

На правах рукописи

Нгуен Тхи Нгок Ны



**Кинетика релаксации сдвиговых напряжений в
металлических стеклах на основе Pd и Zr**

специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж — 2010

Работа выполнена в Воронежском государственном педагогическом университете.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Хоник Виталий Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Даринский Борис Михайлович

доктор физико-математических наук,
профессор
Левин Даниил Михайлович

Ведущая организация: **Тамбовский государственный
университет им. Г.Р. Державина**

Защита состоится «25» ноября 2010 г. в 15 часов 10 минут на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан «___» октября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук, профессор



Дрождин С.Н.

Введение

Актуальность темы исследования. Интерес к металлическим стеклам (МС) обусловлен как чисто научными причинами, так и значительными возможностями их практического применения. Специфика структуры МС определяет уникальность большинства их свойств. Вместе с тем, структура МС не остается неизменной во времени. В силу неравновесности структурного состояния МС в них самопроизвольно протекают процессы, известные под обобщенным названием “структурная релаксация”. Принято считать, что структурная релаксация (СР) в металлических стеклах является главным образом необратимым явлением, приводя, соответственно, к необратимому и довольно значительному изменению свойств. Например, СР резко снижает способность к гомогенному вязкому течению, приводя даже к охрупчиванию МС, что является одним из их главных технологических недостатков. Однако, в последнее время в литературе появились некоторые сведения о том, что высокотемпературная термообработка может приводить к частичному или даже полному восстановлению некоторых физических свойств МС. Изучение возможности восстановления способности МС к пластическому течению представляет особый интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения.

Несмотря на многочисленные исследования явления СР, она остается еще во многом неизученной, а ее механизмы – непонятыми. Хотя в настоящее время существует целый ряд феноменологических моделей, описывающих СР металлических стекол, главный вопрос – вопрос о физической природе центров СР - остается нерешенным даже на качественном уровне. Наиболее распространенная точка зрения связывает центры релаксации с локальными областями избыточного свободного объема, а СР в целом – с уменьшением избыточного свободного объема. Однако, с одной стороны, эта точка зрения не позволила существенно продвинуться вперед в понимании кинетики СР и вызванной ей релаксации свойств, а с другой – стали накапливаться экспериментальные данные, которые прямо или косвенно ей противоречат.

Металлические расплавы имеют разную стеклообразующую способность. Вопрос о ее влиянии на кинетику структурной релаксации получаемых металлических стекол остается полностью неисследованным. Вместе с тем, понимание этого вопроса представляется важным, поскольку он даст информацию о том, связаны ли центры структурной релаксации стекла со стеклообразующей способностью исходного расплава.

Изучение релаксации напряжений МС важно с нескольких точек зрения, начиная с чисто научной, и кончая прикладными аспектами, т. к. ленточные МС реально используются наиболее часто в условиях зафиксированной полной деформации. Релаксация напряжений непосредственно связана со способностью стекла к пластическому течению, которая явля-

ется структурно чувствительной характеристикой, отражающей процессы структурной релаксации.

С учетом изложенного, были определены **цели работы**:

а) Изучение влияния условий старения на кинетику релаксации напряжений МС, а также определение возможности и условий возврата релаксации напряжений посредством специальной термообработки.

б) Оценка роли избыточного свободного объема в формировании закономерностей СР и пластического течения МС.

в) Установление связи стеклообразующей способности исходного расплава с кинетикой СР приготовленного из него стекла.

Для достижения поставленных целей были определены следующие **задачи исследования**:

- Изучение кинетики релаксации крутящего момента и возврата релаксации образцов МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в объемной и ленточной форме, значительно отличающихся по скорости закалки при их изготовлении и, соответственно, по величине исходного избыточного свободного объема.

- Изучение кинетики релаксации крутящего момента и возврата релаксации МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$, которое кристаллизуется полиморфно в тетрагональную фазу $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$, плотность которой меньше плотности исходного стекла.

- Изучение кинетики релаксации крутящего момента объемных и ленточных образцов МС на основе Zr близкого химического состава с существенно отличающейся стеклообразующей способностью исходных расплавов.

- Интерпретация кинетики релаксации крутящего момента исследуемых металлических стекол.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней *впервые*:

- Проведены измерения релаксации крутящего момента объемных и ленточных МС различных составов ($\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{18.7}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{16.3}$, $\text{Zr}_{51.9}\text{Cu}_{23.3}\text{Ni}_{10.5}\text{Al}_{14.3}$ и $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$), показавшие, что гомогенное течение и его подавление в результате СР не обусловлено избыточным свободным объемом и его уменьшением при термообработке.

- Обнаружено явление "гигантского восстановления" способности к гомогенному течению МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$, когда степень релаксации крутящего момента состаренного МС после закалки из состояния переохлажденной жидкости превышает таковую в исходном свежеприготовленном состоянии.

- Установлено, что быстрая закалка из состояния переохлажденной жидкости различным образом восстанавливает разные участки спектра энергии активации.

- Обнаружена необычная релаксация крутящего момента металлических стекол $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{18.7}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{16.3}$, $\text{Zr}_{51.9}\text{Cu}_{23.3}\text{Ni}_{10.5}\text{Al}_{14.3}$ и $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$, когда степень релаксации немонотонно изменяется с температурой.

- Установлено, что стеклообразующая способность исходного расплава практически не влияет на закономерности пластического течения и СР исследованных МС.

На защиту выносятся:

- Совокупность экспериментальных результатов изучения кинетики релаксации крутящего момента МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ и $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$.

- Обнаруженные закономерности возврата релаксации крутящего момента состаренных МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ и $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ после закалки из состояния переохлажденной жидкости.

- Совокупность экспериментальных результатов изучения кинетики релаксации крутящего момента объемных и ленточных образцов МС на основе Zr с существенно отличающейся стеклообразующей способностью исходных расплавов.

- Интерпретация кинетики релаксации крутящего момента МС в рамках модели направленной структурной релаксации.

Научная и практическая ценность работы

Полученные в работе экспериментальные результаты и сформулированные модельные подходы расширяют представления о физической природе механизмов пластического течения и структурной релаксации МС. Обнаруженные явления возврата релаксации крутящего момента имеют непосредственное практическое значение и могут быть использованы для создания технологических процессов возврата деформационной способности термически состаренных МС.

Апробация работы. Полученные в работе результаты были представлены на XLVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Нижний Новгород 2008), IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж 2008), XV Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Кемерово 2009), XVII Международной конференции “Физика прочности и пластичности материалов” (Самара 2009), VII Всероссийской конференции-школе «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (Воронеж 2009), V Международной конференции “Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений” (Тамбов 2010).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 5 статьях, опубликованных в российских и международных физических журналах.

Личный вклад автора. Автор написала все программное обеспечение для экспериментальной установки по измерению релаксации крутящего момента. Лично ей были выполнены все измерения релаксации крутящего момента, а также измерения плотности МС. Автор принимала участие в обсуждении и анализе результатов, формулировке выводов исследования и подготовке публикаций в печать. Постановка задач и целей ис-

следований осуществлена научным руководителем проф. В.А. Хоником. Аттестация некристалличности исследуемых МС и термический анализ были выполнены соавторами по публикациям.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов, изложенных на 92 страницах текста, включая 49 рисунков, 3 таблицы и список цитируемой литературы из 116 наименований.

Краткое содержание диссертации

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также обоснована научная новизна и практическая значимость выполненного исследования.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором рассмотрены общие представления о МС, основные особенности структуры, модельные представления СР и пластического течения МС, а также рассмотрена совокупность экспериментальных данных по релаксации напряжений. Сформулированы выводы из литературного обзора, на основании которых поставлены цели и задачи исследований.

Во **второй главе** описываются методики приготовления образцов МС, результаты их структурного и калориметрического анализа, экспериментальные установки для измерения релаксации крутящего момента, для закалки образцов из состояния переохлажденной жидкости, а также методика измерения плотности.

Для исследований были выбраны: 1) модельное МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в ленточном и объемном состояниях, 2) необычное ленточное МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$, 3) ленточные и объемные МС близкого химического состава с существенно отличающейся стеклообразующей способностью исходных расплавов $\text{Zr}_{50,7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12,3}$, $\text{Zr}_{51,9}\text{Cu}_{23,3}\text{Ni}_{10,5}\text{Al}_{14,3}$ и $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{18,7}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{16,3}$. Ленточные МС готовились стандартным методом одновалкового спиннингования со скоростью закалки $\sim 10^6$ К/с. Объемное стекло $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ готовилось путем реактивной закалки расплава в медную изложницу. Объемные стекла на основе Zr производились методом всасывания расплава. Экспериментально определенная скорость закалки вблизи температуры стеклования при приготовлении объемных МС составляла $\sim 10^2$ К/с.

Измерялась релаксация крутящего момента, являющаяся отражением релаксации напряжений на образце в процессе структурной релаксации. Измерения релаксации крутящего момента проводились в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па с помощью специально сконструированной деформационной крутильной микромашины. Рабочая длина образца составляла $\approx 1-2$ мм, поперечное сечение – $(40\div 50)\times(50\div 80)$ мкм². Крутящий момент на образце оп-

ределялся по деформации последовательно соединенной с ним упругой кварцевой нити. Деформация фиксировалась методом оптического рычага при помощи полупроводникового позиционного датчика.

В третьей главе представлены результаты измерения релаксации крутящего момента МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в объемном и ленточном состояниях, значительно отличающихся по скорости закалки, реализуемой при их изготовлении. В рамках модели направленной структурной релаксации восстановлены спектры энергии активации объемного и ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ и на этой основе рассчитана кинетика релаксации крутящего момента. В главе также представлены результаты изучения возврата способности к гомогенному течению образцов МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, составленных в результате структурной релаксации.

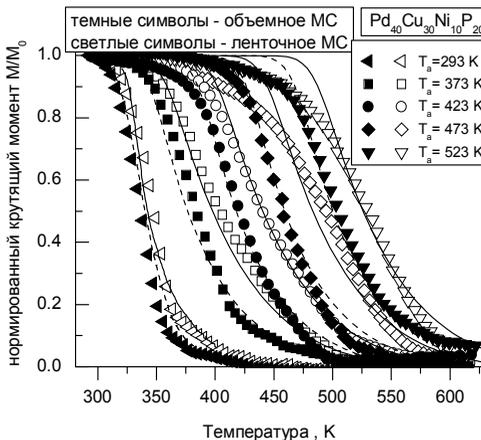


Рис. 1. Кинетика изохронной релаксации крутящего момента объемного и ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в исходном состоянии и после нагрева до указанных температур. Штриховые и сплошные кривые дают кинетику релаксации, рассчитанную по модели направленной структурной релаксации для объемного и ленточного МС, соответственно.

ра предварительного нагрева T_a (рис. 1). При изотермических испытаниях (рис. 2) наблюдаются следующие закономерности в кинетике релаксации: а) степень релаксации крутящего момента растет с повышением температуры; б) логарифм нормированного крутящего момента линейно уменьшается с логарифмом времени; в) при температуре испытания вблизи T_g наблюдается отклонение зависимости $\ln M(\ln t)$ от линейной.

Экспериментальное исследование релаксации крутящего момента

Измерения изохронной релаксации крутящего момента объемного и ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в исходном состоянии и после предварительных нагревов показывают, что предварительный отжиг оказывает сильное влияние на кривые релаксации, приводя к сдвигу кривых релаксации в сторону высоких температур в тем большей степени, чем выше температура

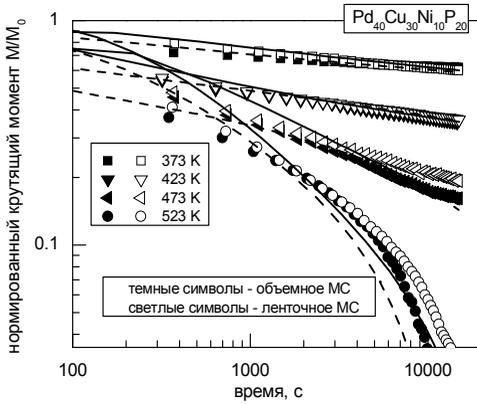


Рис. 2. Кинетика изотермической релаксации крутящего момента объемного и ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ при указанных температурах. Штриховые и сплошные кривые дают кинетику релаксации, рассчитанную по модели направленной структурной релаксации для объемного и ленточного МС, соответственно.

рость гомогенной пластической деформации в металлических стеклах. Поэтому, если эти модели верны, ленточные образцы должны иметь существенно большую скорость релаксаций напряжений, что на самом деле не наблюдается. Этот факт очевидным образом ставит под сомнение основную гипотезу модели свободного объема о том, что центры релаксации, ответственные за гомогенное пластическое течение МС, определяются локальными областями с большим избыточным свободным объемом.

Расчет кинетики релаксации крутящего момента в рамках модели направленной структурной релаксации

Согласно модели направленной структурной релаксации [2], гомогенное течение МС ниже T_g представляет собой структурную релаксацию, ориентированную полем внешних механических напряжений. Основным материальным параметром модели направленной структурной релаксации является спектр энергии активации $N_0(E)$ (E - энергия активации элементарных атомных перестроек), который связан с кинетикой изохронной релаксации крутящего момента формулой:

$$\frac{M(T)}{M_0} = \left[1 + 2\Omega CG \int_0^{\infty} N_0(E) \Theta(E, T) dE \right]^{-1}, \quad (1)$$

где N_0 - объемная плотность центров релаксации, Ω - объем, охватываемый элементарным актом релаксации, C - параметр, учитывающий ориен-

Интересно отметить, что степень релаксации в объемных образцах во всех случаях либо примерно равна, либо даже несколько превышает степень релаксации в ленточных образцах, не смотря на то, что, величина избыточного свободного объема в ленточных МС примерно вдвое больше, чем в объемных [1]. Согласно моделям свободного объема, избыточный свободный объем контролирует ско-

тирующее влияние внешнего напряжения на эти акты, G - модуль сдвига, и $\Theta(E, T)$ - характеристическая функция отжига, которая определена как:

$$\Theta(E, T) = \exp\left(-\nu\tau_a \exp\left(-\frac{E}{kT_a}\right)\right) \left[1 - \frac{1}{2} \exp\left(-\nu \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E - \sigma(T')V}{kT'}\right) \frac{dT'}{\dot{T}}\right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \exp\left(-\nu \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E + \sigma(T')V}{kT'}\right) \frac{dT'}{\dot{T}}\right) \right], \quad (2)$$

где ν - частота попыток преодоления энергетического барьера, τ_a - время предварительного отжига при температуре T_a , k - постоянная Больцмана, V - активационный объем релаксации, T_0 - начальная температура, \dot{T} - скорость нагрева. Из формулы (1) можно рассчитать произведение $N_0\Omega CG = f(E)$, представляющее с точностью до величины ΩCG энергетический спектр структурной релаксации.

Результаты восстановления спектров энергии активации для разных образцов объемного и ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ показаны на рис. 3. Численные расчеты выполнялись для $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $V = 0.02 \text{ нм}^3$, а величины σ_0 , T_a , τ_a и \dot{T} были равны их значениям в реальном эксперименте. Отметим, что одна кривая релаксации крутящего момента дает возможность восстановить только часть спектра. Сплошные кривые на рис. 3 дают усреднения результатов восстановления энергетических спектров.

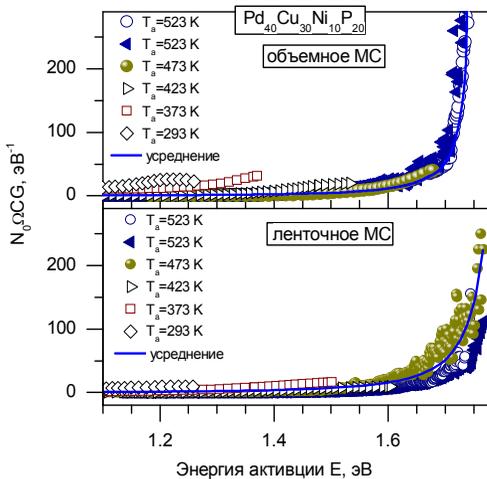


Рис. 3. Энергетические спектры структурной релаксации объемного и ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, восстановленные из данных по изохронной релаксации крутящего момента.

Абсолютные значения полученной величины $N_0\Omega CG$ близки к таковым для других МС.

Принципиально важен вопрос о верификации полученных энергетических спектров структурной релаксации. С этой целью полученные спектры были использованы далее для расчета кинетики изохронной релаксации крутящего момента исследуемых металлических стекол при различных условиях предварительно-

го отжига. Результаты вычисления $M(T)/M_0$ по формуле (1) для объемного и ленточного МС представлены штриховыми и сплошными линиями на рис. 1, соответственно. Видно, что рассчитанные кривые в целом близки к соответствующим экспериментальным данным. Такое соответствие указывает на правильность используемой физической модели и адекватность используемой математической процедуры восстановления спектров энергии активации и вычисления кинетики релаксации напряжений.

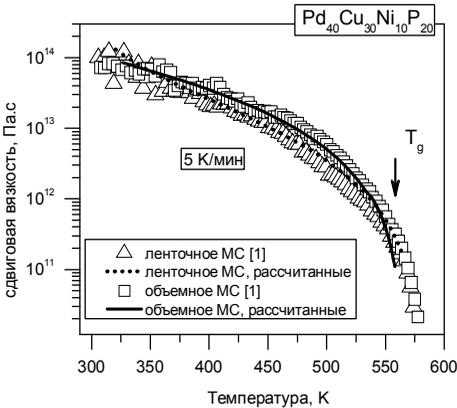


Рис. 4. Экспериментальные (символы) и рассчитанные (штриховая и сплошная линии) температурные зависимости сдвиговой вязкости ленточного и объемного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$.

С целью дальнейшей верификации модели мы использовали полученные спектры для расчета: а) температурной зависимости сдвиговой вязкости и их сравнения с независимыми экспериментальными данными по вязкости, полученными из измерений ползучести [1]; б) кинетики изотермической релаксации крутящего момента при различных температурах и их сравнения с нашими экспериментальными данными.

В рамках модели направленной структурной релаксации температурная зависимость сдвиговой вязкости описывается уравнением:

$$\eta(T) = \{ N_0 (E(T)) \Omega C A \dot{T} \}^{-1}, \text{ где } A = 3.13 \times 10^{-3} \text{ эВ/К} \quad (3)$$

Рассчитанные кривые вместе с независимыми экспериментальными данными по сдвиговой вязкости объемного и ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ при скорости нагрева $\dot{T} = 5$ К/мин, полученными из измерений ползучести показаны на рис. 4. Можно констатировать хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными данными при всех температурах $T < T_g$.

Кинетика изотермической релаксации крутящего момента при различных температурах испытания в рамках модели направленной структурной релаксации дается формулой:

$$\frac{M(t)}{M_0} = \left\{ 1 + 2kT \int_0^t \frac{N_0(E(t')) \Omega C G}{\tau_a + t'} dt' \right\}^{-1}. \quad (4)$$

Результаты расчета по этой формуле показаны штриховыми (для объемного МС) и сплошными (для ленточного МС) линиями на рис. 2. Поскольку во время изотермической выдержки сканируется только малая часть спектра энергий активации, можно воспользоваться приближением "плоского спектра" $N_0\Omega CG = const$. Тогда кинетика изотермической релаксации крутящего момента может быть представлена как:

$$\frac{\partial \ln(M(t)/M_0)}{\partial \ln t} = -2kTN_0\Omega CG. \quad (5)$$

Эта формула показывает, что кинетика релаксации крутящего момента должна спрямляться в логарифмических координатах. С повышением температуры произведение $kTN_0\Omega CG$ растет, поэтому наклон кривых изотермической релаксации крутящего момента тоже растет. Изгиб кривых релаксации крутящего момента при самой высокой температуре испытания $T = 523$ К (кружки на рис. 2) естественным образом связан с быстрым ростом плотности центров релаксации в соответствующем энергетическом интервале и неприменимостью вследствие этого приближения плоского спектра.

Таким образом, спектры энергии активаций, которые восстановлены из данных изохронной релаксации крутящего момента объемного и ленточного МС $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, достаточно хорошо описывают как температурную зависимость сдвиговой вязкости, так и кинетику изохронной и изотермической релаксации крутящего момента. Этот факт указывает на адекватность расчета кинетики структурной релаксации и накопления пластической деформации в рамках модели направленной структурной релаксации.

Возврат релаксации крутящего момента состаренных металлических стекол $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$

Для проверки возможности возврата релаксации крутящего момента состаренных МС $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ были проведены эксперименты на объемных и ленточных образцах, закаленных в воду от 608 К со скоростями 180 К/с и 10 К/с.

Линейный нагрев

В целом, полученные результаты для ленточных и объемных образцов МС аналогичны. В результате нагрева до 608 К образцы МС оказываются практически полностью отрелаксированными и после относительно медленного охлаждения (с начальной скоростью ~ 1 К/с) дают кривую, показанную темными кружками на рис. 5. Релаксация крутящего момента при этом развивается очень медленно. Однако, поведение состаренных образцов после закалки меняется коренным образом. В результате закалки со скоростью 180 К/с зависимости $M(T)/M_0$ становятся в значительной степени похожими на таковые для исходного состояния. Восстановление деформационной способности МС, таким образом, является почти полным.

В случае закалки состаренного образца со скоростью 10 К/с падение крутящего момента с температурой происходит несколько медленнее и, таким образом, восстановление является лишь частичным. Аналогичные результаты были получены для всех предварительно отожженных состояний. Можно сделать вывод о том, что чем выше скорость закалки, тем большей степени восстановления удается добиться.

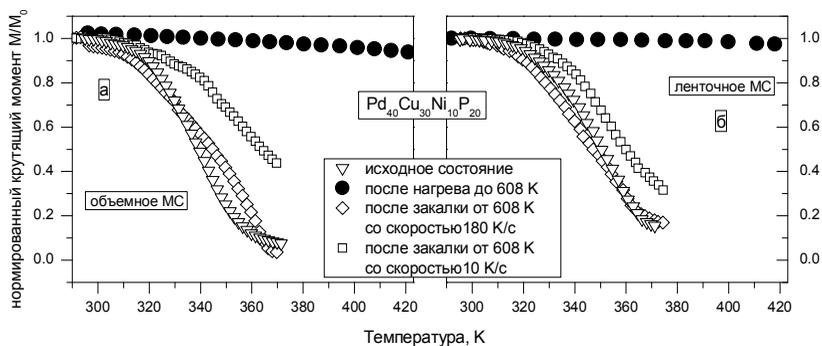


Рис. 5. Температурные зависимости нормированного крутящего момента объемных (а) и ленточных (б) образцов МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в исходном состоянии, после нагрева до 608 К и последующей закалки от 608 К со скоростями 180 К/с и 10 К/с.

Изотермический режим

Было проведено несколько серий измерений изотермической релаксации крутящего момента объемного и ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$. Как и ожидалось, структурная релаксация резко уменьшает степень релаксации $\Delta = 1 - M/M_0$, а закалка из состояния переохлажденной жидкости восстанавливает способность к релаксации крутящего момента. Однако, соотношение степени релаксации в исходных и закаленных образцах заметно зависит от температуры испытания. При самой низкой температуре испытаний ($T = 373 \text{ К}$) степень релаксации в состаренных образцах после закалки примерно в полтора раз больше степени релаксации в исходных образцах (рис. 6а). С увеличением температуры испытания разница между степенями релаксации в исходных и закаленных образцах сокращается, и в конце концов меняет знак: при $T = 498 \text{ К}$ степень релаксации в исходных образцах составляет 0.81–0.83 за 15000 с по сравнению с $\Delta \approx 0.71 - 0.74$ в закаленных образцах (рис. 6б). Согласно уравнению (5) наклон прямых на рис. 6 должен быть пропорционален объемной спектральной плотности центров структурной релаксации. Так как при низких температурах испытания эти наклоны у закаленных образцов больше чем у исходных, а при высоких температурах наблюдается обратное, можно сделать вывод о том, что быстрая закалка из состояния переохлажденной жидкости различным образом восстанавливает разные участки спектра энергии активации. Для

низкоэнергетической части спектра энергии активации плотность центров релаксации в закаленных образцах больше, чем в исходных, а для высокоэнергетической части спектра энергии активации, наоборот, плотность центров релаксации в закаленных образцах меньше, чем в исходных.

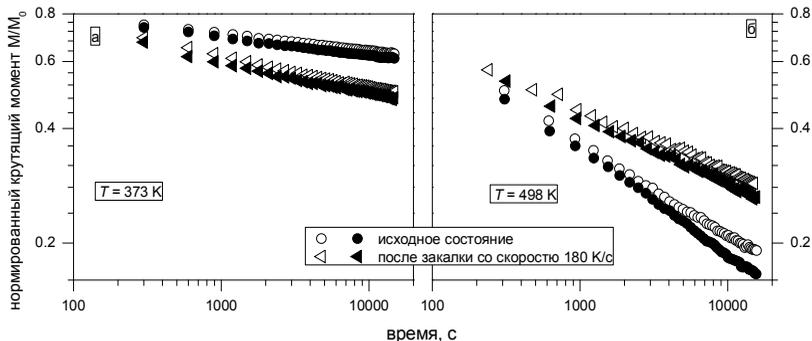


Рис. 6. Кинетика нормированного крутящего момента в логарифмических координатах по обеим осям при указанных температурах для объемных (темные символы) и ленточных (светлые символы) образцов МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в исходном состоянии и после закалки из состояния переохлажденной жидкости.

В четвертой главе представлены результаты измерения плотности, изучения релаксации крутящего момента и возврата релаксации ленточно-го МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$.

Плотность металлического стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$

Гидростатические измерения плотности ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ в свежеприготовленном состоянии и после кристаллизации при 773 К показали, что плотность стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ ($9.168 \pm 0.016 \text{ г/см}^3$) примерно на 1% выше плотности соответствующего кристалла ($9.074 \pm 0.017 \text{ г/см}^3$). Эта ситуация является полностью уникальной и, насколько нам известно, в МС других систем не наблюдается. Понятие избыточного свободного объема в данном стекле, таким образом, теряет смысл и поэтому исследование закономерностей его гомогенного течения представляет несомненный интерес.

Кинетика релаксации крутящего момента и возврата релаксации МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$

Температурные зависимости нормированного крутящего момента $M(T)/M_0$ МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ в исходном состоянии и после нагревов до температур $T_a = 423$ и 530 К показаны светлыми символами на рис. 7а. Аналогично другим обычным МС, предварительная термообработка приводит к сдвигу кривых релаксации в сторону высоких температур в тем большей степени, чем выше температура предварительного отжига T_a .

Измерения изотермической релаксации крутящего момента были проведены при различных температурах. На рис. 7б представлены временные зависимости нормированного крутящего момента при $T = 373$ и 493 К (светлые квадраты и треугольники, соответственно). Наблюдаются все закономерности, которые были отмечены ранее для МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$.

С целью проверки возможности восстановления свойств состаренного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$, мы провели закалку образцов от 530 К и со скоростями 5 К/с и 150 К/с. После нагрева до 530 К релаксация крутящего момента происходит очень медленно (светлые кружки на рис. 7а и 7б). Однако, поведение состаренного образца после закалки меняется коренным образом – в результате закалки со скоростью 5 К/с кинетика релаксации частично восстанавливается, а в результате закалки со скоростью 150 К/с падение крутящего момента происходит даже быстрее, чем таковое в исходном состоянии (темные квадраты на рис. 7а и 7б). С другой стороны, измерения при разных температурах показывают, что соотношение степени релаксации в исходных и закаленных образцах заметно зависит от температуры испытания. Это означает различное восстановление различных частей спектра энергии активации, подобно тому как ранее наблюдалось при измерениях релаксации крутящего момента обычного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$.

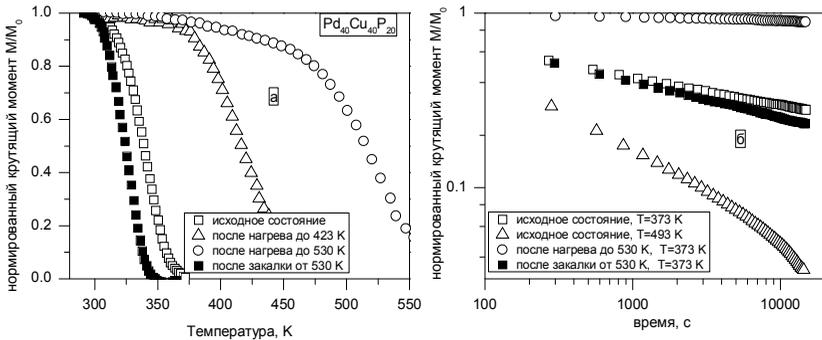


Рис. 7. Исохронная (а) и изотермическая (б) релаксации крутящего момента МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$.

Полученные результаты показывают, таким образом, что кинетика релаксации крутящего момента и возврата релаксации МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ вполне аналогична таковым для других обычных металлических стекол. Эти результаты позволяют подтвердить ранее сделанный вывод о том, что свободный объем не играет определяющей роли в формировании закономерностей гомогенного пластического течения МС.

В пятой главе была поставлена задача изучения релаксации крутящего момента трех металлических стекол близкого химического состава с существенно отличающейся стеклообразующей способностью исходных расплавов: $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ (Zr50.7), $Zr_{51.9}Cu_{23.3}Ni_{10.5}Al_{14.3}$ (Zr51.9) и $Zr_{53}Cu_{18.7}Ni_{12}Al_{16.3}$ (Zr53). В качестве индикатора стеклообразующей способности можно принять максимально достижимый диаметр полностью аморфного образца при закалке в данных условиях. Среди трех исследуемых, сплав Zr50.7 обладает наибольшей стеклообразующей способностью (максимально достижимый диаметр полностью аморфного образца для данного сплава составляет 14 мм) [3]. Следующей в последовательности уменьшения стеклообразующей способности является сплав Zr51.9 с максимальным достижимым диаметром полностью аморфного образца 10 мм. Наконец, сплав Zr53 является наихудшим стеклообразователем среди трех исследуемых, максимально достижимый диаметр полностью некристаллического состояния для него составляет лишь 6 мм [3]. Измерения релаксации крутящего момента проведены как на объемных образцах, так и в ленточных. Использование объемных и ленточных образцов с существенно отличающейся величиной избыточного свободного объема позволяет изучить влияние исходного состояния стекла и стеклообразующей способности исходного расплава на кинетику структурной релаксации приготовленного из него стекла.

Кинетика релаксации крутящего момента MC Zr50.7, Zr51.9 и Zr53

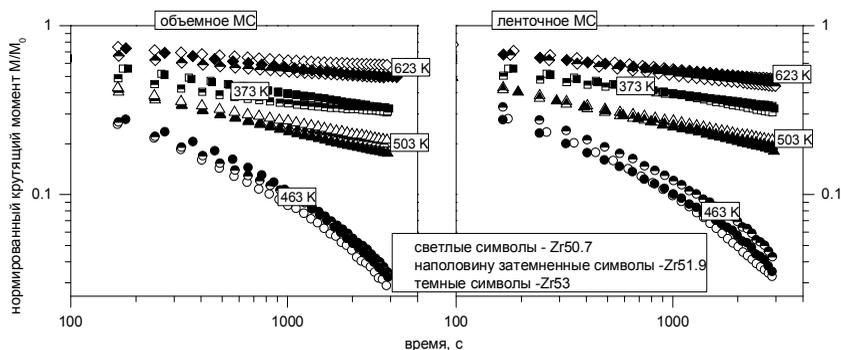


Рис. 8. Кинетика изотермической релаксации крутящего момента объемных и ленточных образцов MC Zr50.7, Zr51.9 и Zr53 при указанных температурах.

Измерения изотермической и изохронной релаксации крутящего момента показывают, что, несмотря на существенное отличие стеклообразующей способности исходных расплавов, значительных отличий в кинетике релаксации крутящего момента MC Zr50.7, Zr51.9 и Zr53 не обнаружено. Это утверждение справедливо как для объемных, так и для ленточных образцов (рис. 8 и рис. 9). Кроме того, кинетика релаксации крутяще-

го момента в объемных и ленточных образцах исследуемых МС примерно одинакова, хотя они были приготовлены со значительно различными скоростями закалки.

Интересно отметить, что в отличие от всех ранее исследованных МС, степень релаксации крутящего момента в МС Zr50.7, Zr51.9 и Zr53 немотонно изменяется с температурой. При изотермических испытаниях степень релаксации $\Delta = 1 - M/M_0$ увеличивается с ростом температуры вплоть до 463 К, а дальнейшее увеличение температуры испытания приводит к уменьшению степени релаксации (рис. 8). При изохронных испытаниях степень релаксации крутящего момента предварительно отожженных образцов вблизи температуры предварительного отжига T_a сначала растет с увеличением температуры T_a , а потом уменьшается (рис. 9). Отметим также, что интервал температур, где степень релаксации крутящего момента максимальна при изохронных испытаниях, совпадает с интервалом температур, где степень релаксации крутящего момента максимальна при изотермических испытаниях.

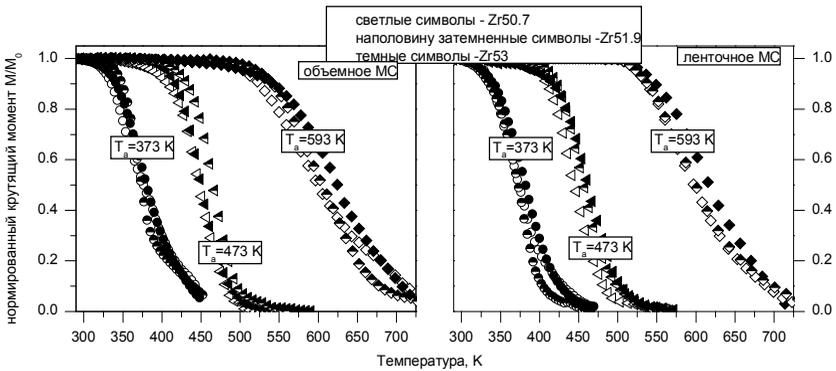


Рис. 9. Кинетика изохронной релаксации крутящего момента объемных и ленточных образцов МС Zr50.7, Zr51.9 и Zr53 в исходном состоянии и после нагрева до указанных температур.

Восстановление спектров энергии активации МС Zr50.7, Zr51.9 и Zr53

Ранее в Главе 3 было установлено, что особенности релаксации крутящего момента МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ можно интерпретировать в рамках модели направленной структурной релаксации. На рис. 8 и рис. 9 представлены необычные кривые релаксации крутящего момента МС Zr50.7, Zr51.9 и Zr53, отличающиеся от ранее полученных данных для других МС. Если считать, что эта необычная кинетика контролируется скоростью структурной релаксации, то ее можно наблюдать в спектрах энергии активации данных МС. Учитывая это, были восстановлены спектры энергии

активации процессов структурной релаксации исследуемых МС в рамках модели направленной структурной релаксации.

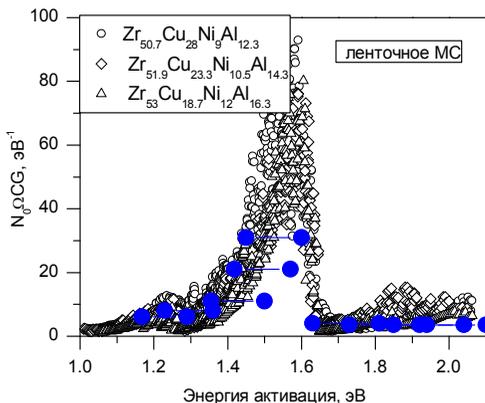


Рис. 10. Энергетические спектры структурной релаксации МС Zr50.7, Zr51.9 и Zr53, восстановленные из данных изохронной (точки) и изотермической (горизонтальные сегменты) релаксации крутящего момента.

На рис. 10 представлены результаты восстановления спектров энергии активации ленточных образцов МС Zr50.7, Zr51.9 и Zr53 из кривых изохронной релаксации крутящего момента (для объемных образцов результаты аналогичные). Из рис.10 видно что, отличие спектров энергии активации МС с существенными различными стеклообразующими способностями исходных расплавов весьма мало. Абсолютные значения полученных величин $N_0\Omega CG$ близки к таковым

для других МС. Однако, произведение $N_0\Omega CG$ немонотонно изменяется с энергией активации (что наблюдалось во всех ранее исследованных МС), а отличается наличием выраженного максимума. Согласно спектрам, представленным на рис. 10, скорость структурной релаксации в МС Zr50.7, Zr51.9 и Zr53 сначала постепенно растет, достигая максимума при энергии активации $E \approx 1.45 - 1.55$ эВ, а при дальнейшем увеличении E скорость структурной релаксации уменьшается. Из формулы $E = AT$, которая связывает энергию активации с температурой ($A \approx 3.13 \times 10^{-3}$ эВ/К при скорости нагрева 5 К/мин), можно сделать вывод о том, что скорость структурной релаксации достигает максимума при температурах $T \approx 460 - 500$ К. С другой стороны, эксперименты показывают, что именно в этом интервале температур скорость релаксации крутящего момента имеет наибольшее значение, что подтверждает связь между кинетикой релаксации напряжений и скоростью структурной релаксации металлических стекол.

Для изотермической релаксации крутящего момента в рамках модели направленной структурной релаксации с использованием приближением плоского спектра справедлива формула (5). Кинетический закон релаксации (5) позволяет провести грубое восстановление спектра энергий активации следующим образом. В процессе изотермического эксперимента сканируется небольшая часть спектра энергий активации в интервале от

$E_{\min} = AT$ до $E_{\max} = kT \ln vt$, где t - время измерения релаксации крутящего момента. Поскольку уравнение (5) предполагает $N_0 \Omega CG = const$ при данной температуре T , спектр можно представить как совокупность горизонтальных сегментов, соответствующих фиксированным значениям $N_0 \Omega CG$. Такое восстановление для ленточного МС Zr50.7 показано на рис. 10. Как видно, спектры энергий активации, восстановленные из независимых изотермических и изохронных данных, вполне удовлетворительно согласуются друг с другом.

Общие выводы по работе

Проведены измерения релаксации крутящего момента металлических стекол различных составов (“обычное” стекло $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ (плотность меньше плотности кристалла), “необычное” стекло $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$ (плотность выше плотности кристалла), $Zr_{53}Cu_{18.7}Ni_{12}Al_{16.3}$, $Zr_{51.9}Cu_{23.3}Ni_{10.5}Al_{14.3}$ и $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ (соответствующие расплавы проявляют существенную различную стеклообразующую способность)). Установлено, что:

1. Закалка термически состаренных образцов из состояния переохлажденной жидкости вызывает возврат релаксации крутящего момента, причем степень возврата растет со скоростью закалки. В некоторых случаях скорость релаксации крутящего момента в закаленных образцах даже превышает таковую в исходном состоянии. Установлено, что быстрая закалка из состояния переохлажденной жидкости различным образом восстанавливает разные участки спектра энергии активации.
2. В идентичных условиях испытаний степень релаксации в объемных образцах (скорость закалки $\sim 10^2$ К/с) либо примерно равна, либо даже несколько превышает степень релаксации в ленточных образцах (скорость закалки $\sim 10^6$ К/с), несмотря на меньшую плотность последних. Кинетика релаксации крутящего момента “необычного” МС $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$ вполне аналогична таковой для “обычных” МС. Эти результаты подтверждают ранее сделанный вывод о том, что свободный объем не играет определяющей роли в формировании закономерностей гомогенного пластического течения МС.
3. Несмотря на существенное отличие стеклообразующей способности расплавов $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$, $Zr_{51.9}Cu_{23.3}Ni_{10.5}Al_{14.3}$ и $Zr_{53}Cu_{18.7}Ni_{12}Al_{16.3}$, сколько-нибудь значительной разницы в кинетике релаксации крутящего момента получаемых из них МС не обнаружено. Этот вывод справедлив как для объемных, так и для ленточных образцов. Обнаружена необычная релаксация крутящего момента металлических стекол $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$, $Zr_{51.9}Cu_{23.3}Ni_{10.5}Al_{14.3}$ и $Zr_{53}Cu_{18.7}Ni_{12}Al_{16.3}$, когда степень релаксации немонотонно зависит от температуры.

4. Все наблюдаемые особенности релаксации крутящего момента исследуемых МС можно интерпретировать в рамках феноменологической модели направленной структурной релаксации. Это в свою очередь означает, что скорость структурной релаксации играет определяющую роль в формировании закономерностей релаксации напряжений.

Литература

1. Bobrov O.P., Khonik V.A., Lyakhov S.A., Csach K., Kitagawa K., Neuhäuser H. Shear viscosity of bulk and ribbon glassy $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ well below and near the glass transition // *Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 100. P. 033518.
2. Косилов А.Т., Хоник В.А. Направленная структурная релаксация и гомогенное течение свежезакаленных металлических стекол // *Известия РАН. Серия физическая*. 1993. Т. 57. С. 192-198.
3. Sun Y.J., Qu D.D., Huang Y.J., Liss K.D., Wei X.S., Xing D.W., Shen J. Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses with superhigh glass-forming ability // *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57. P. 1290-1299.

Публикации по диссертации

1. Нгуен Н.Т.Н., Хоник С.В., Язвический М.Ю., Хоник В.А. Возврат деформационной способности состаренного металлического стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в условиях испытания на релаксацию сдвиговых напряжений // *Физика Твёрдого Тела*. 2009. Т. 51. С. 483–486.
2. Khonik S.V., Kaverin L.D., Kobelev N.P., Nguyen N.T.N., Lysenko A.V., Yazvitsky M.Yu., Khonik V.A. The kinetics of structural relaxation of bulk and ribbon glassy $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ monitored by resistance and density measurements // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354. P. 3896–3902.
3. Nguyen N.T.N., Khonik S.V., Khonik V.A. Isochronal shear stress relaxation and recovery of bulk and ribbon glassy $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ // *Phys. Status Solidi A*. 2009. Vol. 206. P. 1440–1446.
4. Khonik V.A., Nguyen N.T.N., Khonik S.V., Divakova N.A. Recovery of the ability to shear stress relaxation of thermally aged bulk and ribbon glassy $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ // *Scripta Materialia*. 2009. Vol. 61. P.153–156.
5. Khonik V.A., Nguyen N.T.N., Khonik S.V., Lysenko A.V., Khoviv D.A. Usual stress relaxation in an ‘unusual’ $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ metallic glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009. Vol. 355. P. 2175–2178.

Статьи 1-5 опубликованы в изданиях списка ВАК РФ

Научное издание

НГУЕН Тхи Нгок Ны

**Кинетика релаксации сдвиговых напряжений в
металлических стеклах на основе Pd и Zr**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 18.10.2010. Формат 60×84¹/₁₆. Печать трафаретная.
Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 1,25. Уч.-изд. л. 1,2. Заказ 207. Тираж 100 экз.

Воронежский госпедуниверситет.
Отпечатано с готового оригинала-макета в типографии университета.
394043, г. Воронеж, ул. Ленина, 86.