

CÁC MÔ HÌNH LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH PHỤC HỒI CẤU TRÚC Ở THỦY TINH KIM LOẠI

NGUYỄN THỊ NGỌC NỮ^{1*}, TRẦN VĂN LƯỢNG²

¹Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Công nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh

²Khoa Khoa học ứng dụng, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc Gia Thành Phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ: nguyenthingocnu@iuh.edu.vn

DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstiuh.v69i03.5119>

Tóm tắt. Bài báo trình bày tổng quan về một số mô hình lý thuyết của quá trình phục hồi cấu trúc ở thủy tinh kim loại: mô hình thể tích tự do, mô hình phổ năng lượng kích hoạt và mô hình phục hồi cấu trúc định hướng; chỉ ra những ưu - khuyết điểm của các mô hình này và những vấn đề phức tạp còn tồn tại trong việc nghiên cứu quá trình phục hồi cấu trúc. Đây là một quá trình không mong đợi đã làm hạn chế phạm vi ứng dụng của thủy tinh kim loại, một loại vật liệu với những tính chất ưu việt hứa hẹn rất nhiều tiềm năng ứng dụng trong tương lai.

Từ khóa. Thủy tinh kim loại, phục hồi cấu trúc, thể tích tự do, năng lượng kích hoạt.

1 GIỚI THIỆU

Khi được làm nguội từ chất lỏng thành chất rắn, hầu hết các kim loại sẽ kết tinh, quá trình sắp xếp nguyên tử của chúng thành mẫu không gian rất đều đặn gọi là mạng tinh thể. Nhưng nếu kim loại được làm nguội với tốc độ đủ nhanh thì chúng sẽ đông đặc trước khi mạng tinh thể được tạo thành, lúc này nguyên tử thiết lập vị trí ngẫu nhiên, bất trật tự và hợp chất thu được gọi là thủy tinh kim loại (Debenedetti & Stillingeret, 2001; Langer, 2007). Nhờ vào cấu trúc bất trật tự này mà thủy tinh kim loại có nhiều tính chất vượt trội hơn hẳn kim loại tinh thể. Các nghiên cứu về tính chất cơ học cho thấy sức bền của loại vật liệu này cao gấp mười lần polyme và giới hạn đàn hồi lớn gấp hai lần các vật liệu kim loại thông thường (Loffler, 2003; Telford, 2004). Không những bền hơn và đàn hồi hơn nhiều so với thép công nghiệp, một số thủy tinh kim loại còn thể hiện độ dẻo rất cao (Ashby & Greer, 2006; Yang et al., 2014). Bên cạnh đó, thủy tinh kim loại nền Fe còn có những ưu điểm về từ tính như độ từ thẩm cao và hao hụt năng lượng thấp (Chakri et al., 2014; Han et al., 2016). Về hóa tính, thủy tinh kim loại có khả năng chống ăn mòn tốt (Zhao & Zhang, 2016), có độ thích ứng sinh học cao và không gây dị ứng (Kazuhiro, 2016). Những tính chất ưu việt này đã mang đến cho thủy tinh kim loại rất nhiều tiềm năng ứng dụng trong đời sống và kỹ thuật (Salimon et al., 2004; Nữ & Lượng, 2016; Muhammad et al., 2018). Tuy nhiên, do thủy tinh kim loại ở trạng thái cân bằng không bền nên chúng chứa năng lượng thừa và cấu trúc của chúng dễ dàng thay đổi đến trạng thái bền vững hơn. Quá trình tự phát này được gọi là quá trình phục hồi cấu trúc (Structural Relaxation), tính phi tinh thể vẫn được bảo toàn trong quá trình này. Tốc độ phục hồi cấu trúc, nghĩa là số lượng nguyên tử sắp đặt lại trên một đơn vị thời gian trong một đơn vị thể tích, phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ cũng như quá trình luyện nhiệt trước đó của thủy tinh kim loại. Sự thay đổi cấu trúc này kéo theo các thay đổi ở hầu hết các tính chất (Chen, 1978; Taub, 1979; Lambson et al., 1986; Чен, 1987; Schuh et al., 2007; Khonik et al., 2010; Greer, 2014), do đó khả năng ứng dụng của thủy tinh kim loại bị giới hạn. Một khi hiểu rõ về cơ chế của quá trình phục hồi cấu trúc, chúng ta có thể tìm ra biện pháp khắc phục chúng nhằm duy trì cấu trúc bất trật tự, đồng nghĩa với việc duy trì các tính chất ưu việt và mở rộng phạm vi ứng dụng của thủy tinh kim loại. Mặc dù trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu liên quan đến lĩnh vực này, nhưng đến nay vẫn chưa có lời giải đáp thỏa đáng về cơ chế của quá trình phục hồi cấu trúc. Ở Việt Nam hầu như còn rất ít nghiên cứu liên quan đến thủy tinh kim loại. Bài báo này sẽ phân tích một số mô hình phổ biến trong các tài liệu tham khảo về cơ chế của quá trình phục hồi cấu trúc, nêu lên những ưu - khuyết điểm của các mô hình này và những vấn đề phức tạp còn tồn tại trong việc nghiên cứu quá trình phục hồi cấu trúc.

2 CÁC MÔ HÌNH LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH PHỤC HỒI CẤU TRÚC

2.1 Mô hình thể tích tự do

Cơ sở của mô hình thể tích tự do dựa trên ý tưởng rằng sự cản trở dòng chảy ở chất lỏng phụ thuộc vào thể tích tương đối của phân tử trên một đơn vị "không gian trống". Biểu thức của "không gian trống tương đối" hay nói cách khác là "thể tích tự do tương đối" đã được Doolittle (Doolittle, 1951) đưa ra trong nghiên cứu về độ nhớt của parafin lỏng như sau:

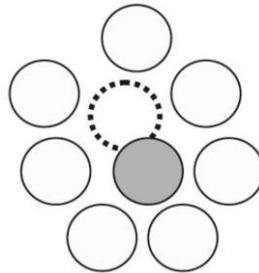
$$\frac{V_f}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (1)$$

trong đó V_f là thể tích không gian trống trên một đơn vị khối lượng của chất lỏng ở một nhiệt độ nhất định, V là thể tích của một đơn vị khối lượng ở nhiệt độ tương ứng, V_0 là thể tích của một đơn vị khối lượng ở nhiệt độ $T = 0$ K. Kết quả Doolittle đã nhận được phương trình mô tả tốt dữ liệu thực nghiệm về độ nhớt η (Williams et al., 1955):

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{V_f/V_0}\right) \quad (2)$$

trong đó A và B là các hằng số thực nghiệm.

Sau đó, dựa trên khái niệm này, Williams và cộng sự (Williams et al., 1955) đã thành công trong việc mô tả tính nhớt của các vật liệu polymer và vật liệu vô cơ không phân biệt cấu trúc phân tử của chúng. Chứng minh lý thuyết cho biểu thức thực nghiệm của Doolittle được trình bày trong (Bueche, 1959) và (Cohen & Turnbull, 1959). Bueche cho rằng các dao động phân tử trong chất lỏng có khả năng tạo ra những khoảng trống đủ để "bước nhảy" phân tử tương tự như trên hình 1 xảy ra (Miller & Liaw, 2007).



Hình 1: Minh họa thể tích tự do cần thiết cho dịch chuyển phân tử (Miller & Liaw, 2007).

Không gian trống được hình thành dẫn đến sự dịch chuyển hàng loạt phân tử. Khi mật độ phân tử cao và nhiệt độ thấp thì sự hình thành những khoảng trống cần thiết cho dịch chuyển càng trở nên khó khăn hơn và chất lỏng siêu lạnh sẽ bị thủy tinh hóa. Mặt khác Cohen và Turnbull (Cohen & Turnbull, 1959) giả định rằng trong mô hình các quả cầu cứng thì sự sắp xếp lại phân tử trong chất lỏng chỉ trở nên khả thi khi thể tích khoảng trống đạt đến một giá trị tới hạn v^* nhất định. Dựa trên sự phụ thuộc của tổng thể tích tự do $N_A v_f$ vào nhiệt độ (trong đó N_A là số Avogadro và v_f là giá trị trung bình của thể tích tự do trên mỗi nguyên tử) đã thu được phương trình khuếch tán cho chất lỏng. Phương trình này đã được sử dụng để tính toán giá trị các hệ số khuếch tán cho một số chất lỏng đơn giản và kim loại lỏng (Na, Hg, Ag, Pb, Sn, ...). Kết quả đã nhận các giá trị gần với dữ liệu thực nghiệm.

Như vậy mô hình thể tích tự do ban đầu được sử dụng để giải thích tính chất của chất lỏng, sau đó mô hình này đã được phát triển để diễn giải hiện tượng phục hồi cấu trúc ở thủy tinh kim loại (Greer & Spaepen, 1981; Van & Radelaar, 1983). Các tâm phục hồi gắn với thể tích tự do được hiểu đơn giản là tập hợp các vùng có khối lượng riêng thấp hơn bình thường (Cohen & Grest, 1979). Khi mới được chế tạo, thủy tinh kim loại đều chứa một số lượng thể tích tự do nhất định. Sau đó, trong quá trình luyện nhiệt những thể tích tự do này dần biến mất dẫn đến việc tăng khối lượng riêng và tăng độ nhớt của thủy tinh kim loại. Mật độ thể tích tự do là đại lượng xác định động học phục hồi tính chất vật lý của thủy tinh kim loại dưới tác dụng

của quá trình phục hồi cấu trúc. Vấn đề giải thích quá trình phục hồi cấu trúc chính là đi tìm sự phụ thuộc của mật độ thể tích tự do vào nhiệt độ.

Dựa vào hàm số phân bố của thể tích tự do trong (Cohen & Turnbull, 1959), Spaepen và Argon đã giải thích về sự chảy dẻo của thủy tinh kim loại. Spaepen (Spaepen, 1977) rút ra được công thức biểu diễn độ nhớt η như sau:

$$\eta = CkT \exp\left(\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (3)$$

Trong đó k là Hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ tuyệt đối, γ là tham số phụ thuộc vào yếu tố hình học ($0.5 < \gamma < 1$), v_f là thể tích tự do trung bình trên mỗi nguyên tử, v^* là thể tích cục bộ tới hạn để thực hiện một động tác cơ bản nhằm xây dựng lại cấu trúc, ΔG^m là năng lượng kích hoạt của động tác này. Dạng phương trình tương tự cũng đã được Argon (Argon, 1979; Argon & Kuo, 1980) tìm ra đối với độ nhớt của thủy tinh kim loại khi khảo sát sự chảy dẻo. Trên cơ sở mô hình thể tích tự do Argon cũng đã tìm ra ranh giới gần đúng giữa sự chảy dẻo đồng nhất và không đồng nhất. Ưu điểm của mô hình thể tích tự do là có thể mô tả hai dạng chảy dẻo với cùng một quan điểm. Tuy nhiên việc giải thích thực nghiệm sự phụ thuộc của độ nhớt vào thời gian đòi hỏi điều chỉnh hàng loạt tham số cho phù hợp (Russew et al., 1995), điều này rõ ràng làm giảm giá trị của kết quả thu được. Ngay cả thực tế là đối với nhiều chất lỏng đơn giản, giá trị của v^* bằng khoảng 80% thể tích phân tử, trong khi đó đối với chất lỏng kim loại giá trị này chỉ bằng khoảng 10% (Miller & Liaw, 2007) cũng đã gây ra khó khăn đáng kể trong việc sử dụng các khái niệm ban đầu về thể tích tự do để giải thích các hiện tượng phục hồi ở kim loại.

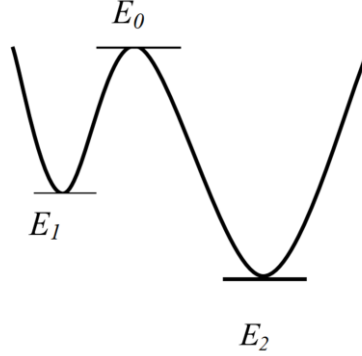
Đến thời điểm hiện tại, đã xuất hiện nhiều vấn đề thực tế không phù hợp hay thậm chí mâu thuẫn với lý thuyết về thể tích tự do khi diễn giải hiện tượng phục hồi cấu trúc ở thủy tinh kim loại. Ví dụ, các nghiên cứu gần đây về hiện tượng khuếch tán ở thủy tinh kim loại và hợp kim nóng chảy siêu lạnh dưới sự trợ giúp của mô phỏng máy tính cho thấy sự khuếch tán của các nguyên tử không theo cơ chế được đề xuất ở mô hình thể tích tự do (Faupeil et al., 2003). Câu hỏi làm thế nào để xác định chính xác thể tích tự do bằng phương pháp nhiệt động lực học cũng là một vấn đề. Rõ ràng thể tích tự do gắn liền với khối lượng riêng, tuy nhiên, nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng, thời gian phục hồi thường không chỉ phụ thuộc vào khối lượng riêng (Dyre, 2006). Bên cạnh đó, các tác giả bài báo (Shen et al., 2003) đã chỉ ra rằng hợp kim $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40-x}\text{Cu}_x\text{P}_{20}$ với $x > 30$ ở trạng thái thủy tinh có khối lượng riêng thậm chí lớn hơn ở trạng thái tinh thể, nghĩa là, thể tích tự do ở các thủy tinh kim loại này *nhỏ hơn* ở kim loại tinh thể. Tuy nhiên tất cả những thủy tinh kim loại này đều thể hiện tính chảy dẻo mạnh ở vùng nhiệt độ lớn hơn và nhỏ hơn nhiệt độ thủy tinh hóa (Shen, 2003; V.A. Khonik et al., 2009). Có rất nhiều thực nghiệm đặt nghi vấn lớn về mối liên hệ giữa tâm phục hồi và thể tích trống. Ví dụ các kết quả thực nghiệm thực hiện trên thủy tinh kim loại dạng mảnh và dạng khối (Bobrov et al., 2006; Khonik et al., 2008; Khonik et al., 2009; Afonin et al., 2011) có tốc độ làm lạnh khi chế tạo chênh lệch nhau đến 10^4 - 10^5 lần, nghĩa là nồng độ thể tích trống khác biệt nhau đáng kể, lại cho thấy cường độ của quá trình phục hồi cấu trúc gần giống nhau. Các tác giả bài báo (Bobrov et al., 2006) đã thực hiện phép đo khối lượng riêng của các mẫu thủy tinh kim loại $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ dạng mảnh và dạng khối, đồng thời tính toán tỉ số độ nhớt của chúng theo mô hình thể tích tự do. Theo kết quả tính toán, độ nhớt của thủy tinh kim loại dạng mảnh phải nhỏ hơn 10^7 lần so với dạng khối. Tuy nhiên kết quả thực nghiệm cho thấy, độ nhớt của thủy tinh kim loại $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ dạng mảnh và dạng khối thực tế lại *bằng nhau* (Bobrov et al., 2006)! Một vấn đề nữa là quá trình phục hồi cấu trúc theo mô hình thể tích tự do chỉ tồn tại một năng lượng kích hoạt duy nhất, điều này thực chất không phù hợp với nhiều kết quả thực nghiệm (Cost, 1983; Gibbs et al., 1983; Leake et al., 1988; Kruger et al., 1992). Những nghiên cứu kể trên cho thấy, quá trình phục hồi cấu trúc là quá trình đa diện, còn sự tiêu hủy thể tích tự do không phải là yếu tố xác định trong quá trình phục hồi cấu trúc, mà chỉ là một trong những thành phần của nó.

2.2 Mô hình phổ năng lượng kích hoạt

Mô hình phổ năng lượng kích hoạt được phát triển trong các tài liệu (Gibbs et al., 1983; Bruning et al., 1987; Hygate & Gibbs, 1987; Altounian, 1988; Leake et al., 1988; Strom-Olsen et al., 1988; Woldt, 1988) để mô tả các quá trình phục hồi ở thủy tinh kim loại. Mô hình này giả định sự phục hồi cấu trúc xảy ra do sự sắp xếp lại nguyên tử với thời gian phục hồi (hoặc năng lượng kích hoạt) khác nhau trong các vùng nhất

CÁC MÔ HÌNH LÝ THUYẾT ...

định của cấu trúc. Theo mô hình này, các tâm phục hồi là các hệ hai bậc bất đối xứng được đặc trưng bởi năng lượng kích hoạt E_0 và các năng lượng cực tiểu cục bộ E_1, E_2 (Gibbs et al., 1983; Hygate & Gibbs, 1987) động tác cơ bản của quá trình phục hồi cấu trúc là sự chuyển đổi của tâm phục hồi từ cấu hình bền vững tạm thời này sang cấu hình bền vững tạm thời khác.



Hình 2: Cấu trúc tâm phục hồi như một hệ hai bậc năng lượng bất đối xứng (Gibbs et al., 1983).

Sự thay đổi tính chất vật lý ΔP , gây ra bởi quá trình phục hồi cấu trúc, trong khuôn khổ của mô hình này có dạng (Gibbs et al., 1983):

$$\Delta P = \int_0^E p(E) dE \quad (4)$$

trong đó $p(E)$ là sự thay đổi tính chất liên quan đến quá trình phục hồi cấu trúc có năng lượng kích hoạt trong khoảng E đến $E + dE$. Giá trị của $p(E)$ có thể được tìm thấy bằng cách giải phương trình tập hợp của các hệ hai bậc năng lượng bất đối xứng (Gibbs et al., 1983; Hygate & Gibbs, 1987):

$$\frac{dn}{dt} = \nu n^\alpha \quad (5)$$

với $\nu = \nu_0 \exp(-E/kT)$ là số lượng nguyên tử ở trạng thái có năng lượng E , $\nu_0 \sim 10^{13}$ giây là thời gian đặc trưng của việc sắp xếp lại nguyên tử, α là bậc phản ứng. Giả định $\alpha = 1$ và giải phương trình vi phân (5) cho tốc độ chuyển đổi của tâm phục hồi từ cấu hình bền vững tạm thời này sang cấu hình bền vững tạm thời khác, ta thu được biểu thức $p(E)$ (Gibbs et al., 1983; Hygate & Gibbs, 1987):

$$p(E) = p_0(E) \left\{ 1 - \exp \left[-\nu_0 t \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right] \right\} = p_0(E) \Theta(E, T, t) \quad (6)$$

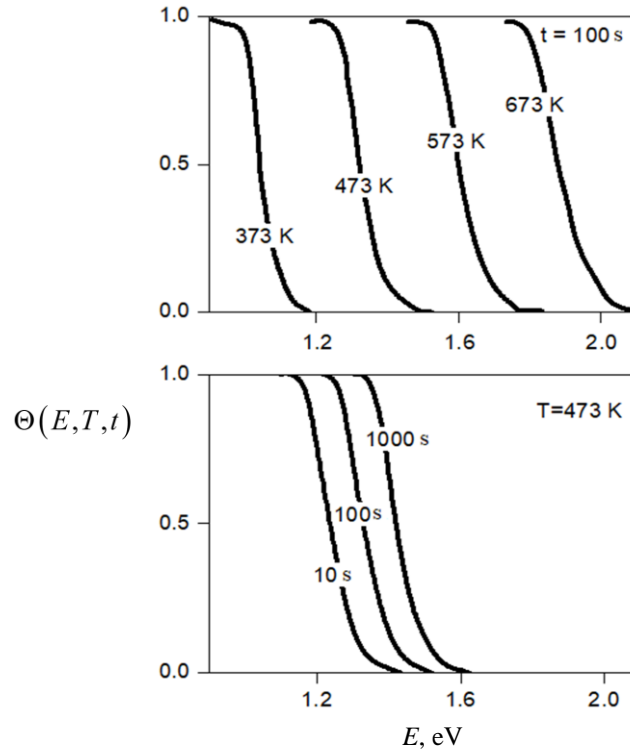
trong đó $p_0(E)$ là tổng thay đổi tính chất sau khi kích hoạt tất cả các quá trình phục hồi trong phạm vi năng lượng từ E đến $E + dE$; hàm $\Theta(E, T, t) = 1 - \exp \left[-\nu_0 t \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right]$ được gọi là hàm số đặc trưng của quá trình ủ - là thước đo tổng số quá trình phục hồi có năng lượng E được kích hoạt trong thời gian ủ t ở nhiệt độ T . Đặc trưng của hàm $\Theta(E, T, t)$ là nó thay đổi mạnh từ 1 đến 0 trong một dải năng lượng hẹp gần năng lượng kích hoạt đặc trưng E_0 (Hình 3). Nghĩa là hàm ủ $\Theta(E, T, t)$ có thể được tính gần đúng theo hàm số bậc thang với điểm uốn tương ứng với năng lượng kích hoạt đặc trưng E_0 (Hygate & Gibbs, 1987):

$$E_0 = kT \ln(\nu_0 t) \quad (7)$$

Việc tính xấp xỉ $\Theta(E, T, t)$ bằng một hàm bậc thang tại $E = E_0$ tương đương với giả thiết (Gibbs et al., 1983) rằng trong quá trình ủ đẳng nhiệt với thời gian t tất cả các quá trình có năng lượng $E < E_0$ đã góp phần vào sự phục hồi, nhưng các quá trình có năng lượng $E > E_0$ thì chưa.

Thay (6) vào (4) và giả định rằng $p_0(E) = \text{const}$ với $E < E_0$ ta nhận được biểu thức mô tả sự thay đổi tính chất vật lý trong quá trình ủ đẳng nhiệt (Gibbs et al., 1983):

$$\Delta P = p_0(E)kT \ln(v_0 t) \quad (8)$$



Hình 3: Dạng hàm đặc trưng của quá trình ủ $\Theta(E, T, t)$ sau khi ủ trong 100 giây ở nhiệt độ 373, 473, 573, 673 K (đồ thị trên) và sau khi ủ ở nhiệt độ $T = 473$ K trong 10, 100 và 1000 giây (đồ thị dưới) (Gibbs et al., 1983).

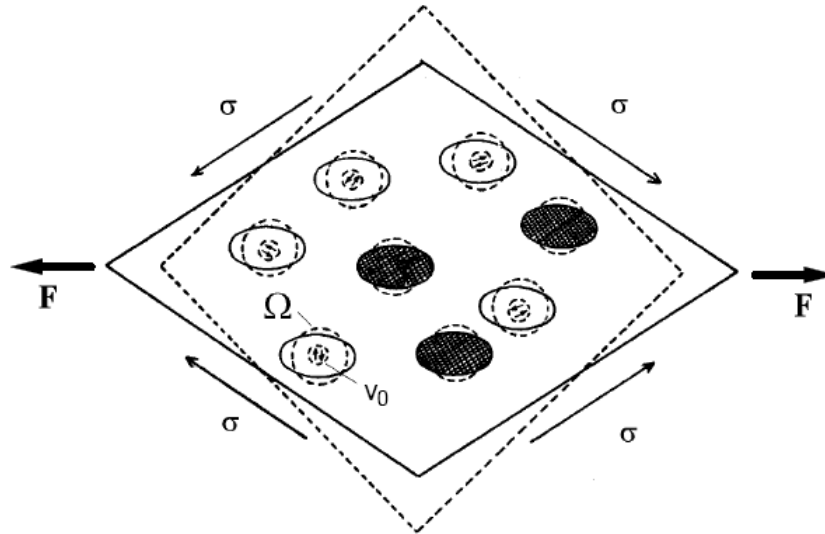
Phương trình (8) tương thích với nhiều dữ liệu thực nghiệm về động học của những thay đổi về tính chất của thủy tinh kim loại trong quá trình ủ đẳng nhiệt (Gibbs et al., 1983; Kelton & Spaepen, 1984; Hygate & Gibbs, 1987; Altounian, 1988; Strom-Olsen et al., 1988). Ví dụ, dạng động học logarit này diễn ra đối với những thay đổi trong mô đun đàn hồi, sự phục hồi điện trở, nhiệt độ Curie. Ngoài ra, mô hình phổ năng lượng kích hoạt có thể giải thích định tính hiện tượng phục hồi thuận nghịch của các tính chất ở thủy tinh kim loại (Bruning et al., 1987; Woldt, 1988). Tuy nhiên, việc xác định phổ năng lượng thực tế của quá trình phục hồi cấu trúc vẫn còn là vấn đề phức tạp ở mô hình này. Bên cạnh đó, mô hình phổ năng lượng kích hoạt vẫn chưa tính đến ảnh hưởng của ứng suất bên ngoài đối với động học phục hồi cấu trúc. □

2.3 Mô hình phục hồi cấu trúc định hướng

Để mô tả tính chảy dẻo đồng nhất của thủy tinh kim loại dựa trên mô hình phổ năng lượng kích hoạt, mô hình phục hồi cấu trúc định hướng đã được đề xuất (Kosilov & Khonik, 1993; Belavski et al., 1996; Bobrov et al., 1996; Khonik et al., 1998; Khonik, 2000; Khonik 2001). Theo mô hình này, sự phục hồi cấu trúc ở trạng thái không tải được thực hiện bởi sự sắp xếp cục bộ lại nguyên tử với năng lượng kích hoạt phân tán tại các khu vực nhất định của cấu trúc - tâm phục hồi. Mỗi động tác cơ bản của quá trình phục hồi cấu trúc được thực hiện trong hai giai đoạn. Đầu tiên, một sự dịch chuyển được kích hoạt bằng nhiệt với thể tích kích hoạt v_0 cỡ vài kích thước nguyên tử (Hình 4). Hướng của dịch chuyển này được xác định bởi cấu hình nguyên tử cụ thể của thể tích v_0 và không phụ thuộc vào chiều của ứng suất đặt vào. Ngay sau khi kích hoạt các "nút chặn" này, giai đoạn thứ hai bắt đầu - biến dạng dẻo xuất hiện trong một số thể tích Ω . Do các dịch chuyển cơ bản được định hướng ngẫu nhiên trong thể tích mẫu nên biến dạng vĩ mô không tồn tại. Ứng suất bên ngoài gây ra sự bất đẳng hướng của các dịch chuyển cơ bản, làm nổi bật hướng mà các dịch

CÁC MÔ HÌNH LÝ THUYẾT ...

chuyển này được thực hiện, dẫn đến sự hình thành biến dạng vĩ mô theo định hướng và giá trị của tải trọng. Do đó, dòng chảy dẻo cũng chính là quá trình phục hồi cấu trúc được định hướng bởi trường ứng suất bên ngoài.



Hình 4: Biểu diễn sơ đồ về sự phục hồi cấu trúc của thủy tinh kim loại dưới tác dụng của trường ứng suất ngoài σ như một tập hợp các sự cải tổ không thuận nghịch của các tâm phục hồi (Khonik et al., 1998).

"Nút chặn" hoặc tâm phục hồi được thể hiện dưới dạng một tập hợp các hệ hai bậc bất đối xứng. Theo giả định này, giai đoạn một của dịch chuyển cơ bản là quá trình chuyển đổi từ trạng thái bền vững tạm thời năng lượng cao qua hàng rào kích hoạt đến trạng thái ổn định năng lượng thấp. Động học phục hồi của các hệ như vậy được mô tả bằng phương trình vi phân cấp một (Kosilov & Khonik, 1993). Phương trình này cho phép ta thu được mật độ tâm phục hồi $N(E, T, t)$ sau khi xử lý nhiệt như sau :

$$N(E, T, t) = N_0(E) \exp[-\nu t \exp(-E / kT)] = N_0(E) \Theta(E, T, t) \quad (9)$$

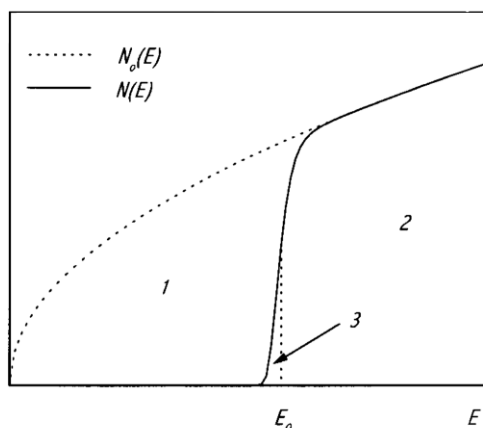
trong đó $N_0(E)$ là phổ ban đầu của năng lượng kích hoạt, được hình thành trong quá trình sản xuất thủy tinh kim loại; ν là tần số cố gắng vượt qua rào cản kích hoạt ở giai đoạn đầu tiên của quá trình dịch chuyển nguyên tử, $\Theta(E, T, t)$ là hàm đặc trưng của quá trình ủ, có thể được tính gần đúng theo hàm số bậc thang (Khonik, 2000):

$$\Theta(E, T, t) = \begin{cases} 0, & E < E_0 \\ 1, & E \geq E_0 \end{cases} \quad (10)$$

với E_0 là năng lượng kích hoạt đặc trưng, được hiểu là năng lượng tương ứng với tốc độ giảm tối đa về mật độ của các tâm phục hồi. Trong điều kiện đẳng nhiệt năng lượng kích hoạt đặc trưng có dạng $E_0 = kT \ln \nu t$ (Bobrov et al., 1996), còn trong trường hợp nung tuyến tính E_0 tăng tuyến tính theo nhiệt độ $E_0 = AT$ (hệ số A phụ thuộc rất yếu vào ν và tốc độ nung) (Khonik et al., 1997; Khonik et al., 2000).

Thay đổi của phổ năng lượng kích hoạt do xử lý nhiệt được minh họa trên hình 5 (Khonik, 2000), trong đó đường đứt nét biểu thị phổ ban đầu $N_0(E)$ và vạch liền là phổ sau khi ủ nhiệt $N(E)$. Đường chấm dọc trong hình này tương ứng với giá trị của năng lượng kích hoạt đặc trưng tại thời điểm hoàn thành xử lý nhiệt sơ bộ. Khu vực 1 tương ứng với các tâm phục hồi đã được kích hoạt trong quá trình ủ. Quá trình phục hồi cấu trúc của thủy tinh kim loại đã qua xử lý nhiệt có thể được chia thành hai giai đoạn. Giai đoạn đầu tiên là giai đoạn phục hồi "chậm" khi đóng góp chính cho phục hồi cấu trúc được xác định bởi sự sắp xếp lại nguyên tử trong vùng phổ năng lượng nơi mà các quá trình gần như kết thúc do kết quả luyện nhiệt trước đó (khu vực 3). Giai đoạn phục hồi cấu trúc "nhanh" bắt đầu khi năng lượng kích hoạt đạt giá trị E_0 . Khi

năng lượng lớn hơn E_0 thì quá trình phục hồi cấu trúc được xác định bởi vùng phổ không bị ảnh hưởng bởi quá trình ủ trước đó - khu vực 2 trên hình 5.



Hình 5: Sơ đồ minh họa phổ năng lượng kích hoạt của quá trình phục hồi cấu trúc ban đầu và sau khi ủ nhiệt (Khonik, 2000).

Nếu tác dụng ứng suất cắt σ lên mẫu đã được ủ nhiệt sơ bộ thì các tâm phục hồi trở nên “phân cực cơ học”: ứng suất cắt xác định hướng chủ yếu mà theo đó các dịch chuyển cơ bản được thực hiện, dẫn đến biến dạng vĩ mô. Kết quả mô hình phục hồi cấu trúc định hướng cho phép tính tốc độ biến dạng dẻo vĩ mô $\dot{\epsilon}$ phụ thuộc vào lịch sử luyện nhiệt và điều kiện thí nghiệm. Trong trường hợp biến đổi đẳng nhiệt (Khonik, 2001):

$$\dot{\epsilon} = \sigma k T N_0 \Omega C / t \quad (11)$$

với T là nhiệt độ thực nghiệm, t là thời gian tương ứng, N_0 là mật độ tâm phục hồi, Ω là thể tích ứng với giai đoạn hai của quá trình phục hồi cấu trúc, C là hệ số thể hiện tác dụng định hướng của ứng suất σ lên các dịch chuyển cơ bản. Trường hợp nung tuyến tính với tốc độ \dot{T} ta được (Khonik et al., 1997):

$$\dot{\epsilon}(T) = \sigma \dot{T} N_0 [E_0(T)] \Omega C \quad (12)$$

Dựa trên các phương trình này mô hình phục hồi cấu trúc định hướng đã mô tả tính chảy dẻo của thủy tinh kim loại. Kết quả thu được phù hợp với động học biến đổi đẳng nhiệt và không đẳng nhiệt của độ rã (Berlev et al., 2003; Bobrov et al., 2006), sự chùng ứng suất (Khonik et al., 2009; Nu et al., 2009). Tuy nhiên cũng như mô hình phổ năng lượng kích hoạt, mô hình này vẫn chưa chỉ ra được bản chất vi mô của các tâm phục hồi, do đó, không thể hiện được cái nhìn toàn diện về các hiện tượng liên quan đến trạng thái thủy tinh.

3 KẾT LUẬN

Thủy tinh kim loại ở trạng thái cân bằng không bền nên chúng chứa năng lượng thừa và cấu trúc của chúng dễ dàng thay đổi đến trạng thái bền vững hơn dưới tác dụng của quá trình phục hồi cấu trúc. Sự thay đổi cấu trúc này kéo theo các thay đổi ở hầu hết các tính chất dẫn đến việc hạn chế khả năng ứng dụng của thủy tinh kim loại. Đến thời điểm hiện tại tồn tại nhiều mô hình phục hồi cấu trúc khác nhau: mô hình thể tích tự do, mô hình năng lượng kích hoạt và mô hình phục hồi cấu trúc định hướng. Tuy nhiên vẫn chưa có mô hình nào có thể mô tả và giải thích toàn diện các hiện tượng liên quan đến trạng thái thủy tinh và quá trình phục hồi cấu trúc. Bên cạnh đó, một vài thực nghiệm còn đề cập đến khả năng khôi phục các tính chất của những thủy tinh kim loại đã hoàn toàn phục hồi cấu trúc bằng những phương pháp luyện nhiệt chuyên biệt (Khonik et al., 2009; Nu et al., 2009). Cơ chế của sự khôi phục tính chất bằng phương pháp luyện nhiệt vẫn chưa được giải thích rõ ràng, điều này càng làm tăng thêm tính hấp dẫn của thủy tinh kim loại. Nghiên cứu về quá trình phục hồi cấu trúc vẫn là vấn đề cấp bách cần được quan tâm vì nó đóng vai trò quan trọng trong việc mở rộng phạm vi ứng dụng của loại vật liệu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Afonin, G.V., Khonik, S.V., Konchakov, R.A., Mitrofanov, Yu.P., Kobelev, N.P., Podurets, K.M., Tsyplakov, A.N., Kaverin, L.D. & Khonik, V.A. (2011). Structural relaxation and related viscous flow of Zr-Cu-Al-based bulk glasses produced from the melts with different glass-forming ability, *Intermetallics*, 19, 1298-1305.
- Altounian Z. (1988). Reversible structural relaxation in metallic glasses, *Material Science and Engineering*, 97, 461-468.
- Argon, A.S. (1979). Plastic deformation in metallic glasses, *Acta Metallurgica*, 27, 47-58.
- Argon, A.S. & Kuo, H.Y. (1980). Free energy spectra of inelastic deformation of five metallic glass alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 37, 241- 266.
- Ashby, M.F. & Greer, A.L. (2006). Metallic glasses as structural materials, *Scripta Materialia*, 54, 321-326.
- Belavski, V. I., Bobrov, O.P., Kosilov, A.T & Khonik V.A. (1996). Направленная структурная релаксация и низкочастотное внутреннее трение свежезакаленных металлических стекол, *Физика твердого тела*, 38, 30-40.
- Berlev, A.E., Bobrov, O.P., Khonik, V.A., Csach, K., Juríková, A., Miškuf, J., Neuhäuser, H. & Yazvitsky, M.Yu. (2003). Viscosity of bulk and ribbon Zr-based metallic glasses well below and in the vicinity of T_g : a comparative study, *Physical Review B*, 68, 132203.
- Bobrov, O.P., Kosilov, A.T., Mikhailov, V.A. & Khonik, V.A. (1996). Явления механической релаксации, обусловленные структурной релаксацией металлических стекол, *Известия РАН. Серия физическая*, 60, 124-133.
- Bobrov, O.P., Khonik, V.A., Lyakhov, S.A. , Csach K., Kitagawa, K. & Neuhäuser, H. (2006). Shear viscosity of bulk and ribbon glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ well below and near the glass transition, *Journal of Applied Physics*, 100, 033518-1–033518-9.
- Bruning, R., Altounian, Z. & Strom-Olsen, J.O. (1987). Reversible structural relaxation in Fe-Ni-B-Si metallic glasses, *Journal of Applied Physics*, 62, 3633-3638.
- Bueche, F. (1959). Mobility of molecules in liquids near the glass temperature, *The Journal of Chemical Physics*, 30, 748-752.
- Chakri, N.E., Bendjemil, B. & Baricco, M. (2014). Crystallization Kinetics and Magnetic Properties of Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ Bulk Metallic Glass, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4, 36-38.
- Chen, H.S. (1978). The influence of structural relaxation on the density and Young's modulus of metallic glasses, *Journal of Applied Physics*, 49, 3289-3291.
- Cohen, H.C. & Grest, G.S. (1979). Liquid-glass transition, a free-volume approach, *Physical Review B.*, 20, 1077-1098.
- Cohen, M.N. & Turnbull, D. (1959). Molecular transport in liquids and glasses, *Journal of Chemical Physics*, 31, 1164-1169.
- Cost, R. (1983). Nonlinear regression least-squares method for determining relaxation time spectra for processes with first-order kinetics, *Journal of Applied Physics*, 54, 2137-2146.
- Debenedetti, P.G. & Stillinger, F.N. (2001). Supercooled liquids and the glass transition, *Nature*, 410, 259-267.
- Doolittle, A.K. (1951). Studies in newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space, *Journal of Applied Physics*, 22, 1471-1475.
- Dyre, J.C. (2006). The glass transition and elastic model of glass-forming liquids, *Reviews of Modern Physics*, 78, 953-972.
- Faupel, F., Frank, W., Macht, M., Mehrer, H., Naundorf, V., Rätzke, K., Schober, H., Sharma, S. & Teichler, H. (2003). Diffusion in metallic glasses and supercooled melts, *Reviews of Modern Physics*, 75, 237-280.
- Gibbs, M.R.J., Evets, J.E. & Leake, J.A. (1983). Activation energy spectra and relaxation in amorphous materials, *Journal of Material Science*, 18, 278-288.
- Greer, A.L. & Spaepen, F. (1981.) Creep, diffusion, and structural relaxation in metallic glasses, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 371, 218–237.
- Greer, A.L. (2014). Metallic Glasses, *In Physical Metallurgy*, Volume I, Laughlin, D.E. & Hono, K., Eds., Elsevier: Oxford, UK, 305-385.
- Han, Y., Zhu, S.L & Inoue, A. (2016). Research progress of ferro-based soft magnetic materials amorphous alloy and block metal glass. *Functional materials*, 3, 1001-9731.
- Hygate, G. & Gibbs, M.R.J. (1987). Structural relaxation in metallic glasses: reversible and irreversible changes in a two-level systems model, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 17, 815-826.
- Kazuhiro, I. (2016). In Vivo Investigation of Zr-Based Bulk Metallic Glasses Sub-Periosteally Implanted on the Bone Surface, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4, 46-51.
- Kelton, K.F. & Spaepen, F. (1984.). Kinetics of structural relaxation in several metallic glasses observed by changes in electrical resistivity, *Physical Review B*, 30, 5516-5524.

- Khonik, S.V., Kaverin, L.D., Kobelev, N.P., Nu, N.T.N., Lysenko, A.V., Yazvitsky, M.Yu. & Khonik, V.A. (2008). The kinetics of structural relaxation of bulk and ribbon glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ monitored by resistance and density measurements, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 3896-3902.
- Khonik, S.V., Sviridov, V.V., Bobrov, O.P., Yazvitsky, M.Yu. & Khonik, V.A. (2008). Structural relaxation and recovery of bulk and ribbon glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ monitored by measurements of infralow-frequency internal friction, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 165204.
- Khonik, V.A., Mikhailov, V.A. & Safonov, I.A. (1997). Non-isothermal creep of metallic glasses, *Scripta Materialia*, 37, 921-928.
- Khonik, V.A., Kosilov, A.T., Mikhailov, V.A. & Sviridov, V.V. (1998.). Isothermal creep of metallic glasses: a new approach and its experimental verification, *Acta materialia*, 46, 3399-3408.
- Khonik, V.A. (2000). The kinetics of irreversible structural relaxation and homogeneous plastic flow of metallic glasses, *Physica Status Solidi (a)*, 177, 173-189.
- Khonik, V.A., Kitagawa, K. & Morii, H. (2000). On the determination of the crystallization activation energy of metallic glasses, *Journal of Applied Physics*, Vol. 87, pp. 8440-8443.
- Khonik, V.A. (2001). The kinetics of irreversible structural relaxation and rheological behavior of metallic glasses under quasi-static loading, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 296, 147-157.
- Khonik, V.A., Nu, N.T.N., Khonik, S.V. & Divakova, N.A. (2009.). Recovery of the ability to shear stress relaxation of thermally aged bulk and ribbon glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, *Scripta Materialia*, 61, 53-156.
- Khonik, V.A., Nu, N.T.N., Khonik S.V., Lysenko, A.V. & Khoviv D.A. (2009). Usual stress relaxation in an 'unusual' Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 2175-2178.
- Khonik, V.A., Mitrofanov, Yu.P., Khonik, S.V. & Saltykov, S.N. (2010). Unexpectedly large relaxation time determined by in situ high-frequency shear modulus measurements near the glass transition of bulk glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 1191-1193.
- Kosilov, A.T & Khonik, V.A. (1993). Направленная структурная релаксация и гомогенное течение свежезакаленных металлических стекол, *Известия РАН. Серия физическая*, 57, 192-198.
- Kruger, P., Kempen, L. & Neuhauser, H. (1992). Determination of the effective attempt frequency of irreversible structural relaxation processes in amorphous alloys by an isothermal measurements, *Physica Status Solidi*, 131, 391-402.
- Lambson, E.F., Lambson, W.A., Macdonald, J. E., Gibbs, M. R. J., Saunders, G.A. & Turnbull D. (1986). Elastic behavior and vibrational anharmonicity of a bulk Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass, *Physical Review B*, 33, 2380-2385.
- Langer, J. (2007). The mysterious glass transition, *Physics Today*, 60, 8-9.
- Leake, J.A., Woldt, E. & Evetts, J.E. (1988). Gaussian activation energy spectra in reversible and irreversible structural relaxation, *Material Science and Engineering*, 97, 469-472.
- Loffler, J.F. (2003). Bulk metallic glasses, *Intermetallics*, 11, 529-540.
- Miller, M.K. & Liaw P.K. (2007). *Bulk metallic glasses: an overview*, New York: Springer.
- Muhammad, M.K., Ali, N., Zia, U.R., Umair, H.S., Hassnain, A. & Waseem, H. (2018). Recent Advancements in Bulk Metallic Glasses and Their Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 43, 233-268.
- Nữ, N.T.N. & Lượng, T.V. (2016). Thủy tinh kim loại: phương pháp chế tạo và tiềm năng ứng dụng, *Tạp Chí Khoa Học Trường Đại Học Cần Thơ*, 47a, 40-46.
- Nu, N.T.N., Khonik, S.V. & Khonik, V.A. (2009). Isochronal shear stress relaxation and recovery of bulk and ribbon glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, *Phys. Status Solidi A.*, 206, 1440-1446.
- Nu, N.T.N., Khonik, S.V., Yazvitski, M. Yu. & Khonik, V. A. (2009). Recovery of the Deformability of the Aged Metallic Glass Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ under Conditions of Testing for Shear Stress Relaxation, *Physics of the Solid State*, 51, 514-517.
- Russew K., Zappel B.J. & Sommer F. (1995). Nonisothermal viscous flow behaviour of Pd-Ni-P glassy alloy considered as a free volume related phenomenon, *Scripta Metallurgica Materialia*, 32, 271-276.
- Salimon, A.I., Ashby, M.F., Bréchet, Y. & Greer, A.L. Bulk metallic glasses: what are they good for? *Materials Science and Engineering A*, 375, 385-388.
- Schuh, C.A., Hufnagel, T.C. & Ramamurty, U. (2007) Mechanical behavior of amorphous alloys, *Acta Mater.*, 55, 4067-4109.
- Shen, T.D., Harms, U. & Schwarz, R.B. (2003.). Correlation between the volume change during crystallization and the thermal stability of supercooled liquids, *Applied Physics Letter*, 83, 4512-4514.
- Spaepen, F. (1977). A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses, *Acta Metallurgica*, 25, 407-415.

- Strom-Olsen, J.O., Bruning, R., Altounian, Z. & Ryan, D.H. (1988). Structural relaxation in metallic glasses, *Journal of the Less-Common Metals*, 145, 327-338.
- Taub, A.I. (1979). Isoconfigurational flow of amorphous Pd₈₂Si₁₈, *Scripta Metallurgica*, 13, 195-198.
- Telford, M. (2004). The case for bulk metallic glass, *Applications Feature*, 7, 36-43.
- Van den Beukel A. & Radelaar S. (1983). On the kinetics of structural relaxation in metallic glasses, *Acta Metallurgica*, Vol.31, pp. 419-427.
- Williams M.L., Landel R.F. & Ferry J.D. (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 77, 3701-3707.
- Woldt, E. (1988). The reversible enthalpy change of the metallic glass Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ - Experiments and simulation in the activation energy spectrum model, *Journal of Material Science*, 23, 4383-4391.
- Yang, S., Guannan, Y. & Kefu, Y. (2014). Nanocrystalline Phase Formation inside Shear Bands of Pd-Cu-Si Metallic Glass, *Advances in Materials Science and Engineering*, <https://doi.org/10.1155/2014/490181>.
- Zhao, G. & Zhang, S. (2016). Wear resistance and corrosion resistance of iron based amorphous coating, *Rare metal materials and engineering*, 4, 250061.

MODELS OF STRUCTURAL RELAXATION IN METALLIC GLASSES

NGUYEN THI NGOC NU^{1*}, TRAN VAN LUONG²

¹*Faculty of Fundamental Science, Industrial University of Ho Chi Minh City*

²*Faculty of Applied Science, Ho Chi Minh City University of Technology - VNUHCM*

**Corresponding author: nguyenthingocnu@iuh.edu.vn*

Abstract. The article presents an overview of several theoretical models of the structural relaxation in metallic glasses: free volume model, activation energy model and directional structural relaxation model; points out the advantages and disadvantages of these models and the complex problems that exist in studying of structural relaxation. This is an unexpected process that limits the range of applications of metallic glasses, materials with superior properties that promise a lot of potential applications in the future.

Keywords. Metallic glass, structural relaxation, free volume, activation energy.

Ngày nhận bài: 30/07/2023

Ngày chấp nhận đăng: 04/10/2023