

01,07

Внутренние напряжения деформационной природы в объемных металлических стеклах системы Pd–Cu–Ni–P

© Г.В. Афонин¹, С.В. Хоник², А.А. Калоян³, В.А. Хоник¹

¹ Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³ НБИК-центр, РНЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: khonik@vsru.ac.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2012 г.)

В окончательной редакции 12 апреля 2012 г.)

На основе измерений релаксации крутящего момента определены эффективные внутренние сдвиговые напряжения, возникающие при разгрузке объемных металлических стекол системы Pd–Cu–Ni–P, деформированных в режиме гомогенного течения ниже температуры стеклования T_g . Показано, что уровень эффективных внутренних напряжений плавно снижается с температурой, приближаясь к нулю при $T \rightarrow T_g$. Обсуждаются возможные механизмы образования внутренних напряжений при варьировании условий эксперимента.

1. Введение

Вопросы пластического деформирования металлических стекол (МС) остаются предметом неослабевающего интереса в течение длительного времени. В последнее десятилетие этот интерес стимулируется „объемными“ металлическими стеклами толщиной до нескольких сантиметров, имеющими значительный потенциал практического применения [1]. Деформационные явления в объемных МС в настоящее время интенсивно изучаются [1,2]. Многолетние исследования, однако, не привели к адекватному пониманию микромеханизма пластического деформирования МС и его возможной эволюции при изменении температуры, скорости деформации и структурного состояния стекла [2]. Это связано с определенной односторонностью проведенных экспериментов. В частности, слабо исследован вопрос о внутренних напряжениях σ_i , возникающих в процессе пластического течения МС. Этот вопрос представляется весьма важным, поскольку движущей силой деформации является не приложенное сдвиговое напряжение σ , а эффективное напряжение $\sigma^* = \sigma - \sigma_i$, что становится особенно существенным при высоком уровне σ_i . Кроме того, уровень внутренних напряжений может свидетельствовать в пользу той или иной модели деформации. Например, популярная в настоящее время модель „свободного объема“ [2,3] предполагает экспоненциальную зависимость скорости деформации от величины „свободного объема“, что в условиях локализованного течения приводит к катастрофическому снижению сдвиговой вязкости в полосе сдвига. Понятно, что такой механизм должен вызывать быструю релаксацию внутренних напряжений. Наоборот, высокий уровень внутренних напряжений во время и после окончания деформации свидетельству-

ет о высокой вязкости деформированной структуры и необходимости применения деформационных моделей, оперирующих дальнедействующими полями упругих напряжений.

В литературе имеется лишь несколько работ с информацией о внутренних напряжениях, возникающих при деформации МС. В первую очередь это работы [4–6], выполненные в 90-х годах прошлого века на ленточных МС на основе Ni и Co, приготовленных спинингованием расплава со скоростью $\sim 10^6$ K/s. Было установлено, что деформация растяжением при комнатной температуре приводит к возникновению внутренних напряжений, которые составляют 93–96% от первоначально приложенного напряжения. Повышение температуры приводит к постепенному снижению σ_i . В недавней работе [7], выполненной на объемных МС Zr–(Cu,Ag)–Al (скорость закалки расплава $\sim 10^2$ K/s), установлен факт образования высоких внутренних напряжений при температурах на 150 K выше комнатной и их снижения по мере повышения температуры. Другие данные о внутренних напряжениях деформационной природы в МС нам неизвестны. Настоящая работа посвящена определению сдвиговых внутренних напряжений в стеклах системы Pd–Cu–Ni–P, расплавы которой имеют высокую стеклообразующую способность [8].

2. Методика эксперимента

Для исследования были выбраны МС Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ и Pd_{43.2}Cu₂₈Ni_{8.8}P₂₀, расплавы которых существенно различаются своей стеклообразующей способностью [8]. Мотивацией такого выбора явился установленный факт зависимости кинетики релаксации МС от стеклообразующей способности материнских расплавов [9]. Для

сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ критическая скорость закалки $R_c \approx 0.1 \text{ K/s}$ [8], что более чем на порядок выше $R_c \approx 0.005 \text{ K/s}$ для $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ [8]. При этом последний сплав считается лучшим стеклообразователем среди всех металлических систем [10].

Исходные сплавы изготавливались прямым сплавлением компонентов (чистота не хуже 99.95%) в вакуумированной толстостенной кварцевой ампуле методом двухтемпературного синтеза. Полученные сплавы подвергались реактивной закалке со скоростью около 200 K/s в медную изложницу с полостью размером $2 \times 3 \times 60 \text{ mm}$. Некристалличность отливок контролировалась синхротронной дифракцией ($\lambda = 0.05668 \text{ nm}$) в РНЦ „Курчатовский институт“ (Москва). Температуры стеклования T_g , определенные по началу эндотермической реакции (калориметр Mettler–Toledo DSC1), составили 559 и 568 К для стекол $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ и $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ соответственно. При этом температуры начала кристаллизации T_c оказались равными 622 и 641 К.

Внутренние напряжения определялись путем измерений релаксации напряжений в процессе ступенчатой разгрузки. Измерения осуществлялись с помощью деформационной крутильной микромашины, разработанной ранее [11] и модернизированной к моменту настоящего исследования в части крепления образца, реализации метода оптического рычага и компьютеризированных измерений крутящего момента. Образцы для испытаний вырезались из отливок и шлифовались до поперечного сечения $(40\text{--}60) \times (40\text{--}60) \mu\text{m}$. Крепление образцов (рабочая длина 1–2 мм) осуществлялось механически. Приложенный крутящий момент M определялся по углу кручения φ калиброванной кварцевой нити диаметром $100 \mu\text{m}$, прикрепленной последовательно к образцу через недеформируемую крестовину с укрепленным на ней зеркалом (см. [11]). Угол кручения нити измерялся методом оптического рычага по смещению отраженного от зеркала лазерного пятна на позиционно-чувствительном фотодатчике Hamamatsu S1352. Расчет M проводился по формуле [12]

$$M = \frac{\pi G_q d_q^4 \varphi}{32 l_q},$$

$G_q = 31 \text{ GPa}$ — модуль сдвига кварца, d_q и l_q — диаметр и длина кварцевой нити соответственно. Начальный крутящий момент M_0 выбирался в зависимости от необходимого максимального сдвигового напряжения σ_0 на поверхности образца прямоугольного поперечного сечения и рассчитывался по формуле $M_0 = \sigma_0 abc^2$, где b и c — длинная и короткая стороны поперечного сечения образца соответственно, а числовой коэффициент $a = 1/(3 + 1.8 \frac{b}{c})$ [12]. Геометрия поперечного сечения определялась с помощью оптического микроскопа. Исходный образец нагревался до заданной температуры со скоростью 5 K/min , сразу же нагружался требуемым крутящим моментом M_0 , угол кручения системы образец–крестовина–кварцевая нить фиксировался, и начинались автоматические измерения (три

измерения в секунду) релаксации угла кручения кварцевой нити $\varphi(t)$, который все время пересчитывался в приложенный крутящий момент $M(t)$. По истечении заданного времени релаксации угол кручения системы образец–крестовина–кварцевая нить скачкообразно уменьшался и снова фиксировался, после чего начинались новые измерения релаксации напряжений. Описанная процедура повторялась необходимое число раз. Максимальное поверхностное сдвиговое напряжение в процессе релаксации рассчитывалось как $\sigma(t) = M(t)/abc^2$. Отметим, что эта формула предполагает линейный рост сдвигового напряжения с расстоянием от оси кручения, как это имеет место при упругом нагружении [12]. Это условие, вообще говоря, может нарушаться при кручении, вызывающем необратимую деформацию. Однако для вязкоупругих максвелловских тел, каковыми с хорошей точностью являются МС в исследуемом в настоящей работе интервале температур, это условие остается в силе, что было подтверждено соответствующими расчетами [13].

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены результаты одного из проведенных экспериментов. После нагрева до 475 К образец МС $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ нагружался крутящим моментом так, что начальное максимальное поверхностное напряжение σ_0 составляло 1000 МПа, и измерялась релаксация напряжений в течение 2000 с. Далее образец разгружался на $\Delta\sigma \approx 30 \text{ МПа}$, и в течение 500 с снова измерялась релаксация напряжений. Эта процедура повторялась далее семь раз. После шестой разгрузки σ сначала увеличивается и затем начинает падать, как показано на вставке *c*. Напряжение, соответствующее условию $d\sigma/dt = 0$, равно внутреннему сдвиговому напряжению σ_i [14]. После седьмой и последующей разгрузки σ всегда растет со временем, так как приложенное напряжение меньше, чем внутреннее, т.е. $\sigma < \sigma_i$. Если приложенное напряжение не изменяется с течением времени, то $\sigma = \sigma_i = \text{const} \neq f(t)$. Тот факт, что σ после шестой разгрузки сначала растет, а затем убывает (вставка *c*), свидетельствует о том, что σ_i зависит от времени. Это безусловно вызвано структурной релаксацией, протекающей при измерениях. Однако после первых пяти разгрузок σ всегда убывает, а после седьмой разгрузки всегда растет, из чего можно сделать вывод, что $190 < \sigma_i < 237 \text{ МПа}$.

Аналогичным образом были проведены исследования обоих МС при трех начальных напряжениях $\sigma_0 = 250, 1000$ и 2000 МПа , трех временах первой релаксации (до первой разгрузки) $t = 1000, 2000$ и 4000 s и восьми температурах в интервале $400 \leq T \leq 525 \text{ K}$. Измерения при $T > 525 \text{ K}$ и $T < 400 \text{ K}$ оказались невозможными, так как в первом случае скорость релаксации слишком велика, а во втором величина релаксации меньше разрешения используемой методики. Результаты измерений приведены на рис. 2 в виде зависимости нормированного

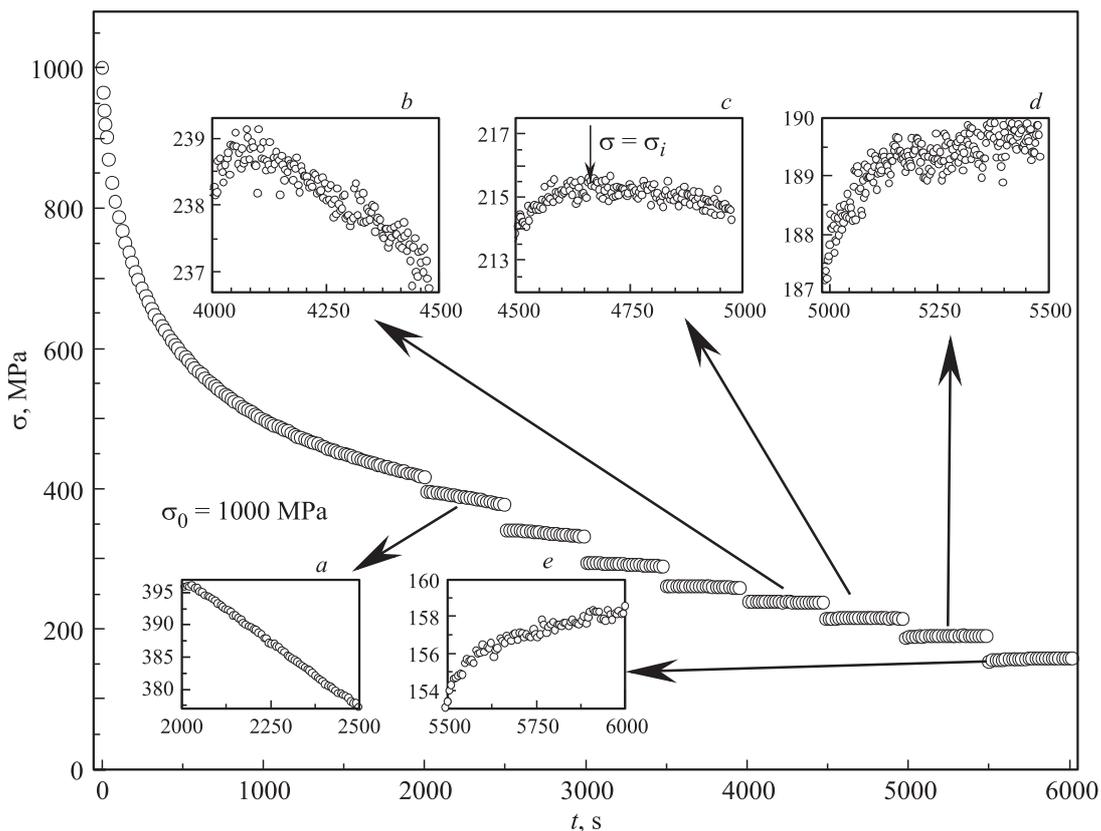


Рис. 1. Релаксация напряжений МС Pd_{43.2}Cu₂₈Ni_{8.8}P₂₀ в условиях ступенчатой разгрузки при $T = 475$ К. На вставках *a–e* показаны фрагменты релаксации в увеличенном виде, демонстрирующие изменение характера релаксации от нормального (снижение σ со временем) к аномальному (рост σ) по мере разгрузки.

эффективного внутреннего максимального поверхностного напряжения σ_i/σ_0 от абсолютной температуры. При $T = 400$ К величина σ_i/σ_0 превышает 0,8, монотонно снижаясь с повышением температуры, так что

наблюдается тенденция $\sigma_i/\sigma_0 \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_g$. Важная особенность состоит в том, что зависимости σ_i от величины начального напряжения σ_0 и времени релаксации t до первой разгрузки в пределах погрешности измерений обнаружено не было; таким образом, эффективное внутреннее напряжение составляет определенную долю от σ_0 , уменьшающуюся с температурой. Существенных различий зависимостей $\sigma_i(T)/\sigma_0$ для исследуемых МС установлено не было.

4. Обсуждение результатов

Прежде всего отметим, что температурный интервал $400 \leq T \leq 525$ К, в котором проводились измерения, входит в интервал (~ 400 К $< T < T_g$) интенсивной структурной релаксации МС [15]. Свойства стекла и их эволюция при термообработке в этом интервале существенным образом зависят от кинетики структурной релаксации. Деформация МС при этих температурах является гомогенной и может быть интерпретирована как структурная релаксация, ориентированная внешним напряжением. В частности, сдвиговая вязкость при этих температурах полностью определяется кинетикой структурной релаксации [15]. Следует поэтому ожидать, что и внутренние напряжения, формирующиеся при разгрузке

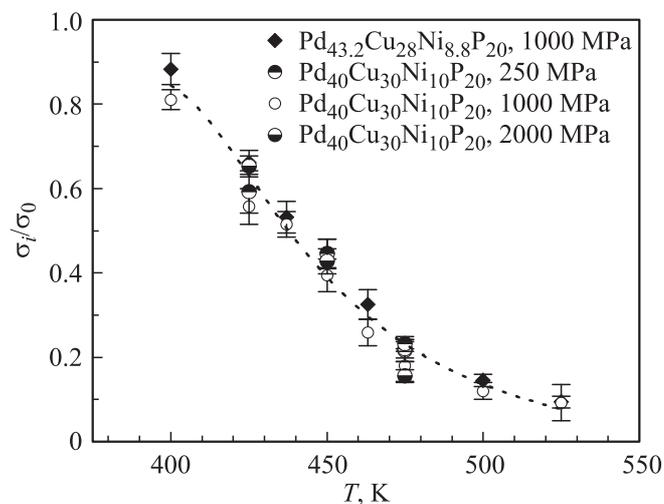


Рис. 2. Температурная зависимость эффективного нормированного напряжения σ_i/σ_0 для исследуемых МС. Штриховая кривая — результат усреднения.

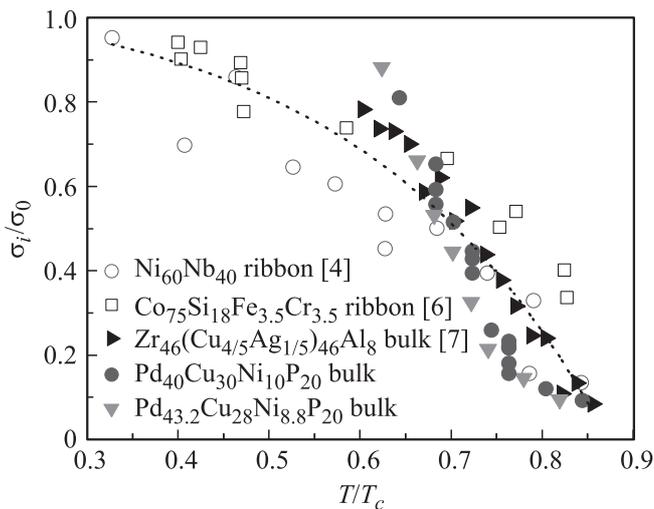


Рис. 3. Зависимость σ_i/σ_0 от гомологической температуры T/T_c для различных ленточных и объемных металлических стекол. Штриховая кривая — результат усреднения.

после гомогенной деформации, должны также определяться кинетикой структурной релаксации. Механизм формирования внутренних напряжений был предложен ранее [16,17] при изучении возврата деформации, возникающего при разгрузке после гомогенной деформации. Гомогенная деформация в модели [16] реализуется путем совокупности независимых термоактивируемых ориентированных локальных атомных перестроек, а внутренние напряжения обратного знака возникают в недеформированных областях в результате разгрузки. Равенство скоростей релаксации в поле приложенного и внутренних напряжений определяет эффективное внутреннее напряжение, которое снижается с ростом температуры.

Представляет интерес сравнить полученные результаты с имеющимися в литературе. Такое сравнение представлено на рис. 3, где результаты определения σ_i/σ_0 для объемных стекол (скорость закалки $\sim 10^2$ K/s) [7] показаны совместно с данными [4–6], полученными на ленточных МС (скорость закалки $\sim 10^6$ K/s). Для возможности сопоставления результатов, полученных на стеклах разной термической стабильности, по оси абсцисс отложена гомологическая температура T/T_c , где T_c — температура начала кристаллизации, определенная калориметрически. Видно, что имеющиеся данные, несмотря на некоторый разброс, удовлетворительно соответствуют штриховой кривой, полученной при усреднении всех данных. Отсюда следует вывод, что изменение скорости закалки при изготовлении стекла на четыре порядка, которое существенно меняет его плотность [18], в пределах ошибки измерений не влияет на величину σ_i/σ_0 и ее зависимость от температуры. Этот вывод согласуется с установленным фактом независимости сдвиговой вязкости от плотности МС (или „величины свободного объема“, замороженного при закалке) [18].

Несмотря на то что нам не удалось провести измерения ниже 400 К, наличие показанной на рис. 3 корреляции для разных МС позволяет вполне уверенно предполагать, что внутреннее напряжение будет расти с понижением температуры, достигая $\sigma_i/\sigma_0 \approx 0.9$ в области комнатных температур. Скорость структурной релаксации при этих температурах пренебрежимо мала [15], так что механизм образования внутренних напряжений с ней связан быть не может. Исследования [19] показали, что в условиях кинетически заторможенной структурной релаксации пластическая деформация МС становится локализованной в полосах сдвига. Измерения релаксации напряжений на ленточных образцах с помощью прецизионной разрывной машины струнного типа показали [4–6], что эффективное внутреннее напряжение при комнатной температуре достигает 96% от первоначально приложенного напряжения и, что весьма важно, величина σ_i не изменяется по крайней мере в течение часа [5]. Это фактически исключает возможность интерпретации полосы сдвига как области существенно пониженной вязкости, как часто предполагается [20]. Наоборот, высокий уровень внутренних напряжений и отсутствие их релаксации являются аргументом в пользу интерпретации локализованной деформации МС в терминах дальнедействующих полей упругих напряжений, когда локальные атомные перестройки, происходящие в этих полях, являются, по существу, второстепенным явлением.

5. Заключение

Разгрузка образцов объемных МС системы Pd–Cu–Ni–P, деформированных сдвигом в режиме гомогенного течения в интервале $400 \leq T \leq 525$ К, вызывает образование внутренних напряжений, величина которых плавно уменьшается с ростом температуры в пределах этого интервала от 80–85 до $\sim 10\%$ от первоначально приложенного напряжения σ_0 независимо от его величины. Вероятной причиной образования этих внутренних напряжений является ориентированная структурная релаксация в поле внешних напряжений, приводящая к возникновению напряженного состояния противоположного знака после разгрузки по механизму, предложенному в работе [16]. Сопоставление полученных результатов для объемных и ленточных МС приводит к выводу о том, что изменение на четыре порядка скорости закалки, реализуемой при их изготовлении и существенно меняющей их плотность, не влияет на величину внутренних напряжений. Этот факт согласуется с независимостью кинетики структурной релаксации МС от величины „избыточного объема“, замороженного при закалке.

Список литературы

- [1] A. Inoue, A. Takeuchi. *Acta Mater.* **59**, 2243 (2011).
- [2] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty. *Acta Mater.* **55**, 4067 (2007).

- [3] F. Spaeren. *Acta Met.* **25**, 407 (1977).
- [4] И.В. Золотухин, А.Т. Косилов, Т.Н. Рябцева, В.А. Хоник. *ФММ 11*, 175 (1990).
- [5] И.В. Золотухин, А.Т. Косилов, В.А. Хоник, Т.Н. Рябцева, А.Н. Лукин, Г.Ф. Прокошина. *ФТТ 32*, 1378 (1990).
- [6] V.A. Khonik, T.N. Ryabtseva. *Scripta Met. Mater.* **39**, 571 (1994).
- [7] G.V. Afonin, S.V. Khonik, R.A. Konchakov, N.P. Kobelev, A.A. Kaloyan, V.A. Khonik. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 220 (2012).
- [8] S. Guo, Z.P. Lu, C.T. Liu. *Intermetallics* **18**, 883 (2010).
- [9] G.V. Afonin, S.V. Khonik, R.A. Konchakov, Yu.P. Mitrofanov, N.P. Kobelev, K.M. Podurets, A.N. Tsyplakov, L.D. Kaverin, V.A. Khonik. *Intermetallics* **19**, 1298 (2011).
- [10] J. Schroers, W.L. Johnson. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2069 (2002).
- [11] V.A. Khonik, A.T. Kosilov, V.A. Kuzmitshev, G.A. Dzuba. *Acta Met. Mater.* **40**, 1387 (1992).
- [12] С.П. Тимошенко. *Сопротивление материалов. Элементарная теория и задачи.* Наука, М. (1965). Т. 1. С. 245.
- [13] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, V.S. Zhelezny. *J. Non-Cryst. Solids* **223**, 241 (1998).
- [14] V.I. Dotsenko. *Phys. Status Solidi B* **93**, 11 (1979).
- [15] V.A. Khonik. *Phys. Status Solidi A* **177**, 173 (2000).
- [16] V.A. Khonik, A.T. Kosilov. *J. Non-Cryst. Solids* **170**, 270 (1994).
- [17] K. Csach, Yu.A. Filippov, V.A. Khonik, V.A. Kulbaka, V. Ocelik. *Phil. Mag. A* **81**, 1901 (2001).
- [18] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, S.A. Lyakhov, K. Csach, K. Kitagawa, H. Neuhäuser. *J. Appl. Phys.* **100**, 033 518 (2006).
- [19] V.A. Khonik, K. Kitagawa, V.A. Mikhailov, A.Yu. Vinogradov. *J. Appl. Phys.* **83**, 5724 (1998).
- [20] M.M. Trexler, N.N. Thadhani. *Prog. Mater. Sci.* **55**, 759 (2010).