УДК 669.296:54-161

# ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТРІЧОК МЕТАЛЕВОГО СКЛА $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$

***С.О. Бакай, М.Б. Лазарєва, К.С. Бакай, О.Й. Волчок, В.М. Горбатенко***
***Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут», Харків, Україна***
***E-mail: serg.bakai@kipt.kharkov.ua***

Досліджено вплив ультразвукової механічної обробки з різними параметрами на електроопір, термофізичні та механічні властивості стрічок металевого скла $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$. Встановлено кореляцію змін електроопору, термофізичних та механічних параметрів зі структурними змінами в зразках металевого скла, які відбуваються під дією високочастотних циклічних навантажень.

## ВСТУП

Результати досліджень структурних змін у стрічках металевого скла (МС) методами динамічного механічного аналізу (ДМА) [1] та синхронного термічного аналізу (СТА) [2] вказують на те, що під дією ультразвукової обробки (УЗО) в склі відбувається істотне підвищення дефектності, яка проявляться у внутрішньому терті, та підвищенні дифузійної рухливості атомів, яка, зокрема, призводить до прискорення структурної релаксації і часткової кристалізації скла задовго до втомного руйнування зразків. Прискорення дифузії відбувається за рахунок внутрішнього розігрівання матеріалу при поглинанні механічної енергії в процесах внутрішнього тертя, а також завдяки генерації вакансій під дією ультразвуку [3]. Зародження і розповсюдження нанотріщин та шарів ковзання з низькою адгезією веде до деградації механічних властивостей. Для з'ясування особливостей прояву цих процесів на додаток до вимірювань методами ДМА і СТА було виконано дослідження структурних змін стрічок під дією УЗО в поєднанні з вимірюваннями електроопору зразків при різних експозиціях УЗО. Зазначимо, що такі дослідження, окрім з'ясування фізики впливу УЗО на МС, дають змогу ефективно контролювати структурний стан зразків, використовуючи дані з еволюції електроопору МС під дією ультразвуку, без більш складних і затратних структурних досліджень методами мікроскопії різних видів.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки МС $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$ для випробувань були виготовлені у вигляді тонких смужок з поперечником $0{,}4 \times 3 = 1{,}2$ мм$^2$. Довжина робочої частини 10 мм. Структурний стан зразків досліджувався методом рентгенівської дифракції на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні Cu-Kα з використанням Ni селективно-поглинаючого β-фільтра. Зйомки проведені за фокусуванням Брэгга-Брентано, відбиті від зразка промені реєструвалися сцинтиляційним детектором.

Попередня УЗО зразків МС здійснювалася на установці для вивчення впливу ультразвукових механічних коливань на фізико-механічні властивості конструкційних матеріалів у широкому температурно-швидкісному спектрі деформацій.

Високочастотне навантаження на зразки надходило з верхнього поперечника ультразвукового концентратору. Знизу надавалося статичне навантаження на зразок близько 1 та 1,5 кг/мм$^2$. Схематично дослідницький пристрій показано на рис. 1.

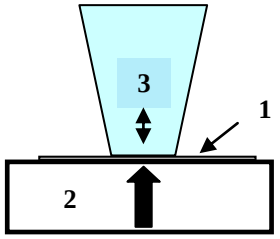


*Рис. 1. Схема дослідницького ультразвукового пристрію: 1 – зразок стрічки металевого скла; 2 – платформа, яка знизу притискає зразок до ультразвукового концентратору; 3 – ультразвуковий концентратор. Амплітуда ультразвукових коливань сягала від 8 до 12 мкм*

Вимірювання електроопору вихідних зразків та зразків МС після попередньої УЗО проводилося на типовій компенсаційній схемі [3]. Метод заснований на рівнянні спаду напруги на зразку $U_x$ та на еталонному опорі $U_N$. Опір, що вимірюється, визначається за формулою: $R_x = U_x/U_N \cdot R_N$, де $R_N$ – опір еталону (у нашому випадку $R_N = 0{,}001$ Ом).

Питомий електроопір визначається за співвідношенням: $\rho = R_x S/l$, де $R_x$ – опір зразка; S – переріз зразка; l – віддалення між потенціальними контактами.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 і 3 приведено залежності електроопору зразків МС $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$ №1, 3 та 7, 8 від тривалості УЗО, амплітуди ультразвуку та середнього напруження стискання при двох температурах (77 та 300 К).

Для порівняння (таблиця) приведені дані стосовно залежності термофізичних та механічних характеристик від терміну попередньої УЗО зразків МС $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$.

Зразок №1 – 20 кГц, амплітуда вільного торця концентратору 8…10 мм, навантаження 100 кг, циклічна обробка, с: 180+120+120+60+60+60, в сумі 600 с.

Зразок №3 – навантаження 150 кг, циклічна обробка, с: 300+120+120+60+60, в сумі 600 с.

Зразок №5 – навантаження 150 кг, циклічна обробка, с: 60+60+60+60+60+60+60+60, в сумі 480 с.

Зразок №6 – навантаження 100 кг, циклічна обробка, с: 60+60+60+60+60+60+60+60, в сумі 480 с.

Зразок №7 – статичне навантаження 150 кг, циклічна обробка, с: 200+200+200+200+200, в сумі 1000 с.

Зразок №8 – статичне навантаження 100 кг, циклічна обробка, с: 200+200+200+200+200, в сумі 1000 с.

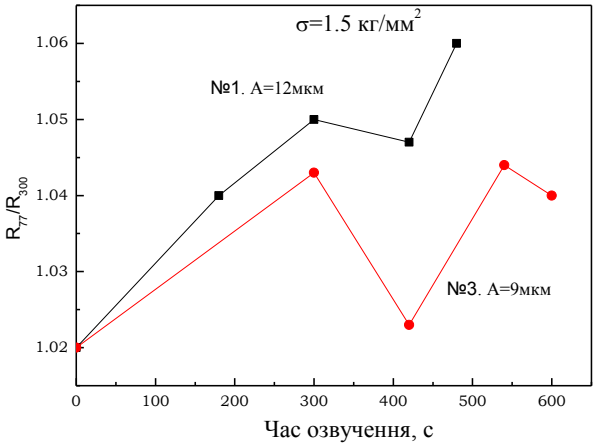


*Рис. 2. Залежність електроопору від тривалості УЗО при $\bar{\sigma}$ =1,5 кг/мм$^2$, амплітуди 9 и 12 мкм*

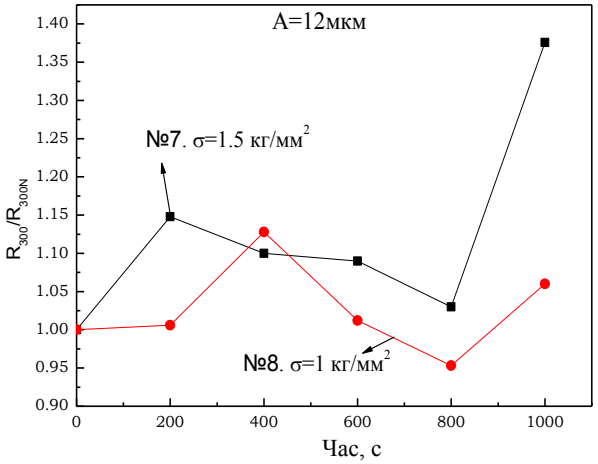


*Рис. 3. Залежність електроопору від тривалості УЗО при $\bar{\sigma}$ = 1 та 1,5 кг/мм$^2$, амплітуда 12 мкм*

Встановлені термофізичні та механічні характеристики аморфної стрічки зі сплаву $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$ у вихідному стані та після УЗО

| Номер зразка | $t_x$, °C ($V_{нагр}$ = 20 град/хв) | | $E_a$, кДж/моль | | $\Delta H_x$, Дж/г | Механічні властивості | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | HV | $\sigma_в$, МПа | E, ГПа | $\varepsilon_e$, % |
| Вих. | $t_{x\,1}$ | 437 | $E_{a\,1}$ | 382 | 46,33 | 500 | 1600 | 77,3 | 8,2 |
| | $t_{x\,2}$ | 471 | $E_{a\,2}$ | 330 | | | | | |
| 1 | $t_{x\,1}$ | 437,6 | $E_{a\,1}$ | 479 | 55,74 | 632 | 2022 | 100,8 | 7,95 |
| | $t_{x\,2}$ | 472,0 | $E_{a\,2}$ | 395 | | | | | |
| 3 | $t_{x\,1}$ | 436,4 | $E_{a\,1}$ | 493 | 56,07 | 514 | 1644 | 106,7 | 6,1 |
| | $t_{x\,2}$ | 472,6 | $E_{a\,2}$ | 301 | | | | | |
| 5 | $t_{x\,1}$ | 439,0 | $E_{a\,1}$ | 402 | 49,08 | – | – | 87,4 | – |
| | $t_{x\,2}$ | 472,2 | $E_{a\,2}$ | 290 | | | | | |
| 6 | $t_{x\,1}$ | 439,0 | $E_{a\,1}$ | 422 | 46,46 | – | – | 86,5 | – |
| | $t_{x\,2}$ | 471,2 | $E_{a\,2}$ | 338 | | | | | |
| 7 | $t_{x\,1}$ | 438,6 | $E_{a\,1}$ | – | 52,36 | – | – | 74,8 | – |
| | $t_{x\,2}$ | 470,2 | $E_{a\,2}$ | – | | | | | |
| 8 | $t_{x\,1}$ | 438,9 | $E_{a\,1}$ | – | 51,64 | – | – | 68,0 | – |
| | $t_{x\,2}$ | 471,5 | $E_{a\,2}$ | – | | | | | |

УЗО аморфного сплаву $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$ за всіма дослідженими режими дещо підвищує температуру кристалізації вихідного сплаву на 1…2 град. Теплота кристалізації всіх зразків зростає: максимально для зразків, озвучених за режимами №1, 3, мінімально – для зразка №6. Обробка сплаву за режимами №7 та 8 займає проміжне значення.

Енергія активації першої стадії кристалізації озвучених зразків дещо зростає, тоді як другої стадії – зменшується. Виключенням є зразок, озвучений за режимом №1, для якого енергія активації кристалізації зростає як для першої, так і для другої стадії кристалізацій.

Всі озвучені та досліджені зразки мають мікротвердість і відповідно міцність на розрив вищу за вихідний сплав.

При УЗО аморфного сплаву за режимами №1, 3, 5, 6 модуль Юнга зростає, а озвучення за режимами №7 та 8 призводить до його незначного падіння. Для зручності порівняння на рис. 4 приведені результати вимірювання електроопору і модуля Юнга.

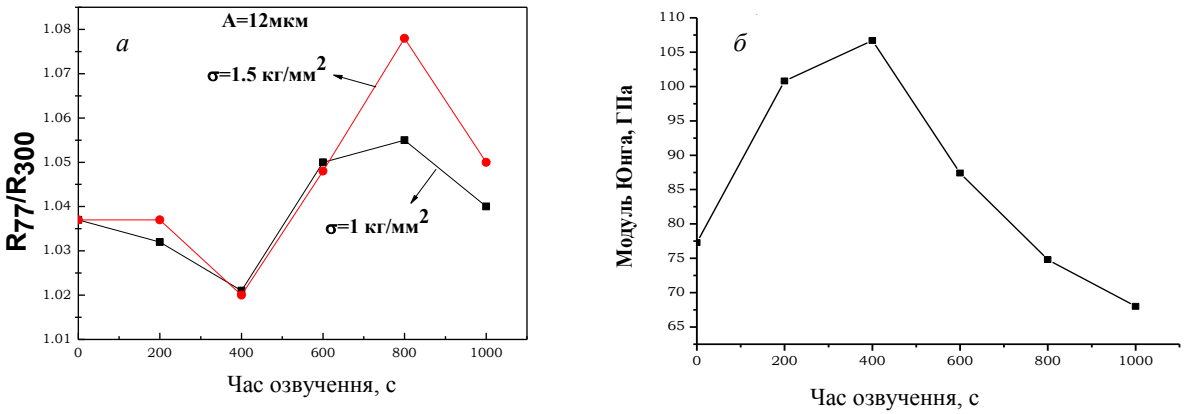


*Рис. 4. Залежність електроопору від тривалості УЗО при різних статичних навантаженнях: 1 і 1,5 кг/мм$^2$ (а); залежність модуля Юнга від тривалості УЗО (б)*

Як бачимо, поведінка електроопору корелює з залежністю модуля Юнга від тривалості УЗО. Більш детальне порівняння цих результатів приведено нижче.

Значення внутрішнього тертя є максимальним для вихідного зразка і зменшується при УЗО.

Як бачимо:

1) електроопір при 77 К завжди більший, ніж при Т = 300 К, отже температурний коефіцієнт електроопору є від'ємним. Згідно з правилом Муіджі [2] температурний коефіцієнт стає від'ємним, коли R > 120 мкОм·см, і зменшується з ростом опору. Завдяки цьому відношення $R_{77}/R_{300}$ має збільшуватись з ростом $R_{77}$, якщо $R_{77}$ > 120 мкОм·см. Оскільки це співвідношення збільшується з ростом амплітуди ультразвукових вібрацій, то можемо зробити висновок, що $R_{77}$ має збільшуватись з ростом А;

2) при збільшенні $\overline{\sigma}$ зростає і відношення $R_{77}/R_{300}$, особливо помітно його зростання стає при великих експозиціях, при Т > 600 с, що свідчить про більш швидке зростання електроопору при більших величинах $\overline{\sigma}$. Справедливість цього висновку підтверджується результатами вимірювання залежності електроопору від часу при А=12 мкм і $\overline{\sigma}$=1 та 1,5 кг/мм$^2$.

Характерною особливістю залежності електроопору від тривалості УЗО є його немонотонність. На початковій стадії в усіх випадках бачимо спад електроопору, а на пізніх стадіях – здебільшого його зростання. Інтерпретація цього спостереження полягає в тому, що під дією УЗО відбуваються два процеси. Перший – це процес топологічного і композиційного упорядкування скла завдяки пришвидшенню дифузії під дією УЗО. Часткова кристалізація поверхневих шарів скла є одним із наслідків цього процесу. Другим – є процес накопичення протяжних дефектів (зокрема тріщин), які зменшують середній модуль Юнга і збільшують електроопір. Опираючись на ці результати, можна за допомогою вимірів електроопору зразків, що піддаються УЗО, судити про мікроскопічні і макроскопічні структурні зміни в склі.

З наведених результатів випробувань можна зробити висновок, що електроопір зразків чутливо реагує на структурні зміни в матеріалі, які відбуваються під дією високочастотних циклічних навантажень (високочастотні деформації) і має немонотонний характер. При великих експозиціях електроопір зразків з утвореною частковою кристалізацією (до 7%) падає, в той час, коли в зразках з аморфною структурою зростає з часом експозиції.

## ВИСНОВКИ

З порівнянь результатів вимірювання електроопору та даними еволюції механічних характеристик під дією УЗО можемо зробити такі висновки.

Дія ультразвуку на структуру стрічки МС $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$ накопичується при збільшенні експозиції (від 30 до 300 с) і призводить до зменшення модулів пружності, росту внутрішнього тертя та зменшення теплоти кристалізації скла при поступовому відпалі. Ці результати корелюють зі змінами електроопору під дією УЗО.

Для електроопору дослідженого МС характерними є немонотонність та залежність від деталей перебігу високочастотних деформацій. Типовим є спад електроопору після приблизно 50 с експозиції. Після цього, в результаті подальшої дії ультразвуку, наступає істотне зростання електроопору, яке сягає біля 20%. Разом з тим, у деяких зразках при великих експозиціях електроопір починає спадати, бо відбувається часткова (до 7%) кристалізація стрічки. В інших зразках, де помітна кристалізація не спостерігається, електроопір зростає з часом експозиції. При цьому, методами високороздільної електронної мікроскопії і елементного аналізу не вдалось виявити істотного дефектоутворення і кристалізації в об'ємі стрічки. З цього можна зробити висновок, що основні структурні зміни відбуваються в поверхневих шарах стрічки, де шорсткість спричиняє локальну концентрацію прикладених напружень та може спричинити як часткову кристалізацію, так і утворення тріщин або локалізованих смуг зсуву.

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Kevin P. Menard. *Dynamic Mechanical Analysis*. CRC Press LLC, 1999.

2. В.Л. Лахненко. Применение синхронного термического анализа для исследования процессов перехода сплавов из аморфного в кристаллическое состояние // *Процессы литья.* 2009, №5, с. 50-56.

3. А.С. Бакай, С.А. Бакай, В.М. Горбатенко, М.Б. Лазарева, Ю.А. Петрусенко, А.А. Щерецкий. Механизмы и следствия высокочастотной усталости металлических стекол // *Физика наноструктур*. 2014, с. 31-36.

*Статья поступила в редакцию 29.01.2016 г.*

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕНТОЧЕК МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$

***С.А. Бакай, М.Б. Лазарева, Е.С. Бакай, О.И. Волчок, В.М. Горбатенко***

Проведены исследования влияния ультразвуковой механической обработки с различными параметрами на электросопротивление, термофизические и механические свойства ленточек металлического стекла $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$. Установлена корреляция изменения электросопротивления, термофизических и механических параметров со структурными изменениями в образцах металлического стекла, которые происходят под действием высокочастотных циклических нагружений.

## IMPACT OF ULTRASONIC MECHANICAL TREATMENT ON THE ELECTROPHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE METALLIC GLASS RIBBONS $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9.5}Nb_{0.5}$

***S.O. Bakai, M.B. Lazareva, K.S. Bakai, O.I. Volchok, V.M. Gorbatenko***

The effect of ultrasonic mechanical treatment with different parameters on the electrical resistance, thermo and mechanical properties of metallic glass ribbons $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9.5}Nb_{0.5}$. The correlation between changes in electrical resistance, thermophysical and mechanical parameters of structural changes in samples of metallic glass, which occur under the influence of high-frequency cyclic loading.