

## ПРИРОДА ВЯЗКО-ХРУПКОГО ПЕРЕХОДА В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

А.М.Глезер

*Институт металлофизики и функциональных материалов имени Г.В.Курдюмова  
ГНЦ РФ ЦНИИчермет им. И.П.Бардина, glezer@imph.msk.ru*

Рассмотрено явление вязко-хрупкого перехода в аморфных сплавах на основе железа, полученных закалкой из расплава. Вязко-хрупкий переход реализуется при комнатной температуре после отжига аморфных сплавов выше критической температуры. Предложена структурная модель явления, основанная на релаксационном росте микронесплошностей, которые способны инициировать микротрещины под действием внешних приложенных напряжений.

При достижении определенной температуры предварительного отжига  $T_x$  в пределах устойчивости аморфного состояния аморфные сплавы, полученные закалкой из расплава, полностью или частично становятся хрупкими при комнатной температуре. Это явление потери пластичности (вязко-хрупкий переход) имеет не только чисто научный, но и большой практический интерес. Суммируя результаты экспериментальных исследований этого явления, можно выделить следующие основные закономерности вязко-хрупкого перехода в аморфных сплавах [1].

1. Каждому аморфному сплаву присуща характеристическая температура перехода  $T_x$ , которая в ряде случаев коррелирует с температурой кристаллизации  $T_c$  при нагреве из аморфного состояния.

2. Значение  $T_x$  является функцией логарифма продолжительности охрупчивающего отжига, которое снижается при увеличении продолжительности со скоростью, зависящей от состава аморфного сплава.

3. Хрупкость присуща некоторым аморфным сплавам в свежезакаленном состоянии. В то же время имеются сплавы с аморфной структурой, не обнаруживающие признаков вязко-хрупкого перехода вплоть до их кристаллизации. По существу это означает, что структурное состояние, свойственное хрупкому аморфному сплаву, способно возникнуть непосредственно после закалки из расплава. Вместе с тем, оно может вообще не возникнуть при любых термических воздействиях, сохраняющих аморфное состояние. Значение  $T_x$  существенно снижается при легировании аморфных сплавов поверхностно-активными элементами.

4. В результате вязко-хрупкого перехода объемная плотность полос сдвига, их толщина и средняя протяженность при испытаниях на одноосное растяжение или изгиб значимо не изменяются.

5. При вязко-хрупком переходе не происходит каких-либо изменений в рентгеновских или нейтронографических функциях радиального распределения или корреляционных функциях аморфного состояния. Не наблюдается также изменений при электронно-микроскопическом анализе структуры в режиме формирования амплитудного или фазового контраста. Только метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и

нейтронов обнаруживает заметный сдвиг в характере распределения и среднем размере областей свободного объема.

## 1. Структурные модели вязко-хрупкого перехода

Для объяснения природы вязко-хрупкого перехода к настоящему времени предложено две группы моделей [2]:

- “Сегрегационная” модель, объясняющая хрупкость образованием сегрегаций атомов-металлоидов в определенных участках аморфной матрицы;
- “Кристаллическая” модель, связывающая хрупкость с формированием в аморфной матрице заметного ближнего порядка или кристаллических фаз определенного типа.

Каждая из этих моделей основывается на определенной совокупности косвенных экспериментальных факторов, подтверждающих альтернативную модель или не укладывающуюся ни в одну из них. Например, “сегрегационная” модель не в состоянии объяснить наличие вязко-хрупкого перехода в сплавах типа металл-металл. В то же время “кристаллическая” модель противоречит данным по резкому снижению значения  $T_x$  при введении в аморфный сплав малых количеств поверхностно-активных элементов. Как правило, выводы о реализации той или иной модели являются “бесструктурными”, то есть они не основываются на детальном рассмотрении структурных закономерностей пластического течения и разрушения при переходе через  $T_x$ .

В ряде экспериментальных работ при обсуждении полученных результатов высказывается предположение о том, что вязко-хрупкий переход связан с процессами структурной релаксации в аморфной структуре, но при этом ни в одной из работ не предложен конкретный механизм, по которому структурная релаксация могла бы приводить к резкому охрупчиванию с позиций физики пластической деформации и разрушения.

## 2. Вязко-хрупкий переход с позиций механики пластической деформации и разрушения

Исходя из общих представлений о природе хрупкого состояния, следует выделить два возможных процесса, которые могут привести к потере макроскопической пластичности аморфных сплавов в результате термических воздействий:

- снижение склонности к пластическому течению;
- облегчение процесса образования и последующего роста трещин.

Для выявления природы процессов, лежащих в основе механики разрушения аморфных сплавов, существенной явилась серия работ Кимуры и Масумото [3]. Они использовали критерий локального разрушения при растяжении, который способен описать механику вязко-хрупкого перехода в аморфных сплавах:

$$\sigma_f = \sigma_{yy,max} = K_c K_p \sigma, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – напряжение, приложенное к образцу, где существует трещина;  $\sigma_{yy,max}$  – максимальное продольное напряжение;  $\sigma_f$  – напряжение микроразрушения;  $K_c$  и  $K_p$  – соответственно коэффициенты интенсивности напряжений и коэффициент интенсивности пластической деформации.

Эксперименты, выполненные на аморфном сплаве  $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ , однозначно показали [3], что потерю пластичности при отжиге можно объяснить снижением напря-

жения микроразрушения, а не затруднением процесса скольжения. В рамках этого подхода вязко-хрупкий переход в процессе отжига аморфных сплавов можно объяснить снижением напряжения микроразрушения ниже максимального значения предела текучести в продольном направлении. Используя критерий микроразрушения (1), предложенный Кимурой и Масумото, можно также прийти к выводу о том, что вязко-хрупкий переход связан с облегчением процесса разрушения, а не с затруднением процесса пластического течения. В этой связи такая характеристика механического поведения системы как напряжение микроразрушения становится важнейшим физическим параметром, характеризующим склонность аморфных сплавов к хрупкому разрушению.

### 3. Вязко-хрупкий переход и свободный объем

Все приведенные выше экспериментальные данные, а также термоактивационная природа вязко-хрупкого перехода позволяют сделать однозначный вывод о релаксационной природе этого явления. Структурная релаксация аморфных сплавов — явление само по себе очень сложное. Оно включает в себя несколько процессов, находящихся в сложной взаимосвязи и проходящих с существенно различной интенсивностью при различных температурах. Цель данного исследования состояла в том, чтобы определить, какие именно процессы структурной релаксации приводят к смене механизма разрушения и соответственно к резкому снижению напряжения микроразрушения при определенных термических воздействиях.

Нами проводились исследования структуры аморфных сплавов на основе Fe-B, легированных различными компонентами (в том числе поверхностно-активными: Se и Sb) методами малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии (включая эксперименты *in situ* по наблюдению процессов деформации и разрушения в колонне высоковольтного электронного микроскопа). Одновременно проводились измерения ряда механических и физических свойств. Кроме того, изучалось влияние предварительных термомеханических, ультразвуковых и барических воздействий на структуру и вязко-хрупкий переход аморфных сплавов. Все исследованные сплавы в виде ленты толщиной 30 мкм и шириной 5-10 мм были получены путем закалки из расплава методом спиннингования.

Если кратко суммировать полученные нами результаты, то можно отметить следующее.

- Значения  $T_x$  всех без исключения изученных сплавов совпадают, как показали дилатометрические эксперименты, с температурным интервалом наиболее активного протекания процессов уплотнения аморфной матрицы вследствие аннигиляции избыточного свободного объема.
- Эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей выявили существование в аморфных сплавах областей с флуктуациями электронной плотности размером от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Измерения характеристик этих областей при различных условиях съемки и по мере протекания процессов структурной релаксации позволяют считать, что центрами рассеяния являются области свободного объема.
- Исследования, выполненные методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, непосредственно выявляют поры и субмикropоры, являющиеся фракцией наибольшего размера областей свободного объема. 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.

- Эксперименты по наблюдению процессов пластической деформации и микро-разрушения, выполненные *in situ* в колонне высоковольтного электронного микроскопа, демонстрируют на стадии вязко-хрупкого перехода появление интенсивного образования микротрещин на микропорах.
- Обнаружено существенное снижение значения  $T_x$  при введении в аморфные сплавы атомов олова, сурьмы или церия, которые приводят к качественному изменению механизма микроразрушения за счет влияния на эффективную поверхностную энергию зарождающихся и растущих трещин.

Все вышесказанное, безусловно, свидетельствует о том, что в явлении вязко-хрупкого перехода решающую роль играет избыточный свободный объем и характер его эволюции при термических воздействиях на аморфную структуру. Рассмотрим роль свободного объема для осуществления процесса развития трещины в аморфной матрице. В отсутствие релаксации путем пластического сдвига концентрация напряжений вблизи вершины трещины  $\sigma$  вызывает дилатацию  $\Delta V/V$ , выраженную уравнением [4]:

$$\sigma = E \Delta V/V = (E\gamma_s / l)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\gamma_s$  – поверхностная энергия;  $E$  – модуль Юнга;  $l$  – длина трещины.

В работе [4] было высказано предположение, что в аморфном сплаве, где нет кристаллической решетки, подобная дилатация способствует образованию избыточного свободного объема у вершины трещины. Если предположить, что пластическая деформация происходит путем атомного перемещения свободного объема, то для ее реализации должно существовать достаточное количество свободного объема, способного к миграции. Таким образом, концентрация напряжений у вершины трещины служит своеобразным источником свободного объема, выполняющего роль дислокаций в кристалле. T.W.Wu и F.Spaeren [4] сделали важное предположение, заключающееся в том, что температура вязко-хрупкого перехода связана с некоторым критическим значением концентрации свободного объема  $V_f$ :

$$V_f = \Delta V_{fs} + \Delta V_{fq} + \Delta V_{fa} + \alpha(T - T_0), \quad (3)$$

где  $\Delta V_{fs}$  – изменение свободного объема, вызванное напряжениями;  $\Delta V_{fq}$  – доля свободного объема, замороженного при закалке, а  $\Delta V_{fa}$  – изменение свободного объема при отжиге;  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения;  $T$  и  $T_0$  – соответственно исходная и конечная температура твердого тела при закалке из расплава.

Таким образом, и отжиг, и снижение температуры испытания уменьшают величину  $V_f$ , повышая критическое напряжение начала пластического течения. Затрудненная релаксация напряжений у вершины трещины при ограниченной концентрации свободного объема может привести к снижению критического напряжения разрушения. Эта концепция, однако, имеет три принципиальных недостатка.

1. При вязко-хрупком переходе должно не только облегчаться разрушение, но и затрудняться пластическое течение, что противоречит эксперименту.

2. Модель T.W.Wu и F.Spaeren рассматривает развитие уже сформировавшейся трещины. Вместе с тем, вязко-хрупкий переход ведет не только к облегченному раскрытию трещин, но и к облегчению их зарождения.

3. Из модели трудно понять, почему сплавы разного состава имеют различные значения  $T_x$ , а некоторые вообще не подвержены вязко-хрупкому переходу.

В работе [5] было показано, что область с пониженным значением модуля упругости способна испускать хрупкую трещину при взаимодействии полосы сдвига с границей, разделяющей области с различными модулями. Если различие модулей в соответствующих областях становится четырехкратным, то зарождение хрупкой трещины становится самопроизвольным. Поскольку область свободного объема по мере своей эволюции может перейти в субмикропоры на стадии интенсивной аннигиляции свободного объема, то наступает критический момент, когда несплошность способна генерировать трещину. Ситуация при этом вполне может усугубиться тем обстоятельством, что на поверхности раздела областей с различной плотностью может сегрегировать примесь, снижающая поверхностную энергию.

Сформулируем теперь два условия облегченного трещинообразования при вязко-хрупком переходе, объединяющие по существу "релаксационную" и "сегрегационную" модели. Итак, к резкому снижению напряжения микроразрушения при вязко-хрупком переходе без заметного снижения склонности к пластическому течению могут привести следующие причины:

- наличие большого количества субмикропор релаксационной природы размером более критического (в зависимости от состава сплава), обеспечивающих самопроизвольное зарождение трещин;
- образование сегрегаций на субмикропорах, ведущее к снижению критических параметров самопроизвольного раскрытия трещин на субмикропорах.

#### 4. Способы воздействия на температуру вязко-хрупкого перехода

Учитывая те ограничения на термическую обработку аморфных сплавов, которые вносит вязко-хрупкий переход, представляется весьма заманчивым осуществить такие воздействия на аморфную матрицу, которые замедлили бы процесс коалесценции субмикропор и привели, следовательно, к повышению температуры вязко-хрупкого перехода. В качестве подобных воздействий мы использовали термомеханическую, ультразвуковую и барическую обработки [6-8].

Термомеханическая обработка заключалась в приложении постоянной нагрузки, создающей одноосные упругие напряжения величиной  $(0,05-0,3)\sigma_y$  при температурах  $(0,1-0,3)T_c$ , которые существенно ниже точки стеклования аморфных сплавов, но несколько выше комнатной температуры [6]. Ультразвуковая обработка заключалась в приложении предварительных знакопеременных напряжений ультразвуковой частоты (20 кГц), не превышающих предела текучести при комнатной температуре в зависимости от величины параметра  $b = \sigma_0 / E$ , где  $\sigma_0$  – амплитуда знакопеременных напряжений [7]. Барическая обработка заключалась в предварительном воздействии на сплавы гидростатического давления до 1,5 ГПа [8]. При каждом из трех способов предварительной обработки существуют, как оказалось, оптимальные параметры воздействий, при которых значение  $T_x$  смещается в область более высоких температур на 50-60°C.

Можно предположить несколько возможных структурных причин влияния рассмотренных выше обработок на значение  $T_x$ :

- уменьшение эксцентриситета областей свободного объема, имеющих, как правило, форму эллипса (вследствие этого уменьшается объем областей, создающих концентрацию локальных напряжений, что, в принципе, должно привести к увеличению критического размера субмикропор, генерирующих микротрещины);

- захлопывание или дробление части областей свободного объема, благоприятно ориентированных относительно приложенных воздействий (эта гипотеза находит свое экспериментальное подтверждение при анализе эффектов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей до и после приложения высокого гидростатического давления [8]);
- определенное упорядочение в поле упругих напряжений наиболее подвижных дефектов, что может вызвать образование подобия сверхрешетки областей свободного объема и, как следствие, снижение стимула к их последующей коалесценции.

### Заключение

На основании проведенных экспериментов предложена структурная модель вязко-хрупкого перехода аморфных сплавов, основанная на релаксационном росте микронесплошностей (микропор), на которых происходит зарождение квазихрупких трещин при приложении внешних нагрузок. Критический размер микропоры, способной генерировать микротрещины, определяется составом сплава и декогезивным действием атомов-металлоидов. С помощью предложенной релаксационной модели удается понять обнаруженное экспериментально влияние предварительных термомеханических, ультразвуковых и барических воздействий на критическую температуру вязко-хрупкого перехода аморфных сплавов на основе железа.

### Список литературы

1. Глезер А.М., Молотилев Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 184 с.
2. Fujita F.E., On the intermediate range ordering in amorphous structure // Proc. Fourth Int. Conf. RQM. Japan Inst. Metals, 1982, Vol.1, P.301-304.
3. Кимура Х., Масумото Т. Прочность, пластичность и вязкость // В кн.: Аморфные металлические сплавы (под ред. Ф.Е. Люборского). М.: Металлургия, 1987, С.356-375.
4. Wu T.W., Spaepen F. The effect of free volume on cracking of amorphous alloys // Acta Met., 1985, Vol.33, P. 2185-2191.
5. Соловьев В.А., Грязнов В.Г. Условия зарождения трещины на границе областей с различными модулями упругости // ДАН СССР. 1988, Т.301, С.614-617.
6. Глезер А.М., Утевская О.Л. Отжиг под напряжением и отпускная хрупкость аморфных сплавов // ФММ, Т.66, Вып.5, С.1035-1037.
7. Смирнов О.М., Глезер А.М. Влияние ультразвука на охрупчивание аморфных сплавов при термообработке // ФХОМ, 1992, №3, С.131-135.
8. Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов // ФТТ, 1998, Т.40, №1, С.85-89.