

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНОГО АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

Ю.В. Мильман, А.Н. Слипенок, В.В. Куприн, Д.В. Козырев
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
Киев, Украина

E-mail: kozurev86@yandex.ru; факс +38(044)424-21-31, тел. +38(044)424-30-61

Изучены температурная зависимость твердости аморфного объемного металлического сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, а также ее корреляция со спектром дифференциальной сканирующей калориметрии, отражающим структурные превращения материала. Для исследования влияния температуры на механическое поведение аморфных металлических сплавов (АМС) использовалась аморфная лента (того же состава, что и объемная пластина) для испытаний на растяжение после отжига в интервале структурной релаксации. По результатам работы установлена корреляция механических свойств АМС $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ со структурным состоянием сплава, изменяющимся в процессе отжига.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы (АМС) более 50 лет (начиная с работ Мирошниченко и др. [1], а также Дювеза и др. [2]) привлекают внимание ученых-материаловедов всего мира, что обусловлено уникальным сочетанием свойств этих материалов. АМС обладают высокой прочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью и являются перспективными с точки зрения использования в роли конструкционных материалов. Несмотря на многочисленность работ, посвященных изучению механического поведения АМС, до сегодняшнего дня не существует единых представлений о механизме деформации аморфных сплавов. Причиной этого является, с одной стороны, отсутствие структурной модели аморфных сплавов, а с другой стороны, – зависимость их структуры и, как следствие, свойств от термической предыстории и их изменение вследствие структурной релаксации [3-5].

Данная работа посвящена изучению температурной зависимости твердости объемного аморфного металлического сплава на основе Zr и ее корреляции со спектром дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), отражающим структурные превращения материала, в частности – изменение избыточного свободного объема [6].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала для исследований использовался объемный аморфный металлический сплав $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (ат.%), полученный в виде пластины с размерами $1,5 \times 20 \times 30$ мм методом центробежного литья (рис. 1).

Аморфная структура исходного образца была подтверждена результатами рентгенодифракционных исследований и результатами ДСК (по наличию перехода в состояние переохлажденной жидкости и экзотермических пиков кристаллизации).

ДСК-эксперименты для объемного АМС осуществлялись на дифференциальном сканирующем калориметре Perkin Elmer DSC 7 при скорости нагрева 20 К/мин. ДСК-эксперимент состоял из двух циклов.

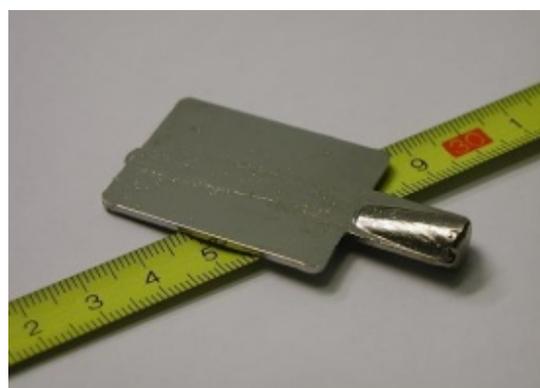


Рис. 1. Объемный аморфный металлический сплав $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ в виде плоской пластины

В течение первого цикла исходный аморфный образец нагревался до температуры 873 К, превышающей температуру кристаллизации сплава (773 К). При этом регистрировались тепловые потоки, обусловленные структурными превращениями аморфного сплава (структурная релаксация, кристаллизация) и поглощением тепла, обусловленным теплоемкостью образца. После охлаждения осуществлялся второй цикл нагрева уже кристаллизованного сплава, при котором регистрировался тепловой поток, связанный только с теплоемкостью материала. Разница тепловых потоков первого и второго циклов нагрева, отражающая тепловые процессы, которые связаны исключительно с превращениями аморфной фазы, и являлась результатом проведенных измерений.

Для исследования влияния температуры на механическое поведение АМС в интервале 600...700 К (интервал структурной релаксации) (рис. 4,б) использовалась аморфная лента того же состава, что и объемная пластина. Слиток сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ был выплавлен в дуговой печи с нерасходуемым электродом в атмосфере аргона из компонентов: Zr (чистотой 99,9%), Cu, Al и Ni (99,99%). Затем слиток был переплавлен в быстрозакаленную ленту (рис. 2) методом спиннингования (закалка расплава на быстро вращающийся диск, скорость движения обода диска $v = 30...35$ м/с).



Рис. 2. Быстрозакаленная аморфная лента сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$

Образцы из быстрозакаленной ленты отжигались в вакууме при температурах 600, 625, 650, 680 и 700 К (ниже температуры стеклования T_g) в течение 40 мин.

Из ленты были приготовлены образцы для испытаний на растяжение с шириной рабочей части 3 мм и длиной 15 мм (рис. 3). Испытания проводили на машине типа INSTRON с автоматической записью кривых при скорости нагружения 10^{-3} с^{-1} . По результатам испытаний были определены значения разрушающего напряжения σ_p . Характеристику пластичности δ_H определяли по (1) [7]. Так как образцы лент рвались, не достигая предела текучести, о чем свидетельствовали кривые на растяжение, предел прочности получается меньше рассчитанного с помощью теории Марша [8] и предела текучести (2):

$$\delta_H = 1 - 14,3 \cdot (1 - \nu - 2\nu^2) \cdot \frac{HV}{E}, \quad (1)$$

$$\frac{HV}{\sigma_s} = 0,28 + 0,60 \ln \left(\frac{3E}{(4 + \nu)\sigma_s} \right). \quad (2)$$

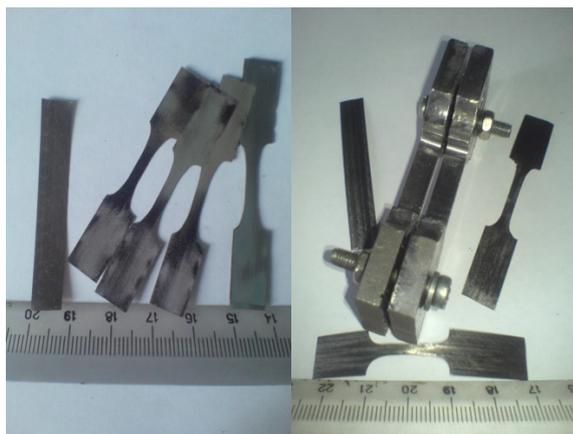


Рис. 3. Вид образцов АМС-лент для испытаний на растяжение

Температурная зависимость твердости объемного АМС измерялась в диапазоне температур 300...773 К (в вакууме), а также при температуре 77 К (под слоем жидкого азота). На отожженных лентах измеряли микротвердость HV при комнатной температуре. Индентирование осуществлялось с использованием четырехгранного алмазного

индентора Виккерса. Нагрузка на индентор равнялась 2 Н, выдержка под нагрузкой – 15 с. Результаты измерения твердости усреднялись по 10 отпечаткам.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения температурной зависимости твердости аморфного сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ приведены на рис. 4,а.

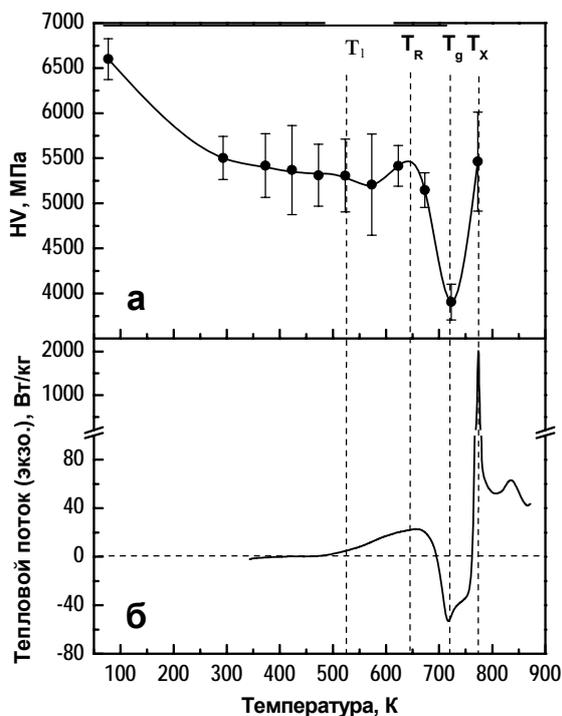


Рис. 4. Температурная зависимость твердости (а) и спектр дифференциальной сканирующей калориметрии (б) аморфного металлического сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$

В интервале температур 77 К – T_1 (температура начала структурной релаксации ~ 523 К) наблюдается монотонное снижение микротвердости сплава с 6,6 до 5,3 ГПа с повышением температуры. Наблюдаемая в этом температурном интервале зависимость подобна температурной зависимости твердости ОЦК-металлов [9] и многих аморфных металлических сплавов [10, 11] и рассматривается как один из аргументов в пользу дислокационного механизма низкотемпературной деформации АМС [12]. При этом повышение напряжения течения (твердости) материала с понижением температуры связывается с термоактивируемым преодолением энергетических барьеров дислокациями. Естественно, что структурная релаксация (о которой свидетельствует экзотермический пик в интервале температур 500...690 К), приводящая к уменьшению концентрации избыточного свободного объема, может существенно влиять на механические свойства.

Одним из путей определения содержания избыточного свободного объема в АМС (дефектов, аналогичных вакансиям в кристаллических твердых телах, но имеющих объем меньше атомного)

является дифференциальная сканирующая калориметрия. На основе теоретического анализа, а позднее при прямых экспериментальных измерениях [6] было показано, что между энергией, выделившейся при структурной релаксации АМС (при приближении концентрации избыточного свободного объема к равновесной), и концентрацией избыточного свободного объема существует линейная зависимость. Таким образом, спектр ДСК (см. рис. 4,б) при температурах, ниже $T_X \approx 773$ К (температура кристаллизации), отражает изменение концентрации избыточного свободного объема исследуемого аморфного сплава.

Экзотермический тепловой поток, наблюдаемый в температурном интервале 500...700 К (см. рис. 4,б), обусловлен структурной релаксацией сплава – аннигиляцией избыточного свободного объема, сопровождающейся увеличением плотности материала [6]. Эндотермический эффект в диапазоне температур 700...760 К обусловлен генерацией избыточного свободного объема и уменьшением плотности сплава [6], а экзотермический пик выше 760 К – переходом материала в кристаллическое состояние.

Температура T_1 (см. рис. 4) соответствует началу структурной релаксации, которая сопровождается уменьшением плотности свободного объема. Из рисунка видно, что имеется некоторое подобие кривых ДСК и температурной зависимости твердости. Экзотермическому пику на кривой ДСК (обусловленному снижением плотности избыточного свободного объема) соответствует максимум твердости, а эндотермическому пику (соответствующему повышению плотности избыточного свободного объема) – минимум на кривой HV(T). Начало кристаллизации (вблизи T_X) приводит к росту микротвердости.

Испытания аморфных лент на растяжение показали, что отжиг в температурном интервале $T_1 - 650$ К приводит к увеличению структурного совершенства, уменьшению свободного объема и росту механических свойств АМС.

Такое изменение механических свойств связано с уменьшением свободного объема и увеличением плотности в результате структурной релаксации.

Результаты изучения механических свойств АМС-лент при комнатной температуре после отжига в интервале 600...700 К (рис. 5) также свидетельствуют о корреляции механических свойств АМС с их структурным состоянием, изменяющимся в процессе отжига.

Структурная релаксация в интервале температур $T_1 - 680$ К приводит к росту микротвердости HV, предела прочности σ_p , предела текучести σ_s и снижению характеристики пластичности δ_H . В интервале температур 680 К – T_g (в котором повышается плотность свободного объема) наблюдается снижение HV, σ_p , σ_s и роста δ_H . Переход АМС к началу кристаллизации (700 К) повышает микротвердость HV, но снижает характеристику пластичности δ_H .

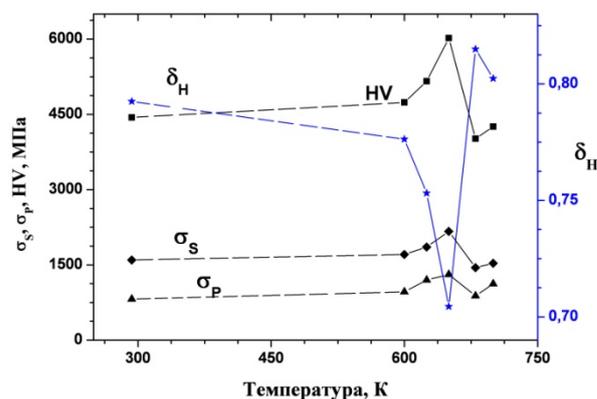


Рис. 5. Влияние отжига на микротвердость HV, предел текучести σ_s (рассчитан по (2) и значениям микротвердости), предел прочности σ_p при испытании на растяжение и характеристику пластичности δ_H (определенную по (1)) аморфных лент сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$

ВЫВОДЫ

Изучена температурная зависимость твердости АМС $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ в температурном интервале 77...773 К и ее корреляция со спектром ДСК данного сплава.

Установлена корреляция механических свойств АМС $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ со структурным состоянием сплава, изменяющимся в процессе отжига. Структурная релаксация в интервале температур $T_1 - 680$ К (см. рис. 4) приводит к росту микротвердости, предела прочности, предела текучести и снижению характеристики пластичности.

Повышение плотности свободного объема в интервале температур 680 К – T_g приводит к снижению микротвердости HV, предела прочности σ_p , предела текучести σ_s , и росту характеристики пластичности δ_H .

Начало кристаллизации при 700 К вновь повышает микротвердость и снижает характеристику пластичности.

На температурной зависимости твердости АМС выше температуры T_1 наблюдается максимум, обусловленный повышением плотности материала вследствие структурной релаксации (уменьшением концентрации избыточного свободного объема в сплаве). Температурное положение данного максимума хорошо коррелирует с экзотермическим максимумом на спектре ДСК данного сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.С. Мирошниченко, И.В. Салли. Установка для кристаллизации сплава с большой скоростью // *Заводская лаборатория*. 1959, т. 25, №11, с. 1398-1399.
2. P. Duwes, R.H. Willens, W. Klement. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys // *J. Appl. Phys.* 1960, v. 31, N 6, p. 1136.
3. H.S. Chen, E. Coleman. Structural models for amorphous alloys // *Appl. Phys. Letter*. 1976, v. 28, N 5, p. 985-992.

4. В.П. Алехин, В.А. Хоник. *Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов*. М.: «Металлургия», 1992, с. 248.
5. А.М. Глезер, О.Л. Утевская. Параметры структурной релаксации и механические свойства аморфных сплавов // *ФММ*. 1984, т. 57, № 6, с. 1198-1210.
6. A. Slipenyuk, J. Eckert. Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ metallic glass // *Scripta Materialia*. 2004, v. 50, p. 39-44.
7. Yu.V. Milman. New methods of micromechanical testing of materials by local loading with a rigid indenter // *Advanced Materials Science: 21st Century* / ed. By Prof. I.K. Pokhodnya. Cambridge International Science Publishing, 1998, p. 638-659.
8. D.M. Marsh. Plastic Flow in glass // *Proc. Roy. Soc., London. Ser. A*. 1964, v. 279, N 1378, p. 420-435.
9. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов. *Физические основы прочности тугоплавких металлов*. Киев: «Наукова думка», 1975, с. 316.
10. С.В. Пан, А.Н. Слипенюк, В.В. Куприн. Микротвердость массивного аморфного металлического сплава $Zr_{50}Ti_{16,5}Cu_{15}Ni_{18,5}$ в широком интервале температур // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2000, т. 22, №10, с. 78-80.
11. S.V. Pan, Yu.V. Milman, A.A. Malysenko. Segregation effects as a possible mechanism for strengthening in metallic glasses // *Mater. Sci. Eng. A*. 1991, v. 145, p. 127-132.
12. Yu.V. Milman, E.S. Koba. On the dislocation mechanism of plastic flow in metallic glasses // *Science of Sintering*. 1999, N 31, p. 65-82.

Статья поступила в редакцию 09.06.2011 г.

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОБ'ЄМНОГО АМОРФНОГО СПЛАВУ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЯ

Ю.В. Мільман, О.М. Слипенюк, В.В. Купрін, Д.В. Козирєв

Вивчено температурну залежність твердості аморфного об'ємного металевих сплаву $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, а також її кореляція зі спектром диференціальної скануючої калориметрії, що відображає структурні перетворення матеріалу. Для дослідження впливу температури на механічну поведінку аморфних металевих сплавів (АМС) також використовувалася аморфна стрічка того ж складу, що і об'ємна пластина. За результатами роботи встановлено кореляцію механічних властивостей АМС $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ зі структурним станом сплаву, що змінюється в процесі відпалу.

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE MECHANICAL PROPERTIES IN THE BULK METALLIC GLASS BASED ON ZIRKONIUM

Yu.V. Milman, A.N. Slipenyuk, V.V. Kuprin, D.V. Kozyriv

This is a study of the temperature dependence of hardness of the metallic glass (MG) $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, as well as its correlation with the spectrum of differential scanning calorimetry, reflecting the structural transformation of the material. To study the effect of temperature on the mechanical behavior of MG the amorphous ribbon of the same composition as the bulk plate was used. The correlation of mechanical properties of the MG $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ with the structural state of the alloy change during annealing was established.