10^{10} - 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ ) [1]. По-существу эти дефекты, возникающие вследствие агломерации неравновесных высокотемпературных вакансий, являются избыточным свободным объемом кристалла [4]. Отличие от аморфного состояния состоит лишь в том, что вследствие эффектов вольф-брэгговского рассеяния мы имеем возможность легко визуализировать эти дефекты в кристалле, а также в том, что объемная плотность свободного объема в аморфном состоянии на два порядка выше той, которую мы выявляем электронно-микроскопически в быстро закаленных кристаллах.

В общем случае свободный объем можно разделить на избыточный и структурно-обусловленный. Категория избыточного свободного объема не накладывает существенных ограничений на структурную модель собственно аморфного состояния, поскольку может быть рассмотрена в качестве его дефекта, а не структурного элемента. Удаление избыточного свободного объема не приводит к изменению характера симметрии и топологических характеристик аморфного состояния. Именно эта, наиболее мобильная компонента свободного объема, ответственна за изменение структуры и физико-механических свойств аморфных сплавов на стадии структурной релаксации. Структурно-обусловленный свободный объем является элементом структуры, входя в состав атомных комплексов, определяющих топологические и композиционные характеристики аморфного состояния. Так, например, в случае поликластерной модели аморфного состояния [5] структурно-обусловленный свободный объем является обязательным элементом межкластерных границ.

Из всего вышесказанного вытекает важность детального изучения характеристик свободного объема, способных заметным образом повлиять на механическое поведение аморфных сплавов. В данном исследовании предпринята попытка проанализировать с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния форму областей свободного объема, характер их распределения по объему образцов, закаленных из расплава. Интерпретация данных малоуглового рассеяния до сих пор не выглядит однозначной, поскольку в принципе возможно несколько источников рассеяния: микронесплошности, частицы второй фазы, области, обогащенные легирующим элементом или обладающие повышенным уровнем внутренних напряжений. В связи с этим целесообразно введение физического параметра внешнего воздействия, который позволил бы однозначно связать характеристики малоуглового рассеяния с параметрами неоднородностей определенного типа. Таким параметром, на наш взгляд, является внешнее гидростатическое давление, поскольку известно, что оно способно эффективно уменьшать пористость широкого круга материалов [6–10]. При этом наблюдается, как правило, уменьшение средних размеров пор при их неизменной общей концентрации. В связи с этим в работе была поставлена также цель — установить влияние гидростатического давления на объемную долю и характер распределения по размерам областей свободного объема.

## 1. Материал и методика проведения экспериментов

Исследованные в работе аморфные сплавы  $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  (сплав 1),  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{24}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  (сплав 2) и  $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{12}$  (сплав 3) были получены методом закалки из расплава в виде ленты толщиной  $30\ \mu\text{m}$  и шириной 5 и 10 mm. Структурные исследования подтвердили

аморфное состояние сплавов при отсутствии каких-либо частиц второй фазы.

В работе использовалась малоугловая рентгеновская камера с коллимацией по Кратки (излучение  $\text{MoK}_\alpha$  или  $\text{CoK}_\alpha$ ). Установка обеспечивала определение параметров неоднородностей в диапазоне 3–300 nm. Для повышения надежности результатов проводилась независимая обработка данных различными методами. Гидростатическое давление до 1.5 GPa создавалось в бомбе высокого давления в масляной среде [8]. Измерение микротвердости проводилось по специально разработанной методике [11] на торцевой поверхности ленты. В работе определялась также прочность вырезанных из ленты образцов аморфных сплавов при их растяжении с постоянной скоростью нагружения до разрыва. Температура отпускной хрупкости аморфных сплавов определялась с помощью серии изохронных отжигов при различных температурах и последующих механических испытаниях на изгиб при комнатной температуре.

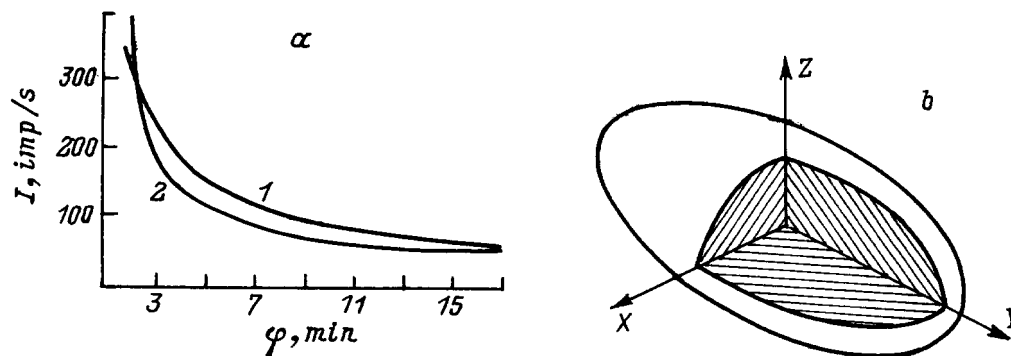
## 2. Экспериментальные результаты

Исследования методом рентгеновского малоуглового рассеяния показали, что характер рассеяния для трех исследованных составов аморфных сплавов качественно подобен. Рассеивающие неоднородности имеют слабо вытянутую форму, а их распределение по размерам явно неоднородно. Индикатрисы малоуглового рассеяния, снятые вдоль продольной оси ленты (оси  $X$ ), обладают большей крутизной и меньшей интегральной шириной по сравнению со съемкой в направлении, перпендикулярном оси ленты (оси  $Y$ ) (рис. 1, *a*).

Анализ показывает, что неоднородности имеют близкую к сферической, но слегка эллипсоидальную форму, поскольку сплюснуты по нормали к поверхности ленты и вытянуты в плоскости ленты в направлении оси  $Y$ . Таким образом, эллипсоидальные дефекты ориентированы длинной осью перпендикулярно направлению ленты в ее плоскости (рис. 1, *b*). Отношение длинной оси эллипса к короткой оси составляет величину 1.13–1.15. В связи с этим в дальнейшем будем использовать термин "размер поры", близкий к ее приведенному диаметру.

Обработка индикатрисы методом Гинье, а также вычисление и обработка инварианта для этого же сплава позволяют уверенно выделить по крайней мере две фракции неоднородностей со средними размерами около 100 и 20 nm (кривая 1 на рис. 2). Помимо этого, в изученных сплавах имеет место слабое рассеяние от неоднородностей с размерами 4–5 nm, а также (в области сверхмалых углов) рассеяние от неоднородностей размерами около 250 nm. (Анализ природы рассеяния от этих неоднородностей будет проведен отдельно.)

В целом картина малоуглового рассеяния и результаты ее интерпретации качественно подобны результатам, полученным при изучении аморфных сплавов на основе Fe–B [3].



**Рис. 1.** Анизотропия рентгеновского малоуглового рассеяния в зависимости от направления съемки (1 — съемка в плоскости YZ, 2 — съемка в плоскости XZ) (а) и рассчитанная форма рассеивающих неоднородностей (свободного объема) (б) для исследованных аморфных сплавов.

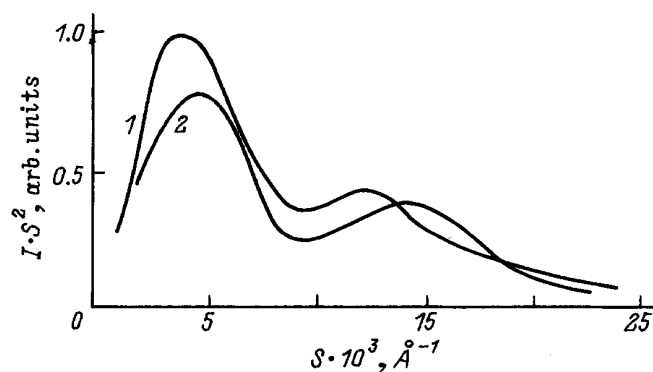
Результаты воздействия гидростатического давления сводятся к следующему. На рис. 2 приведены результаты исследования неоднородностей рассеяния аморфного сплава 1 после приложения гидростатического давления величиной 1 GPa. Видно, что наблюдается общее уменьшение интенсивности малоуглового рассеяния и средних размеров уверенно выявляемых рассеивающих неоднородностей. Расчеты показывают, что произошло уменьшение полного объема рассеивающих неоднородностей в среднем в 2 раза. Детальный анализ хода кривых в различных координатах, величин абсолютных интенсивностей рассеяния, внешнего вида кривой инварианта и самой его величины показал, что наблюдаемое рассеяние однозначно можно интерпретировать только как рассеяние на микронесплошностях (микропорах). Уменьшение интенсивности малоуглового рассеяния после приложения гидростатического давления оказалось с высокой точностью связано только с уменьшением объема рассеивающих частиц. При этом не наблюдается ни изменения концентрации, ни величин электронной плотности рассеивающих неоднородностей. Согласно [12], при изменении только размера неоднородностей должно выполняться определенное соотношение между изменением их размера ( $D$ ) и изменением интенсивности рассеяния ( $I$ ). В нашем случае (щелевая коллимация, почти округлые поры) это соотношение имеет вид:  $D^5 \sim I_{\varphi=0}$  [13]. Действительно, оказалось, что для сплава 1 после воздействия давления 1 GPa (время действия давления 10 s) величина  $D^5$  уменьшилась в 1.73 раза, а интенсивность рассеяния в 1.8 раза. Проведенные оценки подтверждают пустотную природу рассеивающих неоднородностей.

Полагая, что наблюдаемые неоднородности являются микропорами, можно сделать оценку величины их объемной доли. Для всех изученных сплавов это — единицы процентов. Существенно, что оценка объемной доли рассеивающих неоднородностей в предположении их иной природы дает нереальные величины — больше ста процентов.

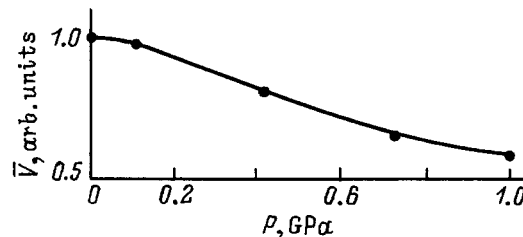
На рис. 3 приведена зависимость среднего объема пор от величины приложенного давления ( $P$ ). Видно, что поры начинают залечиваться

уже при весьма малых  $P \leq 0.1$  GPa. При больших давлениях наблюдается затухание этого процесса. Близкие зависимости были получены и для других сплавов и другой фракции пор.

На рис. 4 приведен инвариант рассеяния, полученный для сплава 2 в исходном состоянии после закалки из расплава (кривая 1) и после электролитического травливания поверхности на толщину около  $3 \mu\text{m}$  с каждой поверхности (кривая 2). Видно, что после снятия поверхности произошло существенное уменьшение размера рассеивающих центров, что свидетельствует о явно неоднородном распределении неоднородностей по размерам: более крупные области рассеяния сосредото-



**Рис. 2.** Инварианты индикатрис рассеяния сплава 2 до (1) и после действия гидростатического давления (2).



**Рис. 3.** Зависимость среднего объема пор от величины гидростатического давления.

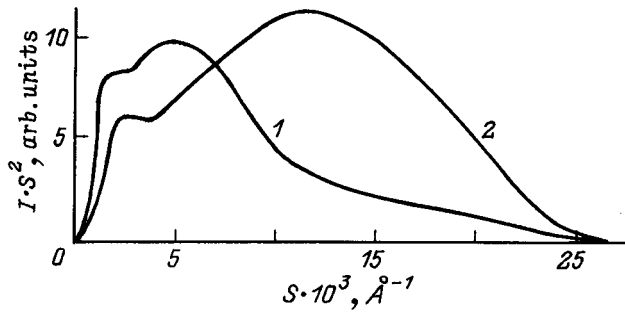


Рис. 4. Инварианты индикатрис аморфного сплава 2 до (1) и после электролитического травливания поверхности ленточных образцов (2).

чены в поверхностных областях ленточных образцов, а более мелкие — в срединных областях.

Как известно [6–10], залечивание микропор практически всегда приводит к улучшению физико-механических свойств материалов. Применительно к аморфным сплавам, исследованным в данной работе, экспериментально удалось выяснить, что приложение внешнего гидростатического давления повышает микротвердость сплавов в среднем на 7–9%. Аналогично влияет залечивание микропор на прочность аморфных сплавов при их растяжении до разрыва. Так, для образцов сплава 1 прочность при 18 и 100°C составила 1500 и 1400 МПа соответственно, а для тех же образцов после воздействия давления 1 ГПа прочность при указанных выше температурах увеличилась до значений 1610 и 1520 МПа, т.е. на 7–8%.

Еще более интересным представляется тот факт, что после обработки высоким давлением во всех трех аморфных сплавах произошло повышение температуры отпускной хрупкости, т.е. температуры вязкохрупкого перехода, наблюдающегося практически во всех аморфных сплавах типа металл–металлоид после их отжига выше критической температуры. Так, для сплава 3 переход в хрупкое состояние после предварительной обработки высоким давлением в 1 ГПа происходит после отжига при температуре на 50°C выше, чем в том же сплаве, не прошедшем такой обработки. Аналогичные результаты были получены и для других исследованных аморфных сплавов.

### 3. Обсуждение результатов

В данной работе приложение высокого гидростатического давления к аморфным сплавам снизило объемную долю рассеивающих неоднородностей и их средний размер, не изменив ни величину флуктуаций электронной плотности, ни объемную плотность центров рассеяния. Полная аналогия с обычными пористыми материалами не оставляет сомнений в том, что малоугловое рассеяние выявляет в аморфных сплавах, полученных закалкой из расплава, главным образом характеристики избыточного и структурно-обусловленного свободного объема.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что в аморфных сплавах помимо свободного объема атомного масштаба имеются заметно более крупные микронесплошности размером в десятки и сотни нанометров.

Рассмотрим возможный механизм влияния параметров закалки из расплава на распределение областей свободного объема по размерам, форме и поперечному сечению ленточных образцов аморфных сплавов при закалке на быстро вращающемся диске-холодильнике. Первоначальной посылкой при этом является наличие в расплаве перед его резким охлаждением на диске областей разрежения, размер и число которых тем больше, чем выше температура расплава [14]. В момент попадания капли расплава на охлажденную поверхность быстро вращающегося диска на области разрежения (будущие области избыточного свободного объема) действуют силы, величина и продолжительность действия которых определяют характеристики свободного объема после затвердевания расплава. Анализ совместного действия сил показывает, что области свободного объема, образующиеся при быстром затвердевании расплава, должны представлять собою в общем случае эллипсоиды, сплюснутые с разной степенью по оси, перпендикулярной поверхности ленточных образцов и с различным соотношением других осей в зависимости от конкретных параметров закалки и свойств материала. Это соответствует экспериментальным данным, представленным на рис. 1. Влияние центробежных сил зависит от скорости закалки и выражается в неравномерности распределения дефектов по поперечному сечению ленты, что также подтверждается экспериментально (рис. 4). В поверхностных областях средний размер свободного объема гораздо выше, чем в срединных участках.

В рамках подобной "силовой" модели температура расплава и эффективная скорость закалки влияют на распределение свободного объема по размерам двояко: температура расплава ответственна в основном за общее количество областей пониженной плотности, которое может быть "заморожено" при закалке, и за сдвиг распределения по размерам в сторону больших значений при повышении температуры расплава. Эффективная скорость закалки ответственна за реально "замораживаемое" общее количество дефектов и за сдвиг распределения по размерам в сторону меньших величин при возрастании эффективной скорости охлаждения расплава.

В работе [15] впервые была сформулирована структурная модель отпускной хрупкости аморфных сплавов, заключающаяся в том, что после отжига выше некоторой критической температуры происходит смена механизма разрушения. Подобная смена связана с облегчением процесса зарождения хрупких трещин на микропорах релаксационного происхождения, возникших в результате коалесценции областей избыточного свободного объема. Каждому аморфному сплаву с определенным распределением по размерам областей свободного объема соответствует определенная критическая температура вязко-

хрупкого перехода, приводящая к возникновению достаточного для макроразрушения числа пор закритического размера. Осуществленные нами гидростатические воздействия, изменяя это распределение в сторону меньших значений, очевидно, приводят к повышению критической температуры, необходимой для создания закритических микропор. Таким образом, эксперименты по влиянию гидростатического давления на температуру отпускной хрупкости, описанные в данной работе, подтвердили, с одной стороны, справедливость релаксационной модели отпускной хрупкости, предложенной в работе [15], и, с другой стороны, показали еще один путь воздействия на критическую температуру вязкохрупкого перехода в аморфных сплавах.

Существенно, что эксперименты по гидростатическому залечиванию пор дают в принципе новую информацию о механизмах пластичности в аморфных сплавах. Ясно, что уменьшение размера пор под давлением возможно только за счет протекания процессов микропластического течения (температура слишком низка для протекания диффузионных процессов). Анализ кривой на рис. 3 показывает, что пороговое давление начала процесса залечивания или очень мало ( $\lesssim 0.1$  ГПа), или даже вообще отсутствует. Предварительные данные свидетельствуют также о том, что степень залечивания зависит от времени воздействия и слабо зависит от размера пор. Совокупность этих результатов позволяет предполагать, что в этом случае реализуется механизм вязкого течения, характерный для аморфных материалов. В связи с этим отметим, что залечивание пористости в кристаллических материалах осуществляется дислокационным механизмом, для которого характерно наличие порогового давления залечивания, независимость эффекта залечивания от времени его действия (в диапазоне  $10^{-3} - 10^4$  с), повышение степени залечивания при увеличении размера микронесплошностей [6–10].

В заключение остановимся на обсуждении природы самой мелкой и самой крупной выявленных нами фракций рассеивающих неоднородностей размером 4 и 250 нм. Поведение малоуглового рассеяния после приложения давления не позволяет однозначно интерпретировать их как субмикронесплошности, поскольку их объемная доля практически не уменьшилась после обработки высоким гидростатическим давлением. По-видимому, мы имеем дело с рассеивающими неоднородностями иной природы, характеристики которых нуждаются в дополнительных исследованиях.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать заключение, что в аморфных сплавах, полученных закалкой из жидкого состояния, имеются слегка эллипсообразные субмикронесплошности с размерами 20–100 нм, неоднородно распределенные по сечению ленточных образцов. Уменьшение объемной доли этих дефектов аморфного состояния в результате воздействия высоких гидростатических давлений приводит к изменению ряда механических свойств исследованных материалов.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант 97-02-17412), а также В.И. Матвееву за определение прочности аморфных сплавов.

## Список литературы

- [1] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М. (1992). 206 с.
- [2] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. М. (1987). 328 с.
- [3] А.М. Глезер, В.И. Бетехтин. ФТТ **38**, 6, 1784 (1996).
- [4] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов, В.В. Соснин. ФММ **58**, 2, 370 (1984).
- [5] А.С. Бакай. Поликластерные аморфные структуры и их свойства. М. (1984). 54 с.
- [6] П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин. Поры в твердом теле. М. (1990). 373 с.
- [7] В.И. Бетехтин, А.И. Петров, А.Г. Кадомцев. ФММ **67**, 3, 5644 (1989).
- [8] V. Sklenicka, V.I. Betekhtin, K. Kucharova, A.G. Kadomtsev, A.I. Petrov. Scripta Met. **25**, 2559 (1991).
- [9] А.И. Петров, М.В. Разуваева, В.И. Бетехтин. Механика композит. материалов **6**, 1112 (1989).
- [10] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев. Цемент, **5–6**, 16 (1991).
- [11] А.М. Глезер, О.Л. Утевская. В сб.: Композиционные прецизионные сплавы. М. (1983). С. 78.
- [12] A. Guinier, G. Fournet. Small-Angle Sattering of X-Rays. London (1995). 212 p.
- [13] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, В.А. Конькова, А.И. Петров. Препринт ФТИ № 1076. Л. (1986). 18 с.
- [14] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. Л. (1972). 424 с.
- [15] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов, О.Л. Утевская. ФММ **58**, 5, 991 (1984).