

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСиС»
Кафедра физического материаловедения

на правах рукописи

Могильников Павел Сергеевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРНОЙ
РЕЛАКСАЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И
МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА
ОСНОВЕ КОБАЛЬТА С ОЧЕНЬ НИЗКОЙ
МАГНИТОСТРИКЦИЕЙ ($\lambda_s < 10^{-7}$)

Специальность: 01.04.07. – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
профессор Кекало И.Б.

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Атомная структура аморфных сплавов.....	9
1.2 Магнитная анизотропия аморфных сплавов.....	18
1.3 Релаксационные процессы при нагреве аморфных сплавов и факторы, определяющие уровень их гистерезисных магнитных свойств.....	27
1.3.1 Релаксационные процессы при нагреве аморфных сплавов.....	27
1.3.2 Релаксация исходных изгибных напряжений.....	31
1.3.3 Факторы, определяющие величину гистерезисных магнитных свойств аморфных сплавов.....	33
1.4 Влияние макроскопической магнитной анизотропии на гистерезисные магнитные свойства.....	40
1.5 Доменная структура и процессы намагничивания в аморфных сплавах....	42
1.6 Постановка задачи.....	50
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	52
2.1 Характеристики материалов исследования.....	52
2.2 Методы исследования.....	54
2.2.1 Методы измерения гистерезисных магнитных свойств и магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена.....	54
2.2.2 Метод определения магнитострикции насыщения.....	60
2.2.3 Измерение малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.....	60
2.2.4 Метод термического анализа.....	63
2.2.5 Измерение изгибных напряжений.....	63
2.2.6 Определение параметра пластичности.....	65
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	66
3.1 Процессы структурной релаксации в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ и их влияние на магнитные свойства и характеристики магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена.....	66
3.1.1 К постановке задачи.....	66
3.1.2 Гистерезисные магнитные свойства.....	68
3.1.3 Зависимость характеристик магнитных шумов от температуры отжига.....	72

3.1.4	Заключение.....	82
3.2	Экспериментальное доказательство влияния изотропного композиционного ближнего упорядочения на гистерезисные магнитные свойства модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$	83
3.2.1	К постановке задачи.....	83
3.2.2	Свойства исходных (свежезакаленных) образцов.....	85
3.2.3	Кинетические закономерности в исходных образцах.....	87
3.2.4	Свойства образцов, прошедших предварительный высокотемпературный отжиг.....	89
3.2.5	Заключение.....	96
3.3	Закономерности формирования гистерезисных магнитных свойств в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ при термомагнитной обработке в поперечном поле в сопоставлении с аморфным сплавом на основе железа состава $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$	97
3.3.1	К постановке задачи.....	97
3.3.2	Модельный аморфный сплав $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$	100
3.3.3	Сплав на основе железа состава $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$	109
3.3.4	Заключение.....	115
3.4	Особенности влияния изгибных напряжений на динамические магнитные свойства модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$	117
3.4.1	К постановке задачи.....	117
3.4.2	Результаты экспериментов и их интерпретация.....	118
3.4.3	Заключение.....	127
3.5	Закономерности релаксации изгибных напряжений и явление обратимости остаточных напряжений в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ в сопоставлении с аморфным сплавом на основе железа состава $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$	128
3.5.1	К постановке задачи.....	128
3.5.2	Релаксационные закономерности в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$	129
3.5.3	Релаксационные закономерности в сплаве $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$	135
3.5.4	Заключение.....	142
3.6	Закономерности влияния величины исходных изгибных напряжений на их релаксацию в процессе отжига аморфных магнитно-мягких сплавов разных	

классов.....	143
3.6.1 К постановке задачи.....	143
3.6.2 Сплавы на основе железа с высокой магнитострикцией($\lambda_s \geq 25 \cdot 10^{-6}$)	144
3.6.3 Модельный аморфный сплав $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$	149
3.6.4 Безметаллоидные сплавы $\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$ и $\text{Co}_{80}\text{Mo}_8\text{Ni}_2\text{Zr}_{10}$ с близкой к нулю магнитострикцией.....	157
3.6.5 Заключение.....	161
3.7 Закономерности охрупчивания и условия оптимизации магнитных свойств в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ в отсутствие вязко-хрупкого перехода.....	163
3.7.1 К постановке задачи.....	163
3.7.2 Закономерности охрупчивания.....	164
3.7.3 Оптимизация магнитных свойств при температурах отжига, лежащих ниже температуры охрупчивания.....	170
3.7.4 Заключение.....	176
3.8 Влияния условий спиннингования на магнитные свойства и качество поверхности аморфных лент сплава $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ с очень низкой магнитострикцией.....	177
3.8.1 К постановке задачи.....	177
3.8.2 Влияние скорости закалки на магнитные свойства и качество поверхности аморфных лент.....	179
3.8.3 Влияние температуры разливки на магнитные свойства и качество поверхности аморфных лент.....	181
ВЫВОДЫ.....	186
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	189

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники вызывает потребность в поисках и разработке новых материалов, обладающих не только более высокими служебными свойствами, чем существующие, но и таким сочетанием различных по своей природе свойств (физических, механических и химических), которое не может быть достигнуто на базе традиционных кристаллических материалов. Таким новым классом материалов являются аморфные металлические сплавы.

Наиболее распространенным и практически важным методом получения аморфных сплавов не только в больших количествах, но и в виде, пригодном для непосредственного использования в технике, является метод закалки расплава на поверхности быстровращающегося металлического диска (метод спиннингования струи расплава). Этот и другие методы, основанные на создании контакта струи расплава с теплоприемником, обеспечивают такую высокую скорость охлаждения жидкого металла (порядка 10^6 К/с), что для многих металлических сплавов удается предотвратить процессы кристаллизации и получить конечный продукт в аморфном состоянии.

В аморфных сплавах отсутствует дальний порядок в расположении атомов (трансляционная симметрия), а следовательно, отсутствуют такие специфические для кристаллических тел дефекты атомной структуры, как дислокации и вакансии, границы зерен и блоков, двойники и дефекты упаковки. Аморфному состоянию присуща не только близкая к идеальной атомно-структурная однородность, обусловленная отсутствием перечисленных выше дефектов, но и высокая фазово-химическая однородность. Аморфные сплавы, независимо от концентрации компонентов и их природы, представляют собой однофазную систему, состоящую из пересыщенного твердого раствора, атомная структура которого подобна атомной структуре переохлажденной жидкости. В них отсутствуют включения избыточной фазы, а также сильно отличающиеся по химическому составу объёмы, например, связанные с ликвацией или с различного рода сегрегациями. Именно эти особенности строения аморфных сплавов определяют не только характерный для них комплекс физико-механических свойств, но и уникальное, не характерное для кристаллических тел, их сочетание.

Всем аморфным сплавам, независимо от их состава, присущи высокие прочностные свойства, высокое удельное электросопротивление и повышенная стойкость к воздействию облучения. В зависимости от природы компонентов аморфные сплавы могут обладать прекрасными функциональными свойствами, которыми определяется их практическое использование. Аморфные сплавы – это и

магнитно-мягкие материалы, обладающие гистерезисными магнитными свойствами, уровень которых близок для лучших кристаллических магнитно-мягких материалов; это и материалы с высокой прочностью и коррозионной стойкостью; это и материалы с инварными и элинварными свойствами; это и материалы с особыми электрическими свойствами.

Аморфные сплавы уже прочно заняли свою нишу и в производстве, и в применении. Основная масса производимых аморфных сплавов используется в качестве электротехнических материалов для различного рода трансформаторов и других устройств, где они применяются как магнитопроводы. Обладая почти идеальной фазово-структурной однородностью и высоким удельным электрическим сопротивлением, аморфные сплавы имеют чрезвычайно низкие потери на перемагничивание, что и предопределяет их применение как электротехнических материалов. Другая область современной техники, поглощающая аморфные сплавы, – это радиоэлектронная промышленность и приборостроение. Для этих отраслей техники используют аморфные сплавы на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией, которые обладают великолепными гистерезисными магнитными свойствами в малых полях.

Проявляется всё более четкая тенденция к производству готовых стандартных сердечников, выброс которых на рынок достиг уже уровня, превышающего 15 млн. штук в год. Количество выпускаемых малогабаритных трансформаторов, в том числе импульсных, широко применяемых в радиоэлектронной промышленности, исчисляется десятками миллионов в год. Обладая высоким сопротивлением к истиранию, высококобальтовые аморфные сплавы используют в качестве материала для изготовления головок магнитной аудио- и видеозаписи и воспроизведения.

Можно выделить, по крайней мере, три основных фактора, определяющих эффективность применения аморфных сплавов:

- повышение качества изделий вследствие применения для них аморфных сплавов, обладающих более высокими служебными характеристиками, чем традиционные кристаллические материалы, и возможность создания приборов и устройств нового поколения, свойства которых основываются на уникальном сочетании физико-механических свойств аморфных сплавов;

- замена кристаллических материалов на основе дефицитных металлов аморфными сплавами, состоящих или из более доступных элементов, или содержащих дефицитные элементы в меньших количествах;

- переход от традиционной многоступенчатой, трудоемкой и энергонасыщенной технологии получения конечного продукта к новой материало- и энергосберегающей

технологии получения изделий методом закалки из расплава. Таким образом, можно заключить, что новый класс прецизионных материалов – класс аморфных прецизионных сплавов – представляет собою те материалы, расширение выпуска и совершенствование свойств которых может определить дальнейшее развитие ряда ключевых отраслей современной промышленности.

Получаемая в результате сверхбыстрой закалки из расплава аморфная фаза является метастабильной по отношению к кристаллическому состоянию. Кроме того, вследствие принудительного «замораживания» жидкости аморфная фаза является неравновесной. Другими словами, атомную структуру аморфных сплавов непосредственно после закалки можно определить как метастабильная неравновесная структура. В состоянии равновесия аморфная фаза может быть переведена путем отжига, проводимого, естественно, ниже температуры кристаллизации. Переход (релаксация) аморфной фазы в состояние, в той или иной степени близкое к равновесию, осуществляется через ряд превращений, отличающихся по своей природе, термодинамическим стимулам и по масштабам вовлекаемых в них атомных перегруппировок. Процессы, происходящие при отогреве аморфной фазы и переводящие ее в состояние метастабильного равновесия, определяют как процессы структурной релаксации. Протекание процессов структурной релаксации сопровождается изменением всех физико-механических свойств аморфных сплавов. В случае же ферромагнитных сплавов в наибольшей степени изменяются гистерезисные магнитные свойства, то есть свойства, во многом определяющие практическую ценность данного класса материалов.

Путем варьирования условий термической обработки можно в нужном направлении изменять физические свойства аморфных сплавов. Поэтому проблема структурной релаксации имеет не только важное научное значение, но и первостепенную практическую значимость. Можно согласиться с мнением ряда авторитетных специалистов, которые рассматривают структурную релаксацию как одно из наиболее фундаментальных явлений, присущих аморфным сплавам. В качестве характерной черты структурной релаксации в аморфных сплавах следует рассматривать тот факт, что некоторые из процессов структурной релаксации имеют необратимый характер, а другие – обратимый. Соответственно, некоторые физические свойства также являются необратимыми, в то время как другие – проявляют эффект обратимости.

Ряд внутренне присущих аморфным сплавам недостатков сдерживает более широкое их применение в современной технике. Основные из них: температурно-временная нестабильность магнитных свойств, склонность к охрупчиванию, сильная зависимость магнитных свойств от условий аморфизации и термической обработки.

Аморфные сплавы могут в результате термической обработки в широких пределах изменять свои магнитные свойства как в сторону их улучшения, так и ухудшения. Поэтому выявление и физическое обоснование тех режимов термической обработки, в том числе проводимых в магнитных полях, которые обеспечивают максимально достижимый их оптимальный уровень, представляется актуальной задачей.

Несмотря на весьма большое количество работ, посвященных формированию гистерезисных магнитных свойств в аморфных сплавах разных классов, ряд вопросов остается ещё открытым. Это, в первую очередь, относится к аморфным сплавам на основе кобальта с аномально низкой магнитострикцией насыщения ($\lambda_s \leq 10^{-7}$). Ни гистерезисные магнитные свойства, ни магнитные шумы, обусловленные скачками Баркгаузена, ни процессы кластеризации в таких сплавах ещё не изучались. До сих пор также отсутствуют данные о характере влияния величины изгибных напряжений, возникающих при создании витых сердечников, в зависимости от частоты магнитного поля. Как эти, так и другие вопросы, относящиеся к указанным выше сплавам, представляют не только чисто научно-познавательный, но и практический интерес.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Атомная структура аморфных сплавов

Для понимания природы физических свойств аморфных сплавов (АС) и создания материалов с заданными свойствами необходимо знание структуры аморфного состояния. Между тем возможности прямых методов структурного анализа материалов этого класса весьма ограничены. Некоторую информацию о структуре аморфного состояния может дать анализ функции радиального распределения (ФРР) $4\pi r^2 \rho(r)$, которая определяется методом интегрального Фурье-преобразования экспериментальных данных (здесь r - расстояние, ρ - плотность). Положения максимумов ФРР определяют наиболее вероятные расстояния между атомами, а площадь под кривой дает среднее число соседей на определенном расстоянии от данного атома. ФРР аморфных сплавов разного состава обладают большим сходством дифракционных картин [1]. Это дает возможность построения общих моделей их структуры.

Исследования атомного строения аморфных тел традиционными дифракционными методами, в результате которых удается получить лишь статистически усредненную по всему объему тела информацию о порядке расположения атомов, и даже исследования с привлечением высокоразрешающих методов [2, 3] не позволяют ни достичь достаточной точности в определении функций парного распределения $g(r)$ [4], ни воссоздать реальную трехмерную геометрическую картину расположения атомов в аморфной структуре, т.е. выявить характерные для неё атомные конфигурации и однозначно определить положения атомов относительно выбранного. Одним из выходов из этой ситуации является построение и анализ различных моделей структуры аморфного состояния [4, 5].

Сначала остановимся на особенностях атомного строения аморфных тел, которые могут быть выявлены путем анализа модели случайной плотной упаковки твердых сфер (СПУТС-модель) [4]. Суть подхода состоит в том, что сначала составляется тем или иным способом система из случайно плотно упакованных твердых (жестких) сфер, а затем аналитическим путем определяются средняя плотность и парная функция радиального распределения такой структуры, которые сравниваются с экспериментальными данными.

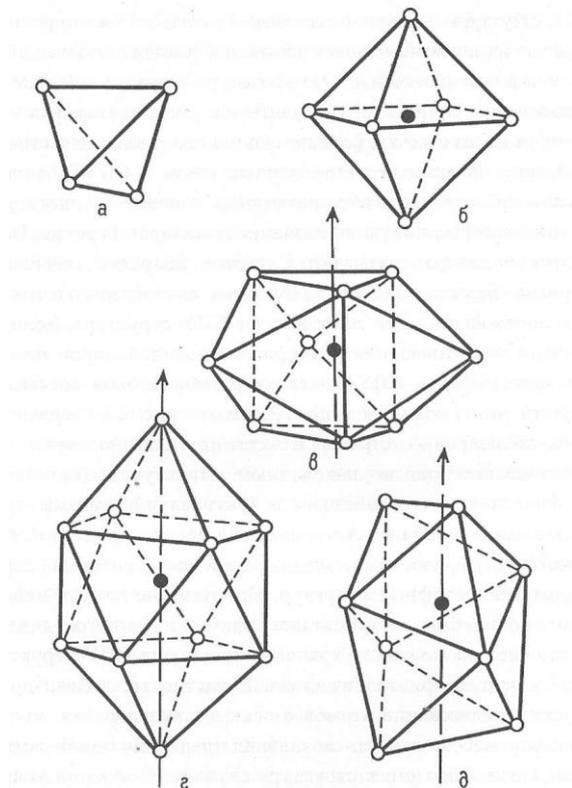
Впервые идею о случайной плотной упаковке атомов использовал Бернал [6] при моделировании структуры монокристаллической жидкости (1959 г). Он предположил, что в случайной совокупности атомов, моделирующей однокомпонентную жидкость, отсутствуют пустоты, размеры которых были бы достаточны, чтобы в них могли

расположиться дополнительные атомы. Атомы рассматривались как жесткие шары, взаимное проникновение которых практически исключается. В первоначальном лабораторном эксперименте модель строилась из шаров и спиц, причем длина спиц соответствовала ближайшим расстояниям между атомами в жидком аргоне. Бернал при построении геометрической модели СПУ-структуры использовал метод общего (всестороннего) сжатия (резиновый мешочек плотно набивается жесткими шариками, а потом сжимается). Эта процедура отражала действие сил отталкивания сфер, но она не учитывала силы притяжения и поэтому не могла отвечать реальному потенциалу взаимодействия [5].

Анализ показал, что трехмерные связи в СПУТС-модели можно представить в виде различных полиэдров (многогранников), которые получили название полиэдров Бернала [6]. Поры в этих полиэдрах называются порами (дырками, ячейками) Бернала. Бернал выяснил, каковы эти многогранники и в каком соотношении они содержатся в СПУ-структуре. Если допустить, что колебания размеров сторон полиэдров не превышают 15 %, то СПУТС-структура может быть составлена из пяти типов полиэдров, показанных на рис. 1. Первые два типа полиэдров – тетраэдр и октаэдр – соответствуют кристаллическим плотноупакованным структурам (кристаллографические многогранники), а тригональная призма, архимедова антипризма и тетрагональный додекаэдр являются некристаллографическими многогранниками. Присутствие даже в небольшом количестве некристаллографических многогранников исключает возможность трансформирования СПУ-структуры в регулярную кристаллическую. В частности, додекаэдр содержит координации атомов с осью пятого порядка, что определяет невозможность появления трансляционной симметрии. Таким образом, в структуре случайной плотной упаковки атомов можно выделить как кристаллографические, так и некристаллографические координации атомов, представляющие собой своеобразные структурные единицы аморфного состояния.

Модель случайной плотной упаковки твердых сфер не дает достаточно близкого описания аморфной структуры с ФРР близкой к экспериментальной. Однако полиэдры Бернала очень удобно рассматривать в качестве основных структурных единиц для построения более сложных моделей, в которых кроме геометрических параметров можно учитывать и некоторые дополнительные физические факторы [4, 5].

Следующим шагом для построения физически более точных моделей стало моделирование методами общего сжатия и последовательного присоединения.



a – тетраэдр; $б$ – октаэдр; $в$ – тригональная призма с тремя полу октаэдрами;
 $г$ – архимедова антипризма с двумя полуоктаэдрами; $д$ – тетрагональный додекаэдр;
 черные кружки – возможные позиции атомов металлоида в случае аморфных сплавов
 металл – металлоид (модель Полка).

Рисунок 1 – Пять типов полиэдров Бернала, образованных атомами металла (светлые кружки).

Финней использовал метод общего сжатия (1970 г.) и построил модель СПУТС-структуры, составленной из 7999 шаров, и провел подробный её анализ [5, 6]. На основе измерения координат центров сфер им была достаточно точно определена ФРР для СПУТС-модели. Оказалось, что ФРР имеет большое, сходство с экспериментальными ФРР многих аморфных металлических систем. Она не только удовлетворительно описывает общий вид ФРР реальных атомных материалов, но даже отражает расщепление второго максимума на два субпика. Положение этих подпиков ($r_2/r_1 = 1,67$ и $r_3/r_1 = 1,99$) весьма близко к экспериментальным данным. Была также дана геометрическая интерпретация расщепления второго максимума ФРР. На рис. 2, а приведена часть рассчитанной ФРР в области расстояний до трех диаметров сферы (диаметр сферы d_0 принят равным единице).

Другим, весьма плодотворным, методом моделирования аморфного состояния был метод последовательного присоединения. Вместо всестороннего сжатия ограниченного числа жестких сфер непрерывные модели случайной упаковки атомов строились с помощью электронно-вычислительной машины методом последовательного присоединения (добавления) новых сфер к исходному «зародышу-кластеру» (секвенционный метод). Первая такая модель неупорядоченной плотной упаковки атомов была предложена Беннеттом (1972 г.) [5]. В качестве исходного кластера рассматривался правильный тетраэдр (ABCD на рис. 3).

В алгоритме Беннетта каждый последующий атом (сначала E затем G на рис. 3) подводится так, чтобы он занимал место, на поверхности, обеспечивающее три точки соприкосновения с другими атомами (ABC в случае присоединения атома E) и расположенное ближе всего к мгновенному центру тяжести уже имеющегося кластера ABCD (основной критерий). Таким способом была построена модель, состоящая из глобулы с 3999 атомами. Этот вариант построения модели эквивалентен дальнедействующему центрально-симметричному притяжению, что обеспечивает принцип общего сжатия. Отметим, что в рамках модели Беннетта не удастся объяснить расщепления второго пика ФРР [5].

В качестве исходного зародыша использовались также кластеры другого типа, в том числе икосаэдрического. Однако оказалось, что способы введения начального кластера и его характер не оказывают существенного влияния на конечный результат – в обоих случаях парные корреляционные функции хорошо согласуются друг с другом, но не отвечают, как и в случае лабораторных экспериментов, дифракционным закономерностям, связанным со вторым пиком функции парного распределения. Построение моделей по алгоритму Беннетта не обеспечивает также удовлетворительных значений плотности (при

бесконечном увеличении радиуса конечного кластера коэффициент упаковки η стремится к 0,61, а для рассчитанных конечных кластеров составляет 0,62...0,63).

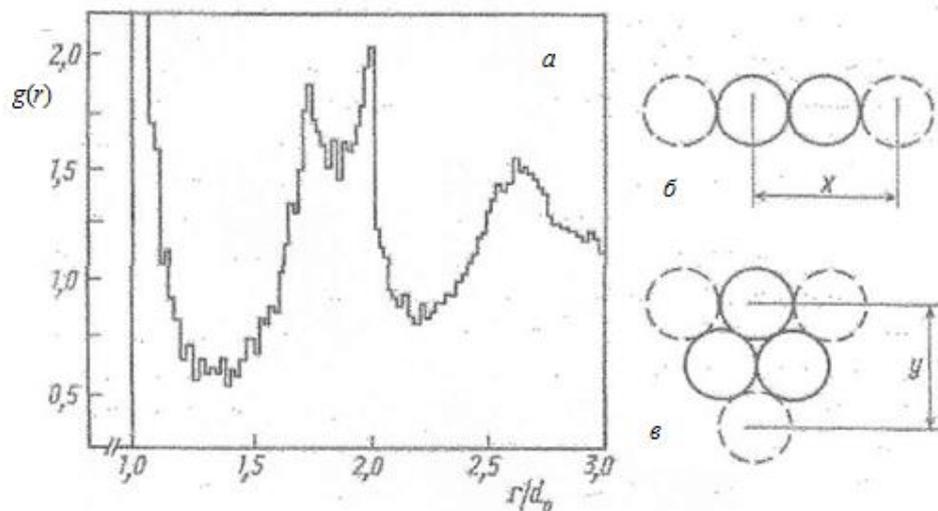
Моделирование путем последовательного присоединения шаров приводит к образованию весьма неоднородной атомной структуры. Следует также отметить, что модели, полученные секвенционным способом, обладают значительной анизотропией – их структурные факторы зависят от направления.

В описанных выше СПУТС-моделях не предусматривалось перемещение твердых сфер после их размещения по принципу случайной плотной упаковки. Другими словами, не допускался процесс релаксации. Современные методы моделирования структуры аморфных тел основаны на создании так называемых релаксированных моделей, которые получают путем коллективных смещений атомов из их позиций в исходной СПУТС-структуре.

При построении релаксированных моделей, используя те или иные геометрические условия или/и подходящий парный потенциал, вычисляют локальные смещения атомов, обеспечивающие стабилизацию (уменьшение энергии) СПУ-структуры. Степень адекватности такой релаксированной СПУ-структуры реальной аморфной структуре, как и в случае СПУТС-моделей, оценивается на основе сравнения синтезированной парной функции радиального распределения $g(r)$ с экспериментальной функцией, а также на основе сопоставления значений рассчитанной и полученной экспериментальным путем, плотности данного аморфного вещества [7].

Методы построения релаксированных моделей аморфной структуры, предусматривающие сначала формирование при помощи различных алгоритмов исходной глобулы со СПУТС-структурой, а затем путем релаксации этой структуры (малых кооперативных смещений атомов) перевод системы в относительно равновесное состояние, можно определить как метод статической релаксации. Таким образом, характерной чертой этого метода является то, что получаемая при его использовании аморфная структура в общем случае не может рассматриваться как абсолютно равновесная при данной температуре, она скорее может быть определена как метаравновесная.

На первой стадии развития этого метода коллективные смещения жестких атомов осуществляли исходя из определенных геометрических условий (геометрическая релаксация), без энергетической оптимизации.



a – синтезированная парная функция радиального распределения $g(r)$ (гистограмма) для СПУТС-модели; b – геометрическая интерпретация характерных расстояний, соответствующих двум пикам второго максимума; c – диаметр сферы d_0 принят за единицу.

Рисунок 2 – Часть рассчитанной ФРР в области расстояний до трех диаметров сферы [6].

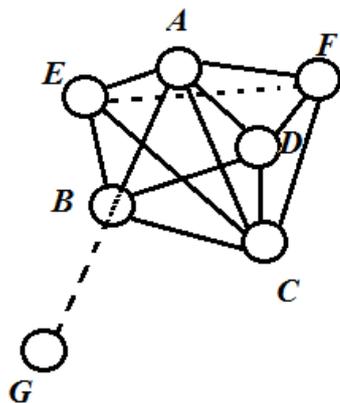


Рисунок 3 – К пояснению способа присоединения шаров (атомов) к исходному кластеру в виде тетраэдра при моделировании СПУТС-структуры по Беннету [4].

Так, Финней разработал алгоритм, который предусматривал следующую вычислительную процедуру [6]. В пределах некоторой сферы строится неупорядоченная конфигурация из N точек на основе таблицы случайных чисел. Затем принимается, что эти точки являются центрами шаров радиусом r_1 , причем сначала возможность перекрытия шаров не учитывается. После этого проверяются расстояния между центрами, и перекрытия устраняются равным удалением шаров одного от другого вдоль линии, соединяющей их центры, пока они не станут касаться друг друга, независимо от того, возникает ли при этом новое перекрытие или нет. Такая процедура продолжается до тех пор, пока не будут устранены все перекрытия. Затем радиус r_1 увеличивается на некоторую малую величину, до значения r_2 , после чего вся процедура повторяется.

Моделирование с учётом релаксации можно проводить на основе различных секвенционных алгоритмов (Финнея, Беннетта, Садока и Ичикавы) как для атомов одного сорта, так и для атомов, отличающихся своими размерами.

В одной из первых работ, выполненных в этом направлении (Хеймендаль, 1957 г.), в качестве исходной была принята глобула (кластер), созданная с помощью алгоритма Беннетта. Процедура релаксации проводилась с использованием потенциала Леннарда – Джонса вида:

$$U(r)=4\kappa\{(\zeta/r)^{12}-(\zeta/r)^6\}, \quad (1)$$

где κ – глубина потенциальной ямы на равновесном расстоянии r_0 ;

ζ – радиус атома.

Суть этой процедуры состояла в том, что для каждого атома рассчитывались силы, действующие на него со стороны всех остальных атомов кластера. Затем атом перемещался на небольшое расстояние вдоль направления действия результирующей силы. Такая процедура осуществлялась для всех атомов. После этого релаксационный процесс повторялся вновь до тех пор, пока энергия системы переставала заметно изменяться.

Релаксированные модели позволяют анализировать возможные структурные перестройки аморфной структуры в результате тех или иных внешних воздействий. Поэтому их использование для понимания протекающих в АС процессов оказалось весьма плодотворно. В частности, оказалось возможным анализировать процессы выхода избыточного свободного объема и других видов структурной релаксации, которые наблюдаются в АС при различных видах термической обработки [8].

Современные представления об атомной структуре металлических расплавов основываются на предположении, что в расплавах существуют кластеры с икосаэдрической конфигурацией (икосаэдрические квазикристаллы). Согласно работе [9] икосаэдрический квазикристалл может обладать трансляционной симметрией в трехмерном пространстве. Роль «атомов» в такой решетке играют иерархические атомные икосаэдрические кластеры диаметром несколько нанометров. Эти атомные кластеры, обладающие икосаэдрической симметрией, собраны по модульному принципу из икосаэдрических атомных координационных полиэдров. Изложенные модельные представления получили своё развитие в работе [10], в которой показано, что икосаэдрический квазикристалл можно представить как кристаллографический объект, собранный из икосаэдрических стержней. Стержни, в свою очередь, собраны из атомных икосаэдрических кластеров.

Иерархическая сборка квазикристаллов и соответственно существование в расплавах кластеров с икосаэдрической конфигурацией позволяет, по мнению автора [10], понять почему при быстром охлаждении (закалке) расплава квазикристалл выигрывает конкуренцию в росте с обычным кристаллом – модульная (иерархическая) сборка квазикристалла из атомных кластеров обеспечивает бездефектную сборку в условиях сверхвысоких скоростей охлаждения металлических расплавов. Приведенные представления об атомном строении металлических расплавов [9, 10], очевидно, с определенной осторожностью, могут быть распространены на АС, которые в значительной степени наследуют атомную структуру переохлажденного расплава в предверии аморфизации [11].

1.2 Магнитная анизотропия аморфных сплавов

В аморфных сплавах (АС) выделяют несколько типов магнитной анизотропии, отличающихся по своей природе и происхождению.

В сплавах с ненулевым значением магнитострикции насыщения λ_s существует магнитоупругая анизотропия, энергия которой определяется выражением

$$W_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 \varphi,$$

где σ или закалочные напряжения σ_i , или сумма закалочных и изгибных напряжений в случае тороидальных образцов, φ – угол между направлением действия напряжений и вектором намагниченности I_s . Количественно магнитоупругую анизотропию оценивают значением константы магнитоупругой анизотропии K_σ , которая равна

$$K_\sigma = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma. \quad (2)$$

Закалочные напряжения макроскопического масштаба [12] могут обуславливать появление в аморфной ленте областей, в которых эти напряжения имеют разный знак, так что направление осей легкого намагничивания (осей магнитоупругой анизотропии) в них будет разное, а следовательно, и разный характер доменной структуры, определяющей магнитную анизотропию аморфной ленты.

В АС на основе Fe и Co, не подвергавшихся термической обработке, часто наблюдается пропорциональность между работой намагничивания и магнитострикцией [13, 14], что отражает доминирующую роль магнитной анизотропии, связанной с закалочными напряжениями. Уменьшение величины энергии магнитоупругой анизотропии и, следовательно, улучшение магнитомягких свойств может быть получено либо отжигом для снятия внутренних напряжений (закалочных или созданных при деформации).

Варьирование условий получения аморфной ленты приводит к изменению величины константы магнитоупругой анизотропии. В случае сплавов на основе железа величина магнитострикции уменьшается при увеличении скорости закалки расплава [15 – 18] или уменьшении температуры расплава [17]. Рост скорости закалки приводит к увеличению внутренних напряжений в этих сплавах [18].

При нагреве константа магнитоупругой анизотропии изменяется преимущественно из-за температурной зависимости магнитострикции. Если в содержащих металлоиды АС на основе железа и никеля эта зависимость может быть связана с действием только одноионного механизма, то во многих сплавах на основе кобальта изменение магнитострикции с температурой описывается как результат действия двух механизмов – одноионного (из-за наличия «кристаллического» поля) и двухионного, обусловленного существованием анизотропного объемного взаимодействия [19 – 21]. Температурная зависимость магнитострикции λ_s может быть описана с помощью выражения

$$\lambda_s(T) = \alpha[\mu_0 I_s(T)]^3 + \beta[\mu_0 I_s(T)]^2, \quad (3)$$

где α и β – зависящие от состава сплава коэффициенты, которые характеризуют удельный вес одноионного и двухионного вкладов соответственно, μ_0 – магнитная постоянная, I_s – намагниченность насыщения [16, 22, 23]. Для содержащих металлоиды АС на основе кобальта обычно первое слагаемое в формуле (3) отрицательно (α меньше нуля), а второе положительно. Поэтому при нагреве таких сплавов, если они имеют низкое отрицательное значение магнитострикции при комнатной температуре, может наблюдаться изменение знака λ_s (ниже точки Кюри). Существование температуры компенсации магнитострикции (обращение λ_s в нуль) экспериментально обнаружено в АС Co-Fe-Si-B [16, 22], а также в сплавах этой системы, дополнительно легированных никелем [22, 24], ванадием [23] и молибденом [25], в сплавах Co-Mn-B и Co-Cr-B [21]. В безметаллоидных АС на основе Co-Zr обычно доминирует только один механизм – двухионный в сплавах $(\text{Co,Fe})_{90}\text{Zr}_{10}$ и одноионный в сплавах $(\text{Co,Cr})_{90}\text{Zr}_{10}$ и $(\text{Co,Mo})_{90}\text{Zr}_{10}$.

Величина энергии магнитоупругой анизотропии изменяется также при отжиге аморфных лент, приводящем к релаксации напряжений и изменению величины магнитострикции. На рис. 4 показана зависимость магнитострикции АС на основе кобальта от температуры отжига [26]. Такая зависимость является типичной для кобальтовых АС [16, 23, 27, 28]. Изменение магнитострикции при отжиге приводит в ряде случаев к перестройке доменной структуры. При отжиге часто изменяется ориентация оси легкого намагничивания в плоскости ленты [29, 30, 31], что может быть связано с существованием в сплаве наряду с магнитной анизотропией внутренних напряжений анизотропии затвердевания [31], анизотропии связанной с шероховатостями поверхности ленты [32] и анизотропии микронеоднородностей в аморфной ленте [29, 30].

Авторы работы [33] главной причиной магнитной анизотропии в плоскости ленты для большинства АС считают анизотропию формы ориентированных поверхностных

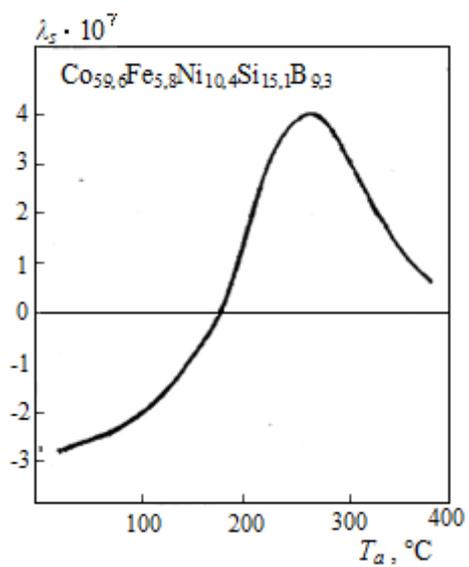


Рисунок 4 – Зависимость магнитострикции насыщения аморфного сплава $\text{Co}_{59,6}\text{Fe}_{5,8}\text{Ni}_{10,4}\text{Si}_{15,1}\text{B}_{9,3}$ от температуры отжига (1 ч).

шероховатостей (полос, риск, воздушных карманов удлиненной формы и т.д.). Рассчитанные в рамках этой магнитостатической модели и экспериментальные значения константы магнитной анизотропии затвердевания в АС $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ оказались очень близки [34].

Экспериментальные исследования показали [34], что константа магнитной анизотропии затвердевания зависит от качества поверхности ленты. Полировка поверхности образца уменьшает анизотропию. Установлено также, что степень шероховатости поверхности ленты зависит от условий процессов затвердевания АС – температуры расплава и скорости закалки.

Другой возможной причиной существования одноосной магнитной анизотропии в плоскости ленты является анизотропия атомной структуры, образующейся в момент растекания переохлажденного расплава на охлаждающей подложке непосредственно перед затвердеванием [35, 36]. Этот вид анизотропии называют структурной анизотропией затвердевания [37] или анизотропией роста [14]. В процессе затвердевания вязкость расплава резко возрастает, и жидкость под действием сдвиговых напряжений испытывает деформацию. В процессе сдвиговой деформации создаются устойчивые пары атомов или группы атомов с анизотропным расположением атомов разного сорта вдоль направления деформации. Причиной их возникновения может быть разница в уровне сил химического взаимодействия между атомами или различие размеров атомов металлов и металлоидов [38].

Переохлажденная вязкая жидкость на поверхности закалочного диска под действием сдвиговых напряжений деформируется подобно тому, как пластически деформируется материал при холодной прокатке. Поэтому деформационную магнитную анизотропию можно рассматривать как разновидность структурной анизотропии, но созданной деформацией прокатки. Этот вид анизотропии создает ось легкого намагничивания, перпендикулярно оси ленты, причем это направление оси легкого намагничивания совпадает с направлением полос деформации. Для объяснения механизма возникновения структурной анизотропии прокатки привлекают представления теории направленного упорядочения пар атомов или анизотропных атомных группировок [38, 39, 40].

Гипотеза об образовании анизотропии групп атомов [38] потребовалась потому, что парное упорядочение не может быть термически стабильным, в то время как опыты показали, что структурная анизотропия затвердевания не разрушается вплоть до температуры кристаллизации.

Магнитная анизотропия, индуцируемая отжигом под напряжением, возникает в результате протекания в АС процессов разной природы [37]. Во-первых, под действием напряжений происходят необратимые процессы, связанные с пластической деформацией и способствующие, по терминологии работы [41], формированию «квазитекстуры» в распределении структурных ячеек аморфной матрицы (направленного топологического ближнего порядка). Во-вторых, протекают процессы направленного упорядочения, стимулируемые тем распределением векторов намагниченности, которое задается внешними напряжениями и знаком магнитострикции.

Величина константы K магнитной анизотропии, индуцируемой отжигом под напряжением, тем больше, чем больше приложенные при отжиге напряжения и его продолжительность [37, 41 – 45]. Последующий отжиг без приложения напряжений разрушает наведенную анизотропию. Величина K может быть представлена в виде суммы двух вкладов: неупругого K_{an} (обратимого) и необратимого K_{pl} , связанного с пластической деформацией [43]. Эта анизотропия не связана с внутренними напряжениями, т.к. знак и величина константы анизотропии индуцируется отжигом и при температурах выше точки Кюри, то атомный механизм этой анизотропии должен отличаться от механизма анизотропии, индуцируемой отжигом в магнитном поле.

Методом рентгеновской дифракции с дисперсией по энергии показано [46, 47], что причиной возникновения магнитной анизотропии при отжиге под напряжением является образование в результате неупругой деформации анизотропии аморфной структуры. Это проявляется в анизотропии структурного фактора образцов, прошедших термомеханическую обработку. Предполагается, что в АС действует следующий механизм формирования структурной анизотропии при отжиге под напряжением [47]. До приложения напряжений распределение межатомных связей является изотропным (рис. 5, а). При одноосном растяжении вдоль оси Z первая координационная сфера вытягивается в эллипсоид, расстояния между ближайшими атомами увеличиваются, а расстояния между центральным атомом и атомами из второй координационной сферы, расположенными в перпендикулярном к оси Z направлении, уменьшаются (рис. 5, б). если температура достаточно высокая, то может произойти разрыв старых связей, ориентированных вдоль оси Z , и формирование новых связей в поперечном направлении со сблизившимися атомами из второй координационной сферы. При этом распределение межатомных связей вновь станет изотропным (рис. 5, в). При последующем охлаждении и снятии напряжений распределение связей становится анизотропным с преимущественной их ориентацией перпендикулярно направлению приложения напряжений во время отжига (рис. 5, г).

Исследования магнитной анизотропии, индуцируемые отжигом в магнитном поле, показали, что основные черты этой анизотропии в АС можно объяснить, используя идеи классических работ Нееля и Танигучи-Ямамото [48, 49] о парном упорядочении атомов ферромагнитных элементов, развитые применительно к кристаллическим материалам.

Отжиг в магнитном поле, которое больше, чем поле насыщения образца, при температурах ниже точки Кюри приводит к возникновению макроскопической магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания, параллельной направлению приложенного при термомагнитной обработке поля. При отжиге без магнитного поля в АС наблюдаются эффекты стабилизации границ доменов, что свидетельствует о наведении локальной магнитной анизотропии внутри доменных границ. Нагрев до температур выше точки Кюри разрушает наведенную одноосную анизотропию [4, 37].

Основные закономерности влияния температуры отжига в магнитном поле и его продолжительности на величину константы наведенной одноосной магнитной анизотропии K_u , сводится к следующему [4]: K_u отлична от нуля только при температурах отжига ниже точки Кюри; при высоких температурах K_u легко (за небольшое время) достигает насыщения, а при низких температурах, когда время релаксации большое, насыщения не происходит; с понижением температуры отжига увеличивается значение K_{us} , соответствующее насыщению; предварительный высокотемпературный отжиг без поля при температурах ниже температуры кристаллизации уменьшает величину K_u .

В АС с двумя ферромагнитными элементами (Fe-Ni-P-B [50], Co-Fe-Si-B [51, 52], Co-Fe-Zr [53, 54]) в соответствии с теорией направленного упорядочения наблюдается максимум константы наведенной анизотропии K_u при эквиатомном соотношении ферромагнитных элементов. В сплавах с одним ферромагнитным элементом (Fe-B, Co-B [55], Co-Mo-Zr, Co-Cr-Zr [56] и др.) также наводится одноосная анизотропия, что противоречит теории парного упорядочения и указывает на действие в этих сплавах моноатомного механизма направленного упорядочения [37, 57].

Механизм моноатомного упорядочения основных атомов может быть описан на основе предположения, что каждый магнитный атом в зависимости от его положения в аморфной фазе определяет направление локальной анизотропии. Эти локальные оси случайно распределены, не образуя макроскопической анизотропии. При отжиге в магнитном поле избирательно меняются положения магнитных атомов, изменяя случайное распределение локальных осей анизотропии и создавая тем самым макроскопическую индуцированную анизотропию [57]. Ориентация локальной оси анизотропии может измениться также в результате перемещения металлоидного атома,

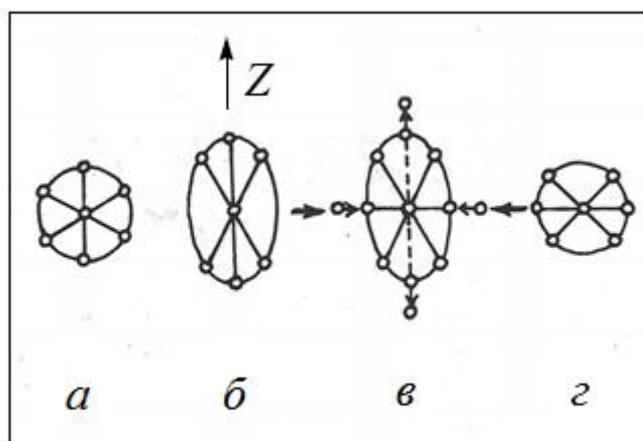


Рисунок 5 – Схема формирования анизотропного распределения межатомных связей и возникновения структурной магнитной анизотропии в результате отжига аморфного сплава под напряжением.

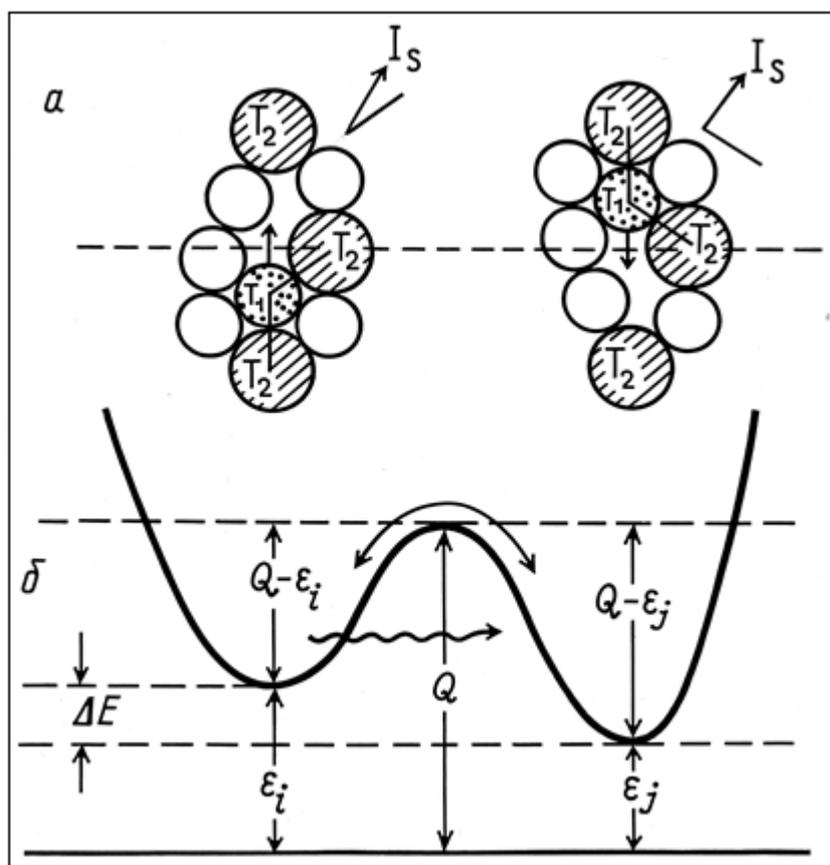
располагающегося между двумя наиболее близкими атомами металлов [58, 59]. В работе [60] предполагают существование в структуре АС микрокластеров, имеющих локальную ось анизотропии. Ориентировка этих осей по отношению к направлению вектора намагниченности определяет величину магнитной энергии. Направленное упорядочение описывается как процесс изменения топологии размещенных атомов в соответствии с требованием достижения минимума магнитной энергии при данном направлении вектора I_s .

В работах [60 – 63] существование локальных осей анизотропии в аморфном ферромагнетике объясняют наличием флуктуаций сдвиговых напряжений на атомном уровне (τ – дефектов). Направленное упорядочение происходит из-за обратимой релаксации этих структурных дефектов благодаря их магнитоупругому взаимодействию с локальной намагниченностью.

Наиболее детально разобрана теория направленного упорядочения атомных пар в АС [59, 64, 65, 66], согласно которой пары атомов могут совершать переориентировку своих осей при наличии свободного объема, как это показано на рис. 6, а для пары T_1T_2 в тройном сплаве T_1T_2M (T_1 и T_2 – переходные металлы, M – металлоид). Две ориентации пар атомов с различными энергиями магнитного взаимодействия ε_i и ε_j разделены энергетическим барьером Q , который может быть преодолен путем термической активации или туннелирования (рис. 6, б). Расщепление энергетического уровня на два, характеризуемое величиной энергии $2\Delta = \varepsilon_i - \varepsilon_j$, приводит в термически равновесных условиях к различию числа атомных пар с разной ориентацией своих осей (i и j). При наличии внешнего магнитного поля образуется преимущественная ориентация атомных пар с более низким уровнем энергии. Этот процесс приводит к созданию индуцированной магнитной анизотропии с константой, определяемой выражением

$$K_u = \frac{1}{15} \frac{C_p}{kT} \langle \varepsilon_0^2 \rangle [1 - \exp(-\nu_R t)], \quad (4)$$

где C_p – концентрация подвижных (расположенных вблизи свободного объема) атомных пар, k – константа Больцмана. T и t – температура и время отжига, $\langle \varepsilon_0^2 \rangle$ – среднее значение квадрата константы энергии магнитного (спин-орбитального) взаимодействия, ν_R – обратное время релаксации [64, 65]. Существование множества двухуровневых систем характеризуется спектром энергий активации и энергий магнитного взаимодействия (энергий магнитного расщепления).



a – две атомные конфигурации, имеющие одинаковую энергию межатомного взаимодействия, но различные энергии взаимодействия с намагниченностью; *b* – двухуровневая система, позволяющая описывать локальные перестройки атомных конфигураций вблизи свободного объема путем туннелирования или термически активного процесса.

Рисунок 6 – Двухуровневая модель направленного упорядочения в аморфном сплаве.

1.3 Релаксационные процессы при нагреве аморфных сплавов и факторы, определяющие уровень их гистерезисных магнитных свойств

1.3.1 Релаксационные процессы при нагреве аморфных сплавов

Металлические стекла после изготовления являются термодинамически нестабильными, поэтому в процессе эволюции аморфной фазы при нагреве происходит перестройка (релаксация) структуры, понижающая её энергию. Очевидно, что при этом в общем случае должны наблюдаться два процесса. Один из них приводит структуру к «истинно» стеклообразному состоянию (при этом происходит релаксация различного рода закалочных дефектов: напряжений, избыточного свободного объёма, дефектов строения и др.). Но, поскольку само аморфное состояние металлов является метастабильным, то второй релаксационный процесс стремится привести аморфную фазу в кристаллическое состояние. В процессе структурной релаксации в докристаллизационной области температур, когда прямыми структурными методами обычно не наблюдается структурных превращений, многие физические свойства претерпевают сильные изменения. В целях практического применения аморфных материалов важно знать характер этих изменений, в связи с чем этому вопросу посвящено относительное большое число работ.

Одним из видов дефектов в аморфном сплаве являются внутренние напряжения, возникающие в условиях сверхбыстрого охлаждения расплава. В [67] рассматриваются два возможных вида внутренних напряжений: близкодействующие и дальнедействующие. Первые из них обусловлены квазидислокационными диполями, которые могут образоваться в аморфном материале путем скопления дефектов типа вакансий (рис. 7). Анализ данных по магнитному насыщению в рамках закона приближения к насыщению показывает, что для объяснения наблюдаемых закономерностей квазидислокационные диполи должны обладать шириной от 40 до 300 Å и их плотность составлять $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Дальнедействующие напряжения, согласно [67], являются следствием периодически повторяющихся агломераций квазидислокационных диполей, так что период дальнедействующих напряжений составляет от 1 до 1000 мкм.

При описании экспериментальных результатов по структурной релаксации в качестве дефектов атомного уровня авторы [68] рассматривают локальные флуктуации плотности (дефекты p - и n - типа) и локальные флуктуации сдвиговых напряжений (дефекты τ - типа). Дефект p - типа представляет собой участок повышенной локальной плотности (положительная локальная плотность), а дефект n - типа – участок локального

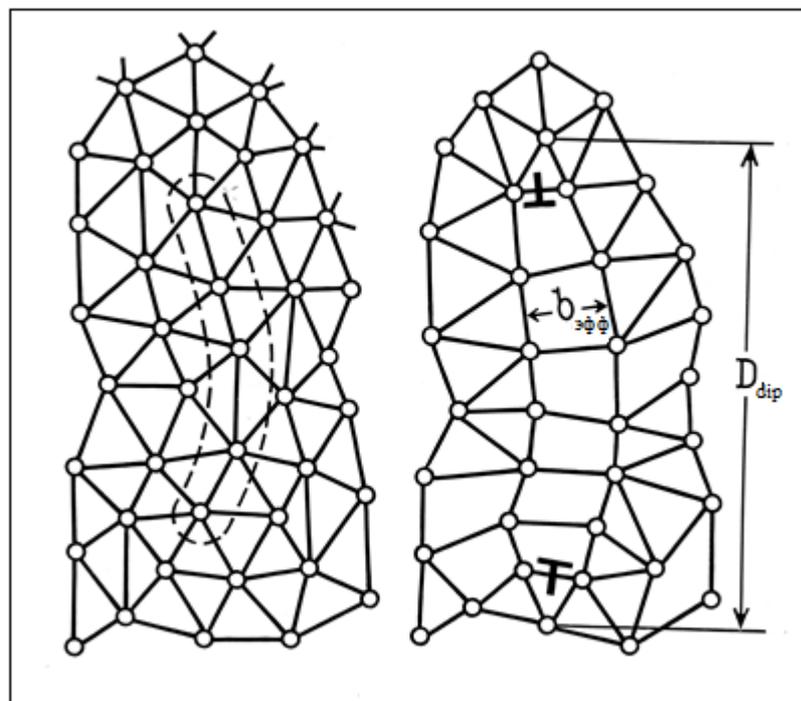


Рисунок 7 – Схема, иллюстрирующая возможность образования квазидислокационного диполя в аморфной структуре.

разряжения (отрицательная локальная плотность). Структурная релаксация в модели p - и n - дефектов описывается как рекомбинация p - n пар.

Несмотря на свою интегральность, широкое распространение для изучения структурной релаксации получил калориметрический метод анализа. В [69, 70] сравниваются температурные кривые теплоемкости образцов в исходном состоянии и после кратковременного (~ 2 мин) отжига при температуре стеклования. Характер геометрической разности двух этих кривых, по мнению авторов [69, 70], свидетельствует о широком релаксационном спектре протекающих процессов. Поскольку калориметрический метод не позволяет четко выявить температурные интервалы преимущественного развития тех или иных релаксационных процессов, то в [69, 70] делается предположение о двух процессах, определяющих изменение теплоемкости в аморфном сплаве. Первый из них (низкотемпературный) обусловлен в большей степени атомными перестановками композиционного характера, а вторая стадия связана с кооперативным движением относительно большого числа атомов. В [71] при исследовании $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ обнаружили, что если в температурном интервале от 300 до 500 К структурная релаксация имеет энергию активации около 0,94 эВ, то в интервале 500 – 600 К она характеризуется величиной 1,8 эВ. При исследовании поведения теплоемкости отожженных образцов обнаружено, [72 – 75], что в стабилизированной аморфной матрице также протекают релаксационные процессы, но при этом они имеют обратимый характер. В отличие от необратимой релаксации, которая характеризуется выделением тепла, обратимая имеет эндотермический характер. Подробное изучение релаксации этого типа [74] показало, что релаксационный процесс описывается спектром энергии активации в пределах 1,0 – 2,5 эВ. С этим же структурным процессом связаны, по-видимому, обратимые изменения некоторых физических свойств в стабилизированной аморфной матрице (модуля Юнга [76], точки Кюри [77]).

Одним из характерных свойств аморфных сплавов является высокая пластичность при испытании на сжатие и изгиб. Однако пластичность быстро теряется после отжига при температурах, когда ещё не наблюдается признаков кристаллизации. Явление отпускной хрупкости свойственно подавляющему большинству металлических стекол, хотя температурный интервал, в котором оно проявляется, в сильной степени зависит от состава сплава. Так, аморфный сплав $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ разрушается при изгибе уже после отжига при 100°C в течение 2 часов [78], а $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ не теряет пластичности вплоть до 300°C [79]. В качестве параметра, характеризующего пластичность аморфных сплавов, обычно используют величину

$$\varepsilon_f = \frac{h}{Q - h}, \quad (5)$$

где Q – расстояние, на которое можно свести концы U-образной ленты при изгибе без разрушения, h – толщина образца [78]. Характерной чертой охрупчивания является узкий температурный интервал, в котором происходит потеря пластичности. Существует несколько толкований природы отпускной хрупкости аморфных сплавов. Так, в работе [80] показано, что на поверхности излома сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ наблюдается высокая концентрация фосфора. На этом основании предполагается, что фосфор объединен в кластеры, которые сокращают длину вязких участков трещины. Предложенный механизм основан на наблюдениях быстрой диффузии фосфора в аморфных сплавах на основе железа. Существует также точка зрения, что охрупчивание не связано с диффузией металлоида на большие расстояния и происходит в результате последовательности процессов разделения фаз с малым характерным размером. При этом предполагается, что необходимые для этого кластеры образуются уже в процессе закалки и, следовательно, скорость охрупчивания зависит от скорости закалки расплава при изготовлении аморфного сплава. Этому же взгляду придерживаются авторы [81], которые связывают отпускную хрупкость с происходящим в процессе эволюции аморфной фазы топологическим упорядочением кластеров с возможным образованием у них разветвленной структуры. В [82] для объяснения поведения пластичности привлекается степень заполнения d-оболочек переходных металлов. При этом минимальное охрупчивание должно наблюдаться в случае хорошего заполнения d-оболочек, в частности в металлических стеклах, не содержащих металлоидов.

Хотя структурная релаксация сопровождается значительным изменением физических свойств аморфных сплавов, данных изучения этого явления прямыми структурными методами очень немного. В [83] энергодисперсионным рентгеновским методом удалось выявить изменение степени порядка в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при низкотемпературном отжиге. Отжиг этого сплава при 350°C меняет асимметрию 2-го максимума функции радиального распределения на обратную. Кинетика этого изменения имеет линейный характер в зависимости от $\ln t$, что свидетельствует о широком спектре значений энергии активации этого релаксационного процесса. Сделан вывод, что основная структурная единица атомного строения ближайшего окружения – тетраэдр не чувствительна к низкотемпературному отжигу, однако изменяется относительное расположение тетраэдров, которое сопровождается снятием внутренних напряжений и выходом избыточного свободного объема.

1.3.2 Релаксация исходных изгибных напряжений

Одним из методов изучения релаксационных процессов в АС при отжиге является метод, предложенный Люборским [84]. Он основан на изучении релаксации изгибных напряжений, искусственно создаваемых путем навивки ленты и её жесткой фиксации на оправке определённого радиуса. В результате атомных перестроек в аморфной фазе её структура при нагреве изменяется в таком направлении, которое в наибольшей степени отвечает равновесному состоянию в условиях действия изгибных напряжений. Вследствие этого исходные изгибные напряжения уменьшаются – происходит релаксация этих напряжений.

В качестве параметра, характеризующего степень релаксации внутренних напряжений при отжиге, обычно применяют величину:

$$\gamma = 1 - \frac{R_0}{R_{T,t}}, \quad (6)$$

где R_0 – радиус оправки, а $R_{T,t}$ – остаточный радиус кривизны снятой с оправки ленты после соответствующего отжига.

Можно предположить, что информация о закономерностях релаксации изгибных напряжений дает основание судить также о закономерностях релаксации закалочных напряжений, от которых во многом зависят гистерезисные магнитные свойства (ГМС) аморфных сплавов. Если такое предположение справедливо, то это создает условия для физической интерпретации влияния режимов термической обработки на гистерезисные магнитные свойства АС. Но это одна сторона вопроса. Магнитно-мягкие АС широко используют в современной технике в виде витых сердечников, при изготовлении которых в ленте возникают изгибные напряжения. Поэтому изучение закономерностей релаксации этих напряжений при отжиге АС имеет и практическое значение.

Анализ работ, посвященных изучению релаксации изгибных напряжений в аморфных сплавах, позволяет прийти к следующим заключениям. Во-первых, что этот вопрос в большинстве случаев изучался в сплавах на основе железа и Fe-Ni, т.е. в сплавах с относительно высокой магнитострикцией насыщения λ_s ($>10 \cdot 10^{-6}$) [84 – 88]. Во-вторых, в этих работах обычно не указывалось исходное значение изгибного напряжения. Очевидно, при этом предполагалось, что закономерности релаксации изгибных напряжений в процессе отжига не зависят от уровня исходных напряжений (от радиуса оправки R_0). В работе [80] был изучен вопрос о влиянии частоты переменного магнитного

поля на коэрцитивную силу АС $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$ при одной величине исходных изгибных напряжений. Работа [88], посвященная изучению влияния частоты переменного магнитного поля на коэрцитивную силу содержит данные только для одного диаметра тороида. Таким образом, можно считать, что отсутствуют работы, в которых изучались закономерности влияния величины исходных изгибных напряжений на динамические магнитные свойства АС с низкой магнитострикцией ($< 10^{-7}$) (H_c , μ_a) и на степень их релаксации в процессе отжига.

На основе обобщения экспериментальных данных можно выделить следующие наиболее существенные закономерности релаксации изгибных напряжений [89].

В работах [90, 91] на примере магнитно-мягкого сплава $\text{Co}_{60}\text{Fe}_4(\text{Ni},\text{Cr},\text{Mn})_{11}(\text{Si},\text{B})_{25}$ с близкой к нулю магнитострикцией показано, что с увеличением температуры отжига скорость релаксации напряжений возрастает, особенно существенно на начальных стадиях выдержки.

Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений при разных температурах отжига показывают, что релаксация изгибных напряжений протекает в две стадии: очень быстрая начальная стадия релаксации напряжений сменяется относительно медленной стадией. Начальную стадию релаксации напряжений не удастся в общем случае описать каким-либо простым универсальным кинетическим соотношением, хотя часто проявляется линейный закон изменения γ от T . Кинетика изменения γ на второй стадии релаксации хорошо описывается законом $\ln t$, который характерен и для кинетических зависимостей и других свойств аморфных сплавов.

Двухстадийный характер кинетических кривых изменения физических свойств аморфных сплавов был интерпретирован в рамках модели спектра энергии активации (см. [89]).

При достаточно длительных выдержках степень релаксации напряжений достигает квазипредельных значений γ_m . Эти квазипредельные значения параметра γ_m уменьшаются с увеличением температуры отжига (см. [89]).

Во всех аморфных сплавах существует интервал температур отжига, в котором релаксация изгибных напряжений в явном виде не проявляется. В работах [92, 93] приведены кривые зависимости параметра релаксации напряжений γ от температуры отжига T_a для трех типичных магнитно-мягких сплавов. Показано, что релаксация напряжений в аморфных сплавах наблюдается выше некоторой температуры отжига T_σ . Можно предположить, что и закалочные напряжения σ_i также не подвергаются

релаксации ниже некоторых температур отжига, которые могут быть сопоставимы с температурой T_σ для изгибных напряжений.

1.3.3 Факторы, определяющие величину гистерезисных магнитных свойств аморфных сплавов

Аморфные сплавы на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией, обладая чрезвычайно высокими магнитными свойствами в малых полях (начальная проницаемость μ_a может существенно превышать 50 000), прочно заняли свою нишу в современной технике [4, 94]. В них, как и в других классах аморфных сплавов, при отогреве протекают процессы структурной релаксации, отличающиеся по своей природе и термодинамическим стимулам для своего развития [95]. Эти процессы вызывают различные по своему пространственному масштабу изменения в атомном строении аморфной фазы, которые в заметной степени сказываются на подвижности границ доменов (ГД), а следовательно, на уровне гистерезисных магнитных свойств (ГМС).

К таким процессам структурной релаксации, как показывает накопленный экспериментальный материал, следует отнести следующие процессы [4, 95, 89].

1. Усиление топологической однородности аморфной фазы («гомогенизация» аморфной фазы) вследствие уменьшения локальных флуктуаций плотности различного пространственного диапазона. Этот процесс, происходящий при отжиге, можно трактовать как уменьшение количества и эффективности различного рода дефектов аморфной структуры [5], которые создают пиннинг ГД и соответственно влияют на гистерезисные магнитные свойства.

Гомогенизация аморфной фазы происходит в результате выхода избыточной составляющей свободного объёма [89] и релаксации закалочных напряжений σ_i (в случае тороидальных образцов и за счет релаксации изгибных напряжений σ_m) [89]. Говоря о напряжениях в аморфной фазе, следует иметь в виду, что при рассмотрении структурных неоднородностей того или иного пространственного диапазона применяют метод их описания в терминах полей напряжений, уравнивающих в соответствующих пространственных диапазонах. В этом случае появляется возможность при обсуждении связи между степенью структурной неоднородности и магнитными свойствами пользоваться естественной для «магнитчиков» характеристикой, какой является константа магнитоупругой анизотропии K_σ , которая определяется выражением (2). Усиление топологической однородности аморфной фазы при её отогреве приводит к улучшению

гистерезисных магнитных свойств. В случае аморфных сплавов на основе кобальта рост начальной проницаемости может превышать два порядка [4, 12, 96].

2. Задержка границ доменов (в данном случае – стабилизация ГД) вследствие развития с течением времени процессов направленного упорядочения, происходящих под действием сил магнитного взаимодействия между ближайшими металлическими атомами (парное направленное упорядочение) [97]. Стабилизация ГД вследствие направленного упорядочения проявляется, в частности, в виде таких двух эффектов (эффектов магнитного последействия), коемыми являются магнитно-обратимый временной спад начальной проницаемости (ВСП) и температурный провал начальной проницаемости (ТПП), наблюдаемый ниже точки Кюри.

В классическом варианте для этих эффектов магнитного последействия характерны две особенности: во-первых, магнитная обратимость (начальная проницаемость восстанавливается до исходного уровня в результате перемагничивания переменным полем) и, во-вторых, термическая обратимость (проницаемость восстанавливается в результате быстрого охлаждения (заковки) от температуры, превышающей точку Кюри).

Однако в случае аморфных сплавов указанные эффекты магнитного последействия приобретают специфические для этих материалов черты. Во-первых, стабилизация ГД приводит не только к магнитно-обратимой деградации проницаемости μ_a , но и к магнитно-обратимой деградации коэрцитивной силы [96, 98, 99], так что на кривых зависимости μ_a и H_c от температуры непрерывного нагрева одновременно могут наблюдаться эффект ТПП и появление максимума коэрцитивной силы. Во-вторых, в ряде аморфных сплавов релаксированные значения магнитных свойств (μ_a , H_c) могут не восстанавливаться в полной мере до исходного уровня в результате перемагничивания [4, 95, 99], т.е. в них наблюдается только частичная магнитная обратимость. Обратимую по отношению к магнитному воздействию (перемагничиванию) составляющую ВСП принято обозначить как ВСП-1, а необратимую – как ВСП-2 [4, 95]. Следует подчеркнуть, что именно ВСП-2 обуславливает деградацию магнитных свойств (μ_a и H_c) в результате отжига, поскольку перемагничивание в этом случае не приводит к полному восстановлению исходного уровня этих свойств, как это происходит, когда имеет место только ВСП-1. Как ВСП-1, так и ВСП-2 наблюдаются не только в исходных образцах, но и в образцах, прошедших предварительный высокотемпературный отжиг ($T_a > T_c$) с последующим быстрым охлаждением, предотвращающим в результате этого стабилизацию ГД. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в аморфной фазе существуют внутренне присущие ей локальные центры релаксации, которые не подвержены отжигу, а атомные перестройки в которых обеспечивают развитие

направленного упорядочения и соответственно стабилизацию ГД. Варианты таких центров релаксации были предложены Кронмюллером [67] (см. также [5]) и Эгами [100, 101] (см. также [89]).

Эффект ВСП в своих двух вариантах (ВСП-1 и ВСП-2) присущ не только для аморфных сплавов, содержащих в качестве аморфизаторов атомы металлоидов, но и для магнитно-мягких безметаллоидных сплавов, в частности, составов $\text{Co}_{80}(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ni}, \text{V})_{10}\text{Zr}_{10}$ [102 – 105], так что ВСП скорее всего следует связывать с атомными перестройками в локальных, внутренне присущих аморфной фазе центрах релаксации, а не присутствием в аморфных сплавах металлоидных атомов.

3. Развитие процессов, приводящих к образованию локальных структурно-композиционных неоднородностей (кластеров), о существовании и эволюции которых при отжиге судят по результатам, полученными методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [106 – 108] (см. также [89]).* При этом следует учитывать, что малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУР) обусловлено существованием в облучаемом теле локальных неоднородностей электронной плотности, о происхождении которых можно судить только на уровне в той или иной мере обоснованных предположений. В общем случае, если судить по данным МУР, кластерообразование в аморфных сплавах на основе кобальта может быть двух типов: низкотемпературное, проявляющиеся при температурах отжига на 150-200°C ниже температуры кристаллизации T_x , и высокотемпературное, проявляющееся при температурах отжига, близких к температуре T_x , и которое, по всей видимости, связано с перераспределением атомов в связи с развитием начальных стадий кристаллизации. В высокотемпературных кластерах характер атомного упорядочения скорее всего отражает структуру тех фаз, которые в первую очередь образуются при кристаллизации [109]. В ряде случаев в аморфных сплавах на основе кобальта наблюдается далеко нетривиальный эффект уменьшения интенсивности МУР с повышением температуры отжига в районе температур низкотемпературного кластеринга [89, 109]. Данный эффект можно трактовать как результат растворения этих кластеров в силу их энергетической невыгодности при повышенных температурах. Развитие в аморфных сплавах на основе кобальта процессов кластеринга всегда приводит к деградации ГМС (кластеры – центры пиннинга ГД), что может проявляться или в явном виде на кривых зависимости этих свойств от температуры отжига, или не в явном виде, если другие более сильно действующие процессы

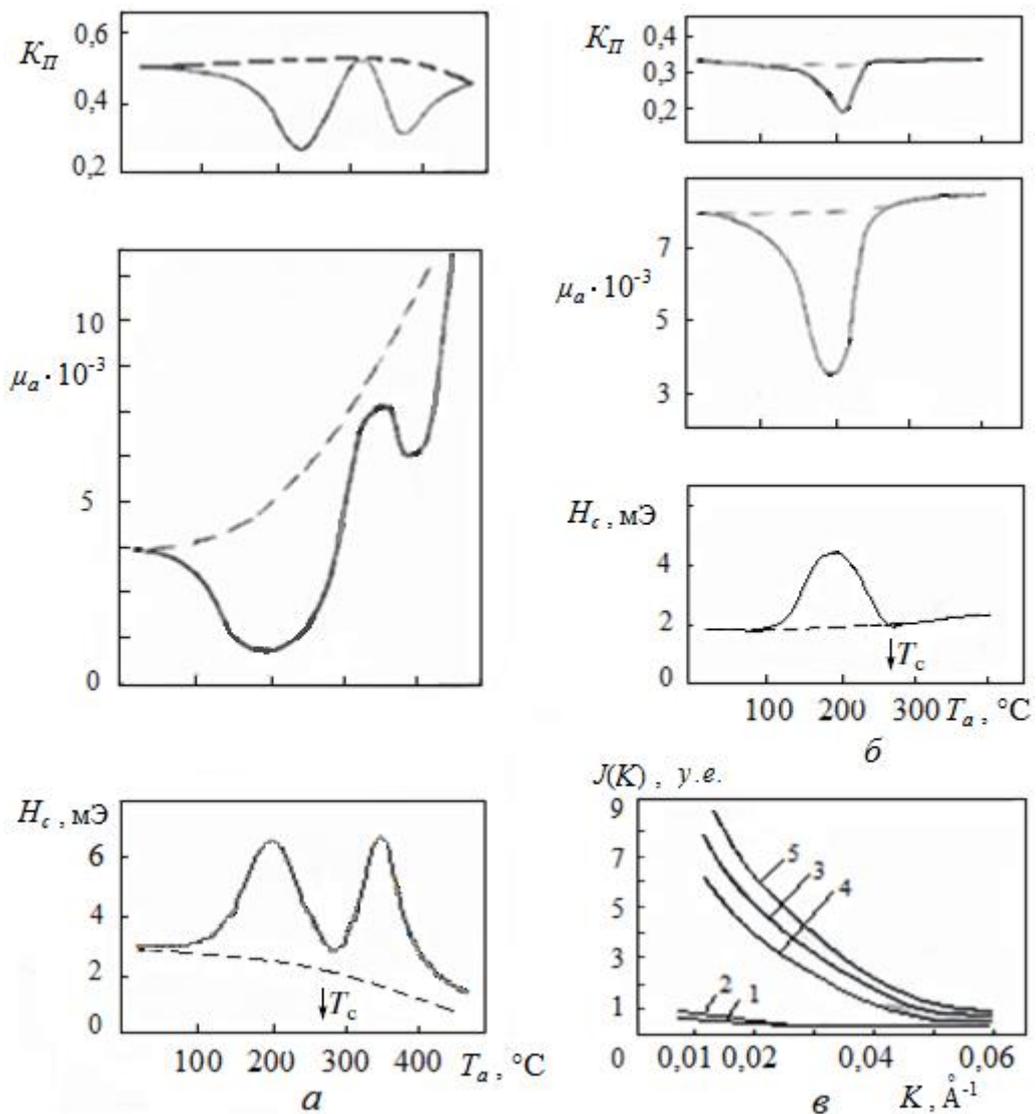
* В англоязычной литературе – SAXS-метод.

структурной релаксации (гомогенизация аморфной фазы) перекрывают негативное влияние кластеринга на ГМС.

Отмеченные выше закономерности можно проиллюстрировать данными, полученными в работе [105] на сплаве $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{12}\text{Zr}_{11}$ (рис. 8), для которого характерны процессы кластеринга указанных двух типов. Отметим наиболее существенные моменты. Отжиг ниже точки Кюри привел к деградации магнитных свойств (μ_a и H_c) вследствие стабилизации ГД. Наблюдается эффект ТПП на кривых зависимости μ_a от температуры отжига и появление максимума коэрцитивной силы на подобных кривых. Предварительный отжиг (425°C) с последующим быстрым охлаждением не предотвратил при повторном изохронном отжиге процесс стабилизации ГД и отвечающие этому процессу эффекты магнитного последействия (ВСП, ТПП) (позиция б). Поскольку эффекты магнитного последействия проявляются на кривых зависимости магнитных свойств от температуры отжига, их следует связать с временным спадом начальной проницаемости типа ВСП-2, т.е. с магнитно-необратимой составляющей ВСП.

Изменение магнитных свойств (их деградация) в районе температур отжига 300°C – 350°C , т.е. при температурах выше точки Кюри, обусловлено низкотемпературным кластерингом, что следует из данных по МУР (позиция в). Видно, что изученный сплав в исходном состоянии обладает высокой структурной однородностью. Эта ситуация сохраняется, по крайней мере, до температуры отжига 300°C . Выше этой температуры интенсивность МУР сначала резко возрастает (кривая 3), а затем уменьшается (кривая 4). Отжиг при температуре 425°C , близкой к температуре кристаллизации T_x , приводит к очередному росту интенсивности МУР (кривая 5) – к высокотемпературному кластерингу. В предварительно отожженных образцах (позиция б) на кривых зависимости магнитных свойств от температуры изохронного отжига экстремумы, отражающие пиннинг ГД из-за низкотемпературного кластеринга, отсутствуют, поскольку кластеринг является структурно-необратимым превращением.

4. В соответствии с концепцией, сформулированной Эгами [100, 101] (см. также [107]), при отогреве аморфных сплавов в них протекают процессы изотропного упорядочения, которые вызывают весьма специфического характера зависимости физических свойств, в том числе и магнитострикции λ_s , от температуры отжига [89]. Интерпретация этих зависимостей была дана на основе модели равновесных значений свойств [100, 101] (РЗС-модель). Неоднозначное изменение магнитострикции в зависимости от температуры отжига (рост её величины или уменьшение, перемена знака) может в весьма широких пределах (более чем на порядок) изменять начальную проницаемость, в первую очередь, в аморфных сплавах с низкой магнитострикцией,



a – исходное состояние (ЗЖС); *б* – после предварительного отжига при 425°C; *в* – малоугловое рассеяние рентгеновских лучей в исходных образцах (1) и образцах после отжигов при температурах 300°C (2), 350°C (3), 400°C (4) и 420°C (5). Отжиг проводился с охлаждением в воде для предотвращения стабилизации границ доменов вследствие направленного упорядочения. Пунктирные кривые – предполагаемое изменение магнитных свойств в результате только гомогенизации аморфной фазы. μ_a – проницаемость в поле $H=1$ мЭ и при частоте $f=1$ кГц.

Рисунок 8 – Влияние температуры изохронного отжига T_a ($t_a=1$ ч) на магнитные свойства и малоугловое рассеивание рентгеновских лучей в сплаве $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{12}\text{Zr}_{11}$ ($T_c=260^\circ\text{C}$).

поскольку величина магнитострикции может определять удельную площадь границ доменов S , от которой в соответствии с выражением

$$\mu_a \sim \frac{I_s^2 S}{\alpha}, \quad (7)$$

зависит начальная проницаемость [97]. Здесь I_s – намагниченность насыщения, S – удельная площадь ГД (S – фактор), $\alpha = \left(\frac{d^2 \chi}{dx^2} \right)_{x_0}$ – так называемый коэффициент жёсткости, определяющий сопротивление смещению ГД из положения равновесия x_0 – дна потенциальной ямы (α – фактор), χ – удельная энергия ГД. В частности, в исходных (ЗЖС) аморфных сплавах со столь низкой магнитострикцией ($\lambda_s \leq 10^{-7}$), что магнитоупругая константа K_σ (2) становится меньше константы анизотропии формы

$$K_N = \frac{1}{2} N I_s^2, \quad (8)$$

где N – коэффициент размагничивающего фактора, то основная доменная структура при условии $K_\sigma < K_N$ будет состоять из продольных пластинчатых доменов, что предопределяет коэффициент $K_{II} = B_r / B_s$, близкий к единице, низкую удельную площадь ГД и соответственно сравнительно низкие значения начальной проницаемости. При отжиге такого материала из-за роста магнитострикции вследствие развития изотропного направленного упорядочения может начать выполняться условие $K_\sigma > K_N$, что приводит к дроблению доменной структуры и соответственно увеличению удельной площади ГД и величины начальной проницаемости. Возникает весьма нетривиальная ситуация – повышение μ_a стимулируется ростом λ_s .

Применение аморфных сплавов для изделий радиоэлектронной техники и приборостроения в ряде случаев предполагает не только требуемый уровень ГМС, но и низкие магнитошумовые свойства этих материалов. Однако этому вопросу посвящены только единичные работы. В работе [31] изучали в статическом режиме намагничивания распределения скачков Баркгаузена (СБ) по магнитным полям не только в исходных, но и в отожжённых тороидальных образцах сплавов $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ ($\lambda_s \approx 30 \cdot 10^{-6}$) и $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ($\lambda_s \approx 10^{-6}$). Было показано, что намагничивание происходит в три стадии: в слабых полях путем малых СБ, затем следуют «гигантские» скачки, а завершается техническое намагничивание опять-таки относительно малыми СБ. В работах [110, 111] были изучены

параметры СБ в ленточных образцах аморфных сплавов на основе железа в переменных магнитных полях, что приближает такие эксперименты к условиям эксплуатации этих материалов.

Степень выраженности магнитной жесткости аморфных магнитно-мягких сплавов удобно описывать на языке коэрцитивности, придавая в зависимости от природы источника задержки границы домена (ГД) соответствующий индекс [112, 113]). В общем случае, по мнению авторов работ [112, 113], в величину экспериментально измеряемой («тотальной») коэрцитивной силы $H_c(tot)$ потенциально могут вносить вклад следующие ее составляющие:

$$H_c(at), H_c(cll), H_c(rel), H_c(\sigma) \text{ и } H_c(surf).$$

Здесь $H_c(at)$ – составляющая, обусловленная локальными на атомном уровне флуктуациями структуры, которые присущи расплаву и которые наследуются твердой аморфной фазой. Как показали оценки [112], величина $H_c(at)$ на несколько порядков меньше $H_c(tot)$, так что этой составляющей вполне можно пренебречь. Составляющая $H_c(surf)$ отражает влияние поверхностных дефектов аморфных лент на подвижность ГД. Составляющая $H_c(\sigma)$ связана с пиннингом ГД, обусловленным флуктуациями внутренних напряжений, уравнивающихся в различных пространственных диапазонах. Составляющую $H_c(cll)$ сопоставляют с задержкой ГД (в данном случае – со стабилизацией ГД) вследствие развития процессов направленного упорядочения (упорядочения под действием сил магнитной природы) в локальных (на атомном уровне) центрах релаксации.

При нагреве в аморфных сплавах протекают процессы кластеризации различной природы. Все виды кластеров вызывают пиннинг ГД и соответственно деградацию гистерезисных магнитных свойств (ГМС) по отношению к их уровню в отсутствие процессов кластеризации.

Свойства составляющей $H_c(cll)$ подобны составляющей $H_c(rel)$, поскольку обе эти составляющие возникают вследствие одного явления – направленного упорядочения. Разделить интенсивность влияния на ГМС этих двух механизмов не представляется возможным, поэтому при обсуждении результатов экспериментов будем оперировать только составляющей $H_c(rel)$.

С помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) в аморфных сплавах фиксируются атомные неоднородности размером порядка 100 \AA , которые, как видно из рис.8, могут вносить свой вклад в формирование величины $H_c(tot)$.

Этот кластеринг, являясь сугубо необратимым процессом, после предварительного высокотемпературного отжига не проявляет себя – на кривых зависимости μ_a и H_c от температуры повторного изохронного отжига отсутствуют какие-либо признаки его влияния на ГМС.

Можно предположить, что на величину $H_c(tot)$ может оказывать влияние также кластеризация, обусловленная развитием изотропного по своей природе композиционного ближнего порядка [100, 101]. Описанные процессы кластеризации протекают в перекрывающихся интервалах температур отжига. Поэтому разделить их влияние на деградацию ГМС до сих пор не удавалось. Тем не менее имеется возможность обнаружить влияние изотропного кластеринга (если оно вообще существует) на ГМС аморфных сплавов, используя его свойство обратимости, которое вытекает из РЗС-модели, предложенной Эгами. Следует отметить, что в работах [112, 113] влияние кластеринга, обнаруживаемого методом МУР, а также кластеринга, связанного с развитием изотропного композиционного ближнего порядка, на величину $H_c(tot)$ не рассматривалось.

1.4 Влияние макроскопической магнитной анизотропии на гистерезисные магнитные свойства

Аморфные магнитно-мягкие сплавы (АС), получаемые в виде ленты методом закалки из жидкого состояния, принято делить на две группы – сплавы с близкой к нулю магнитострикцией ($|\lambda_s| < 10^{-6}$) и сплавы с повышенной магнитострикцией. В АС с повышенной магнитострикцией доминирующей является магнитоупругая анизотропия, обусловленная внутренними напряжениями закалочного происхождения [37, 39]. Случайный характер внутренних напряжений обуславливает наличие в доменной структуре АС с повышенной магнитострикцией участков со всевозможными направлениями векторов намагниченности, в том числе областей с перпендикулярной к плоскости ленты намагниченностью. Из-за условия механического равновесия магнитоупругая анизотропия, связанная с закалочными напряжениями, не может быть причиной возникновения макроскопической магнитной анизотропии (МА) [114].

В тоже время в АС с близкой к нулю магнитострикцией ведущую роль может играть уже не магнитоупругая анизотропия, а другие виды МА, например, структурного происхождения [37, 115] или анизотропия формы. МА, обусловленная внутренними напряжениями закалочного происхождения, имеет локальный характер, а константа анизотропии и направление легкого намагничивания меняются от точки к точке внутри образца (флуктуируют в пространстве). МА структурного происхождения или МА формы

имеет макроскопический характер: величину константы МА и направление легкого намагничивания можно считать одинаковыми в любой точке образца (пространственно однородными). В результате преобладания МА макроскопического характера АС приобретает магнитную текстуру. В свою очередь, магнитная текстура будет сказываться на величине гистерезисных магнитных свойств. Однако чаще всего в АС с близкой к нулю магнитострикцией нельзя пренебречь ни локальной, ни макроскопической МА и необходим комплексный подход к описанию магнито-анизотропного состояния и его влияния на гистерезисные магнитные свойства (H_c и μ_a) [114].

В работе [116] для описания комплекса гистерезисных магнитных свойств АС с околонулевой магнитострикцией была разработана математическая модель, основанная на ряде предположений. Во-первых, принято, что векторы I_s расположены в плоскости аморфной ленты. Во-вторых, проведена замена множества равновероятностных локальных осей легкого намагничивания на двухосную схему: оси легкого намагничивания либо параллельны оси аморфной ленты, либо перпендикулярны ей. Другими словами, предполагается, что оси внутренних напряжений, как растягивающих так и сжимающих, расположены вдоль или поперек оси ленты в ее плоскости. Кроме того предполагается, что в материале может существовать одноосная магнитная анизотропия макроскопического масштаба с осью легкого намагничивания, параллельной или перпендикулярной оси ленты. Эта анизотропия может быть как структурного происхождения [37], так и наведенная, например, при ТМО.

Подобные предположения, не искажая значительно картины пространственного расположения векторов I_s , значительно упрощают расчеты и позволяют получить аналитические выражения [114, 116] для начальной проницаемости и ее временного спада вследствие направленного упорядочения (НУ), для коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности K_{Π} . При расчетах принимали, что величина внутренних напряжений распределена по нормальному закону. Эти выражения позволяют анализировать и прогнозировать влияние на перечисленные магнитные свойства таких факторов, как магнитострикция насыщения λ_s , величина внутренних напряжений σ , направление оси легкого намагничивания и величина макроскопической магнитной анизотропии.

В указанных выше работах описан с учетом макроскопической анизотропии вклад в процесс намагничивания как процессов смещения ГД, так и процесса вращения векторов I_s . Из анализа полученных в работах [114, 116] зависимостей комплекса гистерезисных магнитных свойств от магнитострикции λ_s видно, что в случае образца с продольной анизотропией наблюдается рост начальной проницаемости, а также уменьшение K_{Π} и

величины ВСП ($\Delta\mu/\mu$) с ростом λ_s и соответственно с увеличением роли анизотропии внутренних напряжений K_σ .

В [116] было показано, что максимальное значение начальной проницаемости возникает при создании тем или иным способом такой магнитной текстуры, которой отвечает «критическое» значение коэффициента прямоугольности $K_{Пm}$, расположенное в районе от 0,2 до 0,4, т.е. отвечающее условию

$$0,2 \leq K_{Пm} \leq 0,4. \quad (9)$$

Предполагается, что при выполнении этого условия достигается оптимальная, с точки зрения величины начальной проницаемости, дисперсность доменной структуры.

В работе [114] на основе полученных выражений для коэрцитивной силы H_c показано, что создание магнитной текстуры (как продольной так и поперечной) приводит к увеличению H_c . Расчеты показали, что при значении коэффициента $K_{Пm} \approx 0,64$, наблюдается минимум коэрцитивной силы.

Таким образом, условие минимального значения коэрцитивной силы для данного аморфного сплава округленно можно записать в виде

$$0,6 \leq K_{Пm} \leq 0,7. \quad (10)$$

Минимум H_c и предсказанный в работе [116] максимум начальной проницаемости μ_a должны наблюдаться при разных значениях коэффициента прямоугольности $K_{П}$.

1.5 Доменная структура и процессы намагничивания в аморфных сплавах

Сложные доменные структуры, которые наблюдаются на поверхности аморфных лент, отражают неоднородный характер существующей в АС магнитной анизотропии. Наличие мозаичных доменов указывает на то, что в сплаве имеются участки с осями легкого намагничивания, перпендикулярными плоскости ленты.

Простейшая схема таких доменов, называемых также лабиринтными [37], полосовыми [29, 30, 117] или основными [4], приведена на рис. 9. Мозаичные домены «прикрывают» внутренние объемы ленты, намагниченные перпендикулярно плоскости ее поверхности, и обеспечивают замыкание магнитного потока без образования магнитных полей рассеяния [118, 4, 12, 119]. Такая конфигурация доменов носит название доменной структуры Ландау-Лифшица.

В АС с положительной магнитострикцией участки с мозаичными доменами соответствуют областям двухосного сжатия в плоскости ленты [12]. Такие области формируются в местах нарушенного теплового контакта [119]. Поэтому существует связь между рельефом поверхности и доменной структурой лент АС с отличающейся от нуля магнитострикцией [120, 30, 121, 122]. Иногда ленты имеют волнообразный рельеф (гофр) в виде широких (~ 1 мм) поперечных полос разной толщины и шероховатости, модулированный частотными биениями вращающегося барабана или автоколебаниями на его поверхности жидкой ванны расплава [121, 122]. В этом случае мозаичные домены наблюдаются преимущественно в более гладких областях между гребнями «волн» рельефа [117].

Островки лабиринтной доменной структуры обычно имеют размеры около 50-150 мкм и состоят из 20-30 полос шириной 3-5 мкм [12]. Часто участки лабиринтной структуры являются несквозными, т.е. не проходят сквозь всю толщину ленты. Появление несквозных участков объясняется тем, что внутренние напряжения неоднородны по толщине ленты [12, 29, 30]. В частности, для АС на основе железа расчеты возникающих при закалке внутренних напряжений показали, что компонента тензора напряжений σ_{zz} (ось Z перпендикулярна плоскости ленты) изменяется от нуля на свободной стороне ленты до минус 110 МПа на контактной стороне [119].

Большую часть объема ленты обычно занимают сравнительно широкие (10-100 мкм) полосовые домены с лежащей в плоскости ленты намагниченностью. Эти домены отделены друг от друга изогнутыми 180-град. границами и ориентированы преимущественно либо вдоль, либо поперек оси ленты [4, 37]. В АС с близкой к нулю магнитострикцией домены подобного типа занимают практически весь объем ленты [123].

В ряде случаев на поверхности ленты наблюдаются области со звездообразной конфигурацией, которая состоит из 180-град. доменных границ, выходящих из одной точки как из центра. Существование таких структур в материалах с положительной магнитострикцией связывают с образованием областей растяжения из-за неомогенности процессов стеклования [12].

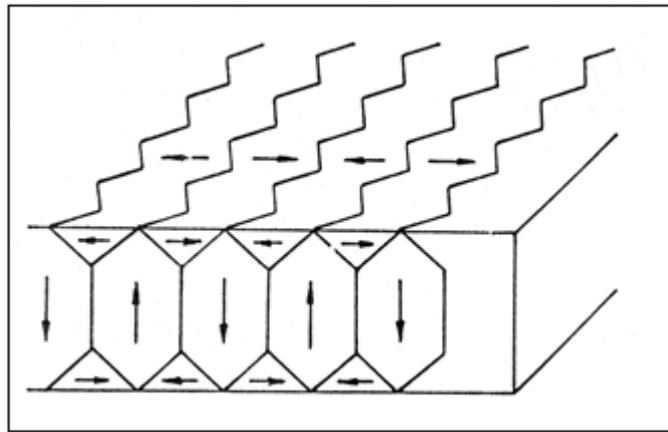


Рисунок 9 – Схема лабиринтной доменной структуры.

Для аморфных лент весьма характерной является также лабиринтная доменная структура в виде мелкополосчатых доменов, расположенных или внутри основных полосовых доменов, или на периферии областей с мозаичной структурой. Часто описанные мелкопластинчатые домены называют страйп-доменами.

Появление областей со страйп-доменами, как и областей с мозаичной структурой, связывают с существованием в аморфной ленте участков с поперечными пластинчатого типа доменами, вектора I_s которых преимущественно ориентированы перпендикулярно плоскости ленты из-за действия сжимающих (в случае $\lambda_s > 0$) или растягивающих напряжений ($\lambda_s < 0$).

Намагничивание ферромагнетиков, в том числе и аморфных, до состояния магнитного насыщения, т.е. до состояния, когда в магнитном поле H_s достигается намагниченность I_s (рис. 10), происходит путем двух последовательных процессов – процесса смещения границ доменов и процесса вращения вектора I_s из направления, отвечающего оси легкого намагничивания, к направлению внешнего магнитного поля H .

Степень развития этих процессов зависит от природы ферромагнетика, от его структурного состояния и уровня энергии магнитной анизотропии.

В случае магнитно-мягких материалов при наложении относительно малых магнитных полей изменение намагниченности происходит главным образом путем смещения ГД (участок I и II кривой намагничивания), поскольку вектор I_s в перемагничиваемом объеме поворачивается в этом случае на большой угол (на 90 или 180° в зависимости от типа ГД: 90-град. ГД или 180-град. ГД).

При смещении ГД происходит рост тех доменов, вектор I_s которых расположен под наименьшим углом φ к направлению внешнего магнитного поля H (этапы *a-c* на рис. 10, *б*), поскольку именно эти домены имеют минимальную энергию взаимодействия поля H с намагниченностью I_s , которая определяется как $W_H = -I_s H \cos \varphi$.

Рассмотрим более детально особенности процессов намагничивания в аморфных сплавах, отвечающих разным участкам (I, II, III и IV) кривой намагничивания, представленной на рис. 10, *a*.

1. Участок I кривой намагничивания часто определяют как область Рэлея.

На этом участке намагничивание осуществляется путем смещения 180-град. границ доменов, разделяющих основные полосовые домены, поскольку они являются наиболее подвижными ГД.

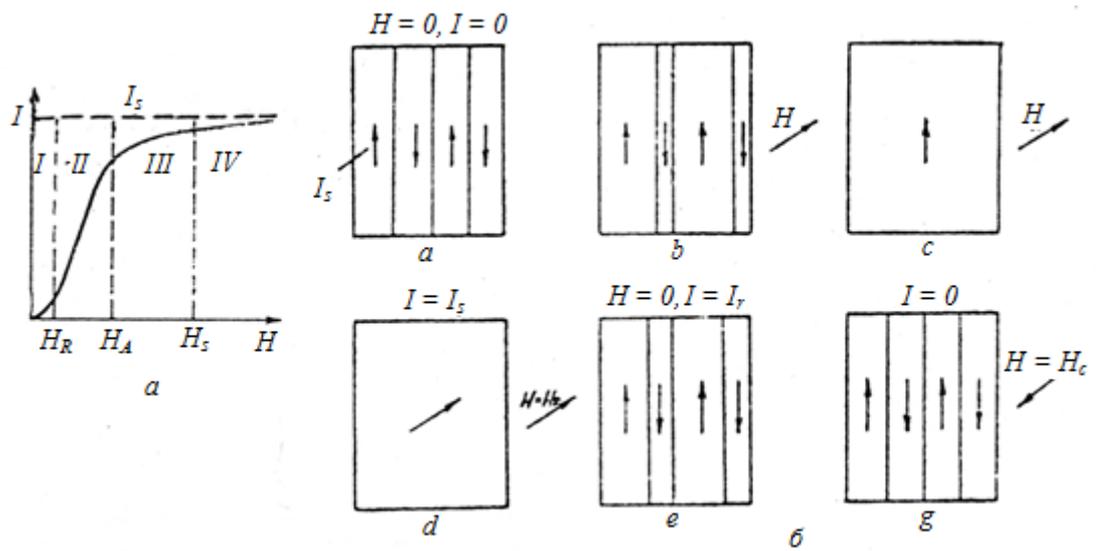


Рисунок 10 – Кривая намагничивания (а) и схема перестройки продольной полосовой доменной структуры при перемагничивании (б): участок кривой намагничивания I, II, III и IV соответственно отвечают области Рэлея, необратимому смещению границ доменов, процессу вращения вектора I_s и участку, где намагничивание происходит в соответствии с законом приближения к насыщению.

В очень малых магнитных полях намагниченность изменяется по линейному закону, так что:

$$I = \chi_a H, \quad (11)$$

где χ_a – начальная восприимчивость.

Это означает, что в этих полях χ не зависит от поля, сохраняя значения равное χ_a . При этом смещение ГД носит обратимый характер, вследствие чего отсутствует магнитный гистерезис – перемагничивание описывается однозначной линейной функцией.

При более высоких магнитных полях, но в области Рэлея ($H < H_R$), наряду с обратимыми смещениями 180-град. границ основных полосовых доменов возникает возможность для некоторой части таких границ совершать смещения необратимого характера. В результате этого возникает магнитный гистерезис, а намагничивание осуществляется в соответствии с законом Рэлея, который имеет следующий вид:

$$I(H) = \chi_a H + \nu H^2, \quad (12)$$

где $\nu = \frac{d\chi}{dH}$ – константа Рэлея.

2. В районе II кривой намагничивания ($H_R < H < H_A$) намагничивание совершается в основном путем необратимого смещения 180-град. границ основных полосовых доменов.

Если магнитное поле имеет такую величину, что появляется возможность преодолеть максимальный градиент функции γ потенциальной ямы, где изначально находилась ГД $P_\gamma = \left(\frac{d\gamma}{dz}\right)$, то граница скачком переместится в новую позицию, в которой сила сопротивления движению ГД будет несколько больше, чем в предыдущей позиции.

Магнитное поле, при котором ГД преодолевает максимальный градиент функции $\gamma(z)$ изначальной потенциальной ямы и совершает первый скачок, получило название критического поля $H_{кр}$.

Если внешнее поле H позволяет преодолеть силу сопротивления (P_γ), то ГД совершит очередной скачок. Подобное поведение ГД будет наблюдаться до тех пор, пока ферромагнетик (образец аморфной ленты) не станет однодоменным (позиция c на рис. 10, б). Это наступает тогда, когда внешнее магнитное поле достигает значения H_A , которое определяют как поле магнитной анизотропии.

3. В районе III кривой намагничивания ($H_A < H < H_s$) основным процессом намагничивания является процесс вращения вектора I_s в области аморфной ленты, где существовали основные полосовые домены, из направления, отвечающего макроскопической ОЛН, к направлению внешнего магнитного поля H (позиции c и d на рис. 10, б). Кроме того, если в аморфной ленте имеются области со страйп-структурой процесс обратимого вращения будет осуществляться также за счет вращения векторов I_s мелкопластинчатых доменов поперечной ориентации. Из сказанного выше можно считать, что на участке III процесс вращения носит макроскопический характер.

В работе [67] показано, что процессы намагничивания в магнитострикционных аморфных сплавах (сплавы системы Fe-Mt, Fe-Ni-Mt) в районе III связаны с перестройками в областях мозаичной доменной структуры.

4. На IV участке кривой намагничивания, т.е. в достаточно сильных магнитных полях ($H > H_s$), когда процессы смещения ГД и макроскопического вращения намагниченности I_s практически заканчиваются, другими словами, завершается техническое намагничивание, намагниченность ферромагнетика асимптотически устремляется к насыщению (участок IV в ряде случаев определяют как участок микроскопического вращения векторов I_s).

Рост намагниченности I на IV участке в случае аморфных сплавов, в которых отсутствует магнитокристаллическая анизотропия, может быть вызван двумя причинами.

Во-первых, рост намагниченности обусловлен преодолением внешним полем силы «вращающей» локальной магнитной анизотропии, которая обусловлена различного рода дефектами аморфной фазы, создающими очаги внутренних напряжений и соответственно очаги локальной магнитной анизотропии. Негомогенное распределение магнитных моментов атомов приводит к задержке поворота намагниченности к направлению внешнего поля и уменьшению темпа изменения угла θ .

Во-вторых, рост намагниченности обусловлен тем, что сама величина спонтанной намагниченности I_s возрастает с увеличением поля (парапроцесс), так что в полях $H \gg H_s$ намагниченность I изменяется как $I = \chi_p H$, где χ_p - восприимчивость парапроцесса. Рост намагниченности в этом случае есть следствие того, что в сильных магнитных полях преодолевается динамическая спиновая негомогенность, обусловленная термически активируемой разориентацией спинов атомов (термически активируемыми спиновыми волнами).

Таким образом, под влиянием внешнего поля H происходит преодоление статической и динамической локальной негомогенности спиновой системы – спины во все

большей степени ориентируются по направлению приложенного поля, увеличивая тем самым величину намагниченности ферромагнетика (ΔI – эффект). Этот процесс может быть описан полуэмпирической функциональной зависимостью намагниченности I от силы приложенного магнитного поля. Эту зависимость определяют как закон приближения к насыщению (ЗПН). Для выявления относительной роли тех или иных микроструктурных членов ЗПН в проявлении ΔI – эффекта, а следовательно, и различных структурных дефектов, строят зависимости $I(T, H)$ как функции $1/H^n$.

В работе [124] показано, что в случае аморфного сплава состава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ приближение к насыщению, т.е. зависимость $I(T, H)$ от $1/H$ при всех рассмотренных температурах и вплоть до полей порядка 2000 Э описывается прямой линией, что свидетельствует о преобладающей роли в этом сплаве слагаемого a_1/H , которое связывают с полями напряжений, изменяющимися как $\sigma \sim 1/r^2$. Источниками таких напряжений, как уже отмечали выше, могут быть планарные дефекты аморфной структуры типа квазидислокационных диполей. В магнитных полях, превышающих 2000 Э, в этом сплаве наблюдается отклонение кривых $I(1/H)$ от линейной зависимости, что является в данном случае проявлением парапроцесса.

1.6 Постановка задачи

Как следует из обзора литературы, несмотря на большое количество экспериментальных данных о ГМС аморфных сплавов и о закономерностях их формирования в зависимости от температуры изохронного отжига, весьма широкий ряд вопросов, имеющих как чисто познавательный, так и практический интерес, остаётся открытым. Прежде всего, это относится к вопросу о том, могут ли сплавы на основе кобальта с очень низкой магнитострикцией насыщения ($\lambda_s < 10^{-7}$), так что для них в свежезакаленном состоянии выполняется условие $K_\sigma < K_N$ и соответственно коэффициент прямоугольности петли гистерезиса K_{II} близок к единице, обладать специфическими свойствами, отличными от свойств аморфных сплавов с более высокой магнитострикцией. Насколько нам известно, в таком контексте исследования не проводились.

Под свойствами указанных сплавов (с $\lambda_s < 10^{-7}$) подразумеваются как магнитные свойства, так и свойства, отражающие механическое поведение этих материалов. В последнем случае интерес представляют ещё не изучавшиеся вопросы о влиянии исходных изгибных напряжений на развитие их релаксации во время отжига и о их влиянии на динамические ГМС, измеряемые в магнитных полях широкого диапазона частот. Не последнее место занимает вопрос об особенностях закономерностей развития охрупчивания в рассматриваемых сплавах, поскольку только на основе выявления этих закономерностей можно установить режимы отжига, обеспечивающие оптимальные уровни ГМС без перевода сплава в хрупкое состояние. Возникает также вопрос о закономерностях влияния режимов спиннингования на ГМС аморфных сплавов на основе кобальта с очень низкой магнитострикцией.

В качестве модельного аморфного сплава на основе кобальта был выбран сплав состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$, который в свежезакаленном состоянии при соответствующем режиме спиннингования имел величину магнитострикции насыщения λ_s менее 10^{-7} . Именно на этом сплаве проводились основные эксперименты, представленные в диссертации. Результаты, полученные на сплавах других составов, чаще всего представлены для того, чтобы подчеркнуть, оттенить особенности поведения модельного сплава. Однако, в ряде случаев эти результаты носят оригинальный характер и представляют самостоятельный интерес.

Основываясь на высказанных выше соображениях, цель диссертационной работы заключается в выяснении вопроса о том какие особенности могут быть присущи аморфным сплавам на основе кобальта с очень низкой магнитострикцией ($\lambda_s < 10^{-7}$) при

формировании в них магнитных свойств в процессе отжига и какие особенности механического поведения могут быть характерны для этих аморфных сплавов.

Для достижения поставленной цели решались следующие частные задачи:

1. Выявление роли стабилизации границ доменов вследствие направленного упорядочения и роли кластеринга, фиксируемого методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, в формировании гистерезисных магнитных свойств (ГМС) в процессе изохронного отжига.

2. Выявление закономерностей влияния этих факторов на интенсивность магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена.

3. Выявление влияния кластеринга, обусловленного изотропным композиционным ближним упорядочением, на ГМС.

4. Изучение закономерностей формирования ГМС при термомагнитной обработке.

5. Выявление закономерностей влияния изгибных напряжений на динамические магнитные свойства (коэрцитивную силу H_c и проницаемость) в зависимости от частоты магнитного поля.

6. Изучение закономерностей, связанных с обнаруженным в данной работе явлением обратимости остаточных изгибных напряжений в лентах, свободных от внешних напряжений.

7. Выявление закономерностей влияния величины исходных изгибных напряжений в аморфных сплавах разных классов на их релаксацию в процессе отжига.

8. Выявление закономерностей охрупчивания и определение условий оптимизации магнитных свойств в отсутствие вязко-хрупкого перехода.

9. Изучение влияния скорости закалки и температуры разлива на магнитные свойства и качество поверхности аморфных лент.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика материалов исследования

В представленной работе исследовались свойства модельного аморфного сплава на основе кобальта состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ (условно сплав А) и сплавов на основе кобальта составов $\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$ (сплав Б) и $\text{Co}_{80}\text{Ni}_2\text{Mo}_8\text{Zr}_{10}$ (сплав В), обладающих в свежезакаленном (исходном) состоянии очень низкой магнитострикцией насыщения λ_s ($\lambda_s < 10^{-7}$), так что для них выполняется условие $K_N > K_G$. Следствием этого является то, что тороидальные образцы этих сплавов обладают в исходном состоянии высоким значением коэффициента прямоугольности петли гистерезиса K_H ($>0,90$) и очень низким для сплавов на основе кобальта значением начальной проницаемости (порядка 1 000).

Были изучены также свойства аморфных сплавов на основе железа составов $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$ (сплав Г), $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$ (сплав Д) и $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_8\text{B}_{13}$ (сплав Е) с относительно высокой магнитострикцией насыщения ($\lambda_s = 25 \dots 35 \cdot 10^{-6}$). Характер доменной структуры этих сплавов в исходном состоянии определяется магнитоупругой константой K_G , поскольку из-за высокого значения λ_s в нем выполняется условие $K_N < K_G$. Об этом свидетельствуют данные о значениях коэффициента K_H в тороидальных образцах этих сплавов, которые лежат в районе 0,5 – 0,6.

Сплавы на основе железа изучались с той целью, чтобы оттенить, подчеркнуть своеобразие в поведении основного модельного сплава А с очень низкой магнитострикцией по отношению к свойствам сплавов на основе железа. Безметаллоидные сплавы Б и В на основе кобальта изучались с целью выяснения, какую роль в случае сплавов с близкой к нулю магнитострикцией играет своеобразие их химического состава, а именно, имеют они в своем составе атомы металлоидов или нет.

Свойства и геометрические параметры ленточных образцов изученных сплавов приведены в таблице 1.

Изученные аморфные сплавы были получены методом спиннингования в виде лент. Аморфное состояние сплавов контролировали рентгеновским методом. Скорость закалки варьировали изменением линейной скорости вращения диска V_d (от 17,5 м/с до 27 м/с). Температуру разлива T_p изменяли от 1250°C до 1680°C. В качестве параметра качества ленты служило отношение $\Delta S/S_0$, где ΔS – площадь занятая дефектами на участке S_0 (величину ΔS определяли методом секущих с помощью микроскопа «Эпиквант»). Точку Кюри T_c оценивали или по пику Гопкинсона, или по температурной зависимости намагниченности насыщения I_s .

Температуру начала кристаллизации T_x определяли ДТА-методом (скорость нагрева 10 К/мин) на установке фирмы NETZSCH STA 449 F3.

Термическую обработку образцов проводили в цилиндрической печи сопротивления с бифилярной нагревательной обмоткой для исключения влияния магнитных полей внутри печи на гистерезисные магнитные свойства изучаемых сплавов. Температура определялась с помощью хромель-алюмелевой термопары с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. При определении степени релаксации изгибных напряжений ленточные образцы наматывали матовой стороной на кварцевую оправку.

Термомагнитную обработку в поперечном поле (TMO_\perp) проводили в печи, помещаемой между полюсами электромагнита. Расстояние между полюсами, равное внешнему диаметру печи, составляло 8 см. При этом величина напряженности создаваемого магнитного поля была равна 300 кА/м. Образец в печи помещали таким образом, чтобы магнитное поле было ориентировано вдоль оси тороидального образца, т.е. располагалось в плоскости ленты и было направлено перпендикулярно длине ленты.

Таблица 1 – Магнитные характеристики (точка Кюри T_c , магнитострикция насыщения λ_s), температура начала кристаллизации T_x и геометрические параметры (t – толщина, F – ширина) аморфных лент изученных сплавов

Состав сплава	Условное обозначение	λ_s	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_x, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мкм}$	$F, \text{мм}$
$\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$	А	$<10^{-7}$	260	530	25	5
$\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$	Б	$<10^{-7}$	322	500	25	5
$\text{Co}_{80}\text{Mo}_8\text{Ni}_2\text{Zr}_{10}$	В	$<10^{-7}$	380	530	25	15
$\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$	Г	$30 \cdot 10^{-6}$	400	470	25	10
$\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$	Д	$25 \cdot 10^{-6}$	540	520	25	10
$\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_8\text{B}_{13}$	Е	$25 \cdot 10^{-6}$	420	530	25	10

Кроме аморфных сплавов, составы которых приведены в таблице 1, в одном случае (см. раздел 3.8) изучался также сплав состава $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$, у которого, как и у сплава А, очень низкая магнитострикция ($\lambda_s < 10^{-7}$).

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методы измерения гистерезисных магнитных свойств и магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена

Измерения в статическом режиме

Определение гистерезисных магнитных свойств (ГМС) в статическом режиме проводили индукционно-импульсным методом на установке, блок-схема которой приведена на рис. 11. Измерение основано на явлении электромагнитной индукции – возникновении электродвижущей силы (ЭДС) в измерительной обмотке тороидального образца при скачкообразном (импульсном) изменении магнитного потока в образце. В состав установки входили: источник питания АГАТ, амперметр класса точности 0,5, микровеберметр Ф-191 класса точности 0,5. Диапазон измерений намагничивающего тока 1 – 2000 мА, диапазон измерений магнитного потока 0,5 – 500 мкВб.

Для измерения кривой намагничивания и параметров петли гистерезиса использовали образцы тороидальной формы, которые изготавливали путем навивки аморфной ленты на цилиндрическую поверхность кварцевой оправки в несколько слоев. Число слоев составляло не менее десяти, что обеспечивало сведение к нулевому влиянию полей смещения на результаты измерений (см. [48]). Равномерно по окружности катушки наносили сначала измерительную, а затем намагничивающую обмотки. Число витков намагничивающей обмотки n_1 определялось, исходя из необходимой величины максимальной напряженности намагничивающего поля H (800 А/м) и максимального значения силы намагничивающего тока, равного 2 А. По показаниям амперметра рассчитывалась напряженность магнитного поля в тороидальном образце по формуле:

$$H = 100n_1I/R_{cp}, \quad (13)$$

где I – сила тока в намагничивающей обмотке (А); R_{cp} – средний радиус тороидального образца, равный полусумме радиуса катушки (оправки) и радиуса образца (см). Погрешность измерения магнитного поля не превышала 5%.

По показаниям микровеберметра рассчитывали магнитную индукцию B по формуле:

$$B = \Delta\Phi(\pi\rho D_{cp}/n_2 \cdot m)/100, \quad (14)$$

где $\Delta\Phi$ – приращение магнитного потока при изменении направления тока в намагничивающей обмотке на противоположное (мкВб); ρ – плотность образца (г/см^3); $D_{\text{ср}}$ – средний диаметр тороидального образца (см); n_2 – число витков измерительной обмотки; m – масса образца (г).

Остаточную индукцию определяли с помощью измерения величины изменения магнитного потока $\Delta\Phi$ при уменьшении силы тока в намагничивающей обмотке от максимального значения до нуля, используя выражение (14). Относительная погрешность измерения магнитного потока не превышала 5%.

Значение коэрцитивной силы H_c рассчитывали с помощью формулы (13) по величине силы намагничивающего тока, при которой индукция образца меняет знак. Измерения проводились 8 – 10 раз, а затем брали среднее значение. Погрешность измерения коэрцитивной силы не превышала 5%.

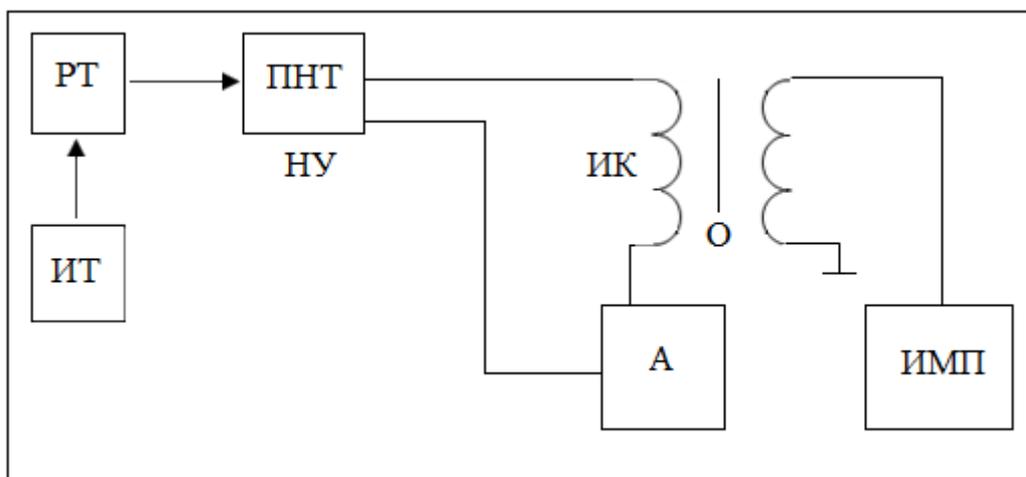
Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $K_{\text{П}}$ определялся как отношение остаточной индукции B_r к максимальному значению индукции в поле, достаточном для достижения технического насыщения образца, т.е. в поле $H \geq H_s$. Величина напряженности максимального поля, используемого при измерениях коэффициента $K_{\text{П}}$, обычно составляла 800 и более А/м.

Измерения в динамическом режиме

Динамическую проницаемость μ при частотах $f = 0,1 \dots 20$ кГц определяли на автоматизированной установке (АСИММ – 2010 МД), позволяющей обработанные компьютером результаты получать на экране дисплея. Блок схема данной установки приведена на рис. 12. Установка содержит программно-управляемый источник питания, усилитель мощности, блоки выбора тока и напряжения, выбора диапазона измерения. Высокоскоростное аналого-цифровое преобразование осуществляется одной PCI картой, установленной в компьютере. Системный блок компьютера соединяется с прибором тремя кабелями: одним с разъемом RS232 и двумя ВЧ кабелями. Относительная погрешность измерения коэрцитивной силы не превышала 2%, проницаемости 3%.

Измерение магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена

Схема установки (магнитошумовой структуроскоп), разработанной Лубяным Л.З. с сотрудниками [125], приведена на рис. 13. Ленточный образец (О) помещается внутри измерительной катушки датчика (Д), которая, в свою очередь, располагается внутри намагничивающей системы – катушек Гельмгольца (КГ). Генератор тока перематывания создаёт в КГ линейно изменяющееся магнитное поле треугольной



Намагничивающая цепь установки содержит источник постоянного тока ИТ для намагничивания и размагничивания испытуемого образца О, регулятор тока РТ, переключатель направления тока ПНТ (коммутирующий рубильник), намагничивающее устройство УН (первичная обмотка) и амперметр А. Измерительная цепь установки содержит измерительную катушку ИК (вторичную обмотку) и измеритель магнитного потока ИМП в канале измерения магнитной индукции образца (микровеберметр Ф-191).

Рисунок 11 – Блок-схема индукционно-импульсной установки, используемой для измерения в статическом режиме гистерезисных магнитных свойств.

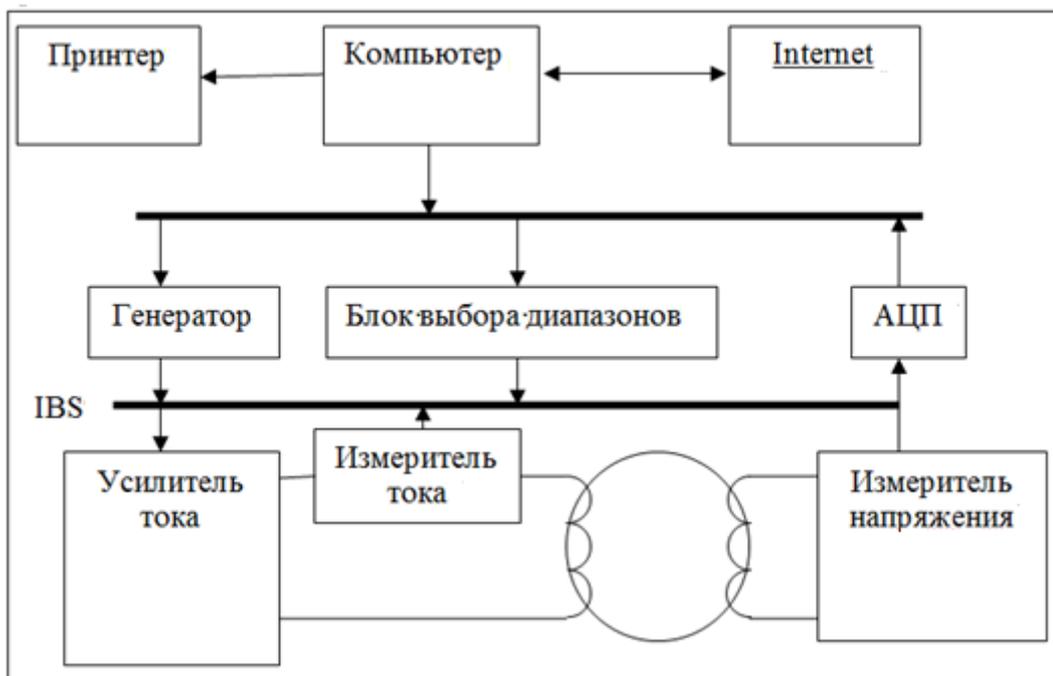


Рисунок 12 – Блок-схема установки для измерения магнитных свойств в динамическом режиме АСИММ – 2010МД.

формы задаваемой частоты и амплитуды. При этом в образце от СБ генерируются скачки намагниченности, импульсы напряжения от которых наводят в измерительной катушке датчика Д импульсы ЭДС. Эти импульсы ЭДС поступают на вход усилительного тракта, который состоит из предварительного усилителя с постоянным коэффициентом усиления и усилителя с регулируемым коэффициентом усиления. Вторая измерительная катушка служит для устранения влияния сигнала помехи на процесс измерения СБ. Случайно возникший сигнал помехи оказывает одинаковое воздействие на обе катушки. На вход предварительного усилителя поступают одновременно два сигнала – нужный сигнал с датчика Д и сигнал помехи со второй катушки. Первый из них не пропускается, если на входе существует сигнал помехи. Скачки намагниченности от СБ на выходе измерительной катушки датчика Д создают напряжение величиной от единиц до сотен микровольт. С помощью усилительного тракта напряжение от СБ усиливается до величины порядка нескольких вольт. В установке используются компьютерные средства сбора и обработки результатов. Программа обработки результатов эксперимента позволяет в автоматическом режиме строить распределение плотности магнитных шумов (плотности СБ) в интервале поля dH от амплитуды поля перемагничивания H , т.е. строить функцию распределения СБ $dN/dH(H)$. Здесь N – число СБ, dN – число СБ в интервале dH . Это распределение строится следующим образом. Весь интервал поля перемагничивания от $-H_m$ до $+H_m$ разбивается на равные участки dH и подсчитывается число СБ, произошедших на каждом участке dH . Для повышения точности получаемых результатов проводится процедура усреднения. При усреднении эти значения складываются за несколько циклов перемагничивания, а затем делятся на количество рабочих ходов. Приведенные в работе данные по магнитным шумам, т.е. усреднённые функции распределения скачков Баркгаузена $d\bar{N}/dH(H)$, получены при усреднении числа СБ за восемь рабочих ходов перемагничивания. Образцы перемагничивались треугольным полем, которое изменялось от -4 А/см до $+4$ А/см с периодом 8 с. Дискретность измерений по длине образца составляла 0,1 мм.

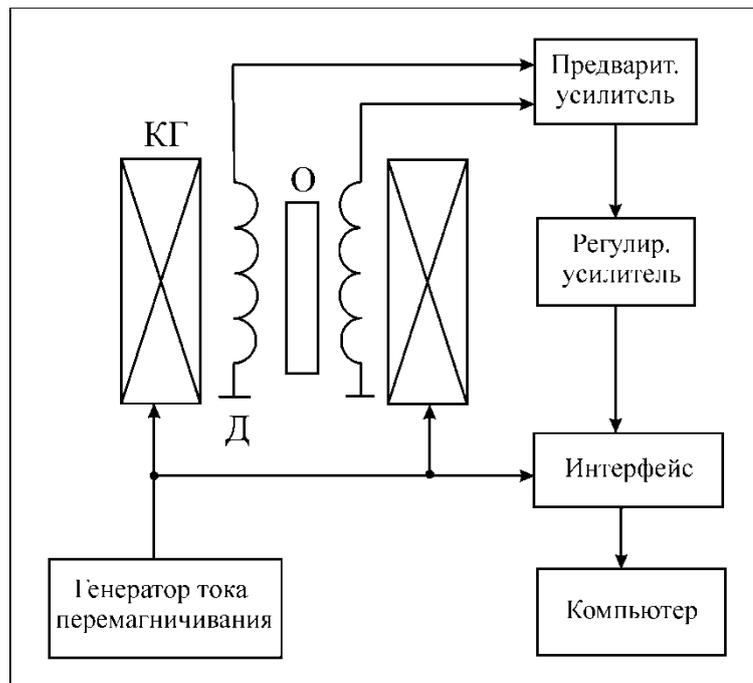


Рисунок 13 – Схема установки (магнитошумовой структуроскоп), предназначенной для изучения магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена.

2.2.2 Метод определения магнитострикции насыщения

Магнитострикцию насыщения λ_s определяли на прямых ленточных образцах методом малоуглового вращения намагниченности (SAMR-method) [100]. Схема установки для измерения λ_s приведена на рис. 14.

К аморфной ленте прикладывали вдоль ее оси Y растягивающее напряжение σ величиной 50 МПа и намагничивали до насыщения с помощью соленоида в постоянном магнитном поле H_y с величиной 100 – 300 мА и частотой $f = 10$ кГц. Благодаря этому в образце создавалось переменное магнитное поле H_x в направлении, перпендикулярном оси ленты, и происходили периодические отклонения вектора намагниченности I_s от направления Y . При этом, из-за изменения аксиальной компоненты намагниченности I_y в измерительной обмотке, возникала ЭДС, имеющая частоту $2f$. Поддерживая величину ЭДС неизменной при разных H_y и σ , тем самым фиксировали угол отклонения θ намагниченности от оси ленты, определяемый по формуле:

$$\theta = \mu_0 I_s H_x / (\mu_0 I_s H_y + 3\lambda_s \sigma), \quad (15)$$

где μ_0 – магнитная постоянная.

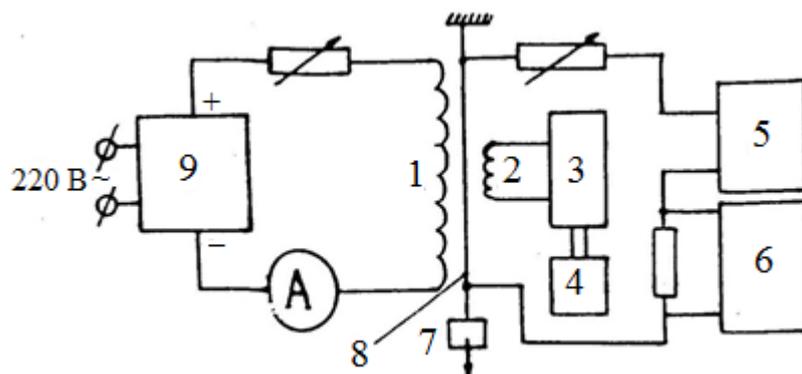
При постоянном угле θ выполняется условие постоянства выражения $(\mu_0 I_s H_y + 3\lambda_s \sigma)$, что позволяет получить формулу для расчета магнитострикции:

$$\lambda_s = -1/3 \mu_0 I_s \left(\frac{\Delta H_y}{\Delta \sigma} \right)_{\theta, H} \quad (16)$$

Одновременно меняя H_y и σ при сохранении условия постоянства θ , что проверялось путем изменения ЭДС с помощью селективного нановольтметра, получали зависимость $H_y(\sigma)$ при заданном θ . По их наклону $(\Delta H_y / \Delta \sigma)$ определяли величину λ_s , используя формулу (16). Относительная погрешность измерения магнитострикции насыщения не превышала 5 %.

2.2.3 Измерение малоуглового рассеяния рентгеновских лучей

Малоугловые рентгеновские снимки получали в излучении CoK_α с помощью высоковакуумного малоуглового дифрактометра, обладающего повышенной



1 – соленоид, 2 – измерительная обмотка, 3 – селективный усилитель, 4 – цифровой вольтметр, 5 – низкочастотный генератор, 6 – цифровой вольтметр, 7 – груз, 8 – образец, 9 – источник питания постоянного тока.

Рисунок 14 – Принципиальная схема установки для измерения магнитострикции насыщения.

разрешающей способностью. Использовалась схема коллимации первичного рентгеновского пучка по методу Кратки [106] путем накопления рассеянных квантов в заданное время, а абсолютную интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей МУР измеряли методом калиброванного эталона (см. также [107, 108]). Для регистрации картины МУР применяли пропорциональный детектор, а также комплекс сбора и обработки результатов, предусматривающий последующую компьютерную обработку индикатрис МУР. Индикатрисы МУР сглаживались по специальной программе с учетом инструментальных шумов от регистрирующих устройств и статистического разброса данных. Измерения проведены на оборудовании кафедры физики металлов и полупроводников Харьковского национального технологического университета (ХПИ).

Анализ измеренной интенсивности $J(K)$ малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) проводили по формуле Гинье:

$$J(K) = J(0) \exp(-K^2 R_0^2), \quad (17)$$

где $K = 4\pi\theta/\lambda$ – дифракционный вектор рассеяния, R_0 – среднеквадратичный размер сферической неоднородности (радиус инерции) [126].

Интенсивность МУР $J(0)$ при $K=0$ оценивается выражением вида:

$$J(0) = J_e N n^2, \quad (18)$$

где J_e – интенсивность рассеяния одним электроном, N – количество неоднородностей в облучаемом объеме, n – разница числа электронов в матрице и в неоднородности (кластере).

Экспериментальное определение величины $J(0)$ представляет интерес, поскольку она позволяет оценить изменение количества кластеров N в зависимости от температуры отжига. С этой целью экспоненциальное приближение Гинье (17) выражали в логарифмических координатах, так что получали уравнение прямой линии

$$\ln J = \ln J(0) - K^2 R_0^2, \quad (19)$$

Величину $J(0)$ определяли по отрезку, получаемому путем интерполяции на $K=0$ кривой зависимости $\ln J$ от K .

2.2.4 Метод термического анализа

Термический анализ аморфных лент проводился на термоанализаторе Netzsch STA 449 F3. Данный прибор позволяет проводить синхронные измерения методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Синхронный термоанализатор (СТА) оснащён ДСК/ТГА сенсором с термопарами типа S (Pt – Pt10Rh) и печью с платиновым нагревателем, что позволяет проводить измерения до температуры 1500 °С.

Требования к точности измерений определяются целями и задачами проводимого исследования. В ходе выполнения настоящей работы основным требованием к проводимым измерениям выступало наиболее точное определение температуры. С учётом калибровки по температуре точность определения температуры составляла не менее 1 К во всём температурном интервале измерений.

2.2.5 Измерение изгибных напряжений

При изгибе ленты в ней возникают напряжения разного знака: растягивающие, действующие выше нейтральной плоскости, и сжимающие, действующие ниже нейтральной плоскости. Эти напряжения изменяются по линейному закону в зависимости от расстояния X от нейтральной плоскости и могут быть рассчитаны по формуле:

$$\sigma = \frac{2X}{t} \sigma_m, \quad (20)$$

где t – толщина ленты, σ_m – напряжение на её поверхности [127].

Напряжение σ_m , в свою очередь, определяется соотношением:

$$\sigma_m = \frac{E t}{2 R_0}, \quad (21)$$

где E – модуль Юнга, R_0 – радиус оправки.

В соответствии с общепринятой в настоящее время методикой, предложенной Люборским [84], релаксацию изгибных напряжений изучают с помощью параметра,

равным: $\gamma = \sigma_m(T, t) / \sigma_m(0)$, который можно представить в виде (6), удобном для его расчета, где $\sigma_m(0)$ и $\sigma_m(T, t)$ – соответственно исходная (до отжига) величина напряжения σ_m на поверхности изогнутой на оправке R_0 ленты и величина напряжения σ_m после отжига при температуре T в течение времени t . Из формулы (6) ясно, что если после отжига снятая с оправки лента осталась прямой ($R=\infty$), то параметр релаксации изгибных напряжений γ равен 1, что отвечает отсутствию релаксации напряжений. Если релаксация прошла полностью, то $R_{T,t} = R_0$. Параметр γ в этом случае равен нулю. Степень релаксации изгибных напряжений оценивается как $(1 - \gamma)$. Например, при значении параметра $\gamma=0,7$ степень релаксации изгибных напряжений составляет 30%.

Эксперименты проводили путем намотки и закрепления одного витка ленты на кварцевых оправках разного диаметра. Намотка осуществлялась матовой стороной ленты. После отжига в течение 0,5 ч при фиксированных температурах T_a ленту освобождали от закрепления и измеряли остаточный радиус ее кривизны $R_{T,t}$. По формуле (6) рассчитывали параметр релаксации γ . Остаточные изгибные напряжения на поверхности ленты, отвечающие остаточному радиусу кривизны $R_{T,t}$, можно определить по формуле:

$$\sigma_m(T, t) = \frac{E h}{2R_0} \gamma, \quad (22)$$

которая вытекает из преобразования формул (21) и (6). При оценочных расчетах по формулам (21) и (22), основываясь на литературных данных [128] и пренебрегая изменением модуля упругости E в результате отжига, принимали, что $E=170$ ГПа.

Чтобы выявить в каком напряженно-деформированном состоянии находятся изогнутые аморфные ленты при тех или иных температурах отжига, а следовательно, определить преобладающий механизм релаксации изгибных напряжений при этих температурах, опыты проводились по следующей схеме. Сначала при разных температурах отжига определялись изотермические кривые релаксации изгибных напряжений (ИН) в лентах, навитых и закрепленных на цилиндрической оправке, а затем при исходных температурах отжига снятые с оправки эти ленты отжигались в свободном состоянии, т.е. без наложения внешних изгибных напряжений.

2.2.6 Определение параметра пластичности

Параметр пластичности ε_f , который характеризует критическую степень деформации в поверхностной зоне изогнутой ленты в момент её разрушения, как и в других работах, рассчитывали по формуле (5).

В случае плотноприлегающей изогнутой аморфной ленты, когда $Q = 2d$, параметр пластичности $\varepsilon_f = 1$. Это отвечает абсолютной пластичности аморфных лент. При абсолютной хрупкости $Q = \infty$, а параметр $\varepsilon_f = 0$. Для реальных сильно охрупченных аморфных лент параметр ε_f обычно не принимает значений ниже 0,01 – 0,02.

Критическую температуру отжига T_f , при которой начинает развиваться охрупчивание (температура вязко-хрупкого перехода) оценивали, где это было возможно, как среднюю от температур T_1 и T_2 , где T_1 – наибольшая температура отжига, при которой ещё сохраняется состояние «абсолютной» пластичности (параметр пластичности $\varepsilon_f = 1$), а T_2 – наиболее низкая температура отжига, при которой удастся зафиксировать уменьшение параметра пластичности ε_f . Температура вязко-хрупкого перехода (температура охрупчивания) является критерием склонности аморфных сплавов к охрупчиванию – чем она выше, тем склонность к охрупчиванию ниже.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Процессы структурной релаксации в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ и их влияние на магнитные свойства и характеристики магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена

3.1.1 К постановке задачи

Аморфные сплавы на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией, обладая чрезвычайно высокими магнитными свойствами в малых полях, прочно заняли свою нишу в современной технике [4, 94]. В них, как и в других классах аморфных сплавов, при отогреве протекают процессы структурной релаксации, различающиеся по своей природе и термодинамическим стимулам [95]. Развитие этих процессов сказывается на подвижности границ доменов (ГД), а следовательно, и на уровне гистерезисных магнитных свойств (ГМС). К таким процессам структурной релаксации следует отнести следующие процессы.

1. Усиление топологической однородности аморфной фазы («гомогенизация» аморфной фазы) вследствие уменьшения локальных флуктуаций плотности различного пространственного диапазона. Этот процесс, происходящий при отжиге, можно трактовать как уменьшение количества и эффективности различного рода дефектов аморфной структуры [5], которые создают пиннинг ГД. Гомогенизация аморфной фазы происходит в результате выхода избыточной составляющей свободного и релаксации закалочных напряжений σ_i (в случае тороидальных образцов и за счет релаксации изгибных напряжений σ_m) [89]. При рассмотрении структурных неоднородностей того или иного пространственного диапазона применяют метод их описания в терминах полей напряжений. В этом случае появляется возможность при обсуждении связи между степенью структурной неоднородности и магнитными свойствами пользоваться естественной для физиков – магнитологов характеристикой, какой является константа магнитоупругой анизотропии K_σ (2).

2. Задержка границ доменов (в данном случае – стабилизация ГД) вследствие развития с течением времени процессов направленного упорядочения, происходящих под действием сил магнитного взаимодействия между ближайшими металлическими атомами [97]. Стабилизация ГД проявляется, в частности, в виде таких двух эффектов (эффектов магнитного последствия), коими являются магнитно-обратимый временной спад

начальной проницаемости (ВСП) и температурный провал начальной проницаемости (ТПП), наблюдаемый ниже точки Кюри.

3. Процессы, приводящие к образованию локальных структурно-композиционных неоднородностей (кластеров), о существовании и эволюции которых при отжиге судят по результатам, полученными методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS-method) [106 – 108] (см. также [5]). Как известно, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУР) обусловлено существованием в облучаемом теле локальных неоднородностей электронной плотности, о происхождении и строении которых можно судить только на основе в той или иной мере обоснованных предположений.

4. Изменение магнитострикции в зависимости от температуры отжига (рост её величины или уменьшение, перемена знака) может в широких пределах изменять начальную проницаемость в аморфных сплавах с низкой магнитострикцией, поскольку величина магнитострикции может определять удельную площадь границ доменов S , от которой, в соответствии с выражением (7), зависит начальная проницаемость μ_a [97]. В частности, в исходных (свежезакаленных) аморфных сплавах со столь низкой магнитострикцией ($\lambda_s \leq 10^{-7}$), что магнитоупругая константа K_σ (2) становится меньше константы анизотропии формы K_N (8), то основная доменная структура при условии $K_\sigma < K_N$ будет состоять из продольных пластинчатых доменов. Это предопределяет коэффициент $K_{II} = B_r/B_s$, близкий к единице, низкую удельную площадь ГД и соответственно низкие значения начальной проницаемости. Из-за роста магнитострикции при отжиге может начать выполняться условие $K_\sigma > K_N$, что приводит к дроблению доменной структуры и соответственно увеличению начальной проницаемости.

Целью экспериментов, выполненных в данном разделе, является выяснение вопроса о том, как стабилизация ГД вследствие направленного упорядочения и кластеринг, фиксируемый методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, влияют на гистерезисные магнитные свойства модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ по сравнению со сплавами на основе кобальта с более высокой магнитострикцией ($\lambda_s > 10^{-7}$), чем в модельном.

Применение аморфных сплавов для изделий радиоэлектронной техники и приборостроения предполагает низкие магнитошумовые свойства этих материалов. Однако этому вопросу посвящены только единичные работы. В работе [31] изучали в статическом режиме намагничивания распределения скачков Баркгаузена (СБ) по магнитным полям тороидальных образцах сплавов $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ ($\lambda_s \approx 30 \cdot 10^{-6}$) и $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ($\lambda_s \approx 10^{-6}$). Было показано, что намагничивание происходит в три стадии: в слабых полях путем малых СБ, затем следуют «гигантские» скачки, а завершается техническое

намагничивание опять-таки относительно малыми СБ. В работах [110, 111] были изучены параметры СБ в ленточных образцах аморфных сплавов на основе железа.

Данный раздел диссертации посвящен не только выявлению роли стабилизации границ доменов вследствие направленного упорядочения и кластеринга в формировании гистерезисных магнитных свойств в процессе отжига, но также выявлению закономерностей влияния этих факторов на интенсивность магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена.

3.1.2 Гистерезисные магнитные свойства

Эволюцию гистерезисных магнитных свойств тороидальных и ленточных образцов при изохронном отжиге иллюстрирует рис. 15. Характер кривых зависимости ГМС от температуры изохронного отжига, проводимого ниже точки Кюри, однозначно свидетельствует о развитии при этих температурах процесса стабилизации ГД вследствие направленного упорядочения. Наблюдается эффект температурного провала проницаемости (ТПП) (позиция *a*, кривая 3), а коэрцитивная сила как тороидальных, так и ленточных образцов образует ярко выраженный максимум на кривых зависимости H_c от температуры отжига T_a (позиция *a* и *б*). При этом наблюдается термическая обратимость изменения магнитных свойств (рис. 16): после предварительного отжига ($T_a > T_c$) с последующим быстрым охлаждением присутствуют все признаки повторного развития процессов стабилизации ГД (кривая 2).

В отношении поведения коэффициента прямоугловности петли гистерезиса $K_{II} = B_r / B_s$ следует высказать следующие соображения. Высокое значение коэффициента K_{II} ($\sim 0,9$) даже в тороидальных образцах свидетельствует о том, что в изученном сплаве выполняется условие $K_\sigma < K_N$ со всеми вытекающими отсюда последствиями – формированием продольной пластинчатой доменной структуры, которой отвечает малая удельная площадь ГД (S-фактор) и соответственно относительно низкие для высококобальтовых сплавов значения проницаемости. Достаточно резкое уменьшение коэффициента K_{II} при $T_a > 120^\circ\text{C}$, в принципе, может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, стабилизацией ГД [97] и, во-вторых, диспергированием доменной структуры из-за роста магнитострикции (см. рис. 15, *a*, кривая 4). Последнее означает, что возникает условие $K_\sigma > K_N$. Обнаруженные экспериментальные закономерности в отношении коэффициента K_{II} хорошо укладываются в те теоретически прогнозируемые зависимости, которые были получены в рамках модели двухосного магнитно-анизотропного состояния аморфных лент [129]. В частности, было показано, что в случае магнитно-анизотропных

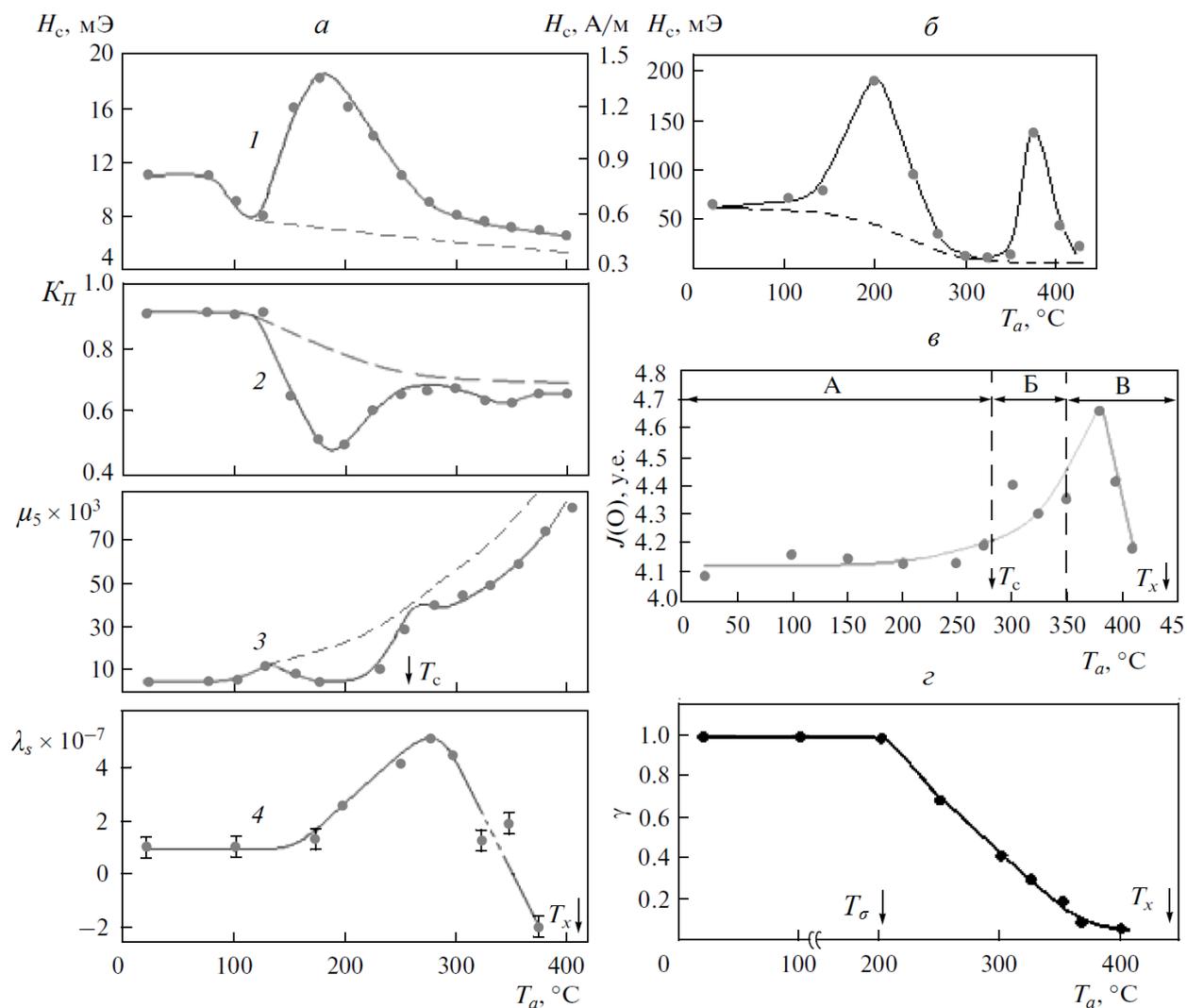
аморфных лент с осью легкого намагничивания вдоль их длины ($K_{II} = 1$), увеличение магнитострикции должно приводить к снижению коэффициента K_{II} , как это и наблюдается в эксперименте. Подобная ситуация характерна для изученного в работе сплава.

При температурах отжига, превышающих точку Кюри (260°C), как видно из рис. 15, возникает деградация ГМС по отношению к тому их уровню, который можно было бы ожидать, если бы в изученном сплаве происходила только гомогенизация аморфной фазы. Наблюдаемые при $T_a > T_c$ закономерности вызваны процессами кластеринга. Возникающие структурно-композиционные неоднородности создают пиннинг ГД и приводят соответственно к деградации ГМС. С помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей отчетливо фиксируется развитие процессов кластеринга в изученном сплаве при указанных выше температурах отжига (см. рис. 15, в).

На этом рисунке результаты изучения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) выражены в виде зависимости параметра интенсивности МУР $J(0)$ от температуры отжига T_a . Этот параметр представляет собою интенсивность МУР при нулевом значении дифракционного вектора K . В соответствии с теорией Гинье величина $J(0)$ оценивается выражением вида (18). Определение величины $J(0)$ представляет интерес, поскольку она отражает изменение количества кластеров N в зависимости от температуры изохронного отжига.

Следует отметить чрезвычайно низкий уровень интенсивности МУР во всех исследованных образцах, который не превышает по величине $10^{-5} - 10^{-6}$ интенсивности падающего рентгеновского пучка. Это намного ниже, чем в ранее исследованных аморфных сплавах на основе железа (см. [110, 111]). Кроме того видно, что до температуры отжига $T_a \approx 250^\circ\text{C}$ процессы кластеринга отсутствуют – величина $J(0)$ в пределах ошибки опыта не изменяется. Видно также, что при температурах отжига, превышающих 380°C , интенсивность МУР резко уменьшается. Другими словами, наблюдается эффект растворения («рассасывания») низкотемпературных кластеров.

Отметим не совсем обычное явление, наблюдаемое в данном сплаве, а именно, отсутствие максимума коэрцитивной силы на кривых $H_c(T_a)$ при $T_a > T_c$ в случае тороидальных образцов (см. рис 15, а). По-видимому, уменьшение коэрцитивной силы вследствие гомогенизации аморфной фазы из-за интенсивной релаксации изгибных напряжений (см. рис. 15, з), компенсирует её рост из-за развития кластеринга. Уровень этих напряжений, рассчитанных по формуле (21) составляет около 250 МПа при диаметре тороида $D=1,6$ см.



H_c и K_{II} измерялись в статическом режиме; проницаемость μ_5 ($H=5$ мЭ) измерялась при частоте $f=1$ кГц;

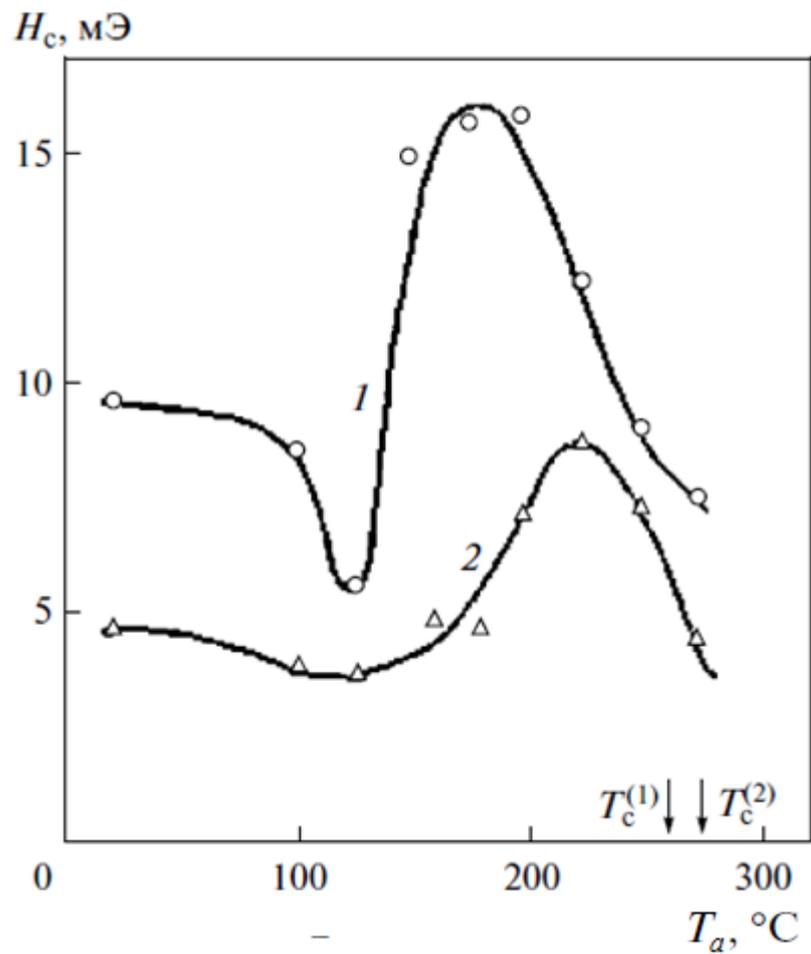
б – то же, но в отношении только коэрцитивной силы, измеренной на ленточных образцах;

Пунктирные кривые – предполагаемое изменение магнитных свойств вследствие гомогенизации аморфной фазы в отсутствие других процессов структурной релаксации.

в – влияние температуры отжига T_a (0,5 ч) на интенсивность $J(0)$ малоуглового рассеяния рентгеновских лучей;

г – то же в отношении параметра релаксации изгибных напряжений γ .

Рисунок 15 – Влияние температуры отжига T_a (0,5 ч) на магнитные свойства (H_c , μ_5 , K_{II} , λ_s) исходных тороидальных образцов модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ (а).



Охлаждение – в воде. $T_c^{(1)}$ и $T_c^{(2)}$ соответственно точки Кюри для исходных и отожженных образцов.

Рисунок 16 – Влияние температуры изохронного отжига T_a ($t_a = 0,5$ ч) на коэрцитивную силу исходных тороидальных образцов (1) и образцов, прошедших предварительный отжиг при 390°C (2).

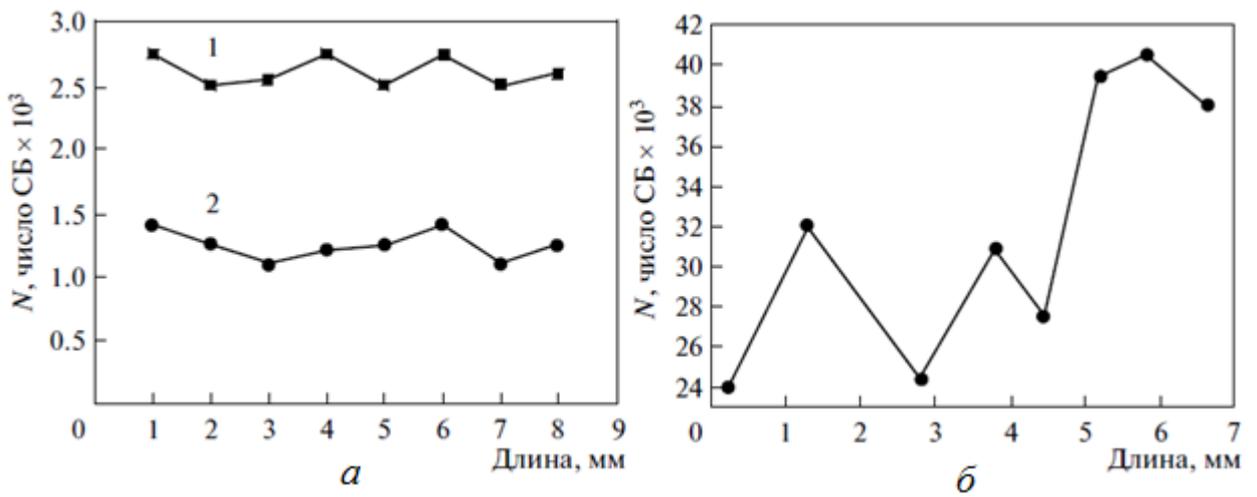
3.1.3 Зависимость характеристик магнитных шумов от температуры отжига

Проведенный выше анализ дает возможность сопоставления характеристик магнитных шумов с развитием тех или иных процессов структурной релаксации во время отжига. Сразу же отметим весьма высокую пространственную однородность магнитных шумов в изученном сплаве по сравнению с таковой в аморфных сплавах на основе железа с $\lambda_s \sim 35 \cdot 10^{-6}$ (рис. 17). Изменение количества СБ по длине ленты в изученном сплаве на основе кобальта не превышает 10% (см. рис. 17, а). В сплавах на основе железа уровень магнитных шумов может изменяться в 1,5 и более раз. (см. рис. 17, б). Видно также, что отжиг сплава на основе кобальта приводит к существенному уменьшению количества СБ при перемагничивании за одинаковый период времени.

Ниже приводятся результаты экспериментов, полученные при перемагничивании полем треугольного вида, амплитуда изменения которого была от -4 А/см до +4 А/см. На рисунках по оси ординат откладывается среднее число СБ $d\bar{N}$ в интервале поля dH по 8 циклам перемагничивания, а по оси абсцисс – величина внешнего поля H . На рис. 5 показана эволюция функций распределения $d\bar{N}/dH(H)$ по мере увеличения температуры отжига до 410°C, т.е. до температуры, близкой к температуре начала кристаллизации T_x (450°C).

Сопоставим особенности параметров магнитных шумов (МШ) с характерными участками температур отжига, на которых преобладают и поэтому в явном виде проявляются те или иные процессы структурной релаксации.

Первым характерным участком может быть участок от комнатных температур до точки Кюри, равной 260°C (условно – участок А), в котором, основным релаксационным процессом, определяющим подвижность ГД и параметры МШ, является процесс стабилизации ГД вследствие направленного упорядочения. Но при этом нельзя исключить определенное влияние на подвижность ГД и МШ такого фактора, как рост магнестрикции (см. рис. 15, а). Это приводит к увеличению константы магнитоупругой анизотропии K_σ , и к перестройке доменной структуры в связи с переходом от состояния с $K_\sigma < K_N$ к состоянию $K_\sigma > K_N$. Кроме того, как видно из рис. 15, з, выше температуры отжига $T_a = 200^\circ\text{C}$, начинает развиваться процесс релаксации изгибных напряжений σ_m . Такое многофакторное на участке А влияние релаксационных процессов на подвижность ГД и доменную структуру приводит к неоднозначным зависимостям параметров СБ (параметров МШ) от температуры отжига (рис. 19 и 20). Графики на этих рисунках построены в основном по первичным данным, которые приведены на рис. 18.



a – изученный модельный сплав на основе кобальта: 1 – исходное состояние, 2 – после отжига при 350°C;

б – сплав на основе железа системы Fe-Si-B-C в исходном состоянии.

Рисунок 17 – Распределение скачков Баркгаузена по длине ленточных образцов.

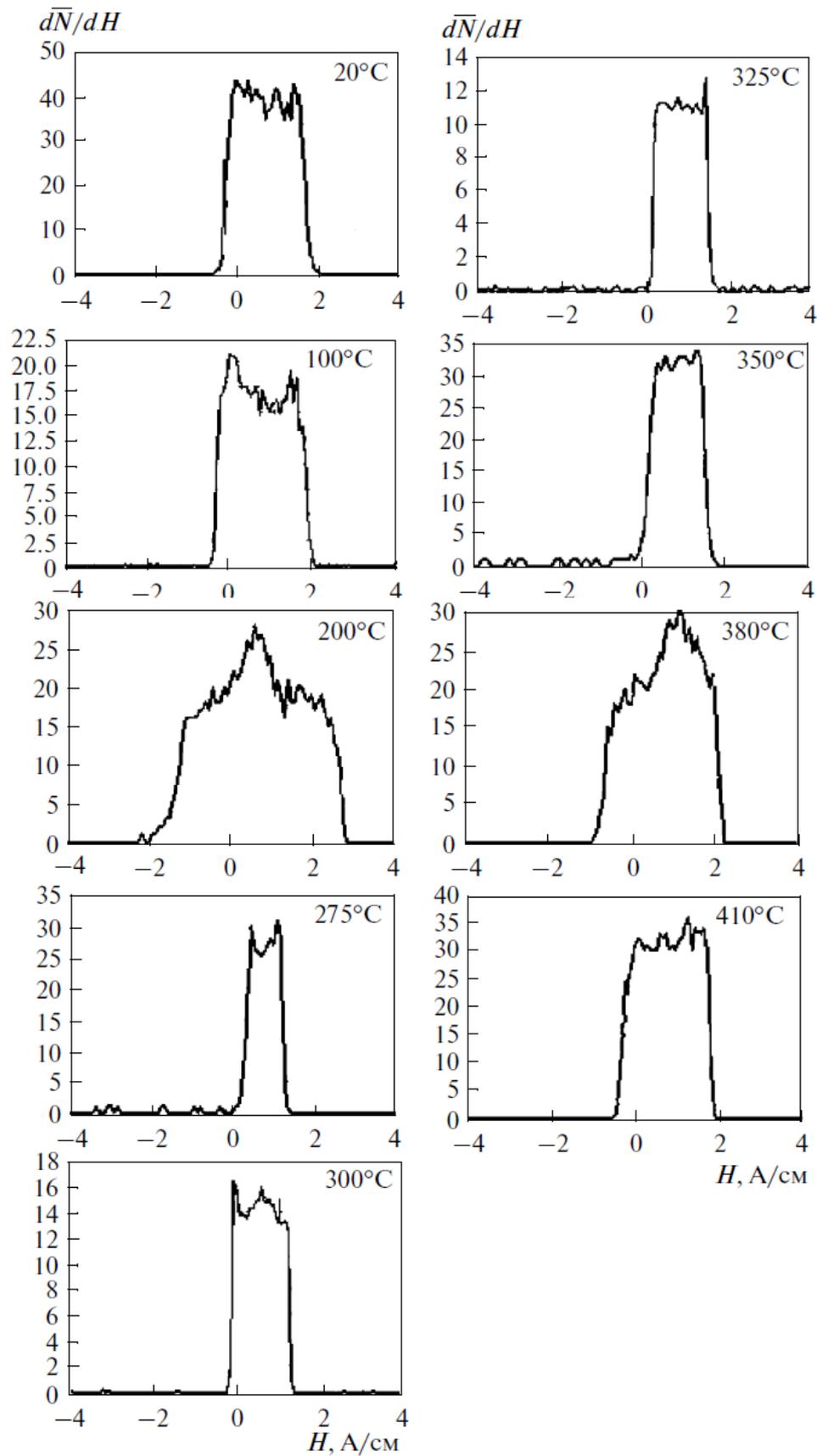


Рисунок 18 – Функции распределения плотности скачков Баркгаузена $d\bar{N}/dH(H)$ для исходного образца и образцов, прошедших отжига (0,5 ч) при разных температурах.

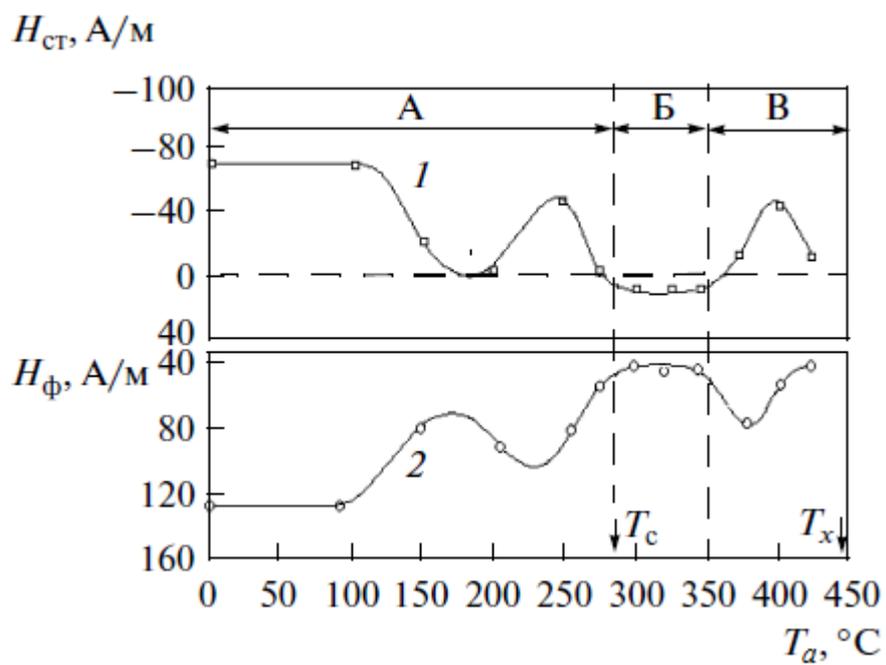


Рисунок 19 – Зависимость поля старта $H_{ст}$ (кривая 1) и поля финиша $H_{ф}$ (кривая 2) от температуры изохронного отжига T_a ($t_a = 0,5$ ч).

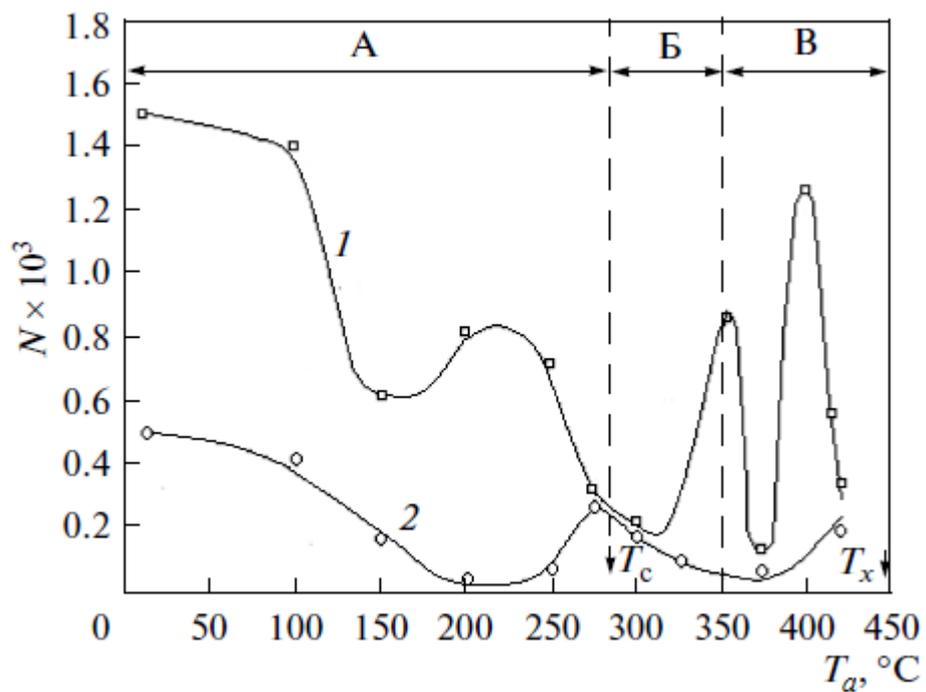


Рисунок 20 – Зависимость числа малых (кривая 1) и больших (кривая 2) скачков Баркгаузена от температуры изохронного отжига T_a ($t_a = 0,5$ ч).

На рис. 19 приведены кривые зависимости поля старта $H_{ст}$ и поля финиша $H_{ф}$ от температуры изохронного отжига. Принято, что поле старта $H_{ст}$ отсчитывается из области отрицательных перемангничивающих полей (см. функцию $d\bar{N}/dH$ для исходных образцов).

В этом случае СБ фиксируются во время всего цикла перемангничивания – и при намагничивании, и при размагничивании. Поле старта, в отличие от поля финиша, может изменять свой знак – приобретать положительное значение. Это означает, что размагничивание происходит без СБ, которые могут быть зафиксированы с помощью применяемой методики.

От комнатной температуры до температуры отжига $T_a=100^\circ\text{C}$ картина распределения СБ (вид функций $d\bar{N}/dH(H)$), изменяется сравнительно мало (см. рис. 18),

в частности, не изменилось положение функции $d\bar{N}/dH(H)$ относительно нулевого поля.

Другими словами, не изменились поля $H_{ст}$ и $H_{ф}$ (см. рис. 19). До температуры отжига $T_a\approx 150^\circ\text{C}$ наблюдается одновременное уменьшение количества как малых, так и больших СБ, причем число малых СБ значительно больше больших (см. рис. 20). При температурах отжига от 100°C до $\sim 175^\circ\text{C}$ поле старта по абсолютной величине уменьшается и в районе $170^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$ становится близким к нулю – перемангничивание происходит практически в отсутствие СБ в области отрицательных магнитных полей (см. рис. 19), т.е. при размагничивании СБ не фиксируются. При этом уменьшается и поле финиша (поля $H_{ст}$ и $H_{ф}$ сближаются). Это означает, что при указанных температурах отжига интервал полей, в котором фиксируются СБ, сокращается. При $T_a > 150^\circ\text{C}$ число больших СБ продолжает уменьшаться до температуры отжига $T_a\approx 200^\circ\text{C}$ (см. рис. 20, кривая 2), при которой степень стабилизации ГД достигает максимальной интенсивности. Поскольку ведущим релаксационным процессом, влияющим на подвижность ГД на участке А, является процесс стабилизации ГД, то можно прийти к заключению, что именно этот процесс в основном определяет число больших СБ. При этом ГМС деградируют в максимальной степени (см. рис. 15), а число больших СБ достигает на участке А наименьших значений.

Как предсказывает теория стабилизации ГД вследствие направленного упорядочения [97], деградация ГМС ослабевает из-за дестабилизации ГД при подходе к точке Кюри (H_c уменьшается, μ_5 растет). Эти закономерности видны также из данных, приведенных на рис. 15. В самом деле, в случае больших СБ наряду с улучшением ГМС одновременно наблюдается рост их числа (см. рис. 20, кривая 2). Это является

естественной закономерностью, если изменения ГМС и МШ связаны со стабилизацией ГД.

Другая картина наблюдается в случае малых СБ – их число при $T_a > 150^\circ\text{C}$ возрастает. Причем это происходит, как видно из рис. 15, наряду с ухудшением ГМС (H_c возрастает, μ_5 уменьшается). Такое поведение МШ, обусловленных малыми СБ, может быть следствием только того, что на их количество влияет не только стабилизация ГД, но и другие факторы. Таким потенциальным факторам может быть λ_s -фактор, приводящий к перестройке доменной структуры вследствие перехода к условию $K_\sigma > K_N$, о чем свидетельствует уменьшение коэффициента K_D от 0,9 до 0,5. Суть перестройки доменной структуры в данном случае состоит в разрушении продольной полосовой структуры, сформировавшейся под влиянием константы анизотропии формы K_N . Другим таким фактором может быть фактор релаксации закалочных напряжений (см. рис. 15, ε). Влияние этих двух факторов на число малых СБ преобладает над влиянием стабилизации «послеперестроичных» ГД и поэтому проявляется в своеобразной форме – в виде кривой с максимумом. Конечно, нельзя исключить определенного влияния указанных этих факторов на количество больших СБ, но в этом случае роль стабилизации ГД, очевидно, является преобладающей.

Как видно из рис. 18, при температуре отжига $T_a = 200^\circ\text{C}$, отвечающей максимальной стабилизации ГД, вид функции распределения СБ сильно изменился. Резко увеличился полевой интервал существования СБ (примерно в два раза), значительно возросло число СБ в отрицательных и положительных перемангничивающих полях (поля $H_{ст}$ и $H_{ф}$ сильно разошлись).

Вторым характерным участком температур отжига (участок Б) целесообразно обозначить участок от точки Кюри до температуры отжига $T_a = 350^\circ\text{C}$. Этому участку отвечает интенсивный рост степени гомогенизации аморфной фазы и связанное с этим улучшение ГМС (см. пунктирные линии на рис. 15). Такой рост происходит не только за счет релаксации закалочных и изгибных напряжений (см. рис. 15, ε), но и за счет процесса выхода избыточной составляющей свободного объема – в сплавах на основе кобальта этот процесс начинает развиваться при температурах отжига $\sim 250^\circ\text{C}$ [79, 130, 131].

На участке Б начинает в полной мере проявлять себя низкотемпературный кластеринг. Результатом этого, очевидно, является прогрессивное уменьшение количества больших СБ вплоть до границы участка Б – температуры отжига 350°C (см. рис. 15, ε). Однако в отношении малых СБ такая закономерность не наблюдается – при таком отжиге наблюдается резкий рост числа малых СБ. Можно предположить, что это связано с

очередной перестройкой доменной структуры в результате смены знака магнитострикции (см. рис. 15, а).

Интерес с точки зрения практического использования сплава представляет тот факт, что отжиг на участке Б может приводить к формированию удовлетворительного уровня ГМС в сочетании с относительно низкими магнитными шумами. Так, видно (см. рис. 15, а, кривая 3), что отжиг в районе $300^{\circ}\text{C} - 325^{\circ}\text{C}$ увеличивает проницаемость μ_5 примерно от 2 000 до 45 000, т.е. более чем в 20 раз. Коэрцитивная сила при этом уменьшается в тороидальных образцах от 11 мЭ до 6,5 мЭ, а в ленточных – от 60 мЭ до 18 мЭ. Число малых и больших СБ в результате отжига, например, при $T_a=300^{\circ}\text{C}$ уменьшается соответственно примерно в 7 и 5 раз. При температурах отжига, отвечающих участку Б, складывается в определенном смысле парадоксальная картина. С повышением температуры отжига одновременно происходит и улучшение ГМС, и существенное подавление магнитных шумов. Такая ситуация, по всей видимости, складывается в результате того, что достигается некая оптимальная концентрация низкотемпературных кластеров (см. разд. 1.3.3), при которой они в заметной степени не влияют на подвижность ГД, но в то же время уменьшают число СБ.

Имеются веские основания допустить, что низкотемпературный кластеринг является ведущим процессом, определяющим на участке Б особенности функции плотности распределения СБ (функцию $d\bar{N}/dH(H)$). Тогда можно констатировать, что начальные стадии развития этого процесса приводят к следующим последствиям. Во-первых, этот процесс обуславливает уменьшение полевого интервала существования СБ, о чем свидетельствует сближение полей $H_{ст}$ и $H_{ф}$ при отжиге в районе $300^{\circ}\text{C} \dots 325^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 19). Во-вторых, до температуры отжига $T_a=325^{\circ}\text{C}$ одновременно уменьшается количество малых и больших СБ (см. рис. 20). При этом такое поведение СБ происходит на фоне заметного улучшения ГМС в результате гомогенизации аморфной фазы. В-третьих, поле старта приобретает положительное значение (см. рис. 18 и 19).

Следует отметить различие в поведении малых и больших СБ при увеличении температуры отжига: малые СБ более чувствительны, чем большие СБ, к перестройкам доменной структуры в результате изменения магнитострикции при отжиге. Об этом свидетельствует рост малых СБ при $T_a \approx 200^{\circ}\text{C}$ и $T_a=350^{\circ}\text{C}$.

Третьим характерным участком температур отжига будем рассматривать участок В – от температуры отжига $T_a \approx 350^{\circ}\text{C}$ до температуры начала кристаллизации T_x . На этом участке бурно развиваются и в конечном счете завершаются процессы структурной релаксации, в максимальной степени гомогенизирующие аморфную фазу. Подвижность

ГД из-за действия данного фактора должна была бы существенно возрасти, а следовательно вызывать улучшение ГМС и соответственно рост интенсивности МШ. Однако такой ход событий не происходит. Причиной является интенсивное развитие на участке В кластеринга (см. рис. 15, в), который вызывает как резкое увеличение коэрцитивной силы (см. рис. 15, б) и эффект ТПП при $T_a > T_c$ (см. рис. 15, а, кривая 3), так и характер изменения числа скачков Баркгаузена (см. рис. 20).

Наращивание процесса кластеринга сопровождается существенным изменением вида функции распределения СБ по сравнению с их видом при более низких температурах отжига (от 275°C до 350°C), когда протекают только начальные стадии низкотемпературного кластеринга. Видно (см. рис. 18), что после отжига при 380°C, когда МУР достигает максимальной интенсивности, поле $H_{ст}$ приобретает отрицательное значение. Другими словами, как намагничивание, так и размагничивание в этом случае совершается путем СБ, которые отчетливо фиксируются с помощью примененной методики. Другой особенностью функции $d\bar{N}/dH(H)$ после отжига при 380°C является сильное расширение полевого интервала существования СБ (более чем в два раза). Кроме того, после отжига при 380°C наблюдается «провал» числа малых СБ (см. рис. 20).

При температурах отжига $T_a > 380^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение интенсивности МУР (см. рис. 15, в). Этот эффект можно трактовать как результат «растворения» (по крайней мере – частичного) низкотемпературных кластеров. Уменьшение количества кластеров этого типа вызывает, естественно, улучшение ГМС, в частности уменьшение коэрцитивной силы (см. рис. 15, б). Функция распределения СБ, относящаяся к $T_a = 380^\circ\text{C}$, при этом преобразуется к виду подобному тому, который характерен для температур отжига, при которых МУР ещё выражен сравнительно слабо (см. эту функцию при $T_a = 350^\circ\text{C}$). Наблюдается уменьшение полевого интервала существования СБ (поля $H_{ст}$ и $H_{ф}$ сдвигаются к друг другу), а поле старта приближается к нулевой отметке.

Однако нетривиальной выглядит закономерность в отношении малых СБ, наблюдающаяся при $T_a > 380^\circ\text{C}$, а именно, весьма резкое уменьшение количества этих скачков при одновременном улучшении ГМС (см. рис. 20). Наблюдается ситуация, аналогичная той, которая была на участке Б. Ее причиной может опять-таки быть то обстоятельство, что при растворении (на участке Б – при образовании) низкотемпературных кластеров создается оптимальная их концентрация, обеспечивающая указанные выше закономерности.

Для иллюстрации благотворного влияния высокотемпературного отжига, при котором складывается описанная выше ситуация, рассмотрим свойства изученного сплава после отжига при 410°C в сопоставлении со свойствами исходных образцов (таблица 2).

Таблица 2 – Свойства (H_c , μ_5 , число малых СБ, число больших СБ) изученного сплава после отжига при 410°C в сопоставлении со свойствами исходных образцов

Свойства Состояние	H_c				μ_5 ($H=5$ мЭ) $f=1$ кГц	Число малых СБ	Число больших СБ
	Тороид		Лента				
	мЭ	А/м	мЭ	А/м			
Исходное (ЗЖС)	11	0,87	60	4,77	3 000	$1,5 \cdot 10^3$	$0,5 \cdot 10^3$
После отжига при 410°C	6	0,47	18	1,43	80 000	$0,3 \cdot 10^3$	$0,1 \cdot 10^3$

Видно, что в результате отжига при 410°C проницаемость μ_5 увеличилась более чем в 25 раз, коэрцитивная сила уменьшилась в 2 – 3 раза, магнитные шумы, связанные с малыми и большими СБ, сократились примерно в 5 раз.

Таким образом, можно констатировать, что имеются два интервала температур отжига, которые обеспечивают вполне удовлетворительные значения ГМС и одновременно сравнительно низкий уровень магнитных шумов. Первый из них располагается при температурах отжига в районе 275°C – 325°C, а второй – 400°C – 425°C. Для обоих случаев характерны следующие особенности функций распределения плотности СБ: полевой интервал существования СБ сравнительно мал, поле старта $H_{ст}$ близко к нулевому значению (см. рис. 18), а количество больших и малых СБ близки друг к другу (см. рис. 20).

Все рассмотренные выше закономерности следует относить к низкотемпературному типу кластеринга. Однако опираясь на данные, полученные при изучении сплавов на основе кобальта других составов [89], можно предвидеть, что из-за интенсивного развития процесса гомогенизации аморфной фазы высокотемпературный кластеринг не будет в явном виде проявляться на кривых зависимости ГМС от температуры отжига. Можно также ожидать, что такое поведение ГМС неизбежно приведет к увеличению магнитных шумов.

3.1.4 Заключение

Изученный модельный сплав характеризуется высокой пространственной однородностью магнитных шумов по сравнению со сплавами на основе железа. Стабилизация ГД вследствие направленного упорядочения (при $T_a < T_c$) приводит к существенному уменьшению как малых, так и больших скачков Баргаузена, но одновременно обуславливает деградацию ГМС. Последняя закономерность аналогична тем закономерностям, которые наблюдаются в аморфных сплавах на основе Со с более высокой магнитострикцией ($\lambda_s > 10^{-7}$). Процессы кластеринга также вызывают не только деградацию магнитных свойств, но и существенно влияют на уровень магнитных шумов. Особенно ярко это проявляется при температурах отжига, при которых интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния достигает максимального значения.

Определены интервалы температур отжига, которым отвечают приемлемые гистерезисные магнитные свойства при одновременном относительно низком уровне магнитных шумов. Анализ экспериментальных данных показывает, что такая ситуация возникает при некоторой оптимальной концентрации кластеров.

3.2 Экспериментальное доказательство влияния изотропного композиционного ближнего упорядочения на гистерезисные магнитные свойства модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$

3.2.1 К постановке задачи

Степень выраженности магнитной жесткости аморфных магнитно-мягких сплавов удобно описывать на языке коэрцитивности, придавая в зависимости от природы источника задержки границы домена соответствующий индекс [112, 113]). В общем случае, в величину экспериментально измеряемой («тотальной») коэрцитивной силы $H_c(tot)$ потенциально могут вносить вклад следующие ее составляющие:

$$H_c(at), H_c(cl1), H_c(cl2), H_c(cl3), H_c(rel), H_c(\sigma) \text{ и } H_c(surf).$$

Здесь $H_c(at)$ – составляющая, обусловленная локальными на атомном уровне флуктуациями структуры, которые присущи расплаву и которые наследуются твердой аморфной фазой («intrinsic defects»). Как показали оценки [112], величина $H_c(at)$ на несколько порядков меньше $H_c(tot)$, так что этой составляющей в дальнейшем вполне можно пренебречь. Составляющая $H_c(surf)$ отражает влияние поверхностных дефектов аморфных лент на подвижность ГД. Поскольку степень влияния такой дефектности не изменяется в результате термической обработки, то эту составляющую при анализе экспериментальных данных также можно не учитывать. Составляющая $H_c(\sigma)$ связана с пиннингом ГД, обусловленным флуктуациями внутренних напряжений, уравнивающих в различных пространственных диапазонах. Составляющую $H_c(rel)$ сопоставляют с задержкой ГД (в данном случае – со стабилизацией ГД) вследствие развития процессов направленного упорядочения (упорядочения под действием сил магнитной природы) в локальных (на атомном уровне) центрах релаксации.

$H_c(cl1)$, $H_c(cl2)$, $H_c(cl3)$ – это составляющие $H_c(tot)$, возникающие в аморфных сплавах вследствие развития в них процессов кластеризации различной природы. Все виды кластеров вызывают пиннинг ГД и соответственно деградацию гистерезисных магнитных свойств по отношению к их уровню в отсутствие процессов кластеризации. Составляющую $H_c(cl1)$ сопоставляют [112, 113] с влиянием на подвижность ГД кластеров, образующихся вследствие развития в центрах релаксации направленного упорядочения (кластеры первого типа), когда одноосные дефекты (например, пары атомов) стремятся выстроиться параллельно направлению спонтанной намагниченности. Свойства

составляющей $H_c(cl1)$ подобны составляющей $H_c(rel)$, поскольку обе эти составляющие возникают вследствие одного явления – направленного упорядочения. Разделить интенсивность влияния на ГМС этих двух механизмов не представляется возможным, поэтому при обсуждении результатов экспериментов будем оперировать только составляющей $H_c(rel)$.

С помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) в аморфных сплавах фиксируются атомные неоднородности размером порядка 100 \AA (кластеры второго типа) [100, 108], которые, как видно из рис.8, могут вносить свой вклад в формирование величины $H_c(tot)$. Эту составляющую обозначим как $H_c(cl2)$. Кластеринг второго типа, являясь сугубо необратимым процессом, после предварительного высокотемпературного отжига не проявляет себя – на кривых зависимости μ_a и H_c от температуры повторного изохронного отжига отсутствуют какие-либо признаки его влияния на ГМС.

Кластеризация третьего типа, с которой сопоставлена составляющая $H_c(cl3)$, может быть связана с развитием изотропного по своей природе композиционного ближнего порядка (КБП). В соответствии с моделью, предложенной Эгами [100, 101], при низких температурах отжига равновесные значения свойств не достигаются из-за малой подвижности атомов, но с наращиванием температуры отжига данное физическое свойство P будет возрастать, стремясь к своему равновесному значению P_0 . Достигнув его при температуре T_m , свойство P_0 начинает уменьшаться, так что функция $P(T_a)$ приобретает вид кривой с максимумом, что и наблюдается в эксперименте.

Можно предположить, что кривая зависимости равновесных значений свойств P_0 от температуры отжига T_a отражает зависимость равновесного параметра изотропного композиционного ближнего порядка η_0 от температуры отжига T_a , например, параметра Уоррена-Каули. Тогда рост физического свойства P до температуры отжига T_m следует связывать с развитием КБП и выходом параметра η на его равновесное значение η_0 . Уменьшение равновесного параметра η_0 при $T_a > T_m$ есть вследствие действия энтропийного фактора. Переходя на язык коэрцитивности, следует ожидать деградации ГМС до температуры отжига T_m в результате увеличения количества центров пиннинга ГД (кластеров третьего типа), а при $T_a > T_m$ – улучшения этих свойств вследствие уменьшения их количества. В дальнейшем, для удобства, модель Эгами равновесных значений свойств, будем обозначать как РЗС-модель.

Прямое экспериментальное доказательство влияния кластеринга третьего типа на ГМС отсутствует. Процессы кластеризации второго и третьего типа протекают в перекрывающихся интервалах температур отжига. Поэтому разделить их влияние на

деградацию ГМС до сих пор не удавалось. Тем не менее имеется возможность обнаружить влияние кластеринга третьего типа (если оно вообще существует) на ГМС аморфных сплавов, используя его свойство обратимости, вытекающее из РЗС-модели. Свойство обратимости проявляется в том, что после предварительного высокотемпературного отжига (при $T_a > T_m$) с последующим быстрым охлаждением кластеринг третьего типа может себя проявить на кривых зависимости ГМС от температуры повторного изохронного отжига. Таким образом, если кластеринг третьего типа в данном аморфном сплаве существует и проявляется в явном виде, то как в случае свежезакаленных, так и предварительно отожженных образцов, на кривых зависимости ГМС от температуры изохронного отжига можно ожидать появление двух областей деградации ГМС: при $T_a < T_c$ вследствие стабилизации ГД, а при $T_a > T_c$ вследствие развития кластеринга третьего типа, поскольку оба эти эффекта обладают свойством термической обратимости.

Данный раздел диссертации посвящен выяснению вопроса о возможности влияния кластеринга, обусловленного изотропным композиционным ближним упорядочением, на ГМС модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$.

3.2.2 Свойства исходных (свежезакаленных) образцов

Данные о влиянии температуры изохронного отжига T_a на гистерезисные магнитные свойства (H_c , μ_5 и K_{II}) исходных образцов приведены на рис. 15, а и 21. Температурный провал проницаемости и максимум коэрцитивной силы на кривой зависимости H_c от T_a при температурах отжига $T_a < T_c$ возникают вследствие стабилизации ГД из-за развития направленного упорядочения. Проявляется также эффект термической обратимости – после высокотемпературного предварительного отжига ($T_a > T_c$) с последующим быстрым охлаждением, предотвращающим стабилизацию ГД, вновь возникают все характерные признаки развития процесса стабилизации ГД, в частности, наблюдается максимум на кривой $H_c(T_a)$ при $T_a < T_c$ (кривая 2 на рис. 16).

Из рис 15, а и 21 также видно (правая часть рисунка), что при температурах отжига, превышающих точку Кюри, наблюдается температурный провал проницаемости, который, естественно, не может быть связан с какими-либо процессами магнитной природы. Этот эффект может быть обусловлен только усилением пиннинга ГД из-за развития процессов кластеризации. В самом деле, как показывают данные, полученные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, в изученном сплаве отчетливо регистрируется кластеринг второго типа (рис. 15, в).

Кроме кластеризации второго типа при температурах отжига $T_a > T_c$, в принципе, может развиваться кластеринг третьего типа, обуславливающий составляющую $H_c(cl3)$ и отвечающий ей пиннинг ГД. Разделить влияние этих типов кластеризации, развивающихся в перекрывающихся интервалах температур отжига, на ГМС и выяснить существует ли вообще влияние третьего типа кластеринга (составляющей $H_c(cl3)$) на эти свойства аморфных сплавов путем экспериментов, проводимых на исходных образцах, представляет весьма трудную задачу. Этого можно добиться на основе экспериментов, проводимых при повторном изохронном отжиге образцов, прошедших предварительный высокотемпературный отжиг. В случае, если кластеризация третьего типа вызывает пиннинг ГД, то в силу своего свойства термической обратимости этот тип кластеринга должен вызвать появление на кривых зависимости ГМС от температуры повторного отжига соответствующих экстремумов. Как будет показано ниже, именно такие закономерности наблюдаются в предварительно отожженных образцах.

Представляет интерес, в том числе и с практической точки зрения, сравнение ГМС, получаемых при характерных температурах отжига (вблизи точки Кюри T_c – при 250°C – и вблизи температуры начала кристаллизации T_x – при 400°C) в зависимости от скорости охлаждения (см. таблицу 3).

Таблица 3 – ГМС, получаемых при характерных температурах отжига (вблизи точки Кюри T_c – при 250°C – и вблизи температуры начала кристаллизации T_x – при 400°C) в зависимости от скорости охлаждения

Вид охлаждения	$T_a=250^\circ\text{C}$		$T_a=400^\circ\text{C}$	
	μ_5	H_c	μ_5	H_c
В воде (~20 000 °C/мин)	$\mu_5=8\ 000$	$H_c=9$ мЭ	$\mu_5=110\ 000$	$H_c=4$ мЭ
На воздухе (~50 °C/мин)	$\mu_5=6\ 000$	$H_c=10,5$ мЭ	$\mu_5=83\ 000$	$H_c=5$ мЭ
С печью (~5 °C/мин)	$\mu_5=4\ 000$	$H_c=13$ мЭ	$\mu_5=62\ 000$	$H_c=6,4$ мЭ

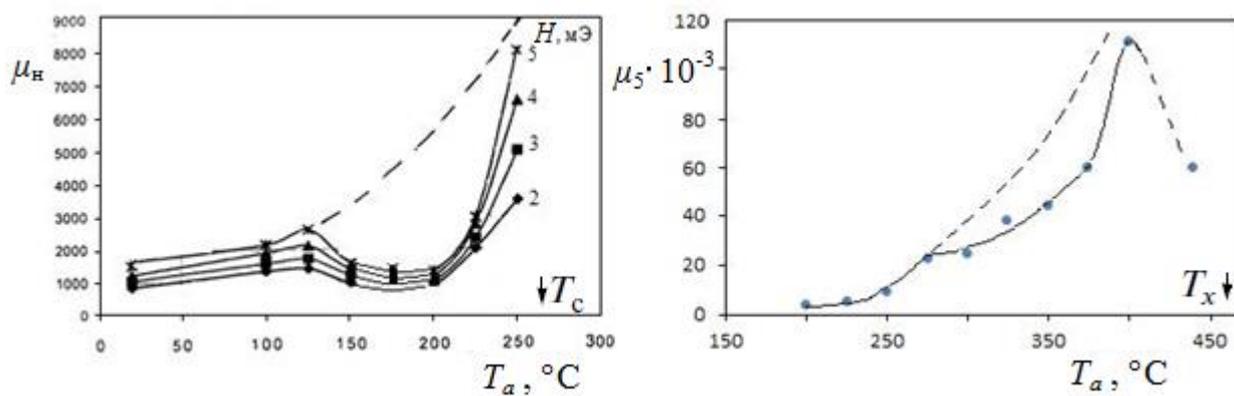
Видно, что высокая скорость охлаждения, позволяющая подавить в значительной степени стабилизацию ГД, способствует существенному улучшению ГМС.

3.2.3 Кинетические закономерности в исходных образцах

Изучение кинетики формирования ГМС представляет интерес с двух точек зрения. Во-первых, с точки зрения выявления того времени выдержки t_a при отжиге, которое обеспечивает наилучшие ГМС (практический аспект вопроса). Во-вторых, с точки зрения выявления по характеру кинетических кривых возможных механизмов релаксационных процессов, которые определяют формирование ГМС (научный аспект вопроса). На рис. 22 приведены кинетические кривые изменения ГМС (μ_5 , H_c , K_H), полученные при температуре отжига $T_a=375^\circ\text{C}$ с последующим ускоренным охлаждением – в воде или на воздухе. Видно, что независимо от скорости охлаждения наиболее высокое значение проницаемости μ_5 наблюдается после выдержки в течение 20 мин, а наименьшее значение коэрцитивной силы – после выдержки в течение 5 мин. Также видно, что наиболее хорошие ГМС достигаются при охлаждении после отжига в воде. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса K_H после пятиминутной выдержки резко уменьшается от значения 0,9 до 0,5...0,6 в зависимости от скорости охлаждения. На рис. 23 приведены кинетические кривые для проницаемости, измеренной в разных магнитных полях при температуре отжига, как и ранее, равной 375°C . Отчетливо видно, что в диапазоне использованных полей, при которых измерялась проницаемость, характер (общий вид) кинетических кривых не претерпевает заметных изменений.

Прогрессивный рост проницаемости и уменьшение коэрцитивной силы следует приписать уменьшению пиннинга ГД за счет составляющей $H_c(\sigma)$ вследствие развития необратимых процессов структурной релаксации, приводящих к сглаживанию флуктуаций внутренних напряжений разного происхождения и пространственного диапазона. Эти процессы структурной релаксации можно трактовать как уменьшение количества и эффективности различного рода дефектов аморфной структуры [5], которые создают пиннинг ГД и соответственно влияют на ГМС. Из рис. 15, *г* видно, что в результате отжига при 375°C происходит практически полная релаксация изгибных напряжений, а также, очевидно, и закалочных. При таком отжиге практически завершается также процесс выхода избыточного свободного объема, измеряемого dilatометрическим методом [126, 130], так что можно считать, что аморфная фаза достигает предельной гомогенизации.

Однако описанная выше тенденция к улучшению ГМС не сводится только к поведению составляющей $H_c(\sigma)$. Как видно из рис. 15, *а*, в районе температуры отжига 350°C магнитострикция λ_s изменяет свой знак, что не может не повлиять на доменную



Охлаждение после отжига – в воде.

Рисунок 21 – Влияние температуры изохронного отжига T_a (0,5 ч) на проницаемость μ_n в интервалах до точки Кюри (260°C) (левая часть рисунка) и от точки Кюри до температуры начала кристаллизации T_x (460°C) (правая часть рисунка).

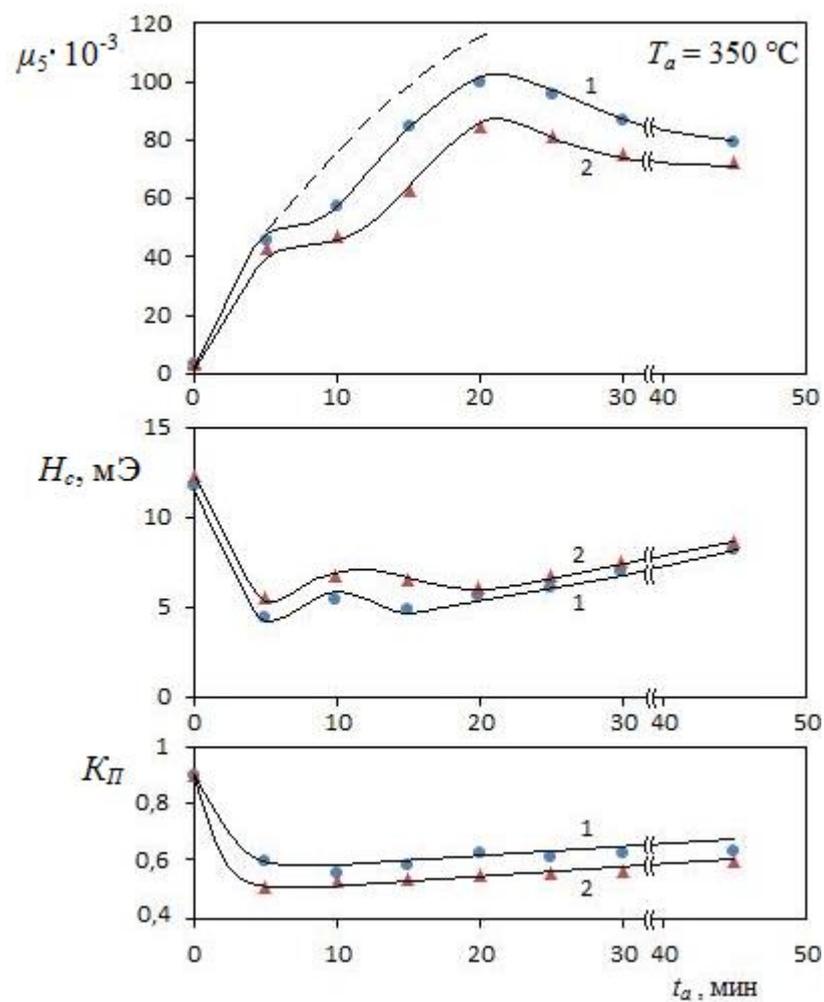
структуру тороидальных образцов и соответственно на их ГМС. Об этом однозначно свидетельствует поведение коэффициента K_{II} , величина которого уменьшилась от 0,9 до 0,5...0,6 в зависимости от условий охлаждения после отжига (см. рис. 22). Это означает, что исходная доменная структура, состоящая из продольных пластинчатых доменов и которая предопределяет коэффициент K_{II} , близкий к единице, разрушается. При этом происходит дробление доменной структуры и соответственно увеличение удельной площади границ доменов S (S-фактор). Это, в свою очередь, предопределяет рост начальной проницаемости μ_a , поскольку $\mu_a \sim S$. Можно предположить, что наблюдающиеся признаки деградации ГМС, проявляющиеся на кинетических кривых (см. рис. 22), были бы выражены ещё более рельефно, если бы S-фактор не вносил свой позитивный вклад в формирование ГМС.

Но главное, что фиксируется по характеру полученных кинетических кривых – это существование двух температурных интервалов деградации ГМС, которые могут быть приписаны только кластерным составляющим, коемыми являются составляющие $H_c(c12)$ и $H_c(c13)$. Первая из них по своей природе – термически необратимая составляющая, вторая в соответствии с РЗС-моделью – термически обратимая [100, 101]. О том, что в изученном сплаве развиваются процессы, предопределенные РЗС-моделью, свидетельствует специфический характер кривой зависимости магнитострикции λ_s от температуры отжига (кривая с максимумом), о чем шла речь выше.

3.2.4 Свойства образцов, прошедших предварительный высокотемпературный отжиг

Данные, полученные на предварительно отожженных при температуре 390°C (0,5 ч) образцах, приведены на рис. 24. С точки зрения поставленной в работе задачи наибольший интерес представляет ярко проявляющаяся термическая обратимость процесса кластеризации – на кривых зависимости проницаемости от температуры повторного изохронного отжига (при $T_a > T_c$) наблюдается температурный провал этого магнитного свойства. Причем он выражен тем сильнее, чем выше скорость охлаждения после отжига. Обе эти закономерности согласуются с требованиями, основанными на РЗС-модели.

Вид кривых зависимости H_c от T_a также свидетельствуют о существовании эффекта термической обратимости – на этих кривых явно проявляется высокотемпературный максимум (максимум при $T_a > T_c$). Поскольку только кластеринг третьего типа обладает свойством термической обратимости, то есть все основания считать, что в изученном



1 – охлаждение после отжига в воде; 2 – охлаждение на воздухе.

Рисунок 22 – Кинетические кривые для магнитных свойств (μ_s , H_c и K_D), полученные при температуре отжига 375°C .

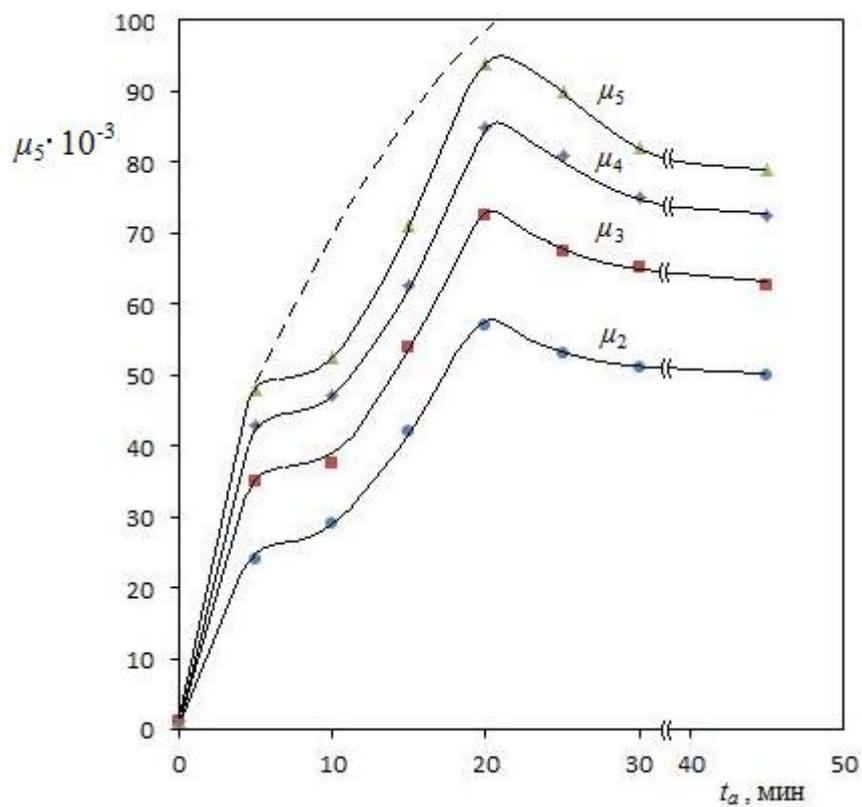
сплаве составляющая $H_c(cl3)$ в явном виде оказывает влияние на ГМС, т.е., другими словами, изотропное обратимое по своей природе композиционное ближнее упорядочение является одним из факторов, который определяет уровень этих свойств.

При температурах отжига ниже точки Кюри на предварительно отожженных образцах, также фиксируется температурный провал проницаемости, который одновременно сопровождается появлением максимума на кривой зависимости H_c от T_a . Таким образом, в изученном сплаве наблюдается два эффекта термической обратимости магнитных свойств – один из них при $T_a < T_c$ обусловлен составляющей $H_c(rel)$, другой при $T_a > T_c$ – составляющей $H_c(cl3)$.

Заслуживает внимания сопоставление значений проницаемости исходных образцов и образцов, прошедших высокотемпературный отжиг. В исходном состоянии μ_5 составляет около 1 500, а после отжига при 390°C (0,5 ч) с последующим охлаждением в воде может достигать 110 000 (см. рис. 21 и 24). Такой, почти на два порядка рост μ_5 отражает превалирующую роль составляющей $H_c(\sigma)$, связанной с гомогенизацией аморфной фазы вследствие уменьшения флуктуаций структурных неоднородностей, в формировании ГМС.

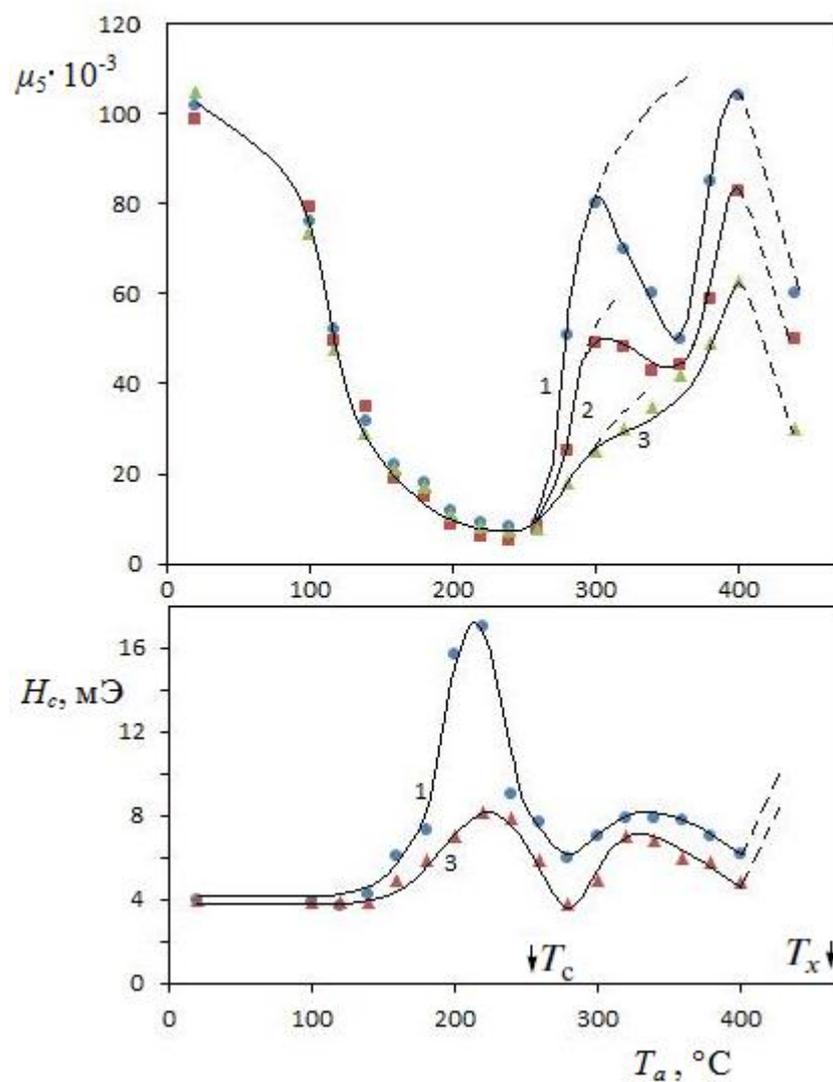
Основываясь на результатах, полученных при изучении влияния температуры отжига и времени выдержки на ГМС, можно сформулировать условия режима термической обработки, оптимальные с точки зрения этих свойств. Такой режим состоит в следующем: отжиг при температуре в районе 400°C; выдержка – в течение примерно 20 мин (30-минутная выдержка уменьшает проницаемость примерно на 15%); охлаждение – в воде (охлаждение на воздухе уменьшает проницаемость на 14%...16% по отношению к её значению, получаемому при закалке).

В заключении более детально рассмотрим вопрос о том, в какой степени полученные результаты экспериментов согласуются с теми предсказаниями, которые вытекают из РЗС-модели. С этой целью приведем схему, построенную в рамках РЗС-модели, но на которой вместо кривой температурной зависимости равновесных значений свойств изобразим кривую температурной зависимости равновесного параметра ближнего композиционного порядка η_0 , делая при этом естественное предположение, что достигаемое равновесное значение какого-либо физического свойства при данной температуре отвечает достижению равновесного η_0 значения параметра η (рис. 25). На приведенной схеме функция $\eta_0(T_a)$ построена в приближении, отражающем в определенной степени зависимость равновесного параметра упорядочения от температуры для фазовых переходов второго рода. В контексте рассмотрения кластеризации третьего типа следует принять, что величина параметра η определяет



Охлаждение после отжига – на воздухе.

Рисунок 23 – Кинетические кривые, полученные при температуре отжига 375°C для проницаемости μ_n , измеренной в разных магнитных полях (2...5 мЭ).



● (кривая 1) – охлаждение в воде; ■ (кривая 2) – на воздухе; ▲ (кривая 3) – с печью.

Предварительный отжиг проводили при температуре 390°C с последующим охлаждением в воде.

Рисунок 24 – Влияние температуры изохронного отжига и скорости последующего охлаждения на магнитные свойства предварительно отожженных образцов.

количество центров пиннинга ГД (количество кластеров третьего типа) и соответственно уровень ГМС. Количество же кластеров третьего типа, в свою очередь, тем больше, чем сильнее выражен в данных условиях изотропный композиционный ближний порядок.

Следствия, которые вытекают из РЗС-модели, можно свести к следующему.

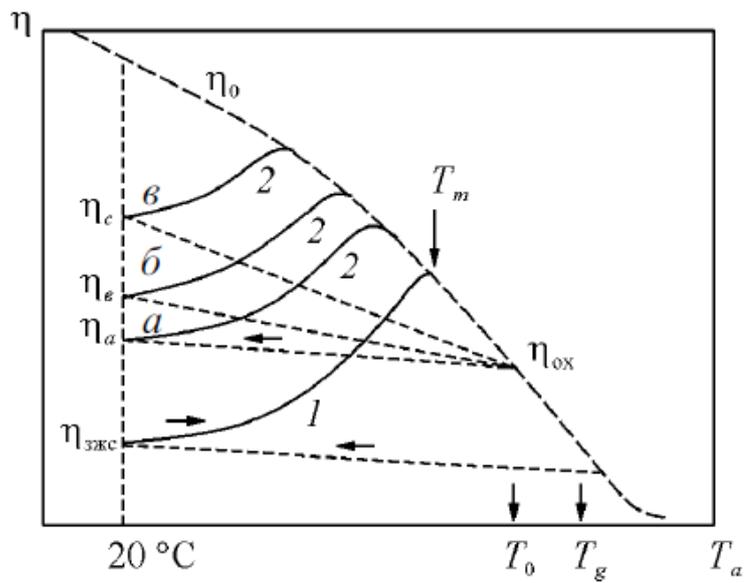
1. Кластеринг третьего типа (составляющая $H_c(c13)$) должна вызывать деградацию ГМС в исходных образцах сплавов на основе кобальта в виде появления на кривых зависимости ГМС от температуры отжига экстремумов (минимума на кривых $\mu_a(T_a)$ и максимума на кривых $H_c(T_a)$).

2. В силу термической обратимости кластеринга третьего типа указанные выше закономерности должны наблюдаться не только в исходных, но и в предварительно отожженных образцах.

3. Степень неравновесности аморфной фазы, выраженная величиной параметра η по отношению к равновесному его значению η_0 , зависит от скорости охлаждения образцов после предварительного отжига при $T_a > T_m$ (на схеме отжиг при температуре T_0). Чем выше скорость охлаждения, тем меньше величина параметра η ($\eta_a < \eta_e < \eta_c$). Это, в свою очередь, определяет степень выраженности на кривых зависимости ГМС от температуры отжига влияние пиннинга ГД кластерами третьего типа: чем выше скорость охлаждения после предварительного отжига, тем при повторном изохронном отжиге сильнее выражен температурный провал проницаемости (сравнить кривые a , b и c).

4. От скорости охлаждения после предварительного отжига при T_0 зависит характерная температура T_m , при которой при нагреве деградация ГМС приобретает максимальную степень: чем выше скорость охлаждения после предварительного отжига при T_0 , тем ниже температура T_m .

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что все предсказанные РЗС-моделью закономерности наблюдаются на опыте. Поэтому можно констатировать, что изотропный композиционный ближний порядок и связанная с ним кластеризация (составляющая $H_c(c13)$) может вносить свой вклад в формирование ГМС аморфных сплавов на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией.



1 – функция $\eta(T_a)$ для исходного образца при заданной выдержке t_a ; 2 – функция $\eta(T_a)$ при выдержке t_a для образцов, прошедших предварительный высокотемпературный отжиг при температуре T_0 и охлажденных с разной скоростью (a – закалка; b – охлаждение на воздухе; c – с печью). T_g – температура стеклования.

Рисунок 25 – Схема, иллюстрирующая изменение равновесного параметра ближнего композиционного порядка η_0 от температуры отжига T_a (пунктирная кривая) и влияние различных видов термических воздействий на величину параметра упорядочения η .

3.2.5 Заключение

На основе анализа результатов экспериментов, полученных при изучении влияния температуры изохронного отжига на ГМС исходных и предварительно отожженных образцов модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$, а также результатов, полученных на основе изучения кинетики изменения ГМС в этом сплаве, доказано, что изотропный композиционный ближний порядок может вносить вклад в формирование ГМС. Показано, что в общем случае уровень ГМС изученного сплава определяется степенью развития стабилизации ГД вследствие направленного упорядочения (термически обратимый эффект), кластерингом, фиксируемым методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (термически необратимый эффект) и кластерингом, обусловленным изотропным КБП (термически обратимый эффект). Особенности указанных составляющих экспериментально измеряемой коэрцитивной силы $H_c(\text{tot})$ обуславливают в случае предварительно отожженных образцов появление на кривых зависимости ГМС от температуры изохронного отжига экстремумов, отражающих влияние стабилизации ГД и изотропного композиционного ближнего порядка. В соответствии с теорией стабилизации ГД и моделью равновесных значений свойств, степень отмеченных выше проявлений зависит от скорости охлаждения после предварительного отжига.

3.3 Закономерности формирования гистерезисных магнитных свойств в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ при термомагнитной обработке в поперечном поле в сопоставлении с аморфным сплавом на основе железа состава $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$

3.3.1 К постановке задачи

Отжиг в магнитном поле, или термомагнитная обработка (ТМО), является эффективным методом целенаправленного регулирования гистерезисных магнитных свойств (максимальной μ_{max} и начальной μ_a проницаемостей, коэрцитивной силы H_c и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса K_{II}) [48, 132]. В результате ТМО возникает (индуцируется, наводится) макроскопическая одноосная магнитная анизотропия, ось легкого намагничивания (ОЛН) которой параллельна направлению приложенного при ТМО внешнего магнитного поля ($H_{ТМО}$).

Эффект ТМО трактуется в рамках теории направленного упорядочения анизотропных дефектов. Предполагается, что энергия магнитного взаимодействия ε (энергия квазидипольного типа) между атомами анизотропных дефектов того или иного типа и вектором I_s в районе расположения этих дефектов зависит от угла φ между осью анизотропного дефекта и направлением вектора I_s . Когда в качестве анизотропного дефекта рассматривают пары ближайших «магнитных» атомов, т.е. оперируют моделью парного направленного упорядочения, разработанной Неэлем и Танигучи-Ямомото [126, 133] (см. также [48, 132]), энергию магнитного взаимодействия ε между атомной парой и намагниченностью можно выразить как

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 \cos^2 \varphi, \quad (23)$$

где φ – угол между осью пары и направлением вектора I_s , ε_0 – константа энергии магнитного взаимодействия атомных пар, равная изменению энергии ε при развороте пары на 180° . Ясно, что энергия ε будет иметь минимальное значение, когда пары атомов, образующие анизотропные дефекты, располагаются под наименьшими углами φ по отношению к направлению вектора I_s .

В процессе ТМО пары атомов в объеме всего аморфного образца путем коллективных локальных перегруппировок атомов в тех или иных специфических локальных участках аморфной фазы, получивших название центров релаксации, занимают

в них такие позиции, чтобы обеспечивался минимальный угол φ между осью пары и вектором I_s . Если такая структура будет «заморожена» в результате охлаждения до комнатной температуры вследствие резкого уменьшения диффузионной подвижности «магнитных» атомов, формирующих пары, возникает индуцируемая одноосная магнитная анизотропия с ОЛН, совпадающей с направлением $H_{\text{ТМО}}$. Другими словами, под действием сил магнитного взаимодействия происходит упорядочение атомов, которое определяют как направленное упорядочение (НУ).

Константа одноосной анизотропии K_{us} , наводимая в процессе отжига в магнитном поле при температурах T_a в результате действия механизма парного направленного упорядочения определяется выражением (4).

В соответствии с теорией парного направленного упорядочения предельное значение индуцируемой константы одноосной анизотропии K_{us} , достигаемое при той или иной температуре отжига T_a в магнитном поле, уменьшается с увеличением этой температуры вплоть до точки Кюри. Данная закономерность подтверждается и для аморфных магнитно-мягких сплавов [134]. Отсюда следует, что при выборе оптимального с практической точки зрения режима ТМО необходимо учитывать два фактора: температура отжига должна быть достаточно высокой, чтобы скорость диффузии обеспечивала достижение константы K_{us} за приемлемое время выдержки, но в то же время не столь высокой (близкой к точке Кюри), чтобы достигаемое значение K_{us} не стало более низким, чем другие виды энергий магнитной анизотропии (например, магнитоупругой или/и структурной). Отметим также важную черту модели направленного упорядочения – она предполагает обратимость атомных перестроек при изменении направления вектора I_s .

Выше шла речь о локальных (на атомном уровне) участках аморфной фазы – центрах релаксации, в которых происходят атомные перегруппировки, формирующие в них структуру направленного упорядочения. В настоящее время рассматривают центры релаксации двух типов: центры релаксации, представляющие собой двухуровневые системы (ДУС) [65], и центры релаксации, определяемые как дефекты τ -типа [100, 101]. Двухуровневые системы (two-level systems) – это участки аморфной фазы с повышенной локальной концентрацией свободного объема и соответственно с ослабленными межатомными связями. Дефекты τ -типа представляют собою локальные участки в аморфной фазе с высокими сдвиговыми напряжениями. В отличие от ДУС существование дефектов τ -типа не связано с наличием в этих участках избыточного локального свободного объема (подробнее о центрах релаксации см. [48]).

В результате ТМО кардинально изменяется характер доменной структуры (ДС): после ТМО в продольном поле H_{\parallel} (ТМО $_{\parallel}$) образуются широкие продольные полосовые

домены, разделенные 180-градусными границами; после ТМО в поперечном поле H_{\perp} (ТМО $_{\perp}$), лежащем в плоскости ленты, возникает соответственно полосовая поперечная пластинчатая доменная структура. В последнем случае вектора I_s поперечных полосовых доменов, естественно, направлены перпендикулярно оси ленты, а намагничивание происходит путем обратимого вращения векторов I_s пластинчатых доменов поперечной ориентации.

В результате ТМО $_{\parallel}$ максимальная проницаемость аморфных сплавов сильно возрастает, а коэффициент K_{\parallel} достигает значения, близкого к предельному ($K_{\parallel} = 1$) [135, 136]. Отрицательным моментом является то, что после ТМО $_{\parallel}$ наблюдается существенный рост временной нестабильности начальной проницаемости при одновременном существенном уменьшении ее значения (см. [48]). Последнее обстоятельство обусловлено тем, что формирующаяся при ТМО $_{\parallel}$ продольная полосовая доменная структура обладает низкой удельной площадью границ доменов S (S -фактор) – параметром, входящим в формулу для начальной проницаемости (7).

После ТМО $_{\perp}$ значение коэффициента K_{\parallel} может достигать 0,1...0,01. При этом начальная проницаемость μ_a при определенных режимах ТМО $_{\perp}$ может на порядок и более превышать μ_a исходных образцов [137 – 139]. Большое преимущество ТМО $_{\perp}$ состоит в том, что после этой обработки существенно уменьшается временная нестабильность начальной проницаемости, связанная со стабилизацией ГД вследствие НУ [48, 139].

Ранее на примере безметаллоидного аморфного сплава $Co_{77}Cr_{12}Zr_{11}$ с очень низкой магнитострикцией ($\lambda_s \approx 10^{-7}$) было показано [140], что даже в сильно изогнутой ленте во всем её объеме доменная структура (ДС) состоит из продольных пластинчатых доменов. Другими словами, в свежезакаленных (исходных) тороидальных ленточных образцах гистерезисные магнитные свойства могут иметь характер, аналогичный этим свойствам в образцах, подвергнутых ТМО $_{\parallel}$.

Причиной описанных закономерностей является то, что константа энергии магнитоупругой анизотропии K_{σ} (2) вследствие очень низкой магнитострикции λ_s (ниже некоторого «критического» ее значения λ_s^0) оказывается меньше константы размагничивающего фактора K_N (8) исходных даже сильно изогнутых аморфных лент.

Если $\lambda_s < \lambda_s^0$, то константа K_N становится больше константы K_{σ} и доменная структура будет формироваться под её влиянием и соответственно приобретать в изогнутых в тороид аморфных лентах вид широких продольных доменов. Если же, например, под действием термической обработки магнитострикция становится больше её критического значения λ_s^0 , то возникает условие $K_N < K_{\sigma}$. В этом случае ДС формируется

под влиянием магнитоупругой энергии K_σ , что приводит к резкому уменьшению коэффициента K_{II} и крутому росту начальной проницаемости из-за действия S-фактора.

В ряде работ на примере сплавов на основе кобальта [135, 137, 138, 140, 116], а также на основе Fe-Ni [141], было показано, что в зависимости от режима ТМО начальная проницаемость изменяется по кривой с максимумом, который возникает при некоторых характерных значениях коэффициента K_{II} , а именно при K_{II_m} , обычно меньших 0,5. Такой рост начальной проницаемости достигается также с помощью ТМО $_{\perp}$ [137, 138, 116], что делает этот вид обработки перспективным с практической точки зрения.

В работе [116] проведен теоретический анализ, основанный на двухосной модели магнитно-анизотропного состояния аморфных лент, который позволил выявить условия появления зависимости начальной проницаемости по кривой с максимумом при варьировании режима термической обработки. Было показано, что максимальное значение начальной проницаемости возникает при создании тем или иным способом такой магнитной текстуры, которой отвечает «критическое» значение коэффициента прямоугольности петли гистерезиса K_{II_m} , расположенное в районе от 0,2 до 0,4, т.е. отвечает условию (9). Предполагается, что при выполнении этого условия достигается оптимальная, с точки зрения величины начальной проницаемости, дисперсность доменной структуры. Другими словами, при выполнении условия $K_{II} = K_{II_m}$ достигается максимальная удельная площадь границ доменов, принимающих участие в процессе намагничивания.

Данный раздел диссертации посвящен выявлению закономерностей влияния термомагнитной обработки в поперечном магнитном поле (ТМО $_{\perp}$) на низкополевую проницаемость μ_4 ($H = 4$ мЭ, $f = 1$ кГц) в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ и сопоставлению этих закономерностей с закономерностями, присущими для сплава на основе железа состава $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$, обладающего высокой магнитострикцией ($\lambda_s \approx 35 \cdot 10^{-6}$).

3.3.2 Модельный аморфный сплав $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$

Влияние температуры ТМО $_{\perp}$ на магнитные свойства свежезакаленных образцов.

Экспериментальные данные по влиянию температуры изохронного отжига T_a в поперечном магнитном поле (ТМО $_{\perp}$) на такие ГМС, как μ_4 ($H = 4$ мЭ, $f = 1$ кГц) и K_{II} приведены на рис. 26. Видно, что в свежезакаленном состоянии тороидальные образцы этого сплава обладают очень высоким коэффициентом K_{II} (0,92). Это указывает на то, что в нем величина магнитострикции λ_s меньше критической величины λ_s^0 , так что для лент таких образцов выполняется условие $K_N > K_\sigma$. Доменная структура (ДС) в этом случае

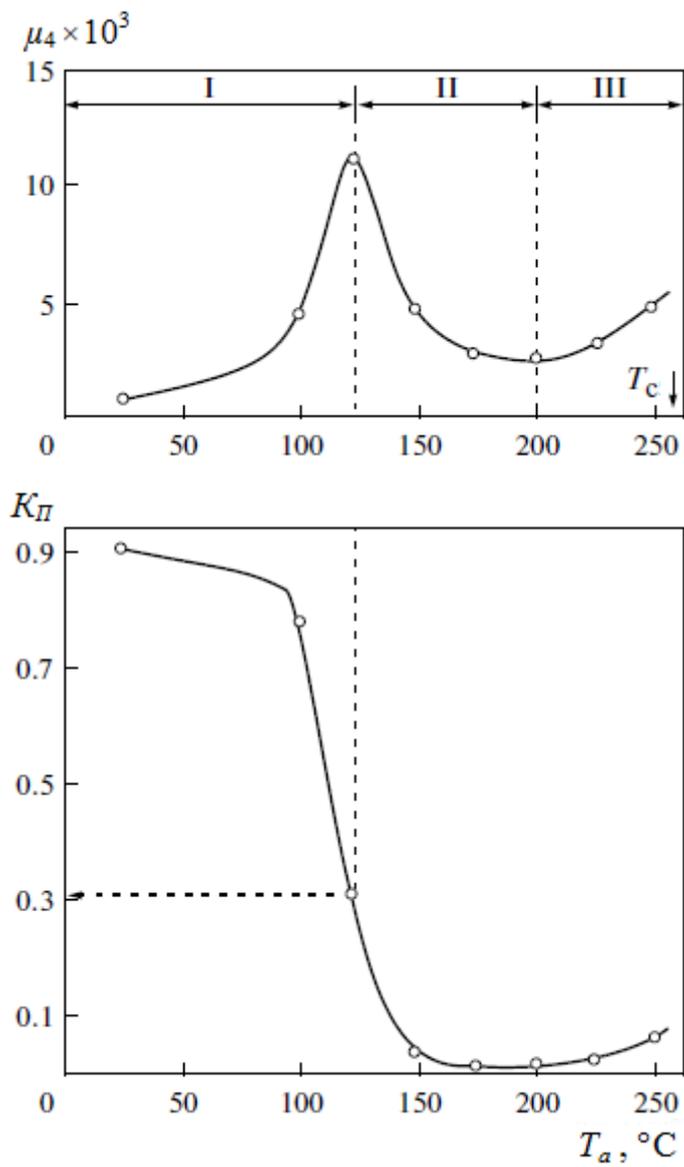


Рисунок 26 – Влияние температуры изохронного отжига T_a (0,5 ч) в поперечном магнитном поле на гистерезисные магнитные свойства (ГМС) тороидальных образцов модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$, находящегося в свежезакаленном состоянии.

представляет собой широкие продольные домены пластинчатого типа, что определяет низкую удельную площадь ГД и соответственно малую величину проницаемости μ_4 ($\sim 1\ 200$).

Рассмотрим последовательно изменение ГМС на трех выделенных на рис. 26 участках. Крутой рост проницаемости μ_4 на участке I (до 125°C) обусловлен разрушением продольной пластинчатой ДС в исходных образцах и формированием ДС с высокой удельной площадью ГД (действие S-фактора). На этом участке характер ДС контролируется магнитоупругой энергией, т.е. величиной константы K_σ . Об этом свидетельствуют данные, полученные при измерении магнитострикции λ_s в зависимости от температуры изохронного отжига (0,5 ч), которые приведены на рис. 15, а. Видно, что именно при температурах отжига, превышающих 100°C , магнитострикция λ_s начинает возрастать, что и является причиной смены неравенства $K_N > K_\sigma$ на неравенство $K_N < K_\sigma$. Отметим, что вид функции $\lambda_s(T_a)$ в общих чертах характерен вообще для аморфных сплавов на основе кобальта с околонулевой магнитострикцией (см. [48]). Он объясняется развитием в этих сплавах изотропного ближнего порядка в рамках модели предельных значений свойств, предложенной Эгами (см. [89]). То, что именно изотропный ближний порядок создает условие $K_N < K_\sigma$, свидетельствуют данные по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей (рис. 15, в) и релаксации напряжений (рис. 15, з) – до температуры отжига 200°C параметры этих эффектов ($J(0)$ и γ) не изменяются. При температурах отжига, относящихся к участку I, не развивается и процесс выхода избыточного свободного объема. Этот процесс в сплавах рассматриваемого класса проявляет себя только при температурах, превышающих 250°C [130, 131]. Но наиболее примечательной закономерностью является то обстоятельство, что максимальное значение проницаемости μ_4 наблюдается при коэффициенте K_{Dm} , равном 0,3. Это значение коэффициента K_{Dm} отвечает прогнозированной теоретическими расчетами величине K_{Dm} [116], когда дисперсность ДС достигает максимальной степени (см. соотношение (9)).

Уменьшение проницаемости μ_4 на участке II (от 125 до 200°C) можно приписать действию ряда факторов. Во-первых, это есть следствие того, что уменьшается удельная площадь ГД, принимающих участие в процессе намагничивания путем их смещения. Во-вторых, уменьшение проницаемости μ_4 вызывается тем, что TMO_\perp индуцирует ОЛН, которая формирует пластинчатую ДС поперечного типа. Очень низкие значения K_{Dm} на участке II (менее 0,1) дают об этом убедительную информацию. Границы доменов при такой ДС не принимают участие в процессе намагничивания – процесс намагничивания происходит путем обратимого вращения векторов I_s пластинчатых доменов поперечной

ориентации. Вклад этого процесса намагничивания в проницаемость меньше вклада от процесса смещения ГД, что и может вызывать уменьшение μ_4 на участке II. Отметим, что на участке II (до 200°C), как и на участке I, процесс релаксации внутренних напряжений (см. рис. 15, з) и выход избыточного свободного объема не реализуются. Не изменяется на участке II и интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (см. рис 15, в). Таким образом, характер изменения ГМС на участке II, как и на участке I, можно целиком отнести на счет особенностей перестройки доменной структуры в результате индуцирования поперечной ОЛН при проведении ТМО_⊥.

На участке III (от 200°C до точки Кюри, равной 260°C) в заметной степени начинают проявляться необратимые процессы структурной релаксации, о которых шла речь выше. Протекание этих процессов приводит к гомогенизации аморфной фазы (уменьшению в ней различного рода структурных дефектов [5]). Именно с этим обстоятельством можно связать рост проницаемости μ_4 при $T_a > 200^\circ\text{C}$, поскольку гомогенизация аморфной фазы облегчает процесс вращения векторов I_s доменов поперечной ориентации.

Влияние ТМО_⊥ на магнитные свойства образцов, прошедших предварительный высокотемпературный отжиг.

Соответствующие данные приведены на рис. 27. В результате гомогенизации аморфной фазы ГМС существенно изменились: проницаемость μ_4 возросла от значения 1200 в свежезакаленных образцах до 34000 (в 28 раз), коэрцитивная сила H_c уменьшилась от 13 до 5,5 мЭ, а коэффициент K_{II} изменился от 0,9 до примерно 0,5. Последнее обстоятельство означает, что острая продольная магнитная анизотропия в исходных лентах, свитых в тороид, исчезла – ленты стали практически магнитно-изотропными.

Рассмотрим изменение ГМС в результате ТМО_⊥ на двух характерных участках. На участке I (до 150°C) происходит весьма резкое увеличение проницаемости μ_4 . При этом зависимость μ_4 от температуры отжига в поперечном магнитном поле, во-первых, описывается кривой с максимумом и во-вторых, этот максимум наблюдается при $K_{II} = 0,32$. Это значение коэффициента K_{II} опять-таки отвечает тому его значению, которое прогнозируется теоретическими расчетами [116]. При этом значении коэффициента K_{II} доменная структура достигает максимальной дисперсности.

Положение максимума на кривой зависимости μ_4 от температуры проведения ТМО_⊥ наблюдается при более высокой температуре отжига, чем в случае свежезакаленных образцов (150°C против 125°C). Отмеченная закономерность отражает

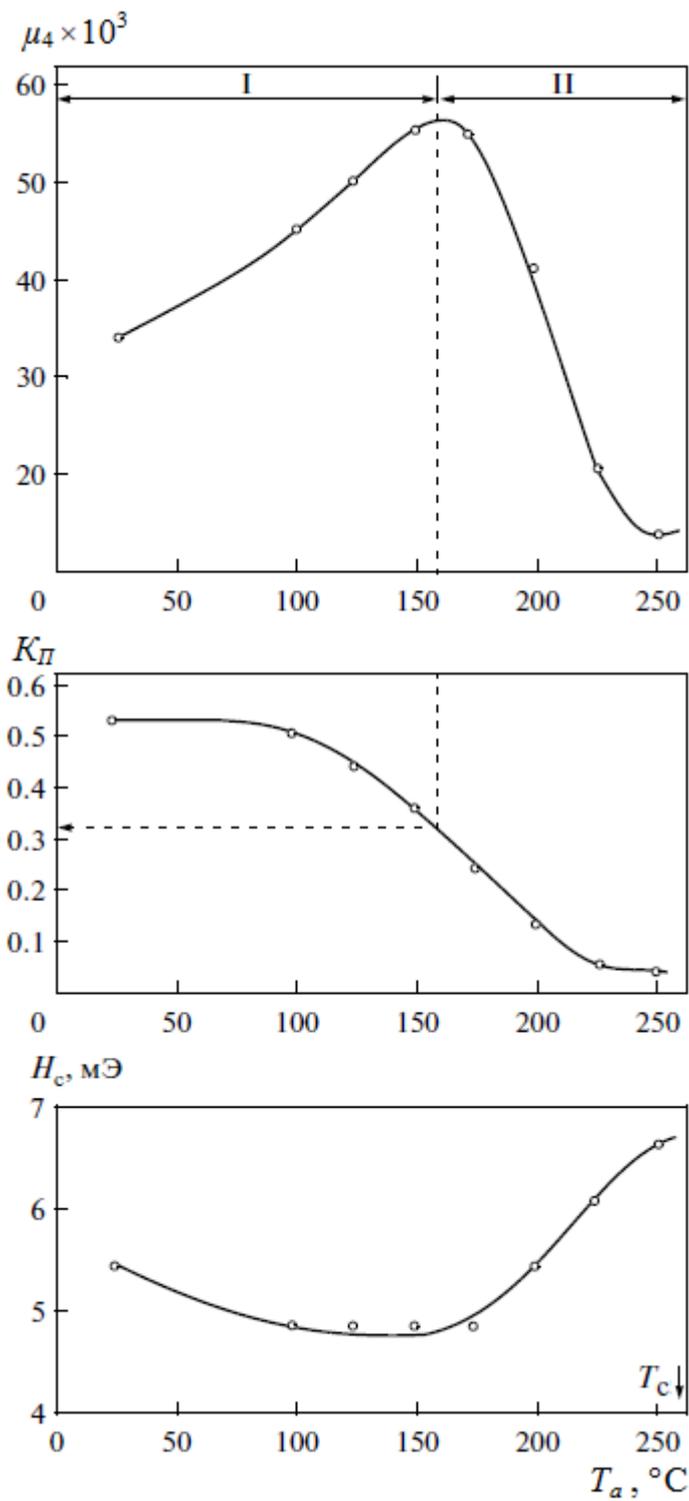


Рисунок 27 – Влияние температуры изохронного отжига T_a (0,5 ч) в поперечном магнитном поле на ГМС тороидальных образцов модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$, прошедшего предварительный отжиг при температуре 375°C (0,5 ч) с последующей закалкой в воде.

более низкую диффузионную подвижность «магнитных» атомов, участвующих в направленном упорядочении, в отожженных образцах, чем в свежезакаленных.

Следует иметь в виду то существенное обстоятельство, что все особенности изменения ГМС в предварительно отожженных образцах под действием ТМО_⊥ связаны только с перестройкой доменной структуры (с действием S-фактора). Об этом свидетельствует то обстоятельство, что все процессы необратимой структурной релаксации, о которых шла речь выше, завершились во время высокотемпературного предварительного отжига. Их влияние на формирование ГМС образцов, прошедших ТМО_⊥, полностью отсутствует.

С помощью ТМО_⊥ предварительно отожженных образцов удается увеличить проницаемость μ_4 до весьма высокого уровня: от 1200 в свежезакаленных образцах до 55 000 после оптимальной ТМО_⊥ (см. рис. 27). Почти 45-кратное увеличение проницаемости μ_4 достигается в два этапа: сначала μ_4 возрастает вследствие предварительного обычного отжига (от 1 200 до 34 000), а затем в результате ТМО_⊥ этих образцов – от 34 000 до 55 000.

На участке II (от 150°C до точки Кюри) происходит монотонное уменьшение проницаемости μ_4 и коэффициента K_{II} . Как и в случае свежезакаленных образцов, эта закономерность может быть объяснена, во-первых, уменьшением удельной площади ГД по отношению к ее величине при коэффициенте $K_{II} = 0,32$, когда дисперсность ДС достигает максимальной степени. Во-вторых, такое поведение μ_4 и K_{II} отражает формирование поперечной пластинчатой ДС, происходящее под влиянием индуцированной при ТМО_⊥ поперечной оси легкого намагничивания. При $K_{II} < 0,1$, что наблюдается после ТМО_⊥ при $T_a > 200^\circ\text{C}$, такая ДС становится преобладающей и процесс намагничивания совершается преимущественно путем вращения векторов I_s доменов поперечной ориентации. Участок III, подобный таковому в свежезакаленных образцах, в данном случае отсутствует, поскольку в предварительно отожженных образцах необратимые процессы структурной релаксации не протекают – они уже реализовались во время предварительного отжига.

Кинетические закономерности при ТМО_⊥, проводимой при 125 °С.

Данные, приведенные на рис. 26, получены при выдержке в процессе ТМО_⊥ в течение получаса. Возникает вопрос, является ли такая выдержка оптимальной с точки зрения величины проницаемости μ_4 . С целью выяснения этого вопроса были поставлены эксперименты по кинетике изменения проницаемости μ_4 и коэффициента K_{II} при температуре ТМО_⊥ 125°C, т.е. при температуре, отвечающей максимуму функции $\mu_4(T_a)$

(см. рис. 26). Результаты экспериментов приведены на рис. 28. Из этого рисунка видно, что зависимость μ_4 от времени выдержки имеет вид кривой с максимумом, а зависимость коэффициента K_{II} представляет собой монотонную кривую, характеризующую уменьшение коэффициента K_{II} от 0,9 до 0,04 при выдержке в течение 45 мин. В первую очередь отметим, что максимальное значение проницаемости μ_4 (оно достигает весьма высокой величины – почти 15000) наблюдается при коэффициенте K_{II_m} , близком к 0,23, что укладывается в рамки предсказанных его значений (см. выражение (9)) теоретическим анализом [116]. Не менее примечательным результатом кинетических экспериментов является то, что максимальное значение μ_4 (около 15000) достигается не за время выдержки 0,5 ч, которое было произвольно выбрано при изучении влияния температуры ТМО_⊥ на ГМС, а за значительно более короткое время выдержки – около 5 мин. Этот результат представляет практический интерес с точки зрения формирования оптимальных магнитных свойств в малых полях в сплавах рассматриваемого класса.

Как видно из рис. 28, проницаемость μ_4 во время выдержки, превышающей 5 мин, монотонно уменьшается от значения 15 000 до 10 500. Это происходит в условиях, когда необратимые процессы структурной релаксации ещё не развиваются – параметры этих процессов $J(0)$ и γ остаются неизменными до более высоких температур отжига, чем температура отжига в поперечном магнитном поле 125°C (см. рис. 15, *a* и *b*). При этой температуре отжига полностью исключается также выход избыточного свободного объема [130, 131]. Отсюда естественно вытекает вывод, что отмеченная выше закономерность изменения проницаемости при выдержке, превышающей 5 мин, определяется изменением характера ДС и соответственно механизмом намагничивания. Имеется в виду, как и ранее, что уменьшается удельная площадь ГД, способных участвовать в процессе намагничивания, а при $K_{II} < 0,1$ (после отжига в течение 10 мин) преобладающим механизмом намагничивания становится механизм вращения векторов I_s доменов поперечной ориентации.

Выше было показано (см. рис. 27), что наиболее высокое значение μ_4 , равное 55 000, в изученном сплаве можно получить путем ТМО_⊥ предварительно отожженных образцов при 150°C. Однако такие образцы обладают существенным недостатком – они будут хрупкими, поскольку температура охрупчивания T_f сплава составляет 300°C при выдержке 0,5 ч (см. рис. 29). Если вязкость аморфных лент представляет, с потребительской точки зрения, важное свойство, то наилучшей обработкой следует признать ТМО_⊥ исходных образцов в районе 125°C в течение примерно 5 мин (см. рис. 26 и 28). В этом случае проницаемость μ_4 достигает значения 15 000 – весьма приемлемого

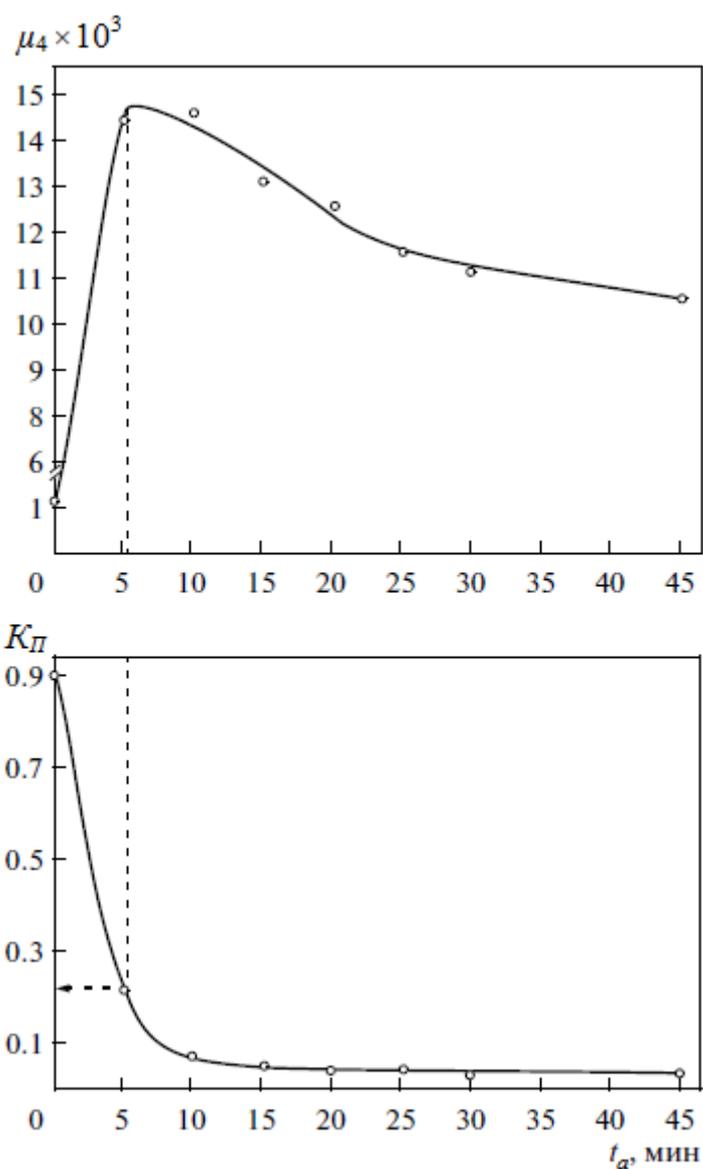
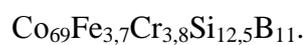


Рисунок 28 – Влияние времени выдержки в процессе термомагнитной обработки в поперечном магнитном поле при температуре 125°С на магнитные свойства (μ_4 и K_H) тороидальных образцов свежезакаленного модельного аморфного сплава



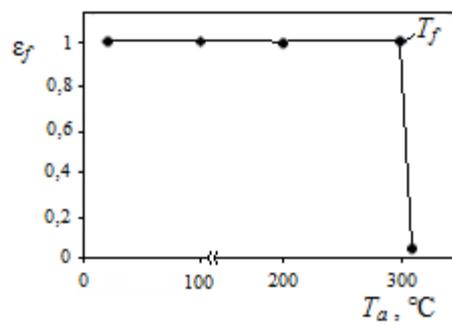


Рисунок 29 – Влияние температуры изохронного отжига T_a (0,5 ч) на параметр пластичности ε_f в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$.

уровня. В случае предварительно отожженных образцов проницаемость μ_4 после ТМО_⊥ при 150°C (0,5 ч) достигает значений, близких к 55 000. Но в этом случае сплав будет находиться в хрупком состоянии.

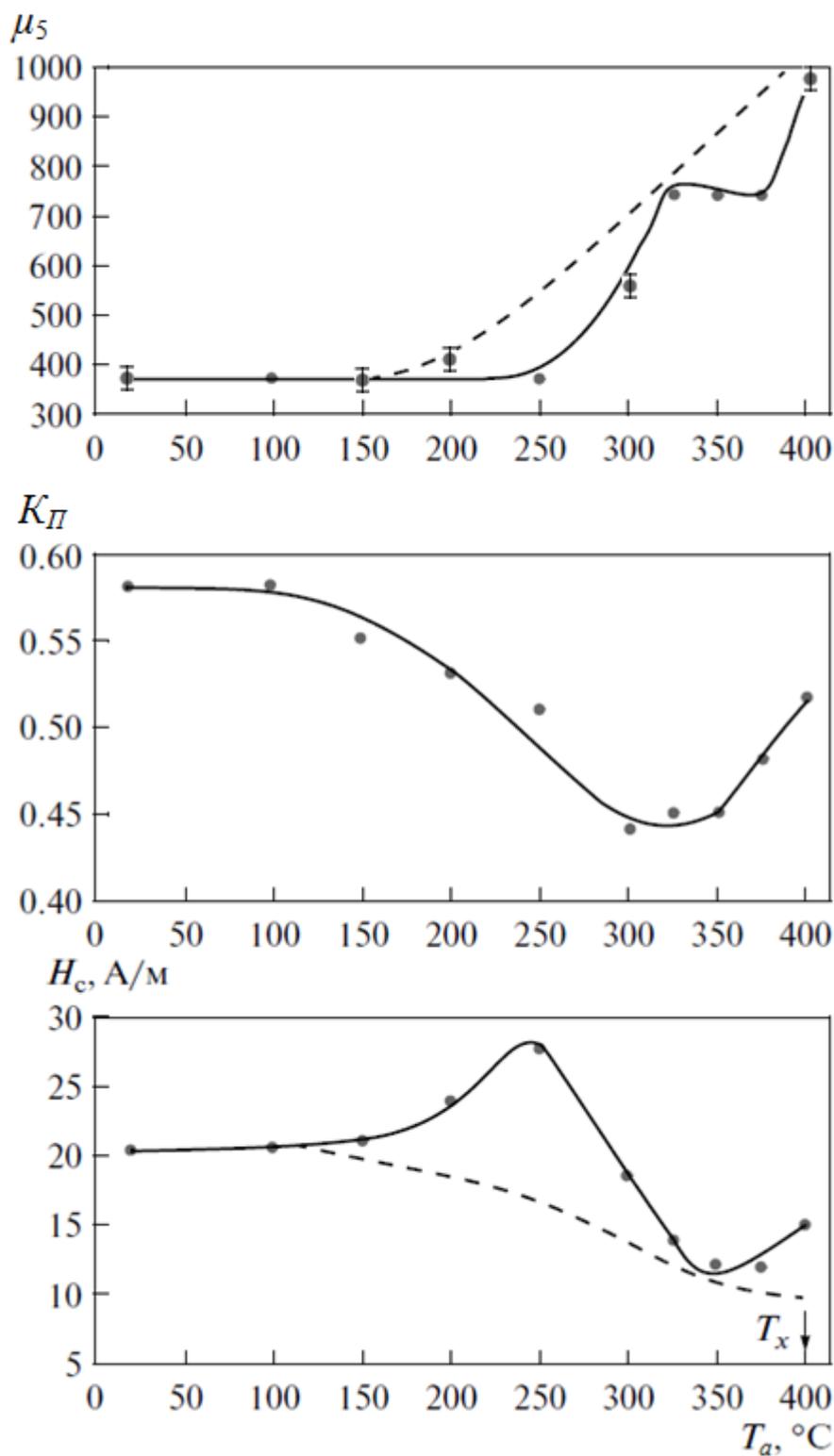
В связи с обсуждением вопроса о появлении максимума проницаемости при ТМО_⊥ на кривых зависимости $\mu_4(T_a)$ и $\mu_4(t_a)$ отметим, что содержащееся в работе [142] утверждение, что максимальной величине начальной проницаемости отвечает значение $K_{II} = 0,5$, следует признать ошибочным – оно противоречит как экспериментальным данным, так и теоретическим прогнозам.

3.3.3 Сплав на основе железа состава Fe₅₇Co₃₁Si_{2,9}B_{9,1}

Влияние температуры изохронного отжига на магнитные свойства свежезакаленных образцов.

Данные по этому вопросу приведены на рис. 30. Эти данные резко контрастируют с теми закономерностями, которые присущи модельному аморфному сплаву Co₆₉Fe_{3,7}Cr_{3,8}Si_{12,5}B₁₁. Отметим наиболее существенные, на наш взгляд, закономерности присущие изученному сплаву на основе железа, обладающего магнитострикцией насыщения λ_s , равной $35 \cdot 10^{-6}$. В первую очередь отметим, что статическая проницаемость μ_5 ($H = 5$ мЭ) с увеличением температуры отжига до 390°C ($T_x = 400^\circ\text{C}$) увеличилась примерно в 2,7 раза – от 370 до 1 000. Коэрцитивная сила H_c при этом уменьшилась в полтора раза – от 20 до примерно 12 А/м. Основным фактором, определяющим эти закономерности следует рассматривать развитие при отжиге необратимых процессов структурной релаксации (снятие внутренних напряжений, выход избыточного свободного объема), гомогенизирующих аморфную фазу. В самом деле, как видно из рис 31, при температурах отжига, превышающих $T_\sigma = 100^\circ\text{C}$, интенсивно протекают процессы релаксации внутренних напряжений, которые практически завершаются в преддверии начала кристаллизации. В сплавах на основе железа при температурах отжига, превышающих 200°C (температуру T_v) дилатометрическим методом фиксируется процесс выхода избыточного свободного объема (см. [48]). На рис. 30 пунктирными линиями показано предполагаемое изменение проницаемости μ_5 и коэрцитивной силы H_c от температуры отжига, если бы их изменение происходило только вследствие гомогенизации аморфной фазы.

Отметим, что температура отжига T_σ , выше которой развивается процесс релаксации изгибных напряжений, в сплаве на основе железа значительно ниже (на 100°C), чем в сплаве на основе кобальта (см. рис.15, σ и рис. 31). Это отражает уровень сил



Пунктирные линии отражают предполагаемое изменение ГМС в результате только гомогенизации аморфной

Рисунок 30 – Влияние температуры изохронного отжига T_a (0,5 ч) на статические ГМС тороидальных образцов сплава $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{9.1}$. Температура начала кристаллизации T_x (400°C) отвечает времени выдержки при отжиге в течение 0,5 ч.

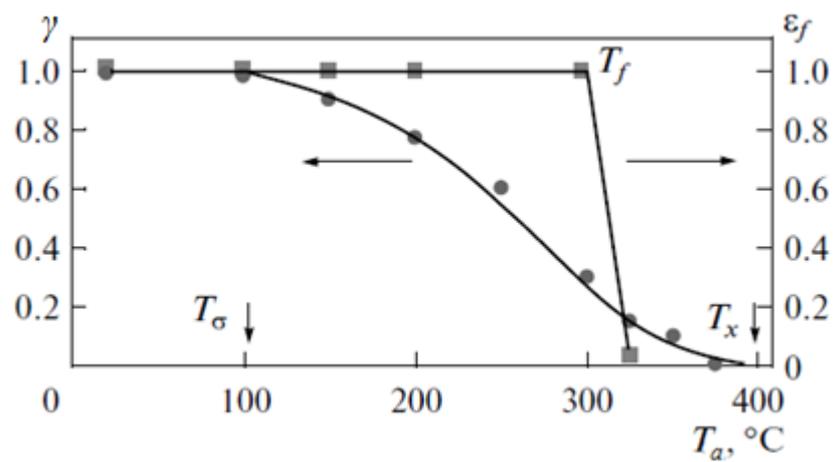


Рисунок 31 – Зависимость параметра релаксации изгибных напряжений $\gamma = 1 - R_0/R_{T,t}$ и параметра пластичности ϵ_f в сплаве $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{9.1}$ от температуры отжига T_a (0,5 ч).

связи между атомами – в сплаве на основе железа они ниже, чем в сплаве на основе кобальта. Об этом также свидетельствуют значения температуры начала кристаллизации T_x : в сплаве на основе железа при выдержке в процессе отжига в течение 0,5 ч она близка к 400°C, а в сплаве на основе кобальта – 450°C.

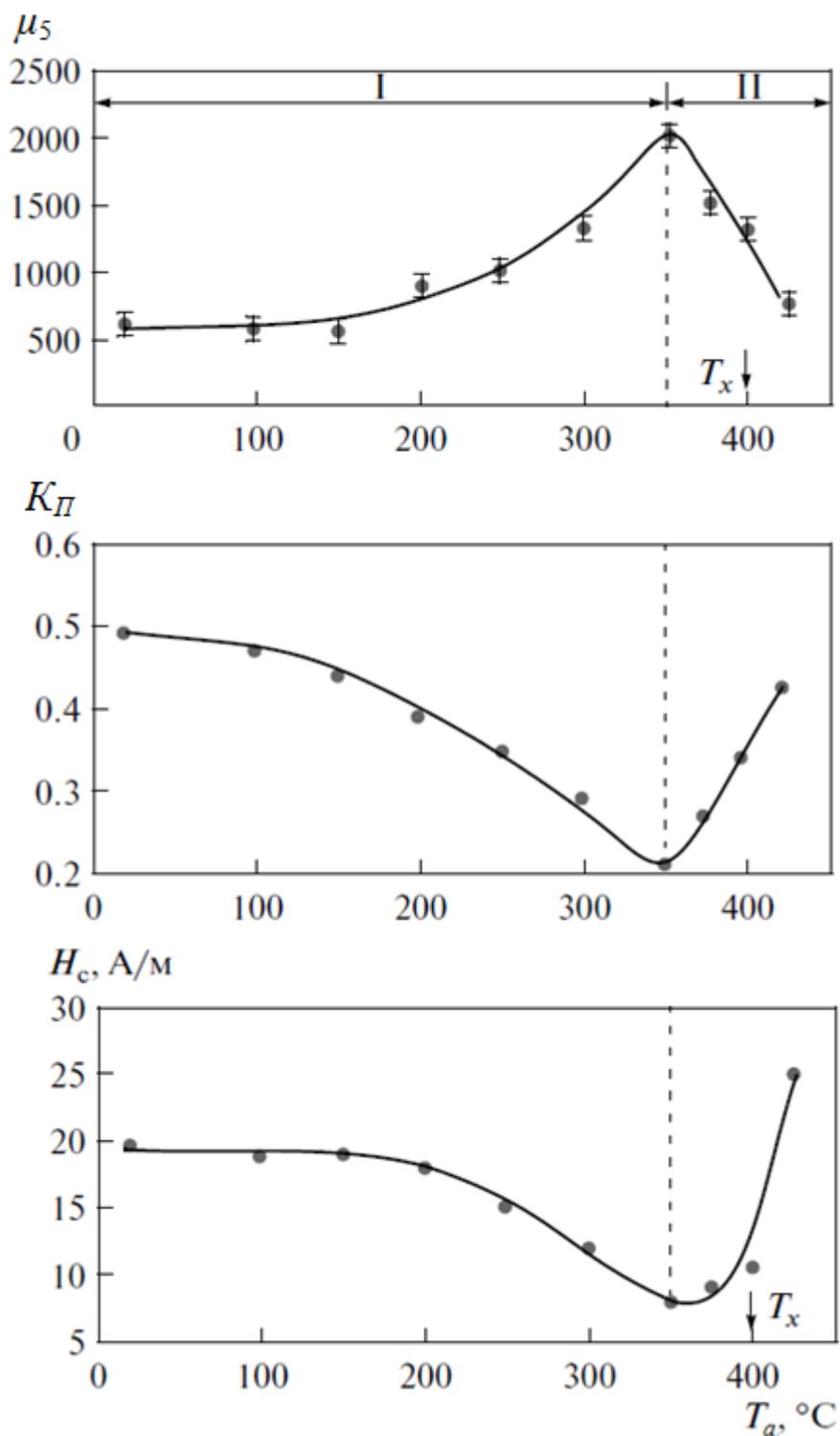
Другой примечательной закономерностью является то, что по мере развития процессов, приводящих к гомогенизации аморфной фазы, одновременно протекают процессы, обуславливающие деградацию проницаемости μ_5 и коэрцитивной силы H_c . Эти процессы в явном виде проявляются на двух участках температур отжига: от 100°C до 250°C и в преддверии кристаллизации.

Основываясь на литературных данных по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей, с большой степенью вероятности к таким процессам следует причислить кластеризацию (см. [48]). Кластеризация в аморфных сплавах на основе железа начинает развиваться, в отличие от сплавов на основе кобальта (см. рис. 15, в), при сравнительно низких температурах отжига. Так что деградацию проницаемости μ_5 и H_c , проявляющуюся в явном виде до $T_a = 250^\circ\text{C}$, можно приписать развитию этого процесса. При температурах отжига $T_a > 250^\circ\text{C}$, когда интенсивно происходит гомогенизация аморфной фазы, проницаемость μ_5 повышается, а H_c уменьшается. Другими словами, при отжиге от 250°C и примерно до 330°C в результате «игры» отмеченных выше двух факторов, влияющих на подвижность ГД и соответственно на μ_5 и H_c , по всей видимости, преобладает фактор гомогенизации аморфной фазы.

В преддверии начала кристаллизации ($T_x = 400^\circ\text{C}$) наблюдается второй район деградации μ_5 и H_c , который особенно отчетливо проявляется в отношении проницаемости μ_5 . Такое поведение этих ГМС может быть следствием появления микрокластеров, которые при повышении температуры отжига становятся центрами кристаллизации. Природа процессов кластеризации при низких и высоких температурах отжига разная. Низкотемпературная кластеризация не связана с развитием начальных стадий кристаллизации, а скорее всего, связана с распадом аморфной фазы, например, по спинодальному механизму.

Влияние температуры TMO_{\perp} на магнитные свойства свежезакаленных образцов.

Данные по этому вопросу приведены на рис. 32. Сопоставление этих данных с результатами, полученными на сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ с низкой магнитострикцией (см. рис. 26), наглядно демонстрирует роль величины магнитострикции в формировании закономерностей изменения ГМС под влиянием TMO_{\perp} . В первую очередь отметим тот факт, что при одинаковых условиях TMO_{\perp} (время выдержки 0,5 ч) индуцирование поперечной ОЛН в сплаве на основе железа происходит не столь интенсивно, как в сплаве



Температура начала кристаллизации T_x (400°C) отвечает времени выдержки при отжиге в течение 0,5 ч.

Рисунок 32 – Влияние температуры изохронного отжига T_a (0,5 ч) в поперечном магнитном поле на статические ГМС тороидальных образцов сплава $Fe_{57}Co_{31}Si_{2.9}B_{9.1}$ находящегося в свежезакаленном состоянии.

на основе кобальта. В самом деле, видно, что коэффициент K_{II} под влиянием TMO_{\perp} достигает очень низких значений ($\sim 0,02$) в сплаве на основе кобальта, а в сплаве на основе железа он не опускается ниже 0,2. Таким образом, можно констатировать, что наблюдается «конкуренция» между константой одноосной магнитной анизотропии K_u (см. формулу (4)) и константой магнитоупругой анизотропии K_{σ} (см. формулу (2)): чем больше константа K_{σ} , которая, в свою очередь, зависит от λ_s , тем труднее (при более высоких температурах) происходит наведение одноосной магнитной анизотропии вследствие направленного упорядочения. Эта закономерность отвечает предсказаниям, которые были получены в результате расчетов, проведенных на основе двухосной модели магнитно-анизотропного состояния аморфных лент [129]. Расчеты также показали, что при низких значениях магнитострикции λ_s коэффициент K_{II} стремится к единице, а при больших значениях λ_s – равен 0,5. Именно такие экспериментальные значения коэффициента K_{II} близки соответственно сплавам на основе кобальта и железа в свежезакаленном состоянии (см. рис. 26 и рис. 32).

Характер закономерностей влияния TMO_{\perp} на ГМС сплавов на основе кобальта и железа зависит не только от величины λ_s , но во многом и от значений их точек Кюри. В соответствии с теоретическими представлениями (см. например [48]) направленное упорядочение и, соответственно, индуцирование одноосной магнитной анизотропии при ТМО наиболее интенсивно происходит при некоторой температуре T_m , при которой в заметной степени ещё не проявляется низкое значение константы K_u при подходе температуры отжига к точке Кюри, а диффузионная подвижность при этом уже обеспечивает перегруппировку анизотропных дефектов. Поскольку в сплаве на основе железа точка Кюри значительно выше ($T_c = 540^{\circ}\text{C}$), чем у сплава на основе кобальта ($T_c = 260^{\circ}\text{C}$), то и температура T_m у него должна быть выше. Именно с учетом этого обстоятельства можно понять особенности формирования ГМС при TMO_{\perp} в изученных аморфных сплавах.

Проанализируем закономерности изменения ГМС в результате проведения TMO_{\perp} при разных температурах отжига (см. рис. 32). На первом характерном участке I (до $T_a = 350^{\circ}\text{C}$) рост проницаемости μ_5 можно связать с двумя процессами: с дроблением доменной структуры под влиянием TMO_{\perp} и гомогенизацией аморфной фазы. Положительное влияние этих процессов на величину μ_5 , очевидно, преобладает над отрицательным влиянием кластеризации, что и приводит к росту μ_5 . Роль гомогенизации проявляется и в случае коэрцитивной силы, так что ее уменьшение определяется не только наведением поперечной магнитной анизотропии, но и усилением структурной

однородности аморфной фазы. Характер изменения коэффициента K_{II} на участке I не требует особого обсуждения – он в основном определяется индуцированием поперечной магнитной анизотропии в результате ТМО_⊥.

На участке II, как видно, зависимости кардинально изменяются: μ_5 весьма круто уменьшается, а H_c и K_{II} – увеличиваются. Такое необычное поведение ГМС под влиянием ТМО_⊥ может быть обусловлено только высокотемпературной кластеризацией, обусловленной развитием начальных стадий кристаллизации. Эти процессы на участке II разрушают поперечную магнитную анизотропию, поскольку величина константы одноосной магнитной анизотропии K_u при этих температурах отжига становится весьма низкой (близость к точке Кюри), так что относительная роль кластеризации возрастает.

Описанные закономерности, присущие участку II, показывают, что в случае сплава $Fe_{57}Co_{31}Si_{2,9}B_{9,1}$, целесообразно с практической точки зрения проводить ТМО_⊥ при температурах примерно на 50°C ниже температуры начала кристаллизации T_x , определенной при отжиге в течение 0,5 ч.

В заключение отметим, что в сплаве на основе железа, в отличие от сплава на основе кобальта, сформировать под действием ТМО_⊥ требуемый комплекс ГМС без его перевода в хрупкое состояние невозможно в принципе. В самом деле, температура охрупчивания T_f у него равна 300°C (см. рис. 31), а наведение поперечной ОЛН в результате ТМО_⊥ в максимальной степени проявляется только при температуре обработки, проводимой в районе 350°C (см. рис. 32), когда сплав уже находится в хрупком состоянии.

3.3.4 Заключение

Показано, что в случае, когда тороидальные образцы модельного аморфного сплава $Co_{69}Fe_{3,7}Cr_{3,8}Si_{12,5}B_{11}$, обладают прямоугольной петлей гистерезиса ($K_{II} > 0,90$), т.е. лента находится в свежезакаленном состоянии, зависимость проницаемости μ_4 ($H = 4$ мЭ, $f = 1$ кГц) от температуры отжига при ТМО_⊥ и от времени выдержки при заданной температуре этой обработки описываются кривыми с максимумом. Аналогичные закономерности наблюдаются и в образцах, прошедших высокотемпературный предварительный отжиг. Эти максимумы возникают при определенных значениях коэффициента $K_{II m}$, величина которых совпадает с прогнозируемыми расчетными их значениями, полученными в рамках двухосной модели магнитно-анизотропного состояния аморфных лент. Проявление максимумов на соответствующих функциях ($\mu_4(T_a)$)

и $\mu_4(t_a)$) обусловлено предельной дисперсностью доменной структуры при достижении коэффициентом K_{II} значения $K_{II_{lim}}$.

Установлены режимы ТМО_⊥ для свежезакаленных и предварительно отожженных образцов, обеспечивающих оптимальные значения проницаемости:

в случае исходных образцов $\mu_4 = 15\ 000$ после ТМО_⊥ при 125°C в течение примерно 5 мин (аморфные ленты остаются в вязком состоянии);

в случае предварительно отожженных образцов $\mu_4 = 55\ 000$ после ТМО_⊥ в районе 150°C в течение 0,5 ч (ленты находятся в хрупком состоянии).

На примере аморфного сплава на основе железа $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{V}_{9,1}$, обладающего $\lambda_s = 35 \cdot 10^{-6}$ и $T_c = 540^\circ\text{C}$ ($T_c > T_x$), показана роль этих характеристик в формировании гистерезисных магнитных свойств при ТМО_⊥.

3.4 Особенности влияния изгибных напряжений на динамические магнитные свойства модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$

3.4.1 К постановке задачи

В большинстве работ, посвящённых вопросу о влиянии изгибных напряжений (диаметра тороидальных образцов D) на гистерезисные магнитные свойства аморфных сплавов, результаты были получены путём измерения этих свойств или в статическом режиме, или при одной частоте f переменного магнитного поля. В случае аморфных сплавов на основе кобальта ($\lambda_s \approx 10^{-6}$) и железа ($\lambda_s \approx 35 \cdot 10^{-6}$) при частоте 1 кГц с ростом изгибных напряжений (уменьшением D), как правило, наблюдается деградация ГМС – коэрцитивная сила H_c возрастает, а начальная проницаемость μ_a уменьшается [143]. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $K_{II} = B_r/B_s$ ведёт себя по-разному в зависимости от его величины до изгиба: он уменьшается, если до изгиба он превышал 0,5, и увеличивается, если он был меньше 0,5. Все эти закономерности отвечают предсказаниям теоретического анализа, проведенного на основе двухосной модели магнитно-анизотропного состояния аморфных лент [114, 116, 129].

В случае, если аморфные сплавы обладают такой низкой магнитострикцией (ниже критического значения λ_s^0), что энергия магнитоупругой анизотропии K_σ (2), обусловленная закалочными напряжениями σ_i и напряжениями изгиба σ_m , становится меньше энергии размагничивающего фактора ленточных тороидальных образцов K_N (8), то зависимость таких ГМС, как H_c и K_{II} , от диаметра тороида отсутствует [140]. Вследствие выполнения условия $K_\sigma < K_N$ даже в сильно изогнутой ленте во всем её объёме доменная структура будет состоять из продольных пластинчатых доменов. Это предопределяет величину $K_{II} > 0,90$ (острую продольную магнитную текстуру), отсутствие зависимости указанных выше ГМС от диаметра тороидов D , а также очень низкие значения начальной проницаемости μ_a . Последнее обстоятельство обусловлено тем, что величина начальной проницаемости зависит не только от пиннинга границ доменов, но и от их удельной площади S (S – фактор), что следует из выражения (7) для этого свойства.

В ряде работ изучались динамические магнитные свойства аморфных сплавов, т.е. свойства, измеренные в переменных магнитных полях. Так, например, в работе [87] весьма подробно изучили зависимость динамической коэрцитивной силы аморфной проволоки сплава $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$ в частотном диапазоне 0...1 кГц, а в работе [143] – частотную зависимость составляющих комплексной проницаемости $\tilde{\mu}(f)$ аморфного

сплава $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. В последней работе измерения составляющих $\tilde{\mu}(f)$, а именно μ' и μ'' , проводились при разных диаметрах тороидальных образцов. В работах [144, 145] зависимость начальной проницаемости аморфных сплавов на основе кобальта от частоты магнитного поля изучали в широком диапазоне частот – вплоть до 10^7 Гц. Однако эксперименты выполнялись на тороидальных образцах одного диаметра.

В представленном разделе диссертации приводятся результаты исследования модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$, у которого значения λ_s ниже критической величины λ_s^0 . Опытные данные по влиянию изгибных напряжений на ГМС впервые получены, во-первых, в широком диапазоне частот переменного магнитного поля (от 0,1 кГц до 20 кГц) и, во-вторых, не только на исходных образцах, т.е. в состоянии после закалки из жидкости, но и на образцах, прошедших предварительный отжиг. В таком контексте, насколько нам известно, исследования ещё не проводились.

3.4.2 Результаты экспериментов и их интерпретация

Измерения, проведенные в статическом режиме (см. ниже), показали, что такие ГМС, как H_c и K_H , не зависят заметным образом от диаметра тороида D . Это отвечает условию $K_\sigma < K_N$ и объясняет высокое значение коэффициента K_H (≥ 0.9) в изученном сплаве.

С увеличением частоты магнитного поля f , независимо от состояния образцов (исходное или отожженное), происходит деградация ГМС (H_c , μ). Однако характер зависимости этих свойств от диаметра тороида D зависит от частоты f (рис. 33). Для исходных образцов (см. рис. 33) при низких частотах (НЧ) $f < 1$ кГц, динамическая коэрцитивная сила, подобно статической коэрцитивной силе ($f=0$), практически не зависит от D . Однако, при высоких частотах (ВЧ) динамическая коэрцитивная сила уменьшается с ростом диаметра D . Проницаемость μ_5 исходных образцов ведет себя иначе: при ВЧ она, напротив, очень слабо зависит от D , а при НЧ – существенно возрастает с увеличением D . Коэффициент K_H при этом практически не зависит от диаметра D (рис. 34, б, кривая 1). Это означает, что изгибные напряжения не повлияли на характер доменной структуры и что они не изменили соотношение между константами K_σ и K_N , т.е. продолжает выполняться условие $K_\sigma < K_N$.

В отожжённых при температурах 125°C и 175°C ($T_a < T_c$) наблюдаются закономерности частотного характера, качественно подобные таковым в исходных образцах – H_c практически не зависит от D при НЧ, а μ_5 – при ВЧ. Температура отжига $T_a=125^\circ\text{C}$ была выбрана из условия, что стабилизация ГД в заметной степени ещё не

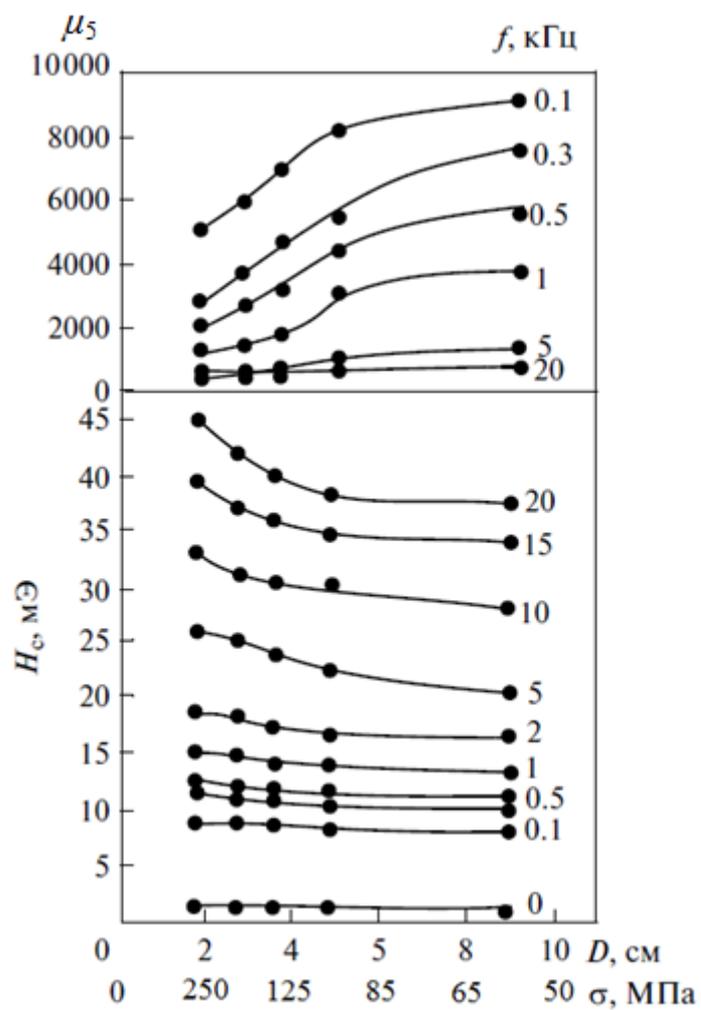


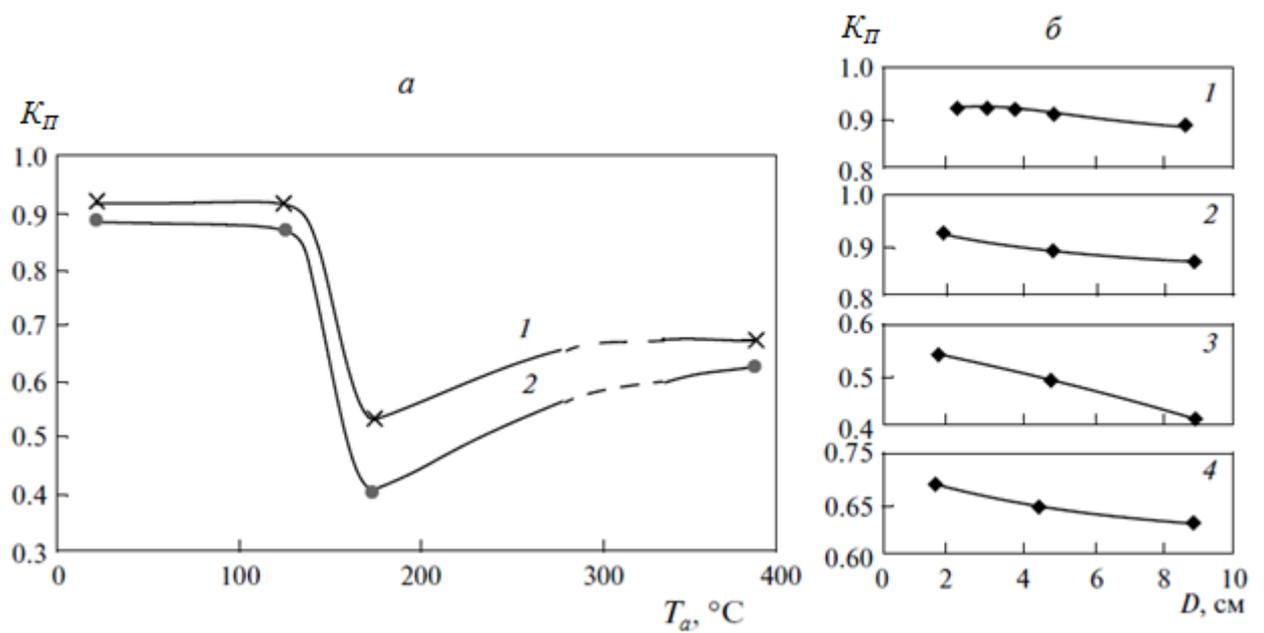
Рисунок 33 – Зависимость коэрцитивной силы H_c и проницаемости μ_5 исходных образцов от частоты f магнитного поля (указана на рисунке) и диаметра тороида D .

проявляется, а изменение ГМС (рост μ_5 и уменьшение H_c) обусловлено начальными стадиями гомогенизации аморфной фазы. Отжиг же при $T_a=175^\circ\text{C}$ выбран потому, что он отвечает максимальной стабилизации ГД вследствие направленного упорядочения (см. рис. 15, *a*).

Отметим роль магнитострикции в формировании ГМС, зависимость которой в изученном сплаве от температуры изохронного отжига представлена на рис. 15, *a*. Характер влияния магнитострикции на прямоугольность петли гистерезиса (коэффициент K_{II}) тороидальных образцов в зависимости от вида их исходной магнитной текстуры был проанализирован в работе [129]. В частности, было показано, что в случае магнитно-анизотропного материала с осью легкого намагничивания вдоль длины ленты ($K_{II}=1$) увеличение магнитострикции приводит к снижению прямоугольности петли гистерезиса – коэффициента K_{II} . Как видно из рис. 34, такая ситуация соотносится к изученному сплаву: в исходном состоянии $K_{II} > 0,90$, а увеличение λ_s с ростом температуры изохронного отжига T_a вызывает существенное понижение величины K_{II} . Однако, весьма резкое падение K_{II} при $T_a > 125^\circ\text{C}$ может быть также обусловлено стабилизацией ГД вследствие направленного упорядочения [97], что видно из данных, приведенных на рис. 15, *a*.

На рис. 34, *a* также показано, как диаметр тороида D влияет на зависимость K_{II} от температуры отжига T_a и как температура отжига T_a сказывается на зависимости коэффициента K_{II} от диаметра тороида D (см. рис. 34, *б*). Видно, что в исходных образцах и образцах, отожжённых при $T_a=125^\circ\text{C}$, наряду с высоким значением коэффициента K_{II} ($\sim 0,90$), практически отсутствует его зависимость от D (его величина в исходных образцах изменяется от 0,92 до 0,90). Это означает, что для этих образцов все ещё выполняется неравенство $K_N > K_\sigma$. Однако уже для образцов, прошедших отжиг при $T_a \geq 175^\circ\text{C}$, из-за увеличения магнитострикции (см. рис. 15, *a*) и соответственно энергии магнитоупругой анизотропии K_σ скорее всего выполняется условие $K_N < K_\sigma$ со всеми вытекающими отсюда последствиями: резким уменьшением коэффициента K_{II} и появлением отчетливой зависимости K_{II} от D .

До сих пор рассматривались закономерности, связанные с влиянием частоты магнитного поля и диаметра тороида на ГМС в исходных образцах и образцах, отожжённых при температурах ниже точки Кюри (260°C). Интерес представляют данные экспериментов, полученные на образцах, прошедших отжиг при температурах, превышающих точку Кюри, когда скорость охлаждения после такого отжига должна сильно влиять на уровень ГМС из-за того, что от этого фактора зависит степень стабилизации ГД вследствие направленного упорядочения. В самом деле, как видно из



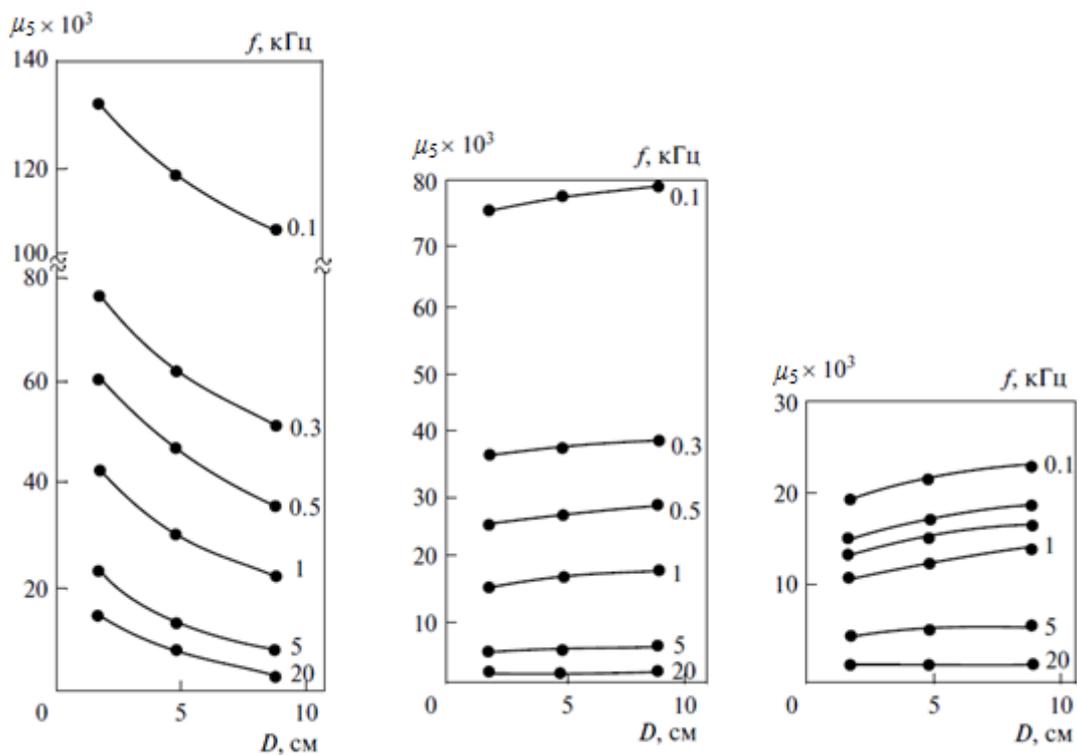
a – зависимость K_H от температуры отжига для образцов с $D=1,75$ см (1) и $D=8,9$ см (2);
б – зависимость K_H от диаметра тороида D в исходном образце (1) и после отжига при температурах 125°C (2), 175°C (3) и 390°C (4). Охлаждение на воздухе.

Рисунок 34 – Закономерности влияния изгибных напряжений (диаметра тороидальных образцов D) и температуры отжига T_a на коэффициент прямоугольности петли гистерезиса K_H .

рис. 35, после высокотемпературного отжига при 390°C величина проницаемости сильно зависит от скорости охлаждения после отжига. Так, например, величина μ_5 в тороидах с $D=1,75$ см при частоте $f=0,1$ кГц составляет: 130 000, 75 000 и 20 000, соответственно, после охлаждения в воде, на воздухе и с печью. Видно также, что при относительно медленном охлаждении (на воздухе или с печью) наблюдаются качественно те же закономерности, которые присущи исходным образцам и образцам, отожжённым при температурах 125°C и 175°C: значение μ_5 возрастает с увеличением диаметра тороида D при малых частотах, а при высоких частотах зависимость μ_5 от D фактически отсутствует. Рост проницаемости μ_5 , значение которой в исходных образцах составляет не более 2 000 (см. рис. 15, а), до значений, которые после отжига при 390°C достигают приведенных выше величин, отражает решающую роль гомогенизации аморфной фазы вследствие выхода избыточного свободного объема и процесса релаксации изгибных и закалочных напряжений (см. рис. 15, з) в формировании ГМС при отжиге [95].

Совсем другая, воистину парадоксальная картина наблюдается в случае быстрого охлаждения после отжига при 390°C (см. рис. 35, а). Во-первых, при всех применяемых в работе частотах наблюдается весьма четко выраженная зависимость μ_5 от D . Во-вторых, μ_5 не уменьшается, как при относительно медленном охлаждении, а возрастает с уменьшением D – с увеличением напряжений изгиба. Такое поведение проницаемости, естественно, не может быть описано в рамках классической модели перемагничивания (модели Кондорского – Керстена) [97], основанной на механизме перемагничивания путем смещения жёстких ГД.

Структурное состояние аморфной фазы образцов, прошедших после отжига при 390°C охлаждение в воде, характеризуется тем, что в ней, во-первых, в минимальной степени выражен композиционный ближний порядок изотропного типа [89] и, во-вторых, в ней отсутствует ближний порядок анизотропного типа, обусловленный направленным упорядочением под действием сил магнитной природы (сил квазидипольного взаимодействия). Кроме того, как следует из рис. 15, а, отжиг в районе 390°C приводит к изменению знака магнитострикции λ_s . Этому, естественно, сопутствует кардинальная перестройка доменной структуры, а следовательно, изменяется относительный вклад процессов смещения ГД и вращения векторов I_s доменов в намагничивание таких аморфных лент. Все это, очевидно, способствует проявлению тех механизмов перемагничивания, которые потенциально могут обуславливать необычные ("аномальные") закономерности в поведении проницаемости образцов, прошедших такую термическую обработку.



a – охлаждение в воде; *б* – охлаждение на воздухе; *в* – охлаждение с печью

Рисунок 35 – Влияние скорости охлаждения после отжига при температуре 390°C на проницаемости μ_5 и на её зависимость от диаметра тороидальных образцов и частоты перематгничивания f (указана на рисунке).

Одним из таких механизмов перемагничивания, если ориентироваться на выводах работ [144, 145], может быть механизм, основанный на модели перемагничивания путём смещения гибких ГД, предложенной К.М. Поливановым [146]. Частотная зависимость комплексной проницаемости $\tilde{\mu}(f)$ в рамках предложенной модели связывается с индуцированными микровихревыми токами, возникающими при перемагничивании. Этот механизм, по мнению автора работ [144, 145], дает наиболее адекватное описание релаксационных по своей природе спектров упругой $\mu'(f)$ и вязкой $\mu''(f)$ составляющих комплексной проницаемости $\tilde{\mu}(f)$. Влияние диаметра тороида D на эти спектры [143] обусловлено перестройками доменной структуры. Эти перестройки, в свою очередь, приводят к изменению пространственного распределения микровихревых токов и соответственно к характеру их релаксации.

На основе представлений об определяющей роли микровихревых токов в формировании релаксационных спектров в указанных выше работах была также сформулирована модель для случая, когда микровихревые токи индуцируются обратимым вращением векторов I_s поперечных доменов, т.е. для образцов с поперечной магнитной текстурой. В работе [144] получены экспериментальные данные, позволяющие предполагать, что относительный вклад в измеряемую динамическую проницаемость от процесса вращения векторов I_s возрастает по мере увеличения частоты перемагничивания. Поскольку в результате изгиба в аморфной ленте действуют как растягивающие (выше средней плоскости ленты), так и сжимающие напряжения (ниже средней плоскости ленты), которые создают полосовую доменную структуру с разным направлением векторов I_s , то проницаемость таких образцов будет зависеть от относительного вклада процесса смещения гибких ГД и процесса вращения векторов I_s в её величину. Относительный вклад этих процессов может изменяться из-за того, что граница между слоями, намагниченными вдоль и поперек оси ленты, смещается под действием изгибных напряжений по отношению середины ленты, вызывая тем самым изменение объемов, где действуют разные механизмы перемагничивания [129].

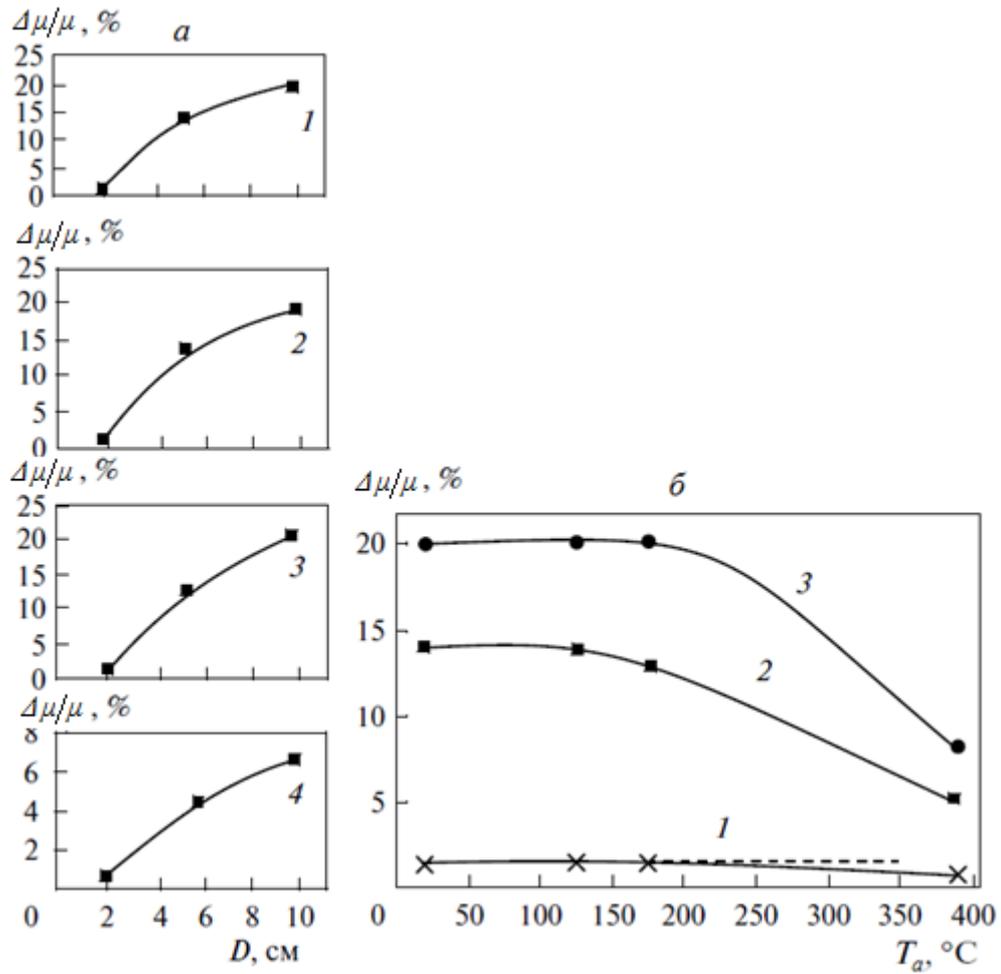
Рассмотренные выше особенности структурно-магнитного состояния аморфной фазы, возникающие в результате быстрого охлаждения после высокотемпературного отжига при 390°C , очевидно, являются причиной наблюдаемых необычных зависимостей динамической проницаемости μ_5 от диаметра тороидальных образцов. Сами эти зависимости можно рассматривать как проявление преобладающей роли механизма микровихревой релаксации, порождаемой процессами перемагничивания путем смещения гибких ГД и путем вращения векторов I_s доменов поперечной

ориентации. Однако пока нет предпосылок для объяснения того, почему вихревые токи, порождаемые этими механизмами перемагничивания при определенном структурно-магнитном состоянии аморфных сплавов, могут вызывать именно те закономерности, которые наблюдаются в экспериментах, проведенных на быстроохлаждённых образцах.

В ряде работ [147–149] отклонение потерь за цикл от линейной частотной зависимости также связывают с характером движения именно гибких ГД. В частности, авторы работы [149] в рамках модели "фазового" изгиба ГД полагают, что по мере увеличения частоты механизм перемагничивания постепенно изменяется от неоднородного скачкообразного смещения жёстких ГД к более плавному смещению гибких ГД, средняя скорость смещения которых выше, чем скорость смещения жестких ГД.

Остановимся на закономерностях влияния изгибных напряжений и температуры отжига на величину ВСП $\Delta\mu/\mu$, когда она оценивается относительным ее спадом в течение 30 мин ($\Delta\mu = \mu_{t=15c} - \mu_{t=30\text{мин}}$, $\mu = \mu_{t=15c}$). Данные по этому вопросу приведены на рис. 36. Видно, что независимо от состояния (исходное или отожженное) в тороидальных образцах с наиболее малым диаметром ($D=1,75$ см) ВСП выражен очень слабо (величина $\Delta\mu/\mu$ составляет не более 2%) и практически не зависит от температуры отжига (см. рис. 36, б, кривая 1).

Другие закономерности присущи для тороидальных образцов с диаметром $D=4,8$ см и $8,9$ см. Во-первых, наблюдается зависимость ВСП от уровня изгибных напряжений: чем ниже эти напряжения (больше диаметр D) и чем выше соответственно проницаемость, тем больше $\Delta\mu/\mu$. Так, если в исходных образцах с $D=1,75$ см $\Delta\mu/\mu \approx 2\%$, то в образцах с $D=8,9$ см $\Delta\mu/\mu$ достигает 20%. Эта закономерность отвечает теоретическим предсказаниям для лент аморфных сплавов с высокой прямоугольностью петли гистерезиса [150], какой и обладает изученный сплав в исходном состоянии. Во-вторых, в случае образцов с диаметром $4,8$ см и $8,9$ см наблюдается весьма своеобразная зависимость $\Delta\mu/\mu$ от температуры отжига (см. рис. 36, б). Видно, что величина $\Delta\mu/\mu$ после низкотемпературных отжигов при температурах 125°C и 175°C изменяет свое исходное значение весьма слабо. Но в любом случае наблюдается весьма резкое уменьшение ВСП после высокотемпературного отжига при температуре 390°C (величина $\Delta\mu/\mu$ приобретает значение $5...8\%$ – в $2,5...3$ раза меньше, чем в исходных образцах). Последняя закономерность связана с тем обстоятельством, что, несмотря на глубокую гомогенизацию аморфной фазы, уже в процессе сравнительно медленного охлаждения



a – исходное состояние (1); после отжига при 125°C (2); 175°C (3); 390°C (4);

б – $D=1,75$ см (1); 4,8 см (2); 8,9 см (3).

Частота магнитного поля $f=1$ кГц. Охлаждение на воздухе.

Рисунок 36 – Влияние диаметра тороидального образца D и температуры отжига T_a на временной спад проницаемости $\Delta\mu/\mu$ за период времени 30 мин (*a*) и влияние температуры отжига $T_a(0,5$ ч) на $\Delta\mu/\mu$ в образцах с разным диаметром (*б*).

после отжига при 390°C (охлаждение осуществляли на воздухе) протекает необратимая стабилизация ГД, которая приводит как к уменьшению проницаемости, так и величины $\Delta\mu/\mu$.

3.4.3 Заключение

Показано, что для аморфных сплавов на основе кобальта со столь низкой магнитострикцией, что коэффициент K_{II} в исходном состоянии близок к единице, наблюдаются весьма своеобразные закономерности в поведении динамических гистерезисных магнитных свойств под влиянием изгибных напряжений. В исходных образцах и в образцах, прошедших отжиг с последующим медленным охлаждением, зависимость динамической коэрцитивной силы от диаметра тороида D практически отсутствует при низких частотах ($f < 1$ кГц), а при высоких частотах эта зависимость отчётливо выражена – H_c уменьшается с увеличением D . В случае же проницаемости μ_5 наблюдаются закономерности обратного характера: зависимость μ_5 от D отсутствует при высоких частотах и наблюдается рост μ_5 с увеличением D при низких частотах перемагничивания.

В тороидальных образцах, подвергнутых высокотемпературному отжигу (390°C), сильно выражена зависимость проницаемости от скорости последующего охлаждения. Высокое значение проницаемости при быстром охлаждении (в воде) объясняется подавлением процесса стабилизации границ доменов вследствие направленного упорядочения. В таких образцах устанавливается структурно-магнитное состояние, которое обуславливает появление необычной закономерности, а именно, увеличение проницаемости с уменьшением радиуса тороидальных образцов, т.е. с увеличением изгибных напряжений.

Показано, что величина временного спада проницаемости в изученном модельном аморфном сплаве зависит от диаметра тороидальных образцов – величина $\Delta\mu/\mu$ уменьшается от значения 20% при $D=8,9$ см, до примерно 2% при $D=1,75$ см. Низкое исходное значение $\Delta\mu/\mu$ в образцах с $D=1,75$ см сохраняется и после отжигов вплоть до предкристаллизационных температур.

Обнаруженные закономерности влияния диаметра тороидальных образцов на динамические магнитные свойства обсуждены с позиций гипотезы о смене механизма перемагничивания при переходе от статических к динамическим измерениям, а именно, от перемагничивания путем смещения жёстких границ доменов к перемагничиванию путем смещения гибких границ доменов.

3.5 Закономерности релаксации изгибных напряжений и явление обратимости остаточных напряжений в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ в сопоставлении с аморфным сплавом на основе железа состава $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$

3.5.1 К постановке задачи

Напряженно-деформированные состояния могут возникать в аморфных сплавах в зависимости от уровня внешних напряжений и температуры [151]. Эти состояния удобно рассмотреть с помощью схемы, приведенной на рис. 37. При низких температурах и относительно малых напряжениях аморфные сплавы находятся в чисто упругом состоянии (I) и их механическое поведение описывается законом Гука: $\sigma_0 = E\varepsilon_0$. При более высоких температурах, когда становятся возможными обратимые локальные термически активируемые атомные перегруппировки в присущих для аморфных сплавов центрах релаксации, напряженно-деформированное состояние становится неупругим (II). При еще более высоких температурах, приближающихся к температуре кристаллизации T_x (или температуре стеклования T_g), доминирующим становится необратимое вязкое течение, реализующееся в равномерно распределенной по образцу однородной деформации. Это состояние можно определить как упруго-вязкое состояние (III). Следует также выделить область напряжений и температур, в которой напряженно-деформированное состояние обладает признаками состояний II и III (условно – смешанное состояние). Состояния IV и V (пластическое и состояние разрушения) указаны на рис. 37 лишь для полноты картины, поскольку те напряжения, которые создаются при изгибе ленты не обеспечивают «попадание» в эти напряженно-деформированные состояния.

Как известно, явление неупругости проявляется в том, что в результате приложения в момент времени t_1 упругого напряжения σ_0 мгновенно появляется гуковская деформации ε_0 , которая не остается постоянной во времени – она возрастает. В аморфных сплавах это происходит вследствие локальных атомных перестроек, которые обеспечивают минимизацию свободной энергии аморфной фазы в условиях действия на нее изгибных напряжений. Возникающую с течением времени добавочную к гуковской деформацию определяют как неупругую деформацию $\varepsilon_{ну}$, а сам процесс ее изменения с течением времени определяют как прямое упругое последствие. Если через некоторое время снять исходное напряжение σ_0 , то, естественно, гуковская упругая деформация ε_0 будет снята, но будет присутствовать остаточная деформация $\varepsilon_{ну}$. В отличие от остаточной

пластической деформации она с течением времени уменьшается, стремясь к нулевому значению. Это явление определяют как обратное упругое последствие. Оно обусловлено тем, что в аморфной фазе происходят перестройки, переводящие атомную структуру в локальных центрах релаксации в исходное состояние, которое было в них до приложения нагрузки.

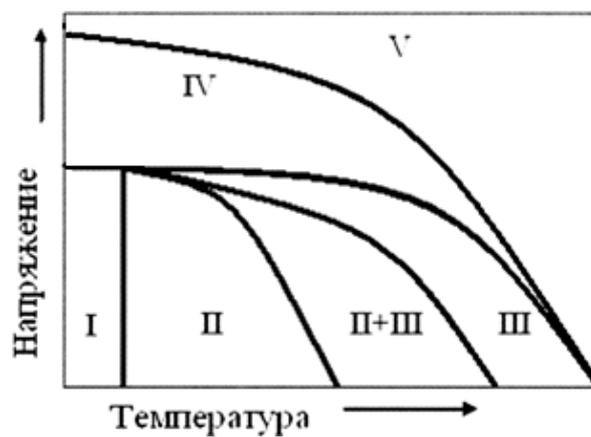
Цель данного раздела диссертации – на примере аморфных сплавов на основе железа и кобальта, предельно отличающихся своими свойствами, выявить наиболее характерные для явления обратимости остаточных изгибных напряжений закономерности и предпринять попытку дать им объяснение.

3.5.2 Релаксационные закономерности в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$

Экспериментальные данные для исходных (свежезакаленных) образцов сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ (сплава А) приведены на рис. 38. Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений $\gamma(t_a)$ демонстрируют все характерные закономерности, которые присущи рассматриваемому явлению (см. [89]). Как видно из рис. 38, а, наблюдаются две стадии релаксации – быстрой и относительно медленной, причем последняя из них в достаточно хорошем приближении описывается $\ln t_a$ -законом*. «Критическая» температура отжига T_σ , ниже которой релаксация изгибных напряжений не развивается составляет для сплава А около 200°C при выдержке 30 мин. При достаточно длительных выдержках степень релаксации изгибных напряжений достигает квазипредельных значений γ_m , величина которых уменьшается с ростом температуры отжига (кривая 1, рис. 39).

Данные о закономерностях обнаруженного явления обратимости остаточных изгибных напряжений (ИН) в сплаве А демонстрируются на рис. 38, б. Видно, что в процессе отжига лент сплава А в свободном состоянии происходит или полное, или частичное выпрямление лент. Полное их выпрямление происходит при температурах отжига 240°C и 250°C, а при $T_a > 250^\circ\text{C}$ происходит только частичное выпрямление лент, причем с повышением температуры отжига степень выпрямления лент уменьшается. При температуре отжига $T_a = 395^\circ\text{C}$, при которой изгибные напряжения подверглись полной релаксации ($R_{T,t} = R_0$, а $\gamma = 0$), выпрямление лент полностью отсутствует.

* Теоретический анализ этих закономерностей приведен в [89].



I – упругое состояние; II – состояние неупругости; III – упруго-вязкое состояние; (II+III) – смешанное состояние, обладающее признаками состояний II и III; IV – пластическое состояние, предшествующее разрушению, и V – состояние разрушения.

Рисунок 37 – Различные виды напряженно-деформированного состояния аморфных сплавов в зависимости от величины внешних напряжений и температуры отжига.

Полное выпрямление лент происходит в условиях отсутствия при отжиге выхода избыточного свободного объема, который в сплавах на основе Со в заметной степени проявляется только при $T_a > 250$ С [130, 131]. Кроме того, как показали эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей, до температуры отжига 250°С в сплаве А отсутствуют также процессы кластеринга – интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей $J(0)$ в этом интервале температур отжига практически не изменяется (рис. 15, в). Но, очевидно, основным моментом является то, что до температуры отжига $T_a = 250$ С релаксация ИН не совершается за счет необратимой вязкой деформации, которая проявляет себя только при более высоких температурах отжига. Другими словами, можно считать, что при $T_a \leq 250$ °С сплав А находится в неупругом напряженно-деформированном состоянии II, а релаксация ИН развивается в условиях отсутствия в аморфной фазе необратимых структурных изменений, т.е. когда она находится в изоконфигурационном структурном состоянии. Именно поэтому после снятия внешних напряжений лента в процессе отжига при температурах 240°С и 250°С полностью выпрямляется, т. е. в этом случае в «чистом» виде наблюдается обратное упругое последствие.

Релаксация изгибных напряжений вследствие прямого упругого последствия, а также эффект обратимости остаточных изгибных напряжений есть следствие обратимых перестроек атомных конфигураций в таких локальных центрах релаксации, как дефекты τ -типа [100, 101] или/и двухуровневые системы [67] (см. также [89]). Дефекты τ -типа представляют собою локальные (на атомном уровне) участки аморфной фазы с высокими сдвиговыми напряжениями, обратимые атомные перестройки в которых вызывают прямое и обратное упругое последствие. Двухуровневые системы – это локальные участки аморфной фазы с ослабленными межатомными связями и с повышенной концентрацией свободного объема, существование которых также обеспечивает возможность протекания прямого и обратного упругого последствия.

На рис. 40 показан гипотетический вариант атомного строения такого центра релаксации. В исходном состоянии, когда $\sigma_m = 0$ конфигурация атомов в локальном центре релаксации пусть будет такой, как на схеме А. В процессе отжига под действием ИН в нем произойдет термически активируемая перегруппировка атомов в таком направлении, чтобы снизился уровень этих напряжений (конфигурация атомов на схеме Б). Соответственно возникает эффект прямого упругого последствия. В процессе же отжига после снятия внешних ИН в локальных центрах релаксации будут происходить атомные перестройки, переводящие их атомную структуру в исходное состояние (из состояния Б в состояние А), поскольку атомные конфигурации исходного состояния

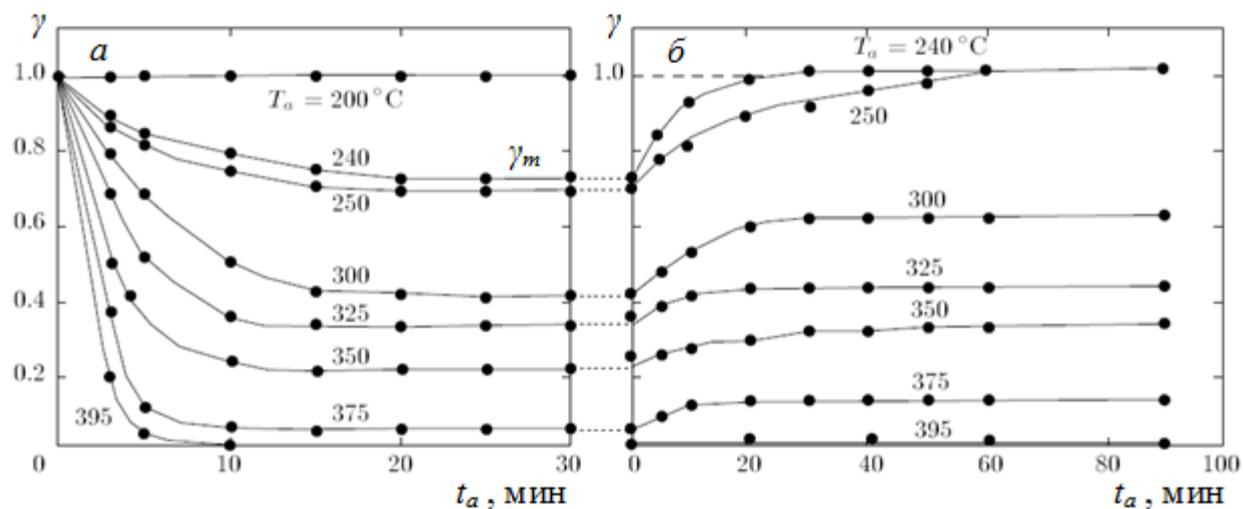
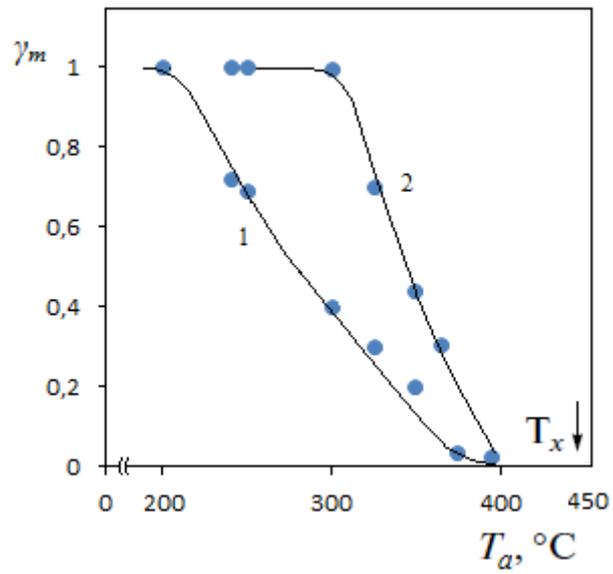


Рисунок 38 – Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений при разных температурах отжига T_a (указаны на рисунке) для исходных ленточных образцов модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3.7}\text{Cr}_{3.8}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{11}$ (а) и кинетические кривые релаксации остаточных изгибных напряжений в этих лентах, свободных от внешних напряжений (б).



1 – исходное состояние, 2 – после предварительного отжига при 395°С.

Рисунок 39 – Зависимость квазипредельного параметра γ_m от температуры отжига для модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$.

(состояния А) отвечают минимуму свободной энергии при $\sigma_m=0$. В результате остаточные изгибные напряжения будут уменьшаться, а лента выпрямляться, т.е. будет происходить обратное упругое последствие.

При более высоких температурах отжига ($T_a > 250^\circ\text{C}$) эффект обратного упругого последствия также проявляется, но он становится «неполным» – лента в результате отжига в свободном состоянии полностью не выпрямляется (параметр γ не достигает единичного значения). Это может быть обусловлено рядом причин.

1) При высоких температурах отжига в результате выхода избыточного свободного объема изменяется атомная структура аморфной фазы – она становится более плотноупакованной, так что вероятность перехода из структурного состояния Б точно в состояние А уменьшается – состояния А не могут быть повсеместно восстановлены после снятия внешних напряжений.

2) Данные по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей указывают на то, что при температурах отжига, превышающих 250°C , отчетливо фиксируется развитие кластеринга – интенсивность малоуглового рассеяния возрастает (см. рис. 15, в).

3) При повышенных температурах отжига ($T_a > 250^\circ\text{C}$) релаксация изгибных напряжений в той или иной степени осуществляется за счет необратимой деформации, вызванной вязким течением (область смешанного напряженно-деформированного состояния II+III). Это может быть основной причиной.

Все отмеченные выше процессы структурной релаксации являются необратимыми, а с увеличением температуры отжига их влияние на степень обратимости остаточных изгибных напряжений усиливается. При температуре отжига 395°C , по всей вероятности, реализуется только упруго-вязкое напряженно-деформированное состояние III, при котором доминирующим механизмом в развитии релаксации изгибных напряжений становится сугубо необратимое вязкое течение.

Рассмотрим данные экспериментов, позволяющие выявить закономерности влияния предварительного отжига на развитие процессов релаксации изгибных (исходных и остаточных) напряжений (рис. 41). После предварительного отжига сплав находится в топологически равновесном состоянии, поэтому отжижки нарастающей интенсивности не изменяют структурное состояние аморфной фазы. Кроме того, в результате увеличения плотности укладки атомов в аморфной фазе диффузионная подвижность атомов понижается (см. [89]). Это является причиной уменьшения скорости релаксации изгибных напряжений (рис. 42) и повышения характерной температуры T_σ от 200 до 300°C (см. рис. 38, а). Кроме того видно (см. рис. 42), что в предварительно отожженных лентах изменяется сам характер кинетики релаксации изгибных напряжений – в таких лентах

начальная стадия быстрой релаксации отсутствует. Существенные изменения наблюдаются и в отношении квазипредельного параметра γ_m , а именно, величина этого параметра в предварительно отожженных лентах заметно больше, чем в исходных (кривая 2, рис. 39), а степень релаксации достигается за существенно более длительный период времени.

Как видно из рис. 41, б, в предварительно отожженных лентах, как и в исходных, наблюдается эффект обратимости остаточных изгибных напряжений. При температурах отжига $T_a=325^\circ\text{C}$ и 350°C происходит «полное» выпрямление аморфных лент ($\gamma=1$), а при более высоких температурах отжига – только частичное. Причем даже при температуре отжига 395°C наблюдается, хотя и слабое, выпрямление аморфных лент. Таким образом, можно констатировать, что предварительно отожженные ленты могут находиться в двух напряженно-деформированных состояниях: неупругом (II) или смешанном (II + III). Тот факт, что и после предварительного высокотемпературного отжига обратное упругое последствие полностью или частично проявляется, свидетельствует о том, что локальные центры релаксации, способные обратимо перестраивать свою структуру под действием внешних напряжений, внутренне присущи атомной структуре аморфных сплавов – они не подвержены отжигу.

3.5.3 Релаксационные закономерности в сплаве $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$

Результаты изучения закономерностей, связанных с релаксацией изгибных напряжений в сплаве $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$ (сплав Д), приведены на рис. 43. Видно (позиция а), что в сплаве на основе железа наблюдаются качественно те же закономерности релаксации изгибных напряжений, которые присущи сплаву А: отчетливо проявляются две стадии релаксации изгибных напряжений, при чем вторая стадия релаксации подчиняется $\ln t_a$ -закону; степень релаксации изгибных напряжений достигает квазипредельных значений γ_m , величина которых уменьшается с ростом температуры отжига; фиксируется температура T_σ , ниже которой за выбранный период времени (в данном случае – 0,5 ч) релаксация изгибных напряжений отсутствует. Однако интенсивность релаксационных процессов в сплавах А и Д существенно отличается. Так, в сплаве Д релаксация изгибных напряжений протекает уже при температурах отжига T_a , превышающих всего 80°C , в то время, как в сплаве А такая релаксация проявляет себя только при $T_a > 200^\circ\text{C}$ (см. рис. 38а). Соответственно характерная температура T_σ при выдержке 0,5 ч у сплава Д составляет около 80°C , а у сплава А – 200°C .

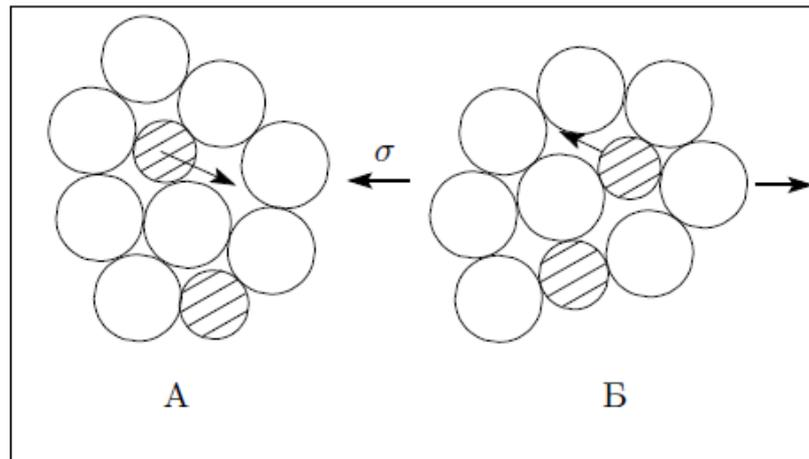


Рисунок 40 – Гипотетический вариант структурного строения центра релаксации, обратимые атомные перестройки в котором обуславливают прямое и обратное упругое последствие.

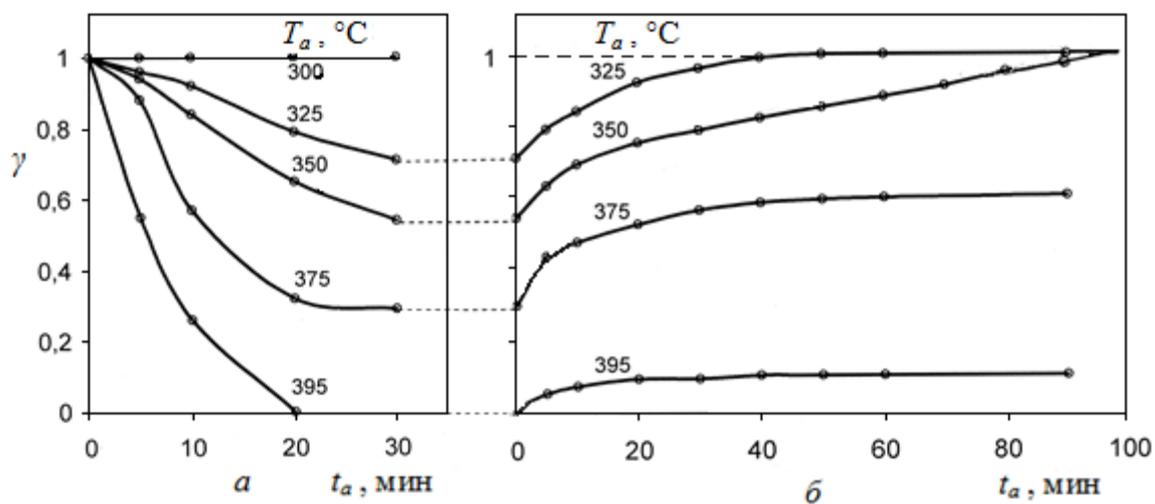
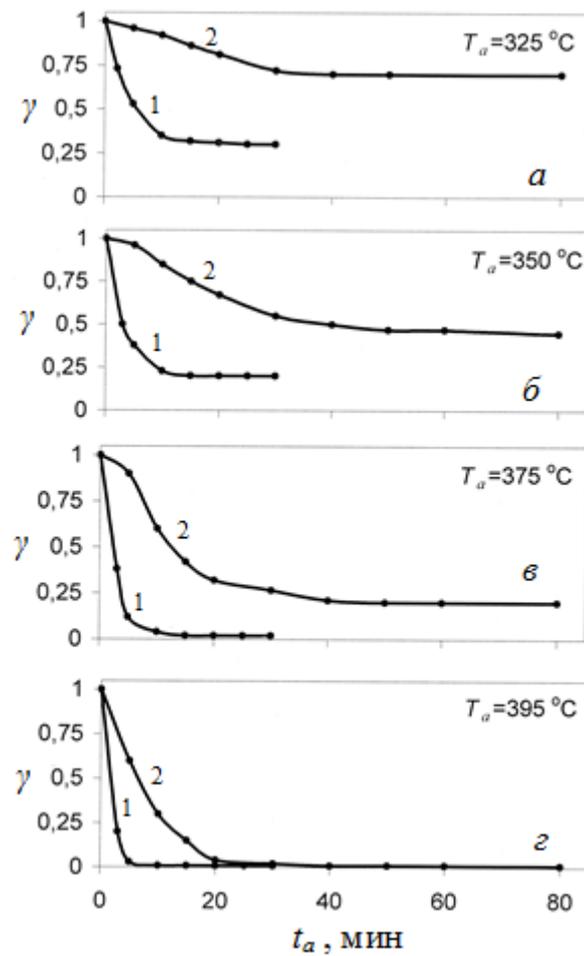


Рисунок 41 – Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений при разных температурах отжига T_a (указаны на рисунке) для модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$, прошедшего предварительный отжиг при температуре 395°C (а), и кинетические кривые релаксации остаточных изгибных напряжений в этих лентах, свободных от внешних напряжений (б).



1 – исходное состояние, 2 – после предварительного отжига при 395°C.

Рисунок 42 – Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений для модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{V}_{11}$ при разных температурах отжига T_a (указаны на рисунке).

Чтобы оттенить разницу в скоростях релаксации изгибных напряжений в образцах сплава на основе Co и на основе Fe, в качестве примера на рис. 44 приведены релаксационные кривые для исходных образцов этих сплавов, полученные при температуре отжига 240°C.

Описанные закономерности естественно связать с силами связи между атомами изученных сплавов, уровень которых определяет диффузионную подвижность атомов. Уровень сил связи можно оценить по величине температуры начала кристаллизации T_x . С этой целью были проведены эксперименты с помощью ДТА-метода (скорость нагрева 10 К/мин). Оказалось, что температура начала кристаллизации T_x для сплава Д составляет около 470°C, а для сплава А она существенно выше – 540°C. Этот результат позволяет в определенной мере понять особенности релаксации изгибных напряжений в изученных сплавах: чем меньше температура T_x , тем силы связи ниже, а диффузионная подвижность атомов соответственно выше. Отсюда вытекает, что в случае сплава Д релаксационные процессы, связанные с изгибными напряжениями, должны развиваться при более низких температурах отжига, чем в сплаве А, а при данной температуре отжига они должны протекать более интенсивно. Именно такие закономерности наблюдаются в эксперименте. Как видно из рис. 43, б, при отжиге лент сплава Д, когда они находятся в свободном состоянии, происходит или полное (при $T_a=90^\circ\text{C}$ и 100°C), или частичное (при $T_a>100^\circ\text{C}$) их выпрямление, т.е. наблюдается эффект обратимости остаточных изгибных напряжений. Полное выпрямление лент в сплаве Д происходит при температурах отжига 90°C и 100°C в то время, как в сплаве А оно наблюдается при температурах отжига 240°C и 250°C. Таким образом, можно констатировать, что прямое и обратное упругое последствие в «чистом» виде проявляется в сплаве Д при значительно более низких температурах отжига, чем в сплаве А. Это есть следствие того, что в сплаве Д сравнительно высокая диффузионная подвижность атомов, вследствие чего напряженно-деформированное состояние неупругости (состояние II) в нем сдвинуто в сторону низких температур отжига по отношению к его положению в сплаве А.

Выше были рассмотрены факторы, которые потенциально могут вызвать неполное выпрямление лент при их отжиге в свободном состоянии. К такому фактору, в первую очередь, следует отнести развитие при повышенных температурах ($T_a>100^\circ\text{C}$) вязкого течения, которое связано с перемещениями атомов на сравнительно большие расстояния и которое вызывает необратимую деформацию лент. Другим таким фактором может явиться процесс аннигиляции избыточной составляющей свободного объема – процесс, обуславливающий необратимое изменение топологии аморфной фазы. И, наконец, третьим фактором, который может повлиять на отсутствие полного выпрямления лент,

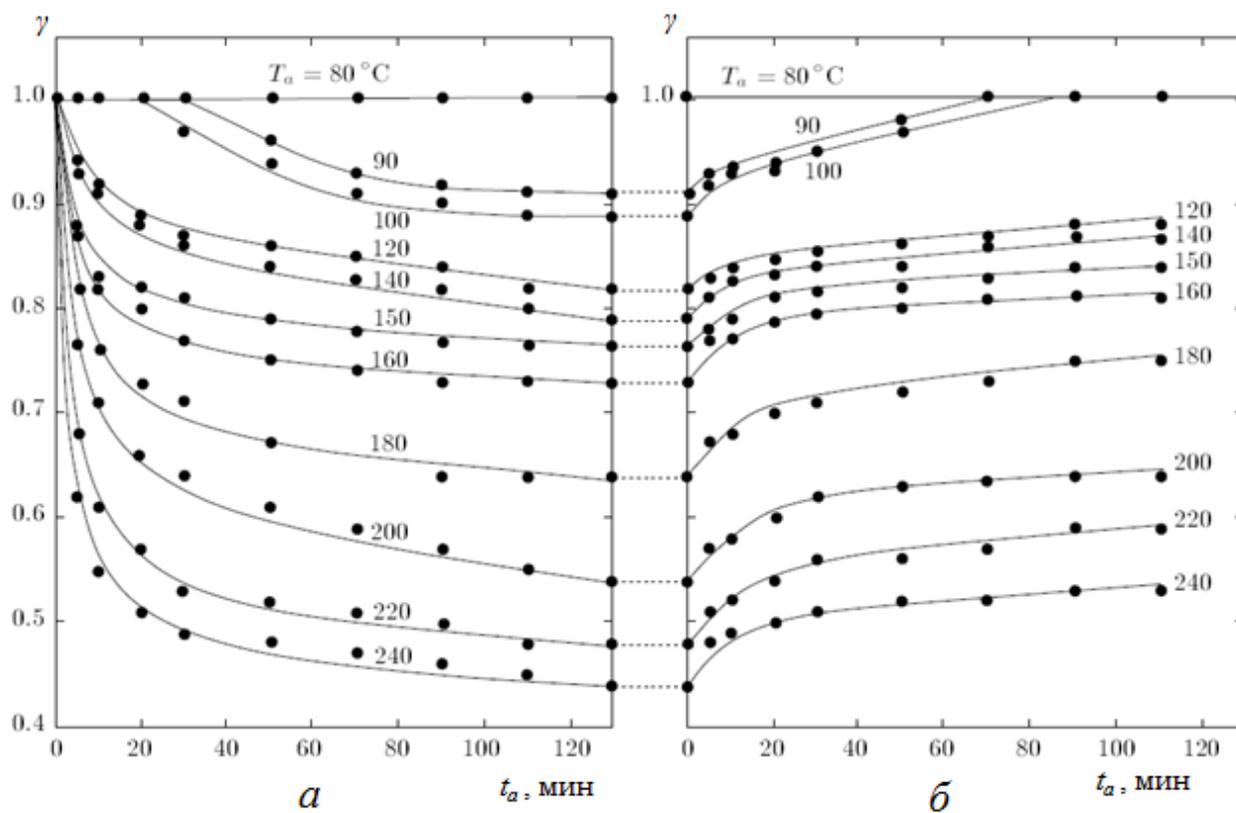


Рисунок 43 – Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений при разных температурах отжига T_a (указаны на рисунке) для исходных ленточных образцов аморфного сплава $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$ (а), и кинетические кривые релаксации остаточных изгибных напряжений в этих лентах, свободных от внешних напряжений (б).

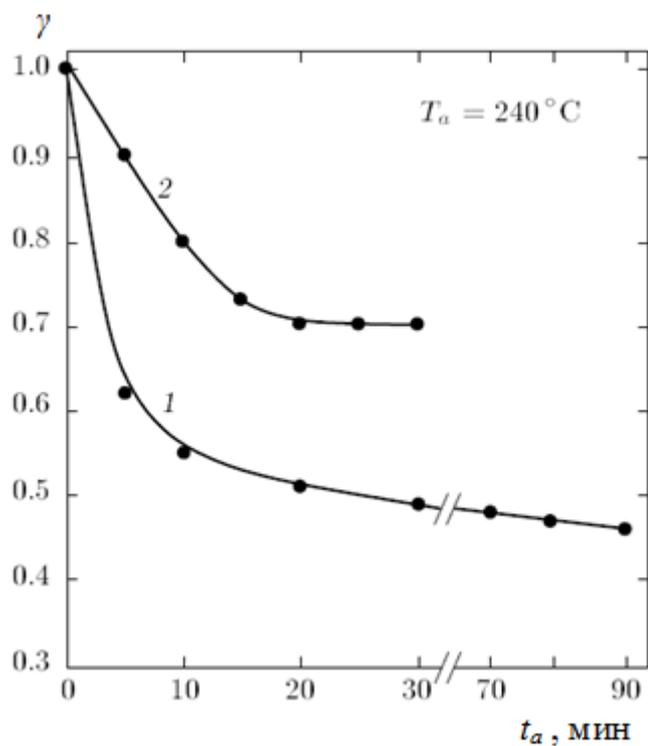


Рисунок 44 – Сравнение скоростей релаксации изгибных напряжений при температуре отжига 240°C в исходных образцах модельного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3.7}\text{Cr}_{3.8}\text{Si}_{12.5}\text{V}_{11}$ (кривая 1) и сплава $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2.9}\text{V}_{9.1}$ (кривая 2).

следует рассматривать развитие во время релаксации изгибных напряжений процесса кластеринга. Этот процесс в сплавах на основе железа развивается при более низких температурах отжига, чем в сплавах на основе кобальта (см. [89]).

3.5.4 Заключение

Выявлены закономерности релаксации изгибных напряжений в образцах аморфных сплавов на основе кобальта и на основе железа, находящихся или в исходном (свежезакаленном) состоянии, или в состоянии после предварительного высокотемпературного отжига. В предварительно отожженных образцах скорость релаксации изгибных напряжений значительно ниже, чем в исходных лентах, а начальная стадия быстрой релаксации в них отсутствует. Параметр релаксации изгибных напряжений γ как в исходных, так и предварительно отожженных образцах достигает в процессе отжига квазипредельных значений – γ_m . В предварительно отожженных образцах значения γ_m достигаются за существенно более длительный период времени, чем в исходных.

Обнаружено и изучено явление обратимости остаточных изгибных напряжений, проявляющееся в том, что в процессе отжига свободные от внешних изгибных напряжений ленты подвержены полному или частичному выпрямлению. Показано, что в предварительно отожженных лентах их полное выпрямление происходит при температурах отжига значительно более высоких, чем в исходных лентах. Особенности развития релаксации изгибных напряжений в сплавах на основе железа и кобальта трактуются как следствие различной диффузионной подвижности атомов в этих сплавах.

3.6 Закономерности влияния величины исходных изгибных напряжений на их релаксацию в процессе отжига аморфных магнитно-мягких сплавов разных классов

3.6.1 К постановке задачи

Аморфные сплавы (АС) являются не только метастабильными системами по отношению к кристаллическому состоянию, но одновременно они являются неравновесными системами, что связано с наличием в них избыточного свободного объема и структурной (топологической) локальной неоднородности в укладке атомов. Такая структурная неоднородность возникает в разных пространственных диапазонах [89]. В настоящее время принято описывать структурные флуктуации плотности в терминах внутренних полей напряжений соответствующего пространственного диапазона. В результате отжига атомная структура приобретает более низкоэнергетическое (более равновесное) состояние. Это происходит вследствие развития в аморфной фазе разных по своей природе необратимых релаксационных процессов, приводящих к выравниванию всех видов флуктуаций плотности, т.е. к гомогенизации аморфной фазы.

Одним из методов изучения релаксационных процессов при отжиге аморфных сплавов является метод, предложенный Люборским [84]. Он основан на изучении релаксации изгибных напряжений, искусственно создаваемых путем навивки ленты и её жесткой фиксации на оправке определённого радиуса R_0 (см. раздел 2.2.5). В результате атомных перестроек в аморфной фазе её структура при нагреве изменяется в таком направлении, которое в наибольшей степени отвечает равновесному состоянию в условиях действия изгибных напряжений. Вследствие этого исходные изгибные напряжения уменьшаются – происходит релаксация этих напряжений.

Можно предположить, что информация о закономерностях релаксации изгибных напряжений дает основание судить также о закономерностях релаксации закалочных напряжений, от которых во многом зависят гистерезисные магнитные свойства аморфных сплавов. Если такое предположение справедливо, то это создает условия для физической интерпретации влияния режимов термической обработки на гистерезисные магнитные свойства АС. Но это одна сторона вопроса. Магнитно-мягкие АС широко используют в современной технике в виде витых сердечников, при изготовлении которых в ленте возникают изгибные напряжения, приводящие к деградации магнитных свойств [127, 143, 152]. Поэтому изучение закономерностей релаксации этих напряжений при отжиге АС имеет и практическое значение.

Анализ работ, посвященных изучению релаксации изгибных напряжений в аморфных сплавах, позволяет прийти к двум заключениям. Во-первых, этот вопрос в большинстве случаев изучали в сплавах на основе железа и Fe-Ni, т.е. в сплавах с относительно высокой магнитострикцией насыщения λ_s ($>10 \cdot 10^{-6}$) [84, 85, 86, 153, 154]. Во-вторых, в этих работах обычно не указывали исходное значение изгибного напряжения. Очевидно, при этом предполагалось, что закономерности релаксации изгибных напряжений в процессе отжига не зависят от уровня исходных напряжений (от радиуса оправки R_0). В работах [91, 152, 155], в которых изучали закономерности релаксации изгибных напряжений в АС на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией, также не указывалась величина исходных изгибных напряжений.

Целью экспериментов, выполненных в данном разделе диссертации, является выяснение вопроса о том, как влияет (и влияет ли вообще) исходный уровень изгибных напряжений на закономерности их релаксации во время отжига в АС разных классов. Насколько нам известно, работы с такой целевой направленностью до сих пор не проводились.

3.6.2 Сплавы на основе железа с высокой магнитострикцией ($\lambda_s \geq 25 \cdot 10^{-6}$)

Сплав $Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$ (сплав Г)

Влияние уровня исходных изгибных напряжений σ_m (диаметра оправки D) на степень их релаксации в рассматриваемом сплаве при разных температурах отжига T_a в течение 0,5 ч показано на рис. 45. Основной вывод, который следует из этих экспериментальных результатов, состоит в том, что величина исходных изгибных напряжений σ_m в выбранных условиях отжига не влияет на степень релаксации этих напряжений. Видно также, что с увеличением температуры отжига степень релаксации изгибных напряжений, как и следовало ожидать, возрастает. Характер релаксационной функции $\gamma(T_a)$ приведен на рис. 46, а.

Сплав $Fe_{57}Co_{31}Si_{2,9}B_{9,1}$ (сплав Д)

В этом сплаве, как и в сплаве Г, величина исходных изгибных напряжений в диапазоне их вариаций (от $\sigma_m=57$ МПа до $\sigma_m=260$ МПа) не влияет на степень их релаксации в процессе отжига (рис. 45, б). Поэтому, как и ранее, степень релаксации изгибных напряжений в зависимости от температуры отжига T_a (0,5 ч) представлена одной функцией $\gamma(T_a)$ (рис. 46, б).

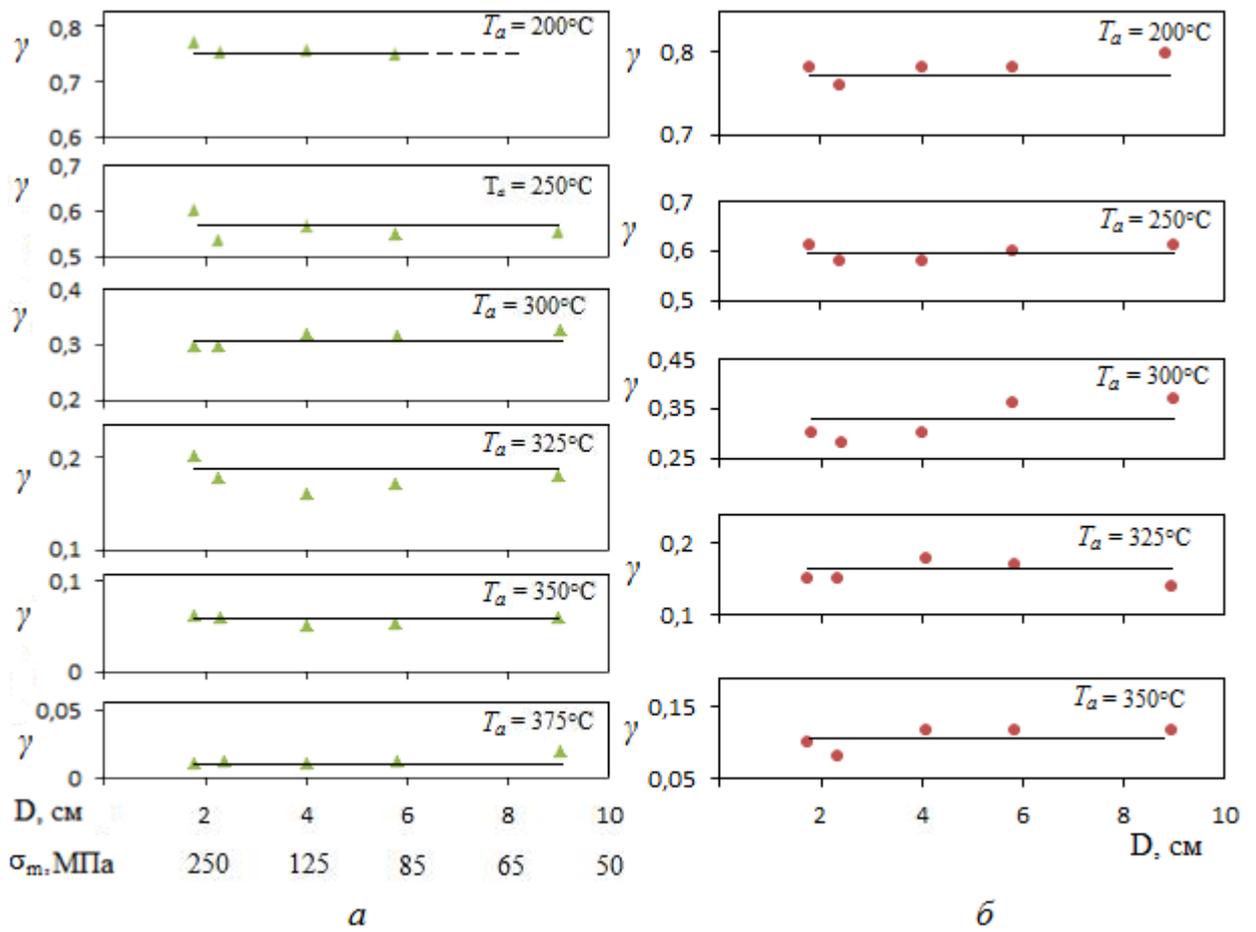
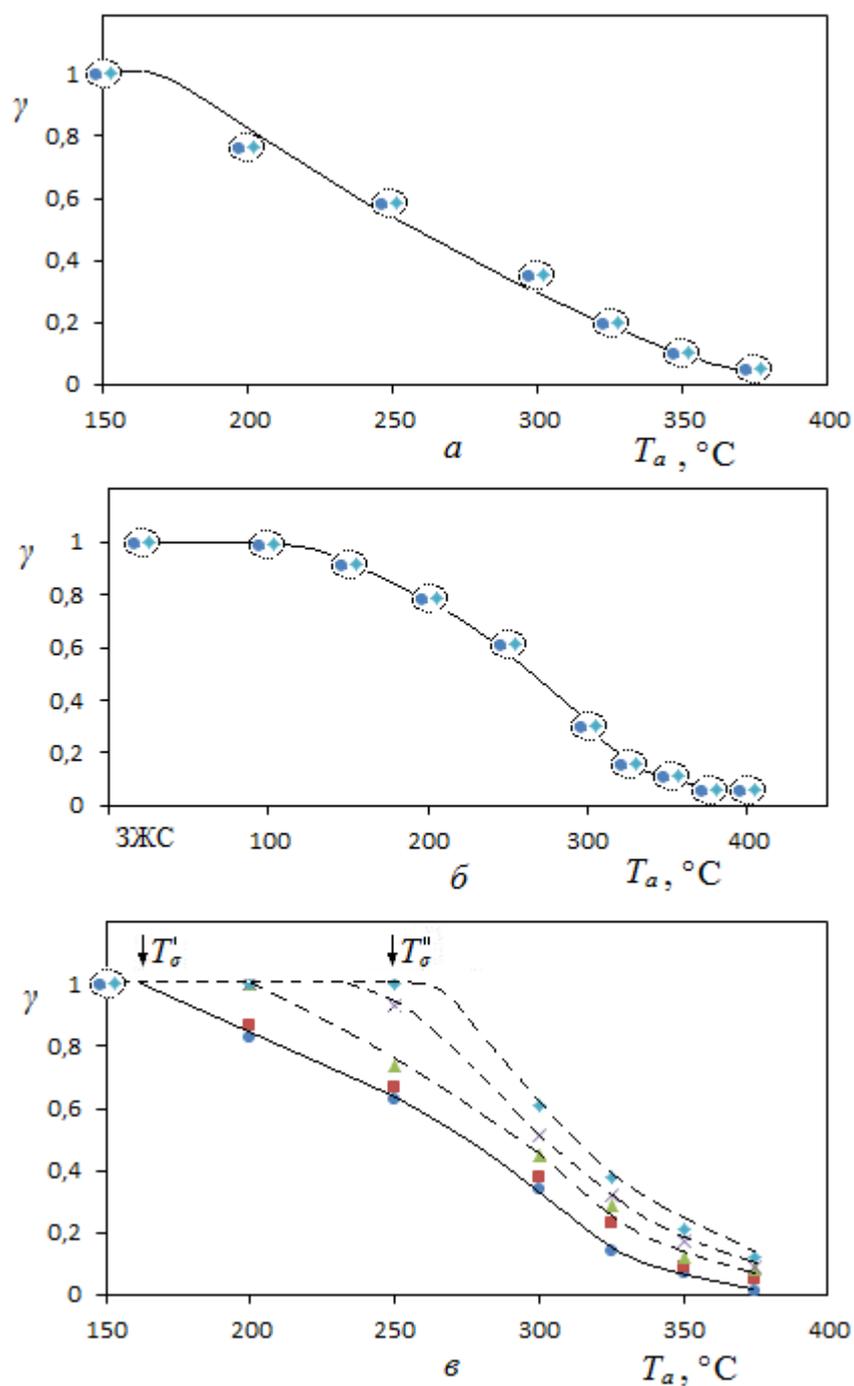


Рисунок 45 – Влияние величины исходных изгибных напряжений σ_m (диаметра оправки D) на закономерности их релаксации при разных температурах изохронного отжига T_a в течение 0,5 ч в аморфном сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$ (а) и в аморфном сплаве $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$ (б).



a – аморфный сплав $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$; b – сплав $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$; c – сплав $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_8\text{B}_{13}$.

● – 1,8 см; ■ – 2,3 см; ▲ – 4 см; × – 5,8 см; ◆ – 9,0 см.

Рисунок 46 – Влияние величины исходных изгибных напряжений σ_m (диаметра оправки D) на развитие процесса релаксации этих напряжений в зависимости от температуры отжига T_a в течение 0,5 ч.

Сплав $Fe_{78}Ni_1Si_8B_{13}$ (сплав E)

Как следует из данных, приведенных на рис. 46, в и 47, в сплаве E, т.е. в сплаве на основе железа, содержащем второй переходный элемент, а именно никель, степень релаксации изгибных напряжений зависит от уровня исходных напряжений. Чем выше исходные изгибные напряжения σ_m , тем больше степень их релаксации при отжиге. Так, например, при температуре отжига $T_a = 375^\circ\text{C}$ процесс релаксации практически полностью завершился за время выдержки 0,5 ч в лентах, навитых на оправку с $D = 1,8$ см ($\gamma \approx 0,02$), в то время как в лентах, навитых на оправку с $D = 9,0$ см, этот процесс ещё сравнительно далек от завершения ($\gamma \approx 0,13$). Видно также, что величина исходных изгибных напряжений определяет характер релаксационных кривых $\gamma(T_a)$: процесс релаксации этих напряжений развивается с наращиванием температуры отжига T_a тем интенсивнее, чем выше исходные напряжения. Температура T_σ , выше которой удается зафиксировать начальные стадии релаксации изгибных напряжений, также зависит от исходных их значений: чем они выше, тем «критическая» температура отжига T_σ ниже. Так, например, если эта температура для ленты, навитой на оправку с $D = 1,8$ см, составляет около 170°C (T'_σ на рис. 46, в), то для ленты, навитой на оправку с $D = 9,0$ см, она располагается в районе 250°C (T''_σ).

Подводя итог обсуждению обнаруженных закономерностей, относящихся к сплавам на основе железа (сплавы Г, Д и E), т.е. к сплавам с высокой магнитострикцией ($\lambda_s \geq 25 \cdot 10^{-6}$), можно выделить следующие ключевые моменты. Во-первых, можно констатировать, что в сплавах на основе железа возможны случаи, когда закономерности релаксации изгибных напряжений под влиянием отжига зависят от их исходного уровня. Именно такой случай характерен для аморфного сплава состава $Fe_{78}Ni_1Si_8B_{13}$, содержащему два переходных элемента – железо и никель. В то же время в сплаве на основе железа состава $Fe_{57}Co_{31}Si_{2,9}V_{9,1}$, также содержащем два переходных элемента – железо и кобальт, закономерности релаксации изгибных напряжений при отжиге не зависят от их исходного уровня. Интерес представляло бы выяснение роли и других переходных элементов на формирование описанных выше релаксационных процессов. Во-вторых, имеется основание полагать, что в аморфных сплавах на основе железа, в которых отсутствует второй переходный элемент, исходные изгибные напряжения не сказываются на развитии их релаксации. Об этом свидетельствуют результаты экспериментов, полученные на сплаве $Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$ (сплав Г).

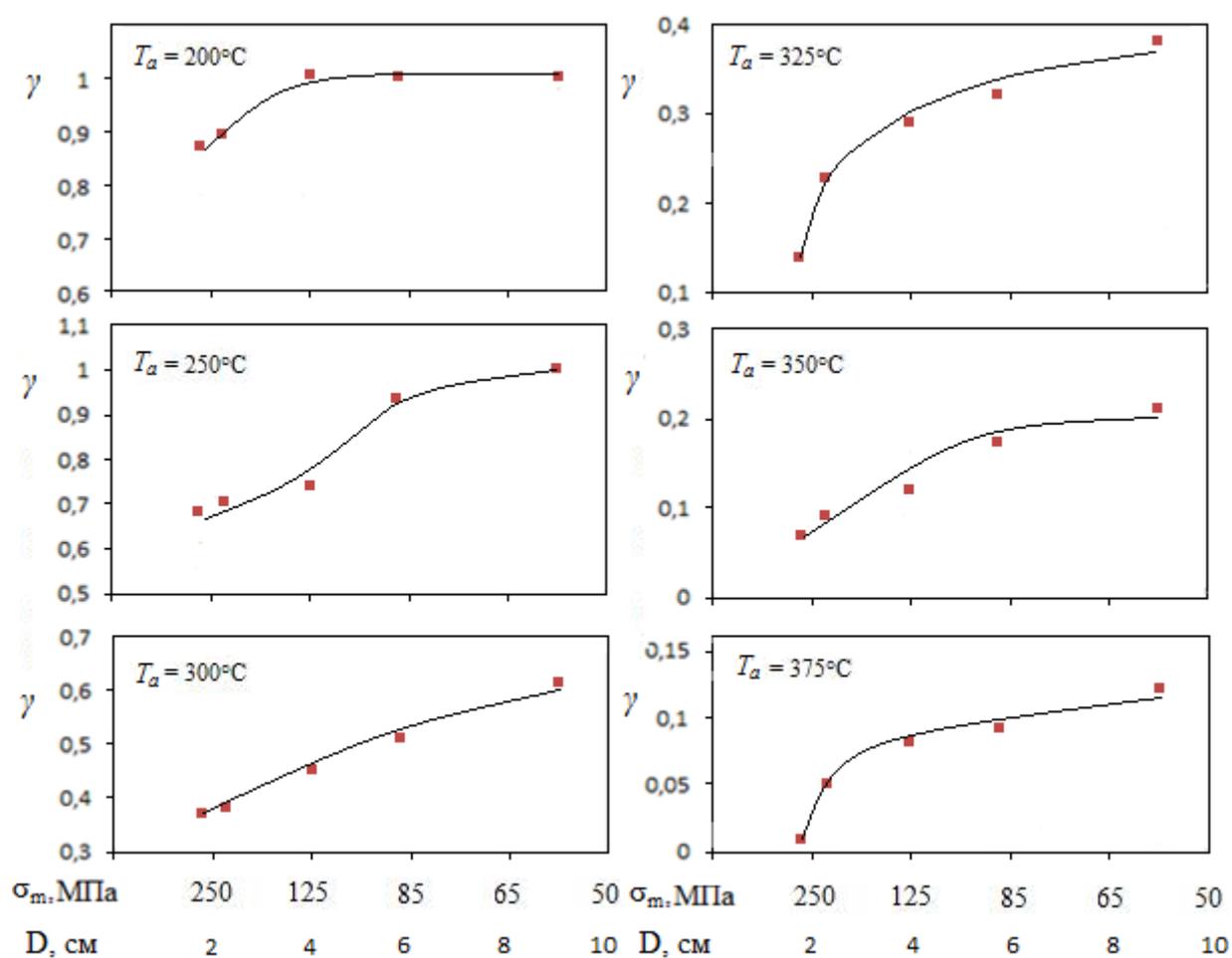


Рисунок 47 – Влияние величины исходных изгибных напряжений σ_m (диаметра оправки D) на закономерности их релаксации при разных температурах отжига T_a в течение 0,5 ч для аморфного сплава $Fe_{78}Ni_1Si_8B_{13}$.

3.6.3 Модельный аморфный сплав $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$

Эксперименты показывают, что в этом сплаве уровень исходных изгибных напряжений оказывает весьма сильное влияние на развитие релаксационных процессов. Об этом свидетельствуют данные, представленные на рис. 48 и 49. Как и в сплаве Е (см. рис. 46, *в* и рис. 47), в сплаве А с увеличением исходных изгибных напряжений σ_m наблюдается рост степени их релаксации в процессе отжига и уменьшение «критической» температуры отжига T_σ ($T'_\sigma < T''_\sigma$). Для обоих сплавов, как А, так и Е, характерно то, что сильно выраженное влияние исходных изгибных напряжений σ_m на их релаксацию проявляется при значениях σ_m , превышающих примерно 80 ГПа, т.е. при $D < 6$ см. Заслуживает внимания и тот факт, что при высоких температурах отжига T_a , близких к температуре начала кристаллизации T_x , а именно при $T_a = 400^\circ\text{C}$ (см. рис. 48), эффект влияния исходных изгибных напряжений на их релаксацию исчезает.

Влияние температуры отжига на степень релаксации изгибных напряжений для большей наглядности целесообразно выразить данными, полученными на «предельных» образцах – образцах, ленты в которых навиты на оправки с наименьшим (1,8 см) и наибольшим (9,0 см) диаметром. Из рис. 49, *а* видно, что наблюдается ожидаемое увеличение степени релаксации изгибных напряжений по мере наращивания температуры отжига. Но это увеличение выражено существенно сильнее в образцах, аморфные ленты в которых навиты на оправки с малым диаметром (кривая 1). Чтобы подчеркнуть разницу во влиянии исходного уровня изгибных напряжений на закономерности их релаксации при отжиге в сплавах А и Д на рис. 49, *б* приведены соответствующие данные для последнего из них. В целом можно констатировать, как это было сделано ранее, что в случае сплава Д уровень исходных изгибных напряжений не влияет на степень их релаксации при отжиге. Однако исключение составляют данные, полученные при температуре отжига 150°C , т.е. при температуре немного выше «критической» температуры T_σ . При этой температуре отжига, хотя и весьма слабо, но проявляется влияние величины исходного изгибного напряжения на степень релаксации. Это подтверждается многократными измерениями.

Можно предположить, что исходный уровень изгибных напряжений в случае сплава А не только влияет на степень их релаксации, но может оказывать воздействие на сам характер релаксационных кривых $\gamma(t)$. Данные по этому вопросу представлены на рис. 50. Чтобы оттенить особенности поведения сплава на основе кобальта (сплава А), здесь же приведены данные для сплава на основе железа (сплав Д), в котором отсутствует

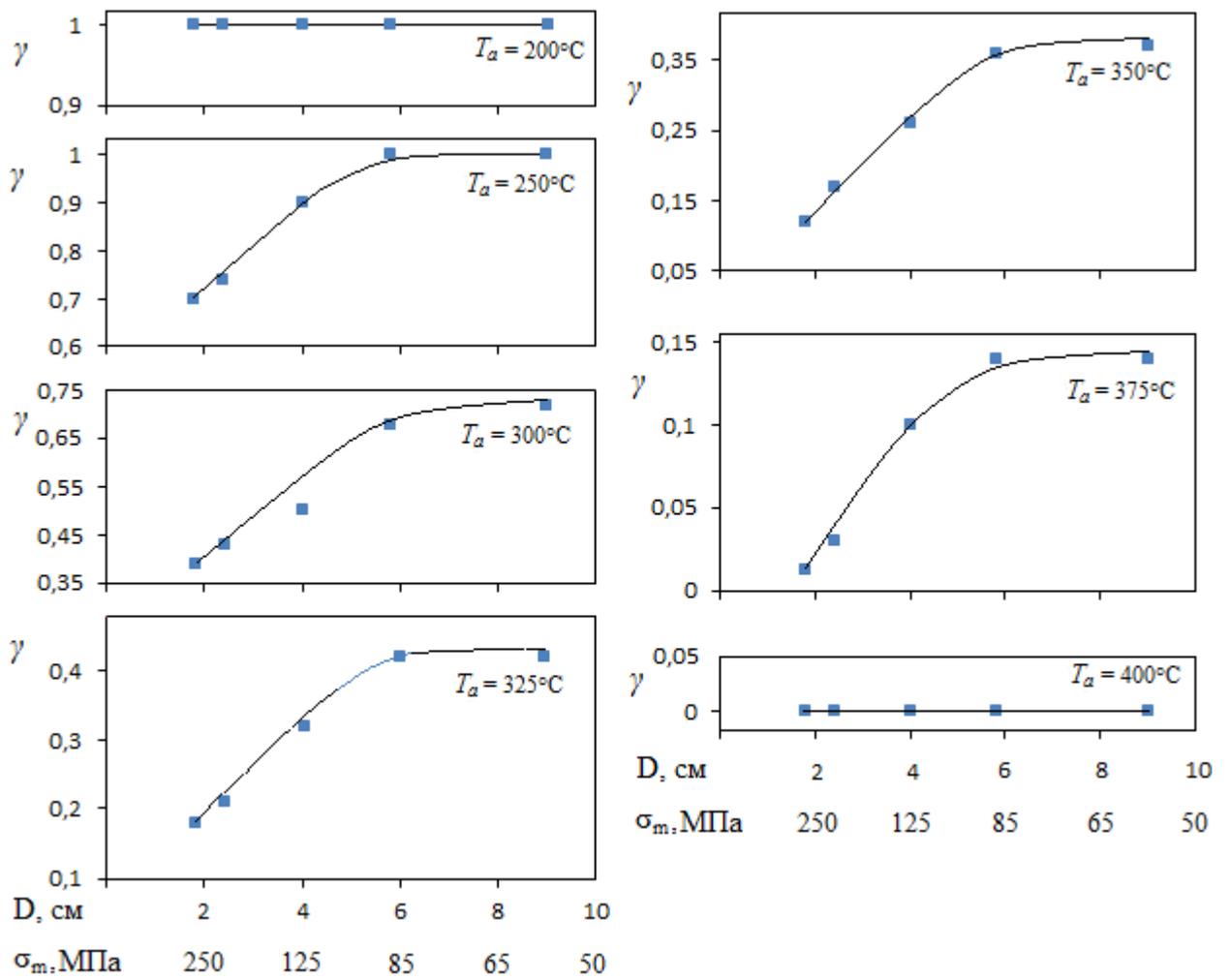
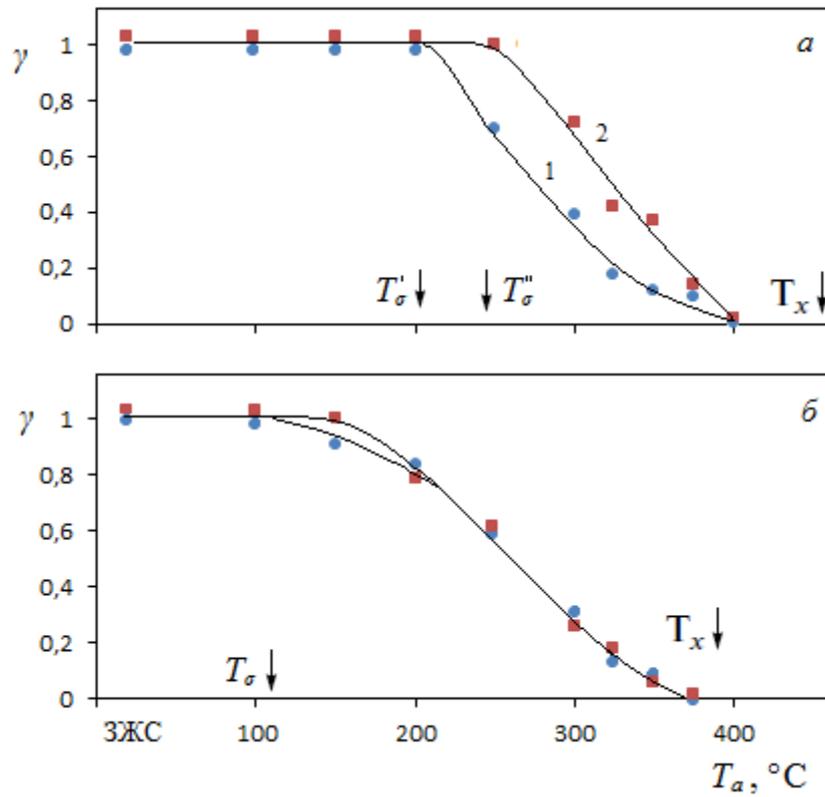


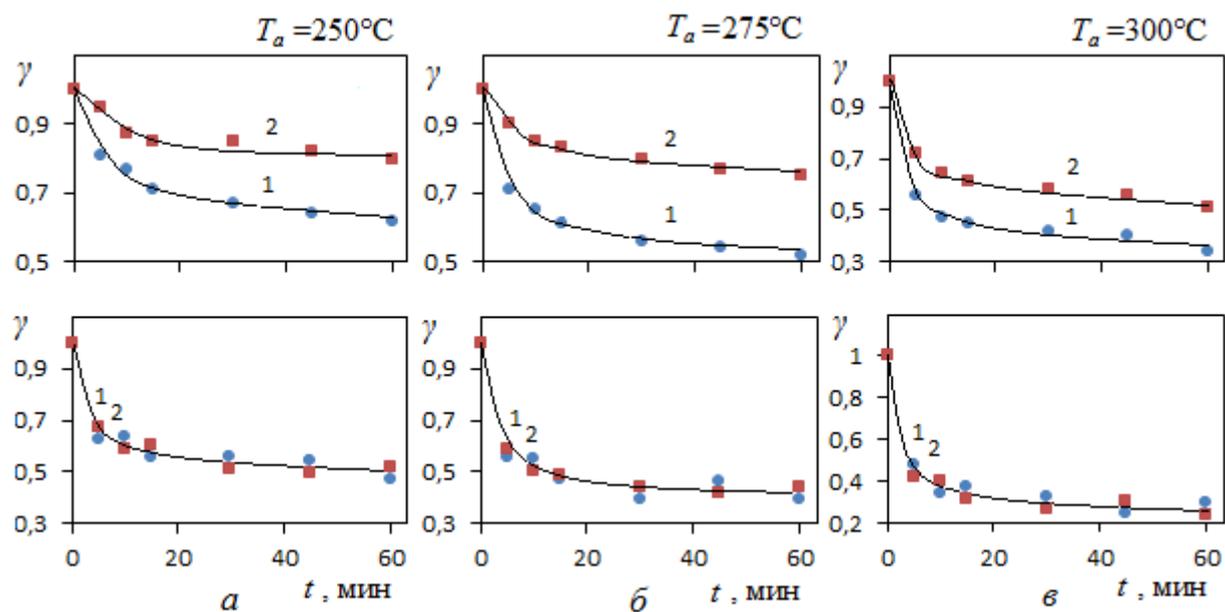
Рисунок 48 – Влияние величины исходных изгибных напряжений σ_m (диаметра оправки D) на закономерности их релаксации при разных температурах изохронного отжига T_a в течение 0,5 ч в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$.



a – модельный аморфный сплав $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ (сплав А); *b* – аморфный сплав $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$ (сплав Д).

- (кривая 1) – диаметр оправки 1,8 см (исходный уровень изгибных напряжений 260 МПа);
- (кривая 2) – диаметр оправки 9,0 см (исходный уровень напряжений 57 МПа)

Рисунок 49 – Влияние температуры изохронного отжига T_a (0,5 ч) на степень релаксации изгибных напряжений в зависимости от величины их исходного уровня (диаметра оправки D).



- – диаметр оправки 1,8 см (кривые 1);
- – диаметр оправки 9,0 см (кривые 2)

Рисунок 50 – Влияние исходных изгибных напряжений на характер кинетики их релаксации (на функцию $\gamma(t)$) в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3.7}\text{Cr}_{3.8}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{11}$ (сплав А) (верхние кривые) и аморфном сплаве $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{9.1}$ (сплав Д) (нижние кривые) при температурах отжига 250°C (а), 275°C (б) и 300°C (в).

влияние величины исходных изгибных напряжений на развитие релаксационных процессов.

Видно, что отчетливо проявляются две стадии протекания процесса релаксации изгибных напряжений: начальная стадия быстрой релаксации и последующая стадия относительно медленной релаксации. Для начальной стадии релаксации характерно изменение параметра γ по закону, близкому к линейному ($\gamma \sim t$). Кинетика уменьшения γ на второй стадии релаксации в хорошем приближении описывается логарифмическим законом: $\gamma \sim \ln t$. Такие кинетические закономерности наблюдаются во всех ранее изученных аморфных сплавах, независимо от их состава, когда они находятся в свежезакаленном состоянии (см. [89]). Отметим, что кинетический $\ln t$ -закон характерен для всех физических свойств аморфных сплавов, а не только для параметра γ . Он отражает фундаментальную особенность аморфных сплавов, заключающуюся в том, что все протекающие в них релаксационные процессы характеризуются непрерывным спектром кинетических параметров (энергия активации U , предэкспоненциальная константа τ_0). Этот вывод основывается на модельных представлениях, сформулированных Примаком [156] и лежащих в основе современных методов анализа релаксационных процессов в аморфных сплавах. В монографии [89] приведен теоретический анализ, трактующий кинетические закономерности, которые присущи быстрой начальной стадии релаксации изгибных напряжений и анализ, объясняющий в рамках модели Гиббса [157] стадию медленной релаксации, где выполняется $\ln t$ -закон.

В сплаве на основе кобальта (сплав А) обнаружено влияние исходного уровня изгибных напряжений (диаметра оправки D) не только на степень их релаксации во время отжига, но и на сам характер кинетических кривых $\gamma(t)$ (см. рис. 50). Видно, что исходные изгибные напряжения оказывают влияние в основном на начальную стадию быстрой релаксации – при высоких исходных изгибных напряжениях она протекает с большей скоростью и в более широком временном интервале.

Эти данные дают основание рассматривать значения энергии активации U , полученные в ряде работ при изучении релаксации изгибных напряжений в сплавах на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией [155, 91], как значения этого параметра при заранее заданном значении исходного напряжения изгиба. Другими словами, энергия активации U , строго говоря, не является однофакторной характеристикой этих сплавов, ибо она определяется не только составом сплава, но и величиной исходных изгибных напряжений. В случае же сплавов Г и Д на основе железа энергия активации U является однофакторной величиной, зависящей только от состава

сплава, поэтому её можно рассматривать как характеристику этих видов аморфных материалов.

Для оценки влияния исходных изгибных напряжений на энергию активации U была использована методика расчета, описанная в работе [91]. С этой целью были измерены изотермические кривые $\gamma(t)$ при разных температурах отжига T_a для лент сплава А, намотанных на оправки с разным диаметром – с $D=1,80$ см и с $D=9,0$ см. О характере этих кривых можно судить по данным, приведенным на рис. 51, a и b для трех температур отжига T_a – 250, 275 и 300°C.

Расчет проводили на основе закона Аррениуса

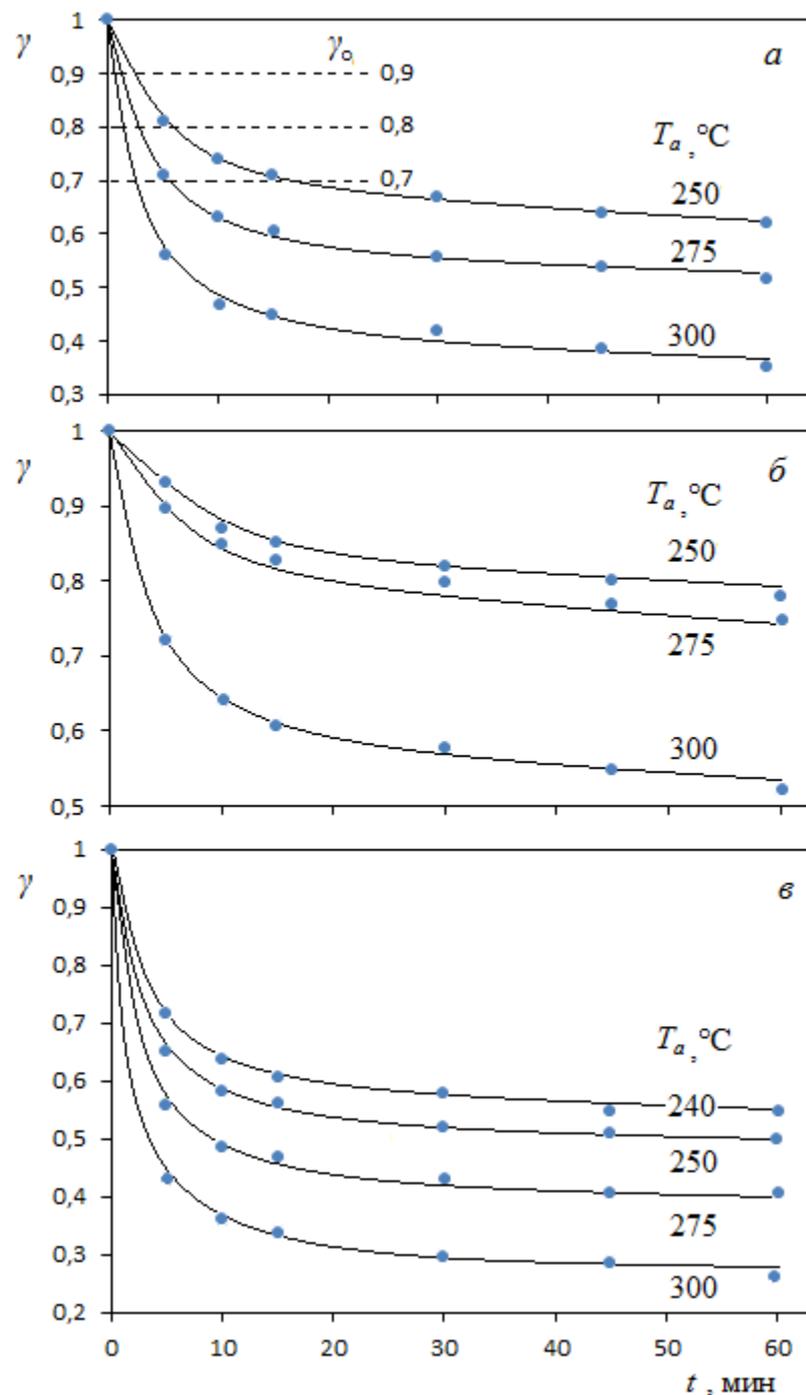
$$\tau^* = \tau_0 \exp(U/RT) \quad (24)$$

и построения функций $\ln\tau^*(1/T)$ при разных выбранных значениях параметров γ_0 . Здесь τ^* представляет собой время, требуемое для достижения тех значений γ , которые отвечают выбранным параметрам γ_0 , например, параметрам γ_0 , равным 0,9, 0,8, 0,7 (пунктирные линии на рис. 51). Построенные с помощью метода наименьших квадратов функции $\ln\tau^*(1/T)$ в достаточно хорошем приближении описываются линейными зависимостями, что отвечает выполнению закона Аррениуса. Ясно, что наклон этих функций определяется энергией активации U . На рис. 52 в качестве примера приведены функции $\ln\tau^*(1/T)$ для лент сплава А, навитых на оправки с $D = 1,80$ см. Рассчитанные по наклону кривых $\ln\tau^*(1/T)$ значения энергии активации U для лент сплава А, навитых на оправки с диаметром 1,80 и 9,0 см, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения энергии активации U для сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3.7}\text{Cr}_{3.8}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{11}$, рассчитанные при разных диаметрах тороидов D

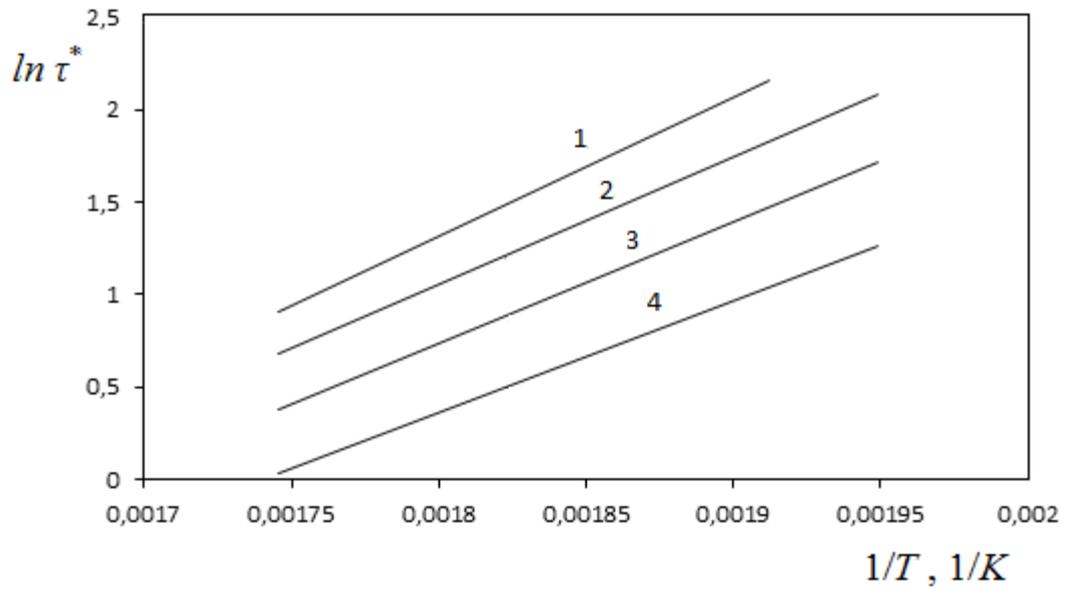
D, см	U, эВ
1,80	0,57±0,05
9,0	1,18±0,10

Таким образом, энергия активации U процесса релаксации изгибных напряжений для сплава А на основе кобальта существенно зависит от их исходного уровня. В сплаве А энергия активации U носит двухфакторный характер (она зависит от состава и от уровня



$a - \sigma_m = 260$ МПа ($D=1,8$ см); $б - \sigma_m = 57$ МПа ($D=9,0$ см); в сплаве Д эффект влияния исходного изгибного напряжения отсутствует.

Рисунок 51 – Влияние температуры отжига T_a и величины исходных изгибных напряжений σ_m на характер кинетических кривых $\gamma(t)$ модельного аморфного сплава $Co_{69}Fe_{3,7}Cr_{3,8}Si_{12,5}B_{11}$ (сплав А) (а и б) и аморфного сплава $Fe_{57}Co_{31}Si_{2,9}B_{9,1}$ (сплав Д) (в).



1 – $\gamma_o = 0,8$; 2 – $\gamma_o = 0,85$; 3 – $\gamma_o = 0,9$; 4 – $\gamma_o = 0,95$.

Рисунок 52 – Зависимость $\ln \tau^*(1/T)$ для модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$. Радиус оправки $D=1,8$ см. Сплошные линии рассчитаны по методу наименьших квадратов.

исходных изгибных напряжений), и поэтому её значения не являются характеристиками материала.

Как видно из данных, представленных на рис. 52, наклон прямых $\ln\tau^*(1/T)$, которые получены при разных выбранных значениях параметра γ_o , практически одинаков. Это означает, что в сплаве А на основе кобальта отсутствует связь между энергией активации U и параметром γ_o – при всех выбранных параметрах γ_o энергия активации U одна и та же. Данные по кинетике релаксации изгибных напряжений в сплаве Д, представленные на рис. 45, в, позволяют сопоставить поведение сплавов на основе кобальта и железа в отношении взаимосвязи в них энергии активации U и параметра γ_o .

Расчитанные по описанной выше методике значения энергии активации U позволили выявить в сплаве Д весьма нетривиальную связь между энергией активации U и параметром γ_o . Оказалось, что энергия активации U в этом сплаве существенно зависит от величины параметра γ_o , при котором определялись значения времени τ^* . Как видно из рис. 53 с увеличением γ_o от 0,55 до 0,95 энергия активации U уменьшается примерно от 1 до 0,2 эВ.

3.6.4 Безметаллоидные сплавы $\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$ и $\text{Co}_{80}\text{Mo}_8\text{Ni}_2\text{Zr}_{10}$ с близкой к нулю магнитострикцией

Данные по релаксации изгибных напряжений разного исходного уровня в зависимости от температуры отжига T_a в течение 0,5 ч приведены на рис. 54. Эти данные позволяют заключить, что для изученных БМ-сплавов, в отличие от «металлоидного» сплава А, характерно отсутствие эффекта влияния исходного уровня изгибных напряжений в изученном диапазоне их вариаций (от 57 до 260 МПа) на развитие релаксации. Исключение составляют данные, полученные при относительно низкой температуре отжига 250°C. При этой температуре отжига в обоих сплавах наблюдается процесс релаксации изгибных напряжений, когда их уровень превышает 85 МПа ($D < 6$ см). При $D \geq 6$ см процесс релаксации не протекает – параметр $\gamma = 1$. Эти закономерности можно интерпретировать в рамках предположения, что высокие исходные изгибные напряжения ($\sigma_m > 85$ МПа) повышают подвижность атомов, участвующих в диффузионных перестройках, которые приводят к релаксации этих напряжений.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 54, позволяют построить релаксационные функции $\gamma(T_a)$ и сопоставить их между собой для сплавов Б и В. Из рис. 55 видно, что «критические» температуры T_o при $D = 6$ см для сплавов Б и В лежат

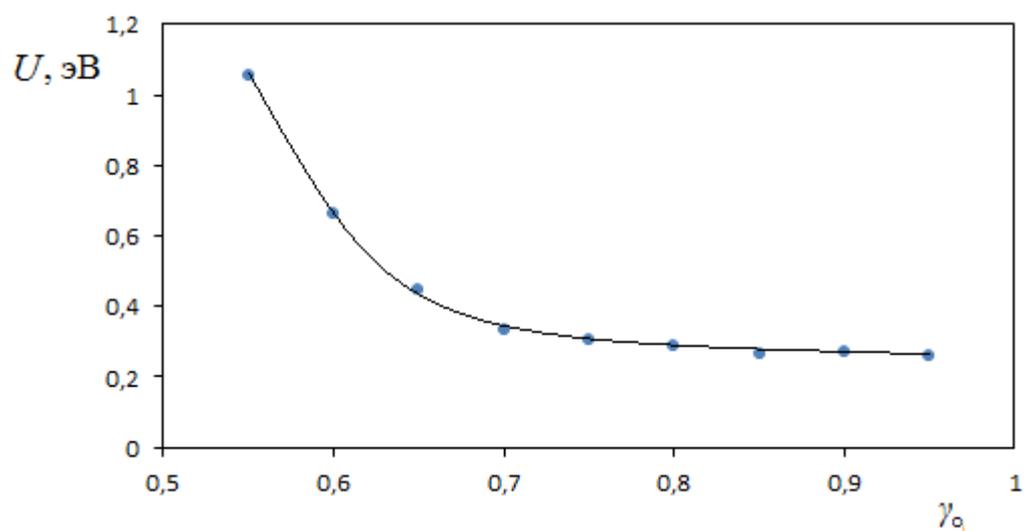
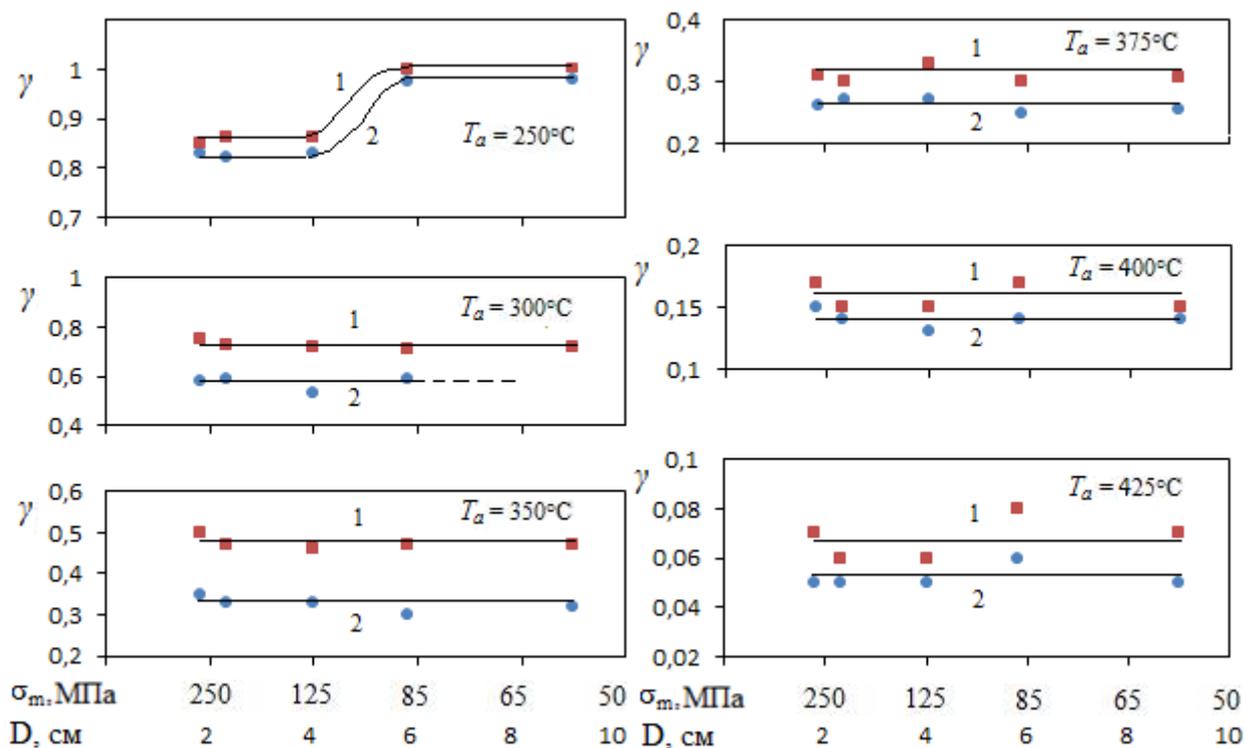


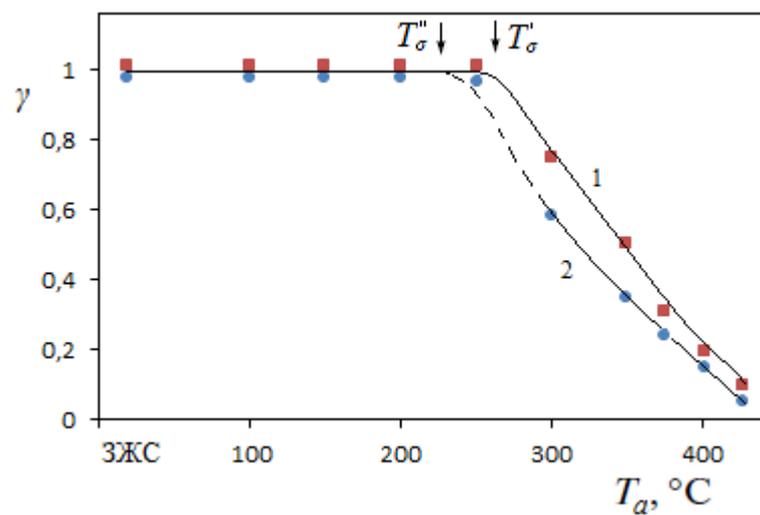
Рисунок 53 – Зависимость энергии активации U от параметра релаксации γ_0 , при котором определяли величину τ^* для аморфного сплава $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$.



1 – в аморфном сплаве $\text{Co}_{80}\text{Mo}_8\text{Ni}_2\text{Zr}_{10}$;

2 – в аморфном сплаве $\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$.

Рисунок 54 – Влияние величины исходных изгибных напряжений σ_m (диаметра оправки D) на закономерности их релаксации при разных температурах изохронного отжига T_a в течение 0,5 ч



1 – сплав $\text{Co}_{80}\text{Mo}_8\text{Ni}_2\text{Zr}_{10}$ (сплав В); 2 – сплав $\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$ (сплав Б).

Рисунок 55 – Влияние температуры изохронного отжига T_a (0,5 ч) на степень релаксации изгибных напряжений для лент, навитых на оправки с диаметром $D \geq 6$ см.

между 250 и 300°C и что для сплава В, содержащем никель, она выше (степень релаксации в сплаве В при всех температурах отжига меньше, чем в сплаве Б).

Релаксационная кривая $\gamma(T_a)$ для сплава В располагается выше, чем для сплава Б, что отражает более медленную в нем релаксацию изгибных напряжений из-за более низкой подвижности атомов, обеспечивающих развитие релаксационных процессов. В самом деле, сопоставление температур начала кристаллизации T_x сплавов Б и В дают основание связать различие в темпах релаксации изгибных напряжений с влиянием никеля на диффузионную подвижность атомов: в сплаве Б температура $T_x = 530^\circ\text{C}$, а в сплаве В она составляет 575°C . Чем выше температура T_x , тем больше силы связи между атомами, а следовательно, ниже подвижность атомов в аморфной фазе [89]. Таким образом, введение никеля не изменяет характер роли исходных изгибных напряжений в развитии релаксационных процессов – их исходная величина не сказывается на развитии этих процессов. Введение никеля только изменяет темп релаксации изгибных напряжений при отжиге.

Напомним, что в случае сплавов на основе железа введение никеля приводит к возникновению эффекта влияния уровня исходных изгибных напряжений на степень их релаксации и характер кинетических кривых $\gamma(t)$. Этим кардинальным образом отличается роль никеля в сплавах на основе железа и в БМ-сплавах на основе кобальта.

3.6.5 Заключение

Показано, что величина исходных изгибных напряжений может оказывать существенное влияние на развитие релаксации этих напряжений в процессе отжига.

В аморфном модельном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ эффект влияния величины исходных изгибных напряжений на развитие их релаксации в процессе отжига выражен весьма ярко. В случае проявления такого влияния с увеличением уровня исходных изгибных напряжений не только возрастает степень релаксации этих напряжений, но изменяется также сам характер кинетики их изменения, что особенно явно проявляется на начальной стадии релаксации. В то же время в изученных безметаллоидных аморфных сплавах ($\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$ и $\text{Co}_{80}\text{Mo}_8\text{Ni}_2\text{Zr}_{10}$) на основе кобальта с низкой магнитострикцией ($\lambda_s < 10^{-6}$) отсутствует эффект влияния величины исходных изгибных напряжений на их релаксацию во время отжига. Введение никеля замедляет темп релаксации изгибных напряжений, что отвечает росту температуры начала кристаллизации T_x и соответственно уменьшению диффузионной подвижности атомов, ответственных за развитие релаксационных процессов в аморфной фазе.

В аморфных сплавах на основе железа с высокой магнитострикцией ($\lambda_s \geq 25 \cdot 10^{-6}$) в зависимости от их состава наблюдаются разные закономерности: в сплавах состава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$ и $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{B}_{9,1}$ эффект влияния исходных изгибных напряжений на релаксационные процессы отсутствует, а в сплаве $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_8\text{B}_{13}$, содержащем никель, он отчетливо выражен.

Полученные экспериментальные данные показывают, что только в случае аморфных сплавов, в которых отсутствует эффект влияния величины исходных изгибных напряжений на развитие их релаксации при отжиге, энергия активации U является однофакторной величиной и может рассматриваться как характеристика данного материала. Для сплавов $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ и $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_8\text{B}_{13}$ энергия активации U отражает не только силы связи между атомами в данных сплавах, но и влияние исходного уровня изгибных напряжений на кинетику их релаксации при отжиге, т.е. влияние на кинетические функции $\gamma(t)$, по которым рассчитывали энергию U . Для указанных выше сплавов энергия активации U является двухфакторной величиной, зависящей не только от природы (состава) сплава, но и от уровня исходных изгибных напряжений. В этом случае энергия активации U не может рассматриваться как характеристика аморфного сплава. Так, в сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ при $\sigma_m = 260$ МПа (диаметр оправки $D = 1,8$ см) энергия активации $U = 1,18$ эВ, а при $\sigma_m = 57$ МПа ($D = 9,0$ см) энергия $U = 0,57$ эВ.

3.7 Закономерности охрупчивания и условия оптимизации магнитных свойств в модельном аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ в отсутствие вязко-хрупкого перехода

3.7.1 К постановке задачи

После закалки из жидкого состояния, т.е. в исходном состоянии, аморфные сплавы, полученные методом спиннингования в виде ленты, как правило, обладают высокой пластичностью при деформации сжатием, волочением и изгибом. В последнем случае ленточные образцы не разрушаются, даже если изгиб довести до соприкосновения противоположных концов ленты. Такие свойства аморфных сплавов дали основание определить их как высокопластичные (вязкие) материалы. Однако при растяжении аморфные сплавы демонстрируют почти нулевую пластичность – они разрушаются в исходном состоянии без заметных признаков остаточной деформации (она обычно составляет не более 0,1 %). Другими словами, в этом случае они ведут себя как хрупкие материалы.

Высокая исходная пластичность многих технически важных аморфных сплавов, в первую очередь магнитно-мягких сплавов на основе Fe, Fe-Ni и Co, содержащих металлоиды, в результате отжига выше некоторой критической температуры T_f (температуры охрупчивания) катастрофически снижается – в них происходит вязко-хрупкий переход (охрупчивание) (см. [89, 158]). Деформация разрушения ε_f (параметр пластичности), определяемая при испытании аморфной ленты на изгиб, характеризует критическую степень деформации в поверхностной зоне изогнутой ленты в момент ее разрушения. При полном прилегании изогнутой ленты, что отвечает «абсолютной» пластичности, $Q=2h$, $\varepsilon_f = 1$. При «абсолютной» хрупкости ($Q = \infty$) параметр $\varepsilon_f = 0$. Для сильно охрупченных аморфных лент параметр ε_f обычно составляет $0,01 \div 0,02$.

Температура охрупчивания T_f в указанных выше сплавах существенно ниже температуры начала кристаллизации T_x , так что явление охрупчивания в результате отжига (temperembrittlement) связано в них не с развитием кристаллизации, а с процессами структурной релаксации в аморфной фазе. Оценочное значение температуры T_f в абсолютных единицах составляет для указанных выше сплавов (0,5-0,8) T_x , если время выдержки при отжиге лежит в пределах 30-60 мин. Температура T_f служит критерием склонности сплавов к охрупчиванию: чем выше эта температура, тем аморфные сплавы менее склонны (более стойки) к охрупчиванию, и наоборот.

Поскольку охрупчивание связано с термически активируемыми изменениями в структуре аморфных сплавов, то можно ожидать, что температура T_f должна в той или иной мере зависеть от времени выдержки при отжиге. Другими словами, температуру T_f нельзя рассматривать как некую характеристику данного аморфного сплава, поскольку она должна зависеть от условий эксперимента – времени выдержки в процессе отжига.

Имеются основания ожидать, что путем систематического изучения закономерностей охрупчивания и формирования магнитных свойств можно выявить условия термической обработки, при которых уровень магнитных свойств будет приемлемым с точки зрения практики и при этом без потери аморфным сплавом вязкого состояния.

Однако работы по этому вопросу нам не известны. Только в ранее выполненной работе [159] на примере сплава состава $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{8,5}\text{Fe}_4(\text{Cr},\text{Mn})_{2,5}(\text{Si},\text{B})_{25}$ были выявлены закономерности влияния выдержки при отжиге на температуру охрупчивания T_f . В частности, было показано, что температура T_f изменяется от 270°C до 410°C при варьировании времени выдержки от 480 до 5 мин.

Охрупчивание аморфных сплавов в результате отжига осложняет изготовление изделий из этих материалов и может ограничивать температурный интервал их термической обработки, обеспечивающей получение удовлетворительных магнитных свойств без потери пластичности. Поэтому изучение закономерностей охрупчивания в аморфных сплавах представляет не только познавательный, но и практический интерес. Решению этой задачи посвящен данный раздел диссертации.

3.7.2 Закономерности охрупчивания

Влияние времени выдержки при отжиге t_a на развитие охрупчивания (на кривые зависимости параметра пластичности ε_f от температуры отжига T_a) демонстрирует рис. 56. Анализ этих данных позволяет выявить ряд закономерностей. В первую очередь отметим, что с уменьшением времени выдержки t_a температура вязко-хрупкого перехода (температура охрупчивания) T_f существенно повышается: от 275°C до 335°C (на 60°C) соответственно при выдержках 600 и 5 мин. Следует отметить, что в изученном сплаве изменение температуры T_f при варьировании времени выдержки выражено не столь сильно, как в сплаве подобного типа состава $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{8,5}\text{Fe}_4(\text{Cr},\text{Mn})_{2,5}(\text{Si},\text{B})_{25}$ [159].

На рис. 57 показано, как температура охрупчивания T_f зависит от времени выдержки при отжиге t_a . Видно, что функция $T_f(t_a)$ имеет экспоненциальный характер.

Это позволяет предположить, что зависимость температуры T_f от времени t_a подчиняется уравнению Аррениуса вида:

$$\tau_f^* = \tau_0 e^{U/kT_f}, \quad (25)$$

здесь τ_f^* – время начала охрупчивания; U – энергия активации процесса охрупчивания; τ_0 – предэкспоненциальная временная постоянная; k – постоянная Больцмана. Если сделанное предположение справедливо, то в соответствии с выражением

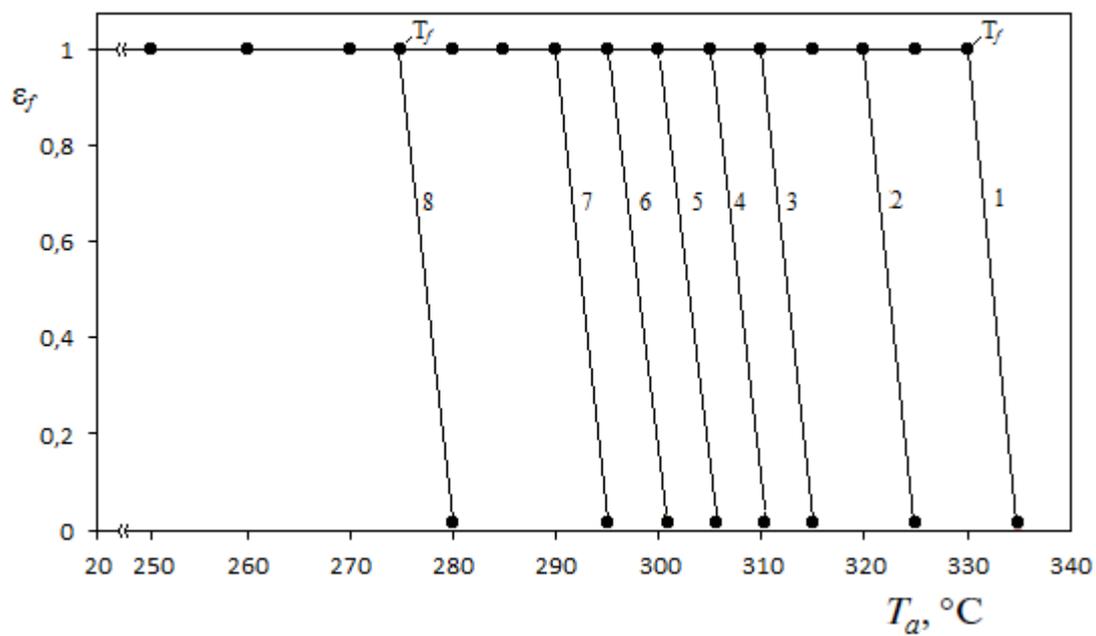
$$\ln \tau_f^* = \ln \tau_0 + U/kT_f \quad (26)$$

зависимость $\ln \tau_f^*$ от $1/T_f$ должна описываться прямыми линиями. Как видно из рис. 58, эта закономерность выполняется в весьма хорошем приближении – экспериментальные точки близки к сплошным линиям, построенным методом наименьших квадратов.

Из данных, приведенных на рис. 58, со всей очевидностью следует, что в изученном сплаве проявляются два участка с разным наклоном функции $\ln \tau_f^*(T_f^{-1})$. Эта закономерность может быть связана только с тем, что протекание процесса охрупчивания при разных температурах отжига происходит в аморфной фазе, находящейся в разных структурных состояниях (см. ниже).

Построения, выполненные в соответствии с выражением (26), $\ln \tau_f^*(T_f^{-1})$ позволяют по наклону функций определить энергию активации процесса охрупчивания U , а по отрезку, отсекаемому при экстраполяции этих функций к оси ординат, – значения временной постоянной τ_0 .

Расчеты дают следующие значения кинетических параметров, связанных с процессом охрупчивания. При длительных выдержках, когда температура T_f лежит ниже 300°C , энергия активации $U_1 \approx 2,85$ эВ (в сплаве $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{8,5}\text{Fe}_4(\text{Cr,Mn})_{2,5}(\text{Si,B})_{25}$ – $U_1 \approx 2,2$ эВ), временная постоянная $\tau_0' = 7,3 \cdot 10^{-24}$ мин. При относительно коротких выдержках (5-60 мин), когда $T_f > 300^\circ\text{C}$, энергия активации $U_2 \approx 2,07$ эВ (в сплаве $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{8,5}\text{Fe}_4(\text{Cr,Mn})_{2,5}(\text{Si,B})_{25}$ – $U_2 \approx 0,70$ эВ), временная постоянная $\tau_0'' = 5,7 \cdot 10^{-17}$ мин. Хотя значения энергии активации в этих двух сплавах различаются, но характер соотношения энергий U_1 и U_2 одинаковый: $U_1 > U_2$. Эта закономерность может быть интерпретирована как результат того, что структурное состояние аморфной фазы при температурах отжига T_a , превышающих «критическую» температуру 300°C , существенно отличается от структуры аморфной фазы при $T_a < 300^\circ\text{C}$.



Время выдержки t_a , мин:

1 – 5; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 60; 5 – 90; 6 – 120; 7 – 300; 8 – 600 мин.

Рисунок 56 – Влияние времени выдержки t_a при отжиге на параметр пластичности ε_f и соответственно на температуру охрупчивания T_f .

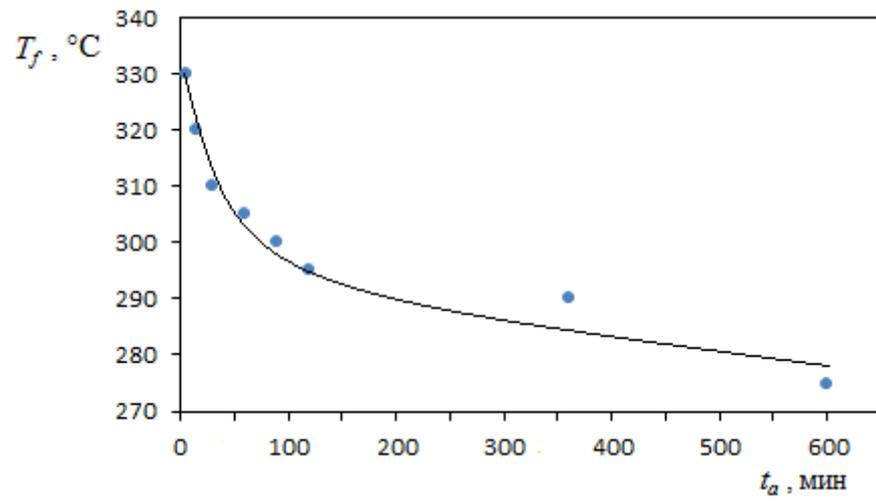


Рисунок. 57 – Зависимость температуры охрупчивания T_f от времени выдержки t_a при отжиге.

Это может быть связано с рядом причин. Во-первых, при $T_a > 300^\circ\text{C}$ в сплавах на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией в заметной степени начинает проявляться процесс выхода избыточного свободного объема, что фиксируется dilatометрическим методом [130, 131]. Это приводит к усилению компактности и структурной однородности аморфной фазы, другими словами, к усилению топологического ближнего порядка (ТБП). Обычно охрупчивание наступает при температурах отжига, когда избыточный свободный объем уменьшается на 20% и более. Во-вторых, как было показано ранее (см. рис. 15, б), в сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ при $T_a > 300^\circ\text{C}$ проявляется кластеринг, обнаруживаемый с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Из данных, следует, что до температуры отжига примерно 250°C ($t_a=30$ мин) параметр интенсивности МУР $J(0)$ в пределах погрешности опыта не изменяется.

Как уже отмечалось выше (см. раздел 2.2.3), определение величины $J(0)$ представляет интерес, поскольку она отражает изменение количества кластеров N в зависимости от температуры изохронного отжига. Таким образом, можно констатировать, что ниже 250°C кластеринг отсутствует – он развивается только при температурах отжига $T_a > 250^\circ\text{C}$. Как известно [126] (см. также [89]), метод МУР позволяет обнаруживать структурно-композиционные неоднородности (кластеры), в том числе и в аморфной фазе, размером порядка 100 \AA .

Кроме описанных выше процессов, в сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ при $T_a > 300^\circ\text{C}$ протекает кластеринг, вызванный развитием изотропного композиционного ближнего порядка (КБП). Этот вид кластеринга (кластеринг второго типа), в отличие от рассмотренного выше, является термически обратимым: в результате отжига при высоких температурах, близких к температуре начала кристаллизации T_x , кластеры такого типа растворяются, а при повторном отжиге образуются вновь (см. разд. 3.2).

Нельзя не отметить того, что на значения энергий активации U_1 и U_2 может оказывать влияние процесс релаксации закалочных напряжений. О развитии этого процесса при изотермическом отжиге, очевидно, можно судить по релаксации изгибных напряжений. Данные по этому вопросу приведены на рис. 15, г. Из этих данных видно, что до критической температуры 300°C степень релаксации изгибных (возможно, и закалочных) напряжений достигает около 60%. Однако вопрос о том, как этот процесс и в каком направлении влияет на значения энергий активации U_1 и U_2 и влияет ли вообще, по нашему мнению, остается открытым. Можно лишь отметить, что охрупчивание всегда развивается при температурах отжига, превышающих температуру T_σ , выше которой

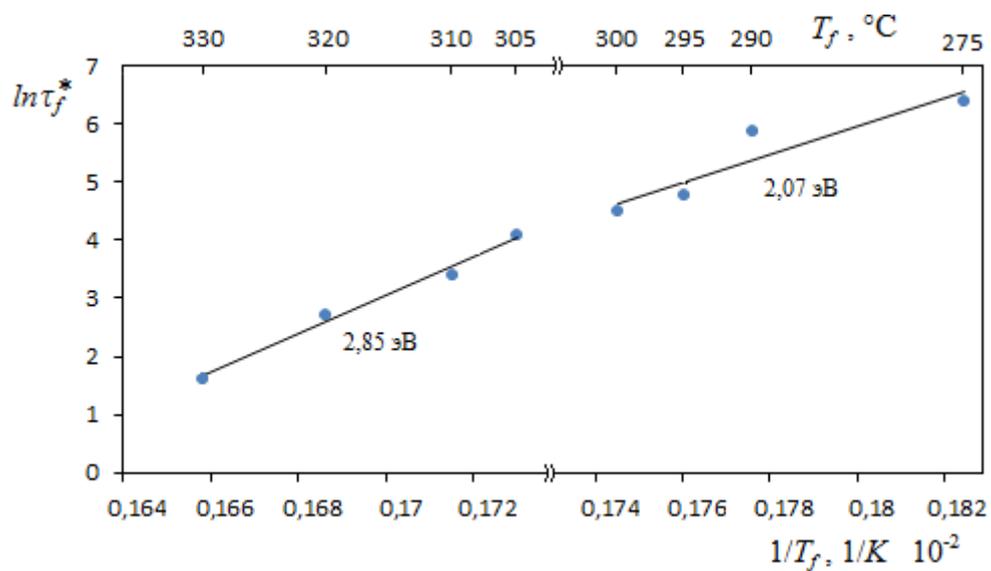


Рисунок 58 – Зависимость параметра $\ln \tau_f^*$ от обратной температуры охрупчивания (T_f^{-1}), выраженной в К.

наблюдаются начальные стадии релаксации изгибных напряжений. И как ранее уже отмечалось, охрупчивание всегда происходит выше температуры T_v , при которой проявляются признаки выхода избыточного свободного объема, что фиксируется dilatометрическим методом [130, 131].

Итак, приведенные выше отличительные черты структурного состояния аморфной фазы при $T_a > 300^\circ\text{C}$ можно рассматривать как те потенциальные факторы, которые приводят к тому, что выполняется неравенство $U_2 < U_1$. Эти факторы, очевидно, могут разнонаправленно влиять на энергию активации U_2 , но в итоге её значение оказывается ниже значения U_1 .

Нетривиальной закономерностью для сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ является то, что в нем охрупчивание при всех выдержках в процессе отжига происходит в очень узком интервале температур отжига, который не превышает $5\text{-}6^\circ\text{C}$ (см. рис. 56). Аналогичная закономерность присуща также сплаву $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{8,5}\text{Fe}_4(\text{Cr},\text{Mn})_{2,5}(\text{Si},\text{B})_{25}$ [159]. Эти данные позволяют высказать предположение, что развитие охрупчивания в очень узком интервале температур вообще является характерной чертой для сплавов на основе кобальта с околонулевой магнитоотрицательностью.

Чтобы оттенить особенности поведения при охрупчивании рассмотренных выше сплавов на основе кобальта, на рис. 59 приведена кривая охрупчивания для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, которая подробно проанализирована в работе [160]. Сравним кривую охрупчивания 2 на рис. 56, полученную при выдержке 15 мин (она воспроизведена на рис.60), с кривой охрупчивания для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, также полученной при такой выдержке. Видно, что в последнем из них процесс охрупчивания до значения $\varepsilon_f \approx 0,01$, растягивается примерно на 180 градусов, в то время как в изученном сплаве охрупчивание завершается в очень узком интервале температуры отжига – всего 5 градусов. Отметим также разницу в значениях температуры охрупчивания T_f , при выдержке 15 мин: в сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ она составляет 320°C , а в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ – 120°C . Столь низкое значение температуры T_f в последнем из них приписывается влиянию фосфора (см. [89]).

3.7.3 Оптимизация магнитных свойств при температурах отжига, лежащих ниже температуры охрупчивания

Эволюцию гистерезисных магнитных свойств при изохронном отжиге (30 мин) иллюстрируют кривые, приведенные на рис. 15, а.

При выборе термической обработки, оптимизирующей ГМС в условиях отсутствия охрупчивания в изученном сплаве, очевидно, имеет смысл остановиться на данных по

охрупчиванию, относящихся к отжигу в течение 30 мин (кривая 3 на рис. 56). В этом случае температура охрупчивания T_f имеет значение около 310°C . Как видно из рис. 15 а, проницаемость μ_5 в результате отжига при 300°C также в течение 30 мин достигает весьма высокого значения – в районе 45 000, увеличиваясь почти в 15 раз (в свежезакаленном состоянии $\mu_5 \approx 3\,000$). Но главное то, что этот высокий уровень μ_5 достигается без охрупчивания.

Данные для ГМС, приведенные на рис. 15 а, получены при выдержке 30 мин. Возникает вопрос, является ли эта выдержка оптимальной. С целью решения этого вопроса были проведены соответствующие эксперименты, результаты которых приведены на рис. 61. Эти результаты показывают, что тридцатиминутная выдержка при температуре отжига 290°C не является оптимальной. Наиболее высокие значения проницаемости μ_5 приобретаются после выдержки в течение 10 мин, а коэрцитивная сила принимает наименьшее значение после выдержки в течение 15 – 20 мин.

Чтобы понять кинетические закономерности изменения магнитных свойств, в первую очередь, проницаемости μ_5 , как наиболее востребованного свойства для сплавов на основе кобальта с околонулевой магнитострикцией, остановимся на обсуждении этих закономерностей именно данного свойства.

На основе проведенного анализа в разд. 1.3.3 возникает возможность в общих чертах объяснить кинетические закономерности, отраженные на рис. 61. Весьма крутой рост проницаемости μ_5 , который наблюдается в течение десятиминутной выдержки, обусловлен разрушением исходной продольной полосовой доменной структуры и соответственно формированием диспергированной доменной структуры с высокой удельной площадью ГД. Об этом однозначно свидетельствуют данные о поведении коэффициента K_L , который за этот же период выдержки (10 мин) уменьшается от 0,92 до 0,35. Разрушение исходной продольной доменной структуры, в свою очередь, свидетельствует о том, что соотношение между константами анизотропии K_N и K_σ изменилось. Если в исходный момент выполнялось соотношение $K_N > K_\sigma$, то в процессе десятиминутного отжига установилось соотношение $K_N < K_\sigma$. Это означает, что теперь энергия магнитоупругой анизотропии определяет характер доменной структуры в отожженных аморфных лентах. Рост константы магнитоупругой анизотропии K_σ , вследствие чего устанавливается соотношение $K_N < K_\sigma$ и происходит перестройка исходной продольно-полосовой доменной структуры, обусловлен довольно резким (примерно в 5 раз) увеличением магнитострикции насыщения λ_s при отжиге в районе $290\text{--}300^\circ\text{C}$ (см. рис. 15, а).

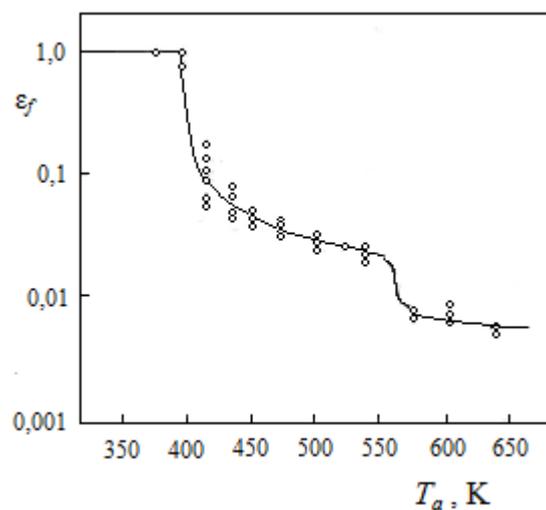


Рисунок 59 – Кривая охрупчивания аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, характеризующая зависимость параметра пластичности ϵ_f от температуры изохронного отжига T_a . Выдержка во время отжига – 15 мин [160].

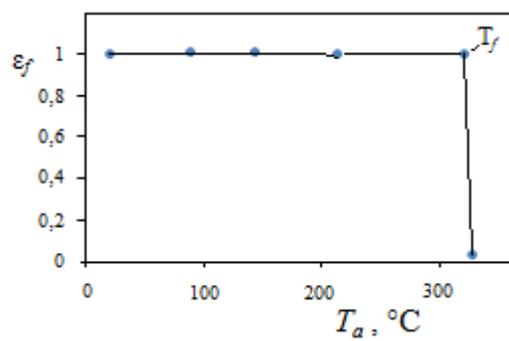


Рисунок 60 – Влияние температуры отжига T_a в течение 15 мин на параметр пластичности ϵ_f .

Таким образом, имеются все основания рост проницаемости μ_5 приписать действию S-фактора – диспергированию доменной структуры вследствие увеличения магнитострикции насыщения λ_s . При этом наблюдается нетривиальная ситуация – рост проницаемости стимулируется увеличением магнитострикции.

Уместно отметить, что максимальное значение проницаемости μ_5 на кинетической кривой достигается при достижении коэффициента K_D величины около 0,35. В работе [116] путем теоретического анализа, основанного на двухосной модели магнитно-анизотропного состояния аморфных лент, было показано, что максимальное значение начальной проницаемости достигается при величине коэффициента прямоугольности петли гистерезиса, расположенной в районе 0,2 – 0,4, т.е. когда выполняется условие (9). Видно, что теоретический прогноз отвечает экспериментальному значению коэффициента K_D , при котором проницаемость достигает наибольшей величины.

Уменьшение проницаемости μ_5 при выдержках, превышающих 10 мин, очевидно, следует связать с развитием процессов кластеринга, о которых шла речь выше. Как следует из данных приведенных на рис.15, в, при температуре отжига 290-300°C наблюдается рост интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Причем видно (см. рис. 61), что кластеринг развивается при неизменном характере доменной структуры – коэффициент K_D не изменяет своей величины. Своеобразный вид функции $\mu_5(T_a)$ при выдержках, превышающих 10 мин, очевидно, сопряжен с действием в противоположных направлениях двух факторов, влияющих на подвижность ГД и соответственно на проницаемость: с гомогенизацией аморфной фазы и кластерингом.

Приведенный выше экспериментальный материал для модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ по развитию в нем охрупчивания и по формированию гистерезисных магнитных свойств при изохронном отжиге и в процессе выдержки при фиксированной температуре позволяет сформулировать для этого сплава условия (режим) термической обработки, обеспечивающие достижение в нем достаточно высокого значения проницаемости μ_5 ($H = 5$ мЭ, $f = 1$ кГц), близкого к 45 000, без перевода этого сплава в хрупкое состояние:

отжиг при температурах 290-300°C;

время выдержки 10 мин;

охлаждение ускоренное (в воде или на воздухе).

Последнее условие необходимо соблюдать для предотвращения стабилизации ГД вследствие направленного упорядочения при прохождении в процессе охлаждения температур ниже точки Кюри.

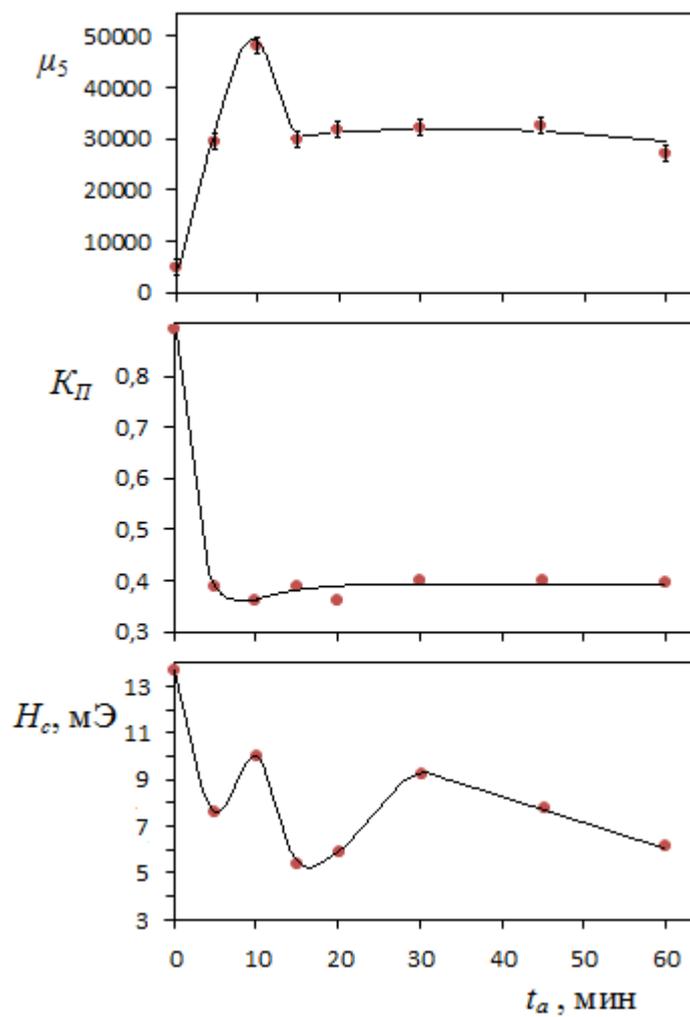


Рисунок. 61 – Кинетические зависимости магнитных свойств (μ_s , H_c и K_{II}) при температуре отжига 290°C.

3.7.4 Заключение

Выявлено влияние времени выдержки при отжиге на кривые охрупчивания и соответственно на температуру вязко-хрупкого перехода (температуру охрупчивания) T_f . В изученном модельном аморфном сплаве при варьировании выдержки от 5 до 600 мин температура T_f уменьшается от 335°C до 275°C, т.е. на 60°C.

Показано, что зависимость температуры охрупчивания T_f от времени выдержки можно описать с помощью уравнения Аррениуса. Анализ экспериментальных данных, выполненный на этой основе, показал, что развитие охрупчивания протекает с разными кинетическими параметрами при температурах отжига выше и ниже 300°C: энергия активации процесса охрупчивания U ниже 300°C равна 2,85 эВ, а выше – 2,07 эВ. Это различие интерпретировано как результат того, что структурное состояние аморфной фазы ниже и выше 300°C различается: выше 300°C в аморфной фазе имеет место пониженная концентрация свободного объёма, сильно выражен кластеринг, в том числе фиксируемый методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Обнаружено, что в отличие от аморфных сплавов других классов, в изученном сплаве охрупчивание при всех выдержках в процессе отжига протекает в очень узком интервале температур отжига, который близок к 5°C. Высказано предположение, что эта закономерность характерна и для других аморфных сплавов на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией.

Изучена эволюция гистерезисных магнитных свойств при увеличении времени выдержки в процессе отжига при температуре 290°C. Дана интерпретация выявленным закономерностям. На основе полученного в работе экспериментального материала предложен режим термической обработки для изученного модельного аморфного сплава, обеспечивающий весьма высокие значения проницаемости μ_5 (45 000), измеренной при частоте 1 кГц, без перевода сплава в хрупкое состояние. Этот режим состоит в следующем: отжиг при температурах 290-300°C; время выдержки 10 мин; охлаждение ускоренное. Последнее условие предотвращает стабилизацию границ доменов вследствие направленного упорядочения.

3.8 Влияния условий спиннингования на магнитные свойства и качество поверхности аморфных лент сплава $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ с очень низкой магнитострикцией

3.8.1 К постановке задачи

При спиннинговании струи расплава на контактной («матовой») поверхности аморфных лент формируется микрорельеф в виде вытянутых вдоль оси ленты бороздок («газовые строчки», «воздушные карманы»), каверн и ямок (рис. 62). В качестве примера на рис. 62 приведен микрорельеф контактной поверхности ленты аморфного сплава на основе железа. Появление микрорельефа обусловлено рядом причин [161]: взаимодействием граничного газового слоя на поверхности диска с лужицей расплава, эффектом захвата газовых пузырьков из окружающего пространства, а также образованием пузырьков газа, выделяющегося из расплава в момент его закалки на диске.

Поверхностные дефекты, являясь концентраторами внутренних напряжений, негативно влияют на гистерезисные магнитные свойства аморфных лент. В самом деле, на примере сплавов на основе железа и Fe-Ni, обладающих сравнительно высокой магнитострикцией насыщения λ_s (в пределах от $10 \cdot 10^{-6}$ до $35 \cdot 10^{-6}$), была выявлена связь между ГМС и характером микрорельефа на контактной поверхности лент [105, 140, 162 – 164, 165 – 167].

Лишь в единичных работах рассматривалось влияние условий спиннингования на качество поверхности (шероховатость) и на ГМС аморфных сплавов на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией [105, 140, 163, 164]. Следует отметить, что в работах [105, 140] изучались безметаллоидные аморфные сплавы с близкой к нулю магнитострикцией.

Целью данного раздела диссертации является выявление закономерностей влияния скорости и температуры закалки (температуры разливки) на качество поверхности и ГМС аморфного сплава состава $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$, обладающего очень низкой магнитострикцией ($|\lambda_s| < 10^{-7}$). В зависимости от условий спиннингования определяли также точку Кюри T_c и величину относительно временного спада начальной проницаемости $\Delta\mu/\mu_{t=15c}$ (далее $\Delta\mu/\mu$) за период времени 30 мин после размагничивания ($\Delta\mu = \mu_{t=15c} - \mu_{t=30\text{мин}}$).

Ленты шириной около 1,5 мм получали разливкой из круглого сопла ($\phi=1,0$ мм) на медный диск диаметром 180 мм. Скорость закалки варьировали изменением линейной скорости вращения диска V_d (от 17,5 м/с до 27 м/с). Температуру разливки T_p изменяли от 1250°C до 1680°C. В качестве параметра качества ленты служило отношение $\Delta S/S_o$, где ΔS – площадь занятая дефектами на участке S_o (величину ΔS определяли методом секущих с



Рисунок 62 – Микрорельеф на контактной поверхности аморфной ленты сплава на основе железа $\times 400$.

помощью микроскопа «Эпиквант»). Начальную проницаемость μ_a измеряли в поле 0,2 А/м при частоте 1 кГц с помощью моста Максвелла. Точку Кюри T_c оценивали по пику Гопкинсона (точность не превышала 2°C). Измерения ГМС проводили на тороидальных образцах с внутренним диаметром $D=1,5$ см.

Весьма важным методическим моментом является то, что охлаждение после отжига при температурах, превышающих точку Кюри, проводили в воде с целью подавления влияния стабилизации границ доменов (далее ГД) вследствие направленного упорядочения на ГМС, ибо только в этом случае можно выявить «в чистом виде» влияние условий спиннингования и гомогенизации аморфной фазы в результате отжига на эти свойства [168].

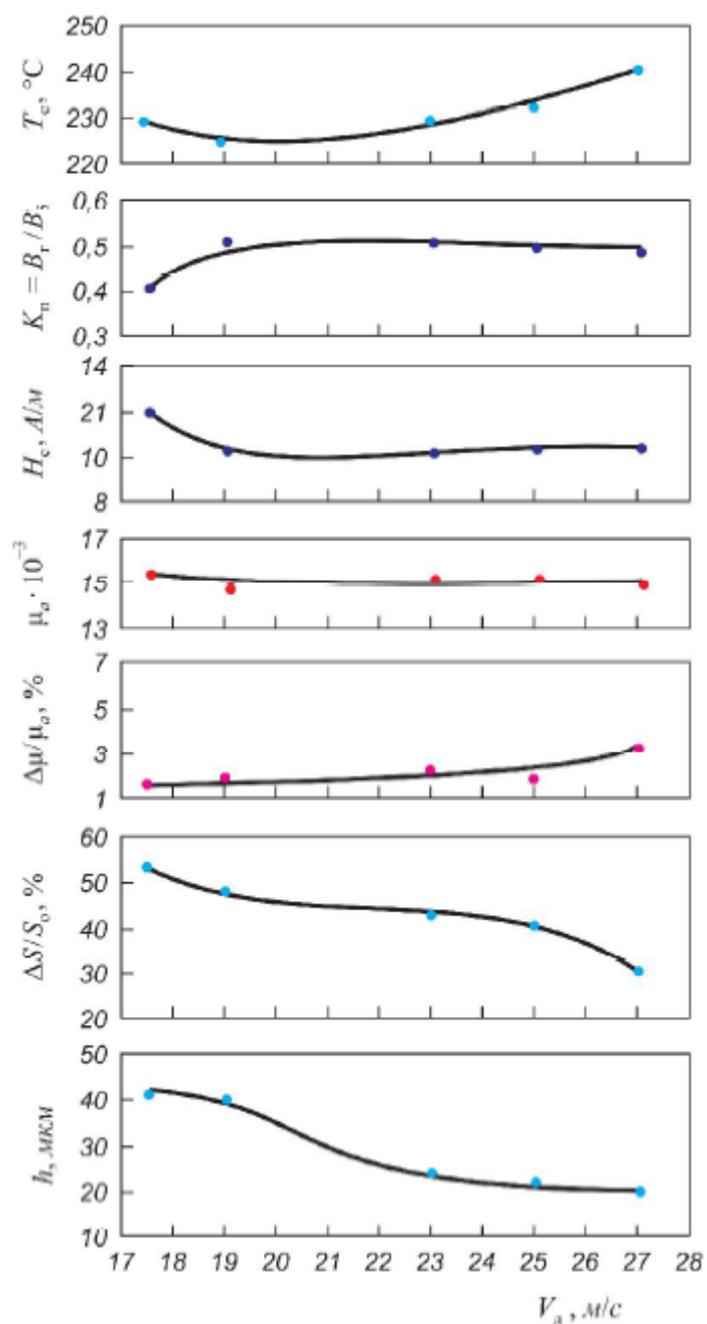
3.8.2 Влияние скорости закалки на магнитные свойства и качество поверхности аморфных лент

Данные по этому вопросу приведены на рис. 63. Видно, что в изученном интервале скоростей закалки (скорости диска V_d) наблюдается существенное улучшение качества ленты – с увеличением скорости параметр $\Delta S/S_0$ значительно уменьшается. Одновременно наблюдается утонение ленты (от 40 мкм до 20 мкм). Однако, как следует из представленных данных, ГМС (коэрцитивная сила H_c , начальная проницаемость μ_a и коэффициент прямоугольности петли гистерезиса K_{II}) тороидальных образцов, практически не зависят от скорости закалки.

Эту закономерность, очевидно, можно понять, если стать на точку зрения, что из-за малой величины λ_s магнитоупругая энергия K_σ столь мала, что даже при разной дефектности лент (их шероховатости), а следовательно, при разной величине и пространственном распределении внутренних напряжений σ_i , обусловленных поверхностными дефектами, подвижность ГД не контролируется в заметной степени этими факторами. Другими словами, можно сказать, что рассмотренному сплаву с очень низкой магнитострикцией как бы присущ эффект нивелировки влияния уровня внутренних напряжений, порождаемых различными поверхностными дефектами, на подвижность ГД и соответственно на ГМС.

Заслуживают внимания данные по временному спаду начальной проницаемости (ВСП). Видно, что скорость закалки также практически не влияет на величину временного спада начальной проницаемости $\Delta\mu/\mu$.

Явление ВСП в аморфных сплавах объясняют атомными перестройками в специфических локальных центрах релаксации, происходящими вследствие направленного упорядочения. Эти перестройки в центрах релаксации обуславливают стабилизацию ГД и соответственно деградацию ГМС (H_c и μ_a) (см. раздел 1.3.3). Такими локальными центрами



Температура разливки $T_p=1300^\circ\text{C}$.

Рисунок 63 – Влияние линейной скорости вращения закалочного диска V_d на качество контактной поверхности ленты (параметр $\Delta S/S_0$), её толщину (h) и магнитные свойства тороидальных образцов сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$.

релаксации, по Кронмюллеру [169, 170], являются двухуровневые системы (ДУС), формирующиеся в областях аморфной фазы с повышенной концентрацией свободного объема. Кроме того, направленное упорядочение, по Эгами [100, 101], может развиваться в центрах релаксации сдвигового типа, получивших название дефектов τ -типа.

Тот факт, что величина ВСП не зависит от скорости закалки можно связать с тем, что, во-первых, высокие изгибные напряжения ($D=1,5$ см) нивелируют влияние скорости закалки на величину $\Delta\mu/\mu$ и, во-вторых, с тем, что этот фактор слабо влияет на концентрацию центров релаксации, обеспечивающих развитие направленного упорядочения и соответственно стабилизацию ГД. Кроме того, как показано в работе [150], при анализе закономерностей, связанных с ВСП, необходимо учитывать, что величина $\Delta\mu/\mu$ зависит также от характера макроскопической магнитной анизотропии.

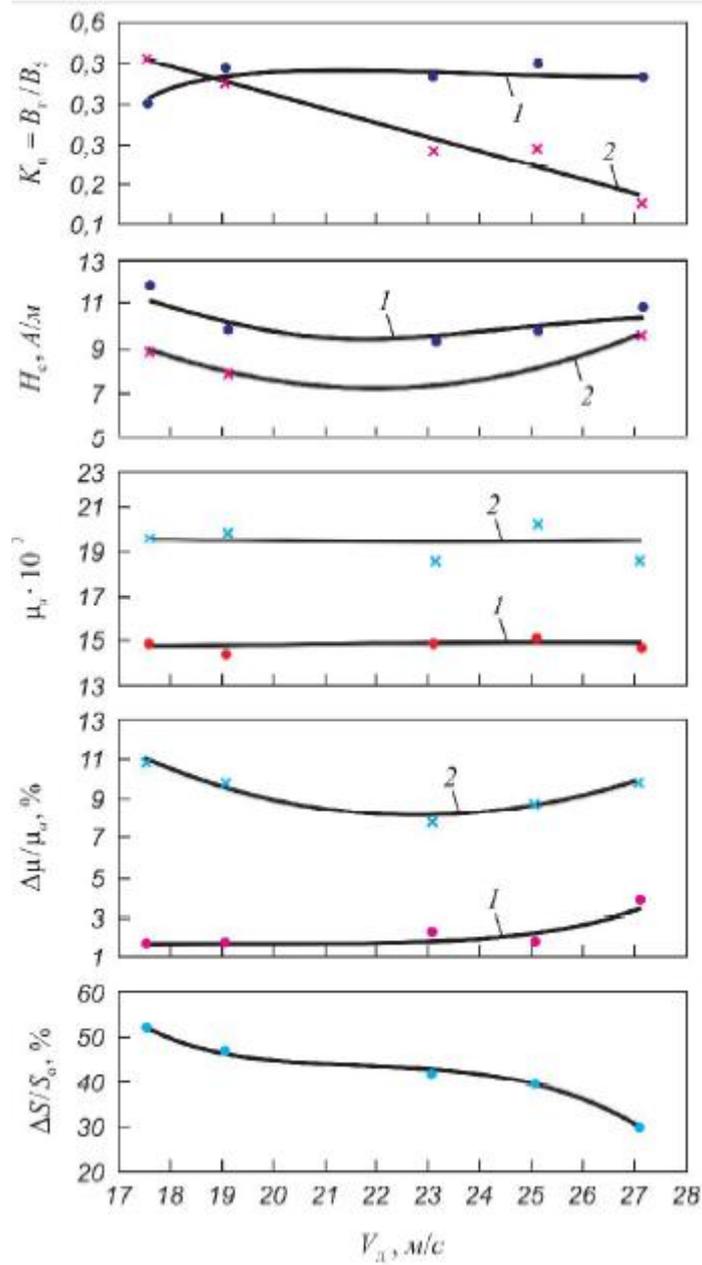
Для выяснения этого вопроса необходимо проведение специального исследования.

Из приведенных данных также следует, что точка Кюри, как и ГМС, очень слабо зависит от скорости закалки. Можно лишь говорить о некоторой тенденции к её росту с увеличением скорости закалки (скорости вращения диска V_d). Такое поведение точки Кюри изученного сплава отличает его от сплавов на основе железа и Fe-Ni (магнитострикционные сплавы), в которых, как правило, точка Кюри отчётливо демонстрирует свою зависимость от этого параметра спиннингования [162, 164, 171]. Как правило, точка Кюри этих сплавов уменьшается с увеличением скорости закалки.

Роль напряжений, связанных с поверхностными дефектами, может быть дополнительно прояснена опытами на отожженных образцах (рис. 64). Видно, что хотя отжиг (400°C , 1 ч) и привел к улучшению ГМС (H_c , μ_a), однако, как и в случае исходных образцов, фиксируется отсутствие сколь-либо существенной зависимости магнитных свойств (H_c , μ_a и $\Delta\mu/\mu$) от скорости закалки. Видно также, что степень дефектности лент, которая, естественно, не изменилась в результате отжига по отношению к исходным образцам, не сказывается на ГМС. Следует отметить, что в ряде работ (см. например [165 и 166]), выполненных на магнитострикционных аморфных сплавах на основе железа, также отмечалось, что в результате высокотемпературного отжига значительно уменьшаются различия в ГМС и точками Кюри, вызванные способом изготовления лент из этих сплавов.

3.8.3 Влияние температуры разливки T_p на магнитные свойства и качество поверхности аморфных лент

Закономерности, связанные с влиянием температуры разливки T_p на свойства изученного сплава, приведены на рис. 65. В первую очередь, отметим то обстоятельство, что



1 – образцы в исходном состоянии; 2 – после отжига.

Рисунок 64 – Влияние линейной скорости вращения закалочного диска V_d на магнитные свойства тороидальных образцов ($D=15$ мм) сплава $Fe_5Co_{58}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$, прошедших отжиг при $400^\circ C$ (1 ч) с последующим охлаждением в воде.

с увеличением температуры T_p в изученном интервале её изменения (от 1250°C до 1680°C) качество контактной поверхности лент ухудшается (параметр $\Delta S/S_o$ растёт), хотя изменение величины $\Delta S/S_o$ в данном случае не очень велико – от 40 (при $T_p \approx 1300^\circ\text{C}$) до 46, когда температура $T_p = 1680^\circ\text{C}$. Однако ГМС как исходных, так и образцов, прошедших отжиг при 400°C в течение одного часа, в заметной степени не изменяются. Также очень слабо изменяются значения точки Кюри. Следует отметить, что весьма слабая зависимость точки Кюри от температуры расплава T_p характерна также для некоторых аморфных сплавов на основе железа и Fe-Ni [166]. Отметим также, что в случае магнитострикционных сплавов (сплавы на основе железа и Fe-Ni) повышение температуры T_p обычно приводит к некоторому улучшению ГМС [166, 167].

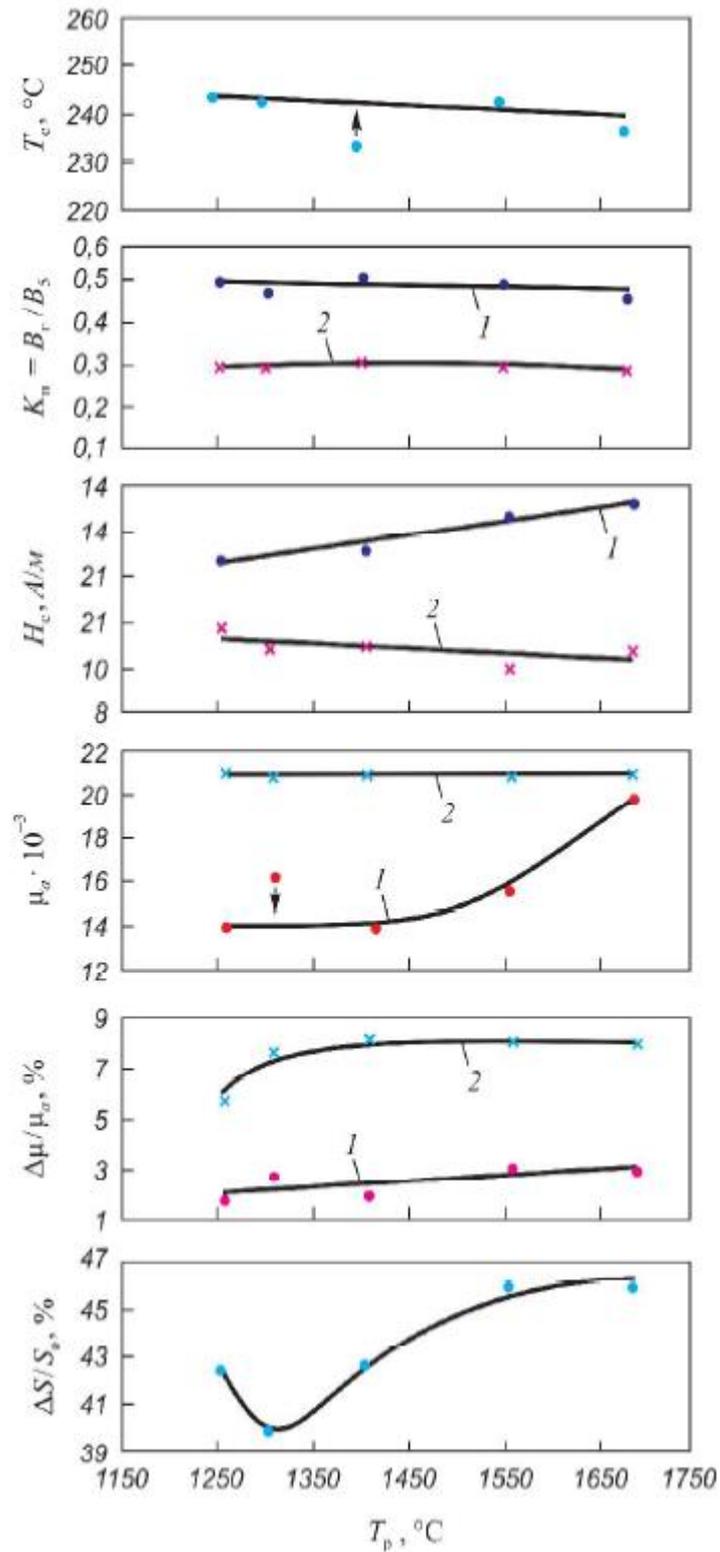
Наблюдается весьма нетривиальный факт, а именно, наблюдающийся некоторый рост μ_a с увеличением температуры разлива T_p в отожженных образцах происходит наряду с ухудшением качества аморфных лент. Этот экспериментальный результат ещё раз указывает на то, что в изученном сплаве подвижность ГД, а следовательно, и уровень ГМС (H_c , μ_a), контролируются не столько шероховатостью лент («поверхностным пиннингом»), сколько объёмными дефектами аморфной структуры («объёмным пиннингом»), разновидности которых на разных пространственных уровнях достаточно подробно описаны в [5].

В пользу такого взгляда свидетельствуют также данные, полученные в работе [164]. Оказалось, что утонение (сглаживание) лент путем электрополировки сплава на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией не сказывается на величине H_c .

Как отмечали выше (см. раздел 1.3.3) начальная проницаемость μ_a зависит не только от пиннинга границ доменов, но и от их удельной площади S . В случае аморфных сплавов с близкой к нулю магнитострикцией S -фактор, зависящий от характера магнитной текстуры, как правило, проявляет себя в формировании величины μ_a значительно сильнее, чем α – фактор (фактор пиннинга ГД). Тот факт, что скорость закалки очень слабо сказывается на величине коэффициента K_{II} (см. рис. 64) свидетельствует о том, что этот параметр спиннингования не оказывает заметного влияния не только на поверхностный и объёмный пиннинг ГД, но и на удельную площадь ГД.

Аналогичное заключение можно сделать в отношении закономерностей ГМС, обусловленных варьированием температуры разлива T_p . Основанием для этого служат данные по влиянию температуры T_p на такие ГМС, как H_c и K_{II} . Эти свойства практически не зависят от параметра T_p .

Как известно, точка Кюри, весьма чувствительна к локальному топологическому и композиционному ближнему порядку вокруг «магнитного» атома: число, тип ближайших соседей и расстояния между ними, а также степень выраженности флуктуаций ближнего



1 – образцы в исходном состоянии; 2 – после отжига при 400°C (1 ч) с последующим охлаждением в воде. Скорость вращения диска $V_d=23$ м/с.

Рисунок 65 – Влияние температуры разлива на качество ленты (параметр $\Delta S/S_0$) и магнитные свойства тороидальных образцов ($D=15$ мм) сплава $Fe_5Co_{58}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$.

порядка в данной аморфной фазе, определяют её величину. Влияние условий спиннингования на точку Кюри в изученном сплаве выражено весьма слабо (см. рис. 63 и 65). С учётом точности её измерения можно только говорить о слабо выраженной тенденции к росту точки Кюри с увеличением скорости закалки и о тенденции к её уменьшению с увеличением температуры разливки T_p .

Основываясь на ряде работ [11, 172, 173], посвящённых выяснению того, какие фазы реально конкурируют в термодинамическом отношении с аморфной фазой в предверии её стеклования (вблизи температуры стеклования T_g), можно с большой оправданностью стать на точку зрения, что при закалке расплава аморфная фаза наследует в основном ту структуру неупорядоченного состояния, которая присуща переохлаждённому расплаву вблизи температуры T_g , а не структуру расплава, отвечающую температуре разливки T_p . Другими словами, при аморфизации (стекловании) «замораживается» структура расплава не в перегретом, а в переохлажденном состоянии.

Экспериментальные данные по влиянию условий спиннингования на точку Кюри, позволяют высказать предположение, что варьирование технологических параметров V_d и T_p при спиннинговании расплава изученного сплава, во-первых, не сказывается на строении (структурном состоянии) предельно переохлаждённого расплава в предверии его затвердевания и, во-вторых, что их варьирование в заметной степени не отражается на характере ближнего порядка в аморфной фазе, а следовательно, на его магнитных свойствах.

Таким образом показано, что возможны случаи, когда в аморфных сплавах на основе кобальта с очень низкой магнитострикцией варьирование скорости закалки расплава или температуры разливки T_p весьма слабо сказывается на уровне гистерезисных магнитных свойств, величине временного спада начальной проницаемости и точки Кюри. Это происходит одновременно с тем, что дефектность контактной поверхности аморфных лент зависит от указанных параметров спиннингования: с увеличением скорости закалки качество лент улучшается, а с ростом температуры разливки T_p – ухудшается. Обнаруженные закономерности интерпретируются в рамках модели о преобладающем влиянии в изученном сплаве «объёмного» пиннинга границ доменов. «Поверхностный» пиннинг ГД – пиннинг, который определяется напряжениями, порождаемыми поверхностными дефектами, выражен в сплаве относительно слабо. Отсутствие заметного влияния параметров спиннингования на точку Кюри рассматривается как результат того, что в изученном сплаве условия спиннингования не влияют в заметной степени на характер композиционного – топологического ближнего порядка в аморфной фазе.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что выявленный характер зависимости гистерезисных магнитных свойств (ГМС) изученного модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ от температуры изохронного отжига определяется следующими процессами структурной релаксации:

гомогенизацией аморфной фазы (необратимый процесс) вследствие уменьшения локальных флуктуаций плотности, создающих пиннинг границ доменов (ГД);

стабилизацией ГД вследствие развития направленного упорядочения (обратимый процесс);

образованием локальных структурно-композиционных неоднородностей (кластеров), фиксируемых методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (необратимый процесс), и кластеров, образующихся вследствие развития изотропного композиционного ближнего порядка (обратимый процесс).

2. Определены закономерности влияния процессов структурной релаксации на характеристики магнитных шумов (МШ), обусловленных скачками Баркгаузена. Показано, что для изученного сплава характерна весьма высокая пространственная однородность и малая величина МШ. Установлены режимы отжига, при которых формируются весьма удовлетворительные ГМС в сочетании с относительно низкими МШ. Такая ситуация складывается в результате того, что в сплаве достигается некая оптимальная концентрация кластеров, при которой они в заметной степени не влияют на подвижность ГД, но в то же время уменьшают число скачков Баркгаузена.

3. Получено экспериментальное доказательство того, что изотропный композиционный ближний порядок вносит свой вклад в формировании ГМС в аморфных сплавах на основе кобальта.

4. Установлено, что проницаемости μ_4 ($H = 4$ мЭ, $f = 1$ кГц) модельного аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ как функция температуры отжига в поперечном магнитном поле (TMO_\perp) описывается кривой с максимумом. Этот максимум наблюдается при коэффициенте K_{Im} в районе $0,2 \leq K_{Im} \leq 0,4$, что отвечает теоретическим предсказаниям. Выявлены режимы TMO_\perp для свежезакаленных и предварительно отожженных образцов, обеспечивающие максимальные значения проницаемости.

Показано, что величина магнитострикции и точка Кюри аморфных сплавов существенно влияют на характер закономерностей формирования гистерезисных магнитных свойств при TMO_\perp .

5. Изучены закономерности влияния величины напряжений изгиба на динамические ГМС (H_c , μ), измеренные при частотах переменного магнитного поля f от 0,1 до 20 кГц. Показано, что при низких частотах ($f < 1$ кГц) динамическая коэрцитивная сила не зависит от величины изгибных напряжений, а проницаемость μ_5 ($H = 5$ мЭ), напротив, не зависит от этих напряжений при высоких частотах магнитного поля и зависит от них при низких частотах. В случае образцов, охлажденных после высокотемпературного отжига (390 °С) в воде, обнаружен аномальный эффект, а именно, *увеличение* проницаемости с *увеличением* изгибных напряжений.

6. Показано, что при высоких изгибных напряжениях (260 МПа) что величина временного спада проницаемости не зависит от диаметра тороида D и выражена очень слабо ($\Delta\mu/\mu = 2$ %). В этом случае величина $\Delta\mu/\mu$ практически не изменяется от температуры отжига вплоть до предкристаллизационных температур.

7. Изучено обнаруженное в данной работе явление обратимости остаточных изгибных напряжений, которое проявляется в том, что в процессе отжига свободные от внешних изгибных напряжений аморфные ленты подвергаются полному или частичному выпрямлению. Полное выпрямление аморфных лент связано с условием того, что они находятся в неупругом напряженно-деформированном состоянии. В случае предварительно отожженных образцов полное выпрямление лент происходит при температурах отжига более высоких, чем в свежезакаленных.

8. Выявлены закономерности релаксации изгибных напряжений в процессе отжига. В частности, показано, что предварительный отжиг аморфных лент, приводящий к гомогенизации аморфной фазы, весьма резко уменьшает скорость релаксации изгибных напряжений и повышает «критическую» температуру T_c . Кроме того, такой отжиг подавляет начальную стадию быстрой релаксации.

9. Показано, что уровень *исходных* изгибных напряжений может оказывать весьма сильное влияние на развитие их релаксации в процессе отжига. Это относится как к аморфным сплавам на основе кобальта (модельный аморфный сплав $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$), так и на основе железа ($\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_8\text{B}_{13}$). В изученных безметаллоидных аморфных сплавах на основе кобальта эффект влияния величины исходных изгибных напряжений на развитие их релаксации во время отжига отсутствует. Этот эффект также отсутствует в сплавах на основе железа состава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$ и $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{31}\text{Si}_{2,9}\text{V}_{9,1}$. В случае аморфных сплавов, для которых характерен описанный выше эффект влияния величины исходных изгибных напряжений на развитие их релаксации, энергия активации U , связанная с этим процессом, является двухфакторной величиной – она зависит не только от состава сплава (характера сил связи между атомами), но и от

уровня исходных изгибных напряжений. Поэтому для этих сплавов рассчитанная по кинетическим функциям энергия активации U не может рассматриваться как характеристика материала.

10. Установлено, что при варьировании времени выдержки при отжиге от 5 до 600 мин температура охрупчивания T_f уменьшается от 335°C до 275°C. Показано, что зависимость температуры охрупчивания T_f от времени выдержки можно описать уравнением Аррениуса и что охрупчивание при температурах отжига выше и ниже 300°C описывается разными кинетическими параметрами. Определен режим термообработки, обеспечивающий весьма высокое значение проницаемости μ_5 ($H = 5$ мЭ, $f = 1$ кГц), равное около 50 000, без перевода изученного сплава в хрупкое состояние.

11. Изучено влияние условий спиннингования (скорости закалки и температуры разливки T_p) на качество поверхности и магнитные свойства аморфных лент сплава состава $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ с очень низкой магнитострикцией ($\lambda_s < 10^{-7}$). Показано, что варьирование скорости закалки и температуры разливки в изученных пределах практически не отражается на величине ГМС этого сплава. В то же время параметры спиннингования существенно влияют на качество контактной поверхности лент: их шероховатость с увеличением скорости разливки уменьшается, а с увеличением температуры разливки – увеличивается. Таким образом показано, что *поверхностный* пиннинг ГД, который связан с напряжениями, порождаемыми поверхностными дефектами, вносит относительно малый вклад в уровень ГМС.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Скаков Ю.А., Крапошин В.С. Затвердевание в условиях сверхбыстрого охлаждения и фазовые превращения при нагреве металлических стекол // В. кн.: Итоги науки и техники. Сер. Металловедение и термическая обработка. М.: ВИНТИ, 1980. Т. 13. С. 3 – 78.
2. Носкова Н.И., Шулика В.В., Лаврентьев А.Г., Потапов А.П., Корзунин Г.С. Особенности структуры и магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа и кобальта в зависимости от условий нанокристаллизации // ЖТФ, 2005. Т. 75. № 10. С. 61 – 65.
3. Коршунов Л.Г., Шабашов В.А., Литвинов А.В., Черненко Н.Л. Структурные превращения аморфных сплавов на основе железа при абразивном и термическом воздействии // ФММ, 2010. Т. 109. № 5. С. 551 – 561.
4. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Metallurgia, 1987. 328 с.
5. Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и её эволюция. М.: Изд. «Учёба» МИСиС, 2006. 340 с.
6. Финней Дж.Л. Моделирование атомной структуры // В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Metallurgia, 1987, С. 52 – 73.
7. Мирошниченко И.С., Спектор Е.З., Башев В.Ф. Особенности структуры сплавов Fe-V и Fe-C-V в твердом аморфном и жидком состояниях // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Исследование структуры аморфных металлических сплавов» Москва, 1980. С. 59.
8. Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. М.: МИСиС, 2005. 408 с.
9. Бульбенков Н.А., Крапошин В.С. Модульный подход к проблеме квазикристаллов // Письма в ЖТФ, 1993. Т. 19. № 23. С. 1 – 8.
10. Крапошин В.С. Сборка икосаэдрического квазикристалла из иерархических атомных кластеров // Кристаллография, 1996. Т. 41. № 3. С. 395 – 404.
11. Скаков Ю.А. Структура аморфных металлических сплавов // В кн.: Научные школы «МИСиС». М.: Изд. МИСиС, 1997. С. 401 – 406.
12. Kronmüller H., Fernengel W. The role of internal stresses in amorphous ferromagnetic alloys // Phys. stat. sol., 1981. Vol. A 64. P. 593 – 602.
13. Хандик К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферримагнетики. М.: Мир, 1982. 296 с.

14. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А. Влияние параметров термообработки на магнитные свойства и распределение намагниченности в лентах аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // ФММ, 2013. Т. 114. № 5. С. 411 – 417.
15. Tarnoczi T., Lovas A., Korpacz C. The influence of quenching rate on the relaxation processes in a nearly non-magnetostrictive metallic glass // Mater. Sci. Eng., 1988. Vol. 97. P. 509 – 513.
16. Hernando A. Influence of the tensile stress on the magnetostriction, resistivity and magnetic anisotropy of Co-rich metallic glasses. TSRO and CSRO correlation // Physica Scripta, 1988. Vol. 24. P. 11 – 21.
17. Lu J., Wang J.T., Ding B.Z. Magnetostriction and related properties of rapidly quenched Fe₇₈B₁₃Si₉ alloy ribbons // Materials Letters, 1990. Vol. 10. № 1-2. P. 52 – 56.
18. Lu J., Wang J.T., Ding B.Z., Li S.L. Cooling rate effect on the anelastic properties and Young's modulus of amorphous FeBSi alloys // Scripta Metallurgica et Materialia, 1990. Vol. 24. № 10. P. 1879 – 1883.
19. О'Хэндли Р.С. Магнитострикция металлических стекол // В. кн.: Магнетизм аморфных систем. М.: Металлургия, 1981. С. 332 – 345.
20. O'Handley R.C. Magnetostriction of transition metal-metalloid glasses: Temperature dependence // Phys. Rev. B, 1978. Vol. 18. № 2. P. 930 – 938.
21. O'Handley R.C., Sullivan M.O. Magnetostriction of Co_{80-x}T_xB₂₀ (T = Fe, Mn, Cr or V) glasses // J. Appl. Phys., 1981. Vol. 52. № 3. P. 1841 – 1843.
22. Hernando A., Madurga V., Nuñez de Villavicencio C., Vazquez M. Temperature dependence of the magnetostriction constant of nearly zero magnetostriction amorphous alloys // Appl. Phys. Lett., 1984. Vol. 45. № 7. P. 802 – 804.
23. Chen D-X., Rao K. V. Temperature and annealing dependencies of magnetostriction constant in a Co-rich zero-magnetostrictive metallic glass // IEEE Trans. Magn., 1986. Vol. MAG-22. № 5. P. 451 – 453.
24. Nuñez de Villavicencio C., Vazquez M., Madurga V., Hernando A. A new, simple measurement of the magnetostriction constant in metallic glass ribbons // J. Magn. Magn. Mater., 1986. Vol. 59. P. 333 – 345.
25. Hilzinger H.-R., Herzer G., Wergenter R. Temperature dependence of magnetostriction and permeability in Co-based amorphous alloys // Proc. 5 Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Mürzburg, 1984). Amsterdam e.a., 1985. Vol. 2. P. 1263 – 1266.

26. Kraus L., Duhaj P. Effect of annealing on the stress and field dependence of magnetostriction constants of metallic glasses // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1990. Vol. 83. P. 337 – 338.
27. Wirlimont H., Hilzenger H.-R. Structural interpretation of changes in K_u and λ_s metallic glasses by annealing // *Proc. 4 th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981)*. Sendai, 1982. P. 1167 – 1172.
28. Vazquez M., Fernengel W., Kronmüller H. Influence of applied stresses on the magnetic properties of annealed $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ amorphous alloy // *Phys. stat. sol.*, 1983. Vol. A 80. № 2. P. 513 – 518.
29. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Лукашенко Л.И. Неоднородности электронной плотности и доменная структура аморфных сплавов на основе железа // *ФММ*, 1985. Т. 160. № 4. С. 695 – 702.
30. Лукашенко Л.И., Рощенко С.Т., Авраменко Б.А., Глезер А.М. Доменная структура аморфных сплавов на основе Fe-B // В кн.: *Структура, структурные превращения и магнитные свойства аморфных металлических сплавов*. М.: *Металлургия*, 1986. С. 108 – 111.
31. Кекало И.Б., Столяров В.Л., Тараничев В.Е. Влияние отжига на закономерности процессов намагничивания и перемагничивания в аморфных сплавах // В кн.: *Аморфные металлические сплавы*. М.: *Металлургия*, 1983. С. 68 – 76.
32. Стародубцев Ю.Н., Катаев В.А. Анизотропия магнитных свойств аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_4\text{C}_2$ // *ФММ*, 1991. № 4. С. 203 – 205.
33. Kraus L., Tomaš I., Kratochvilova E. e.a. Magnetic anisotropy caused by oriented surface roughness of amorphous ribbons // *Phys. stat. sol. A.*, 1987. Vol. 100. № 1. P. 289 – 299.
34. Ding B.Z., Lu J., Wang J.T. Effect of surface features on magnetic anisotropy for amorphous FeBSi ribbons // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1990. Vol. 89. № 1-2. P. 70 – 74.
35. Leamy H., Ferris S., Jox D. The domain structure of ferromagnet metallic glasses // *Proc. 2 th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*. Cambridge: MIT Press, 1976. Vol. 1. P. 511 – 518.
36. Lu J., Wang J.T., Ding B.Z. Effects of preparation conditions on the magnetic anisotropy of amorphous $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ alloy // *Mater. Sci. and Eng. B*, 1988. Vol. 1. № 3 – 4. P. 251 – 254.
37. Кекало И.Б., Новиков В.Ю. Магнитомягкие сплавы (кристаллические и аморфные) // В кн.: *Итоги науки и техники. Сер. Металловедение и термическая обработка*. М.: *ВИНИТИ*, 1984. Т. 18. С. 3 – 56.
38. Morita H., Obi Y. The magnetic anisotropy of cold-roller and as-quenched

- $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ alloys // *J. Appl. Phys.*, 1980. Vol. 22. № 3. P. 313 – 315.
39. Фуджимори Х. Магнитная анизотропия // В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987. С. 92 – 106.
40. Morita H., Fujimori H., Obi Y. Roll magnetic anisotropy in amorphous ferromagnet $\text{Fe}_{4,7}\text{Co}_{70,3}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ // *Japan. J. Appl. Phys.*, 1979. Vol. 18. № 3. P. 683 – 684.
41. Макаров В.Н., Кузьмишко В.П., Мацук В.Г., Молотилов Б.В. Структурная релаксация и квазитекстура в лентах аморфных магнитно-мягких сплавов // *Изв. АН. СССР. Серия физическая*, 1985. Т. 49. № 8. С. 1603 – 1605.
42. Nielsen O.V., Nielsen H.J.V. Magnetic anisotropy in $\text{Co}_{73}\text{Mo}_2\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ and $(\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,11})_{72}\text{Mo}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ metallic glasses, induced by stress annealing // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1980. Vol. 22. № 1. P. 21 – 24.
43. Nielsen O.V., Nielsen H.J.V., Masumoto T., Kimura H.M. Correlation between magnetic anisotropy induced by stress annealing and viscoelastic properties for a metallic glass ribbon // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1981. Vol. 24. № 1. P. 88 – 92.
44. Nielsen O.V., Hansen L.K., Hernando A., Madurga V. Magnetic anisotropy in $(\text{Fe}, \text{Co})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ and $(\text{Fe}_{0,11}\text{Co}_{0,89})_{72}\text{Mo}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ metallic glass ribbons, induced by constant stress and constant strain annealing // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1983. Vol. 36. № 1 – 2. P. 73 – 80.
45. Гиржон В.В., Смоляков А.В., Захаренко Н.И., Бабич Н.Г., Семенько М.П. Влияние импульсных лазерных нагревов на магнитные свойства аморфного сплава 30КСП // *ФММ*, 2011. Т. 111. № 6. С. 589 – 591.
46. Мухгалин В.В., Дорофеев Г.А., Еремина М.А., Ладьянов В.И., Сапегина И.В. Особенности нанокристаллизации аморфных Co-B-Si сплавов, полученных методами сверхбыстрой закалки и механического сплавления // *ФММ*, 2011. Т. 112. № 6. С. 628.
47. Suzyki Y., Haimovich J., Egami T. Bond-orientational anisotropy in metallic glasses observed by X-ray diffraction // *Phys. Rev. B*, 1987. Vol. 35. № 5. P. 2162 – 2168.
48. Кекало И.Б. Процессы структурной релаксации и физические свойства аморфных сплавов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2016. Т 2. 834 с.
49. Neel L. // *J. Phys. Rad.*, 1954. V. 15. № 4. P. 225 – 231.
50. Luborsky F. E., Walter J. Magnetically induced anisotropy in amorphous alloy of Fe-Ni-P-B // *IEEE Trans. Magn.*, 1977. Vol. 13. № 5. P. 1635 – 1638.
51. Фуджимори Х., Морита Х., Оби Ю., Ота С. Магнитоиндуцированная анизотропия в аморфных ферромагнитных сплавах // В кн.: Магнетизм аморфных систем. М.: Металлургия, 1981. С. 345 – 353.

52. Фуджимори Х., Ота С., Масумото Т., Накамото К. Магнитное последствие в магнитномягких аморфных ферромагнетиках // В кн.: Быстрозакаленные металлы. М.: Metallurgiya, 1983. С. 350 – 356.
53. Fukunaga H., Narita K., Magnetically induced anisotropy in amorphous $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{90}\text{Zr}_{10}$ alloys // Japan. J. Appl. Phys., 1982. Vol. 21. № 5. P. L279 – L281.
54. Fukunaga H., Narita K., Composition dependence of induced anisotropy in cobalt-based amorphous alloys containing 4d and 5d transition metals// Japan. J. Appl. Phys., 1985. Vol. 24. № 1. P. 24 – 27.
55. Miyazaki T., Takahashi M. Magnetic annealing effect in amorphous $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ and $\text{Co}_{100-x}\text{B}_x$ binary alloys // J. Magn. Magn. Mater., 1984. Vol. 42. P. 29 – 34.
56. Tange H., Inoue K., Tanaka Y., Shirakawa K., Saturation magnetostriction induced magnetic anisotropy for $(\text{CoTm})_{90}\text{Zr}_{10}$ (Tm = Fe, Cr, Mo) amorphous alloys // J. Magn. Magn. Mater., 1988. Vol. 72. P. 181 – 186.
57. Кекало И.Б., Столяров В.А., Цветков В.Ю. Направленное упорядочение и магнитные свойства аморфных сплавов на основе Fe-Co с нулевой магнитострикцией // В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Metallurgiya, 1983. С. 54 – 67.
58. Beukel van den A. On the analysis of structural relaxation data in amorphous $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ // Scripta Metallurgica, 1986. Vol. 20. P. 783 – 786.
59. Кронмюллер Г., Мозер Н. Магнитное последствие и петля гистерезиса // В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Metallurgiya, 1987. С. 338 – 355.
60. Allia P., Soordo G. P., Vinai F. Magnetic permeability after-effect and structural defects of amorphous ferromagnetic alloys // J. Magn. Magn. Mater., 1983. Vol. 31 – 34. Pt. 3. P. 1527 – 1532.
61. Allia P., Beatrice C. Structural approach to the permeability aftereffect in zero-magnetostrictive amorphous alloys // J. Magn. Magn. Mater., 1984. Vol. 42. P. 148 – 150.
62. Allia P., Beatrice C., Vinai F. A study of the aftereffect of the magnetic permeability in Co-rich amorphous ferromagnetic alloys // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. № 9. P. 3258 – 3262.
63. Allia P., Vinai F. Permeability – relaxation study of structural distortions and energy dissipation in amorphous ferromagnets // Phil. Mag. B., 1987. Vol. 56. № 2. P. 167 – 175.
64. Kronmüller H. The role of two-level systems in amorphous metallic alloys. I. Induced anisotropy in amorphous ferromagnets // Phys. stat. sol., 1983. Vol. B 118. № 2. P. 661 – 673.

65. Kronmüller H. Magnetic aftereffects, induced anisotropies, and the role of two-level systems in amorphous alloys // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1984. Vol. 41. № 1 – 2. P. 366 – 375.
66. Kronmüller H. Theory of magnetic after-effects in ferromagnetic amorphous alloys // *Phil. Mag. B.*, 1983. Vol. 48. № 2. P. 127 – 150.
67. Kronmüller H. Magnetic techniques for the study of ferromagnetic glasses // *Atom Energy Rew.*, 1981. № 1. P. 255 – 290.
68. Egami T. Structure and magnetism of amorphous alloys // *IEEE Trans. Magn.*, 1981. Vol. MAG-17. № 6. P. 2600 – 2605.
69. Chen H., Coleman E. Structure relaxation spectrum of metallic glasses // *Appl. Phys. Lett.*, 1976. Vol. 28. № 5. P. 245 – 247.
70. Chen H., Sherwood R., Leamy H., Gyorgy E. The effect of structural relaxation on the Curie temperature of Fe based metallic glasses // *IEEE Trans. Magn.*, 1976. Vol. MAG-12. № 6. P. 933 – 935.
71. Kimura H., Ast D. Structural relaxation and embrittlement of amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ // *Proc. 4 th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals. Sendai, 1981. Sendai (Japan), 1982. Vol. 1. P. 475 – 478.*
72. Hunger G., Mordike B. Relationship between specific heat and structural relaxation in $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ metallic glass // *Metal. Sci.*, 1982. Vol. 16. № 4. P. 203 – 206.
73. Chen H. Kinetics of low temperature structural relaxation in two (Fe-Ni)-based metallic glasses // *J. Appl. Phys.*, 1981. Vol. 52. № 3. P. 1868 – 1870.
74. Chen H. On mechanism of structural relaxation in a $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ glass // *J. Non. Cryst. Sol.*, 1981. Vol. 46. № 2. P. 289 – 305.
75. Scott M. Calorimetric evidence for short rang ordering in a metallic glass // *Scripta Metallurg.*, 1981. Vol. 15. №6. P. 1073 – 1076.
76. Kursumovic A., Girt E., Scott M., Chen R. Changes in the Young's modulus during structural relaxation of a metallic glass // *Scripta Metallurgika*, 1980. Vol. 14. № 12. P. 1303 – 1308.
77. Graham C., Egami T. Magnetic properties of amorphous materials // *Proc. 3 th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals. London: The Metals Soc., 1978. Vol. 2. P. 96 – 105.*
78. Scott M. Thermal stability and crystallization of metallic glasses // *Proc. 3 th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals. London: The Metals Soc., 1978. Vol. 1. P. 315 – 325.*
79. Latuskiewicz J., Zielinaki P., Matyja M. Role of iron and silicon in embrittlement of metallic glasses // *Proc. 4 th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals. Sendai, 1981. Sendai (Japan), 1982. Vol. 2. P. 1381 – 1384.*

80. Ray R., Hasegawa R., Chou C., Davis I. Iron-boron glasses: density, mechanical and thermal behavior // *Scripta Metallurgica*, 1977. Vol. 11. № 11. P. 973 – 978.
81. Серебряков А.В. Аморфное состояние – лабильное или метастабильное? // *Изв. ВУЗов. Черная металлургия*, 1982. № 7. С. 103 – 105.
82. Walter J., Luborsky F. The ductile-brittle transition of some amorphous alloys // *Mater. Sci. Eng.*, 1978. Vol. 33. № 1. P. 91 – 94.
83. Egami T. Structural relaxation in amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ studied by energy dispersive X-ray diffraction // *J. Mater. Sci.*, 1978. Vol. 13. № 12. P. 2587 – 2599.
84. Luborsky F., Walter J. Stress relaxation in amorphous alloys // *Mater. Sci. Eng.*, 1978. Vol. 35. № 2. P. 255 – 261.
85. Williams R., Egami T. Effects of deformation and annealing on magnetic amorphous alloys // *IEEE Trans. Magn.*, 1976. Vol. MAG-12. № 6. P. 927 – 932.
86. Chi G., Chen H., Miller C. The influence of quenching procedures on the kinetics of embrittlements in a $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ metallic glass // *J. Appl. Phys.*, 1978. Vol. 49. № 3. P. 1775 – 1777.
87. Aragonese P., Blanco J.M., Dominguez L., Zhukov A., Gonzalez J., Kulakowski K. Dynamic coercive field of bistable amorphous FeSiB wires // *J. Appl. Phys.*, 1998. Vol. 31. P. 494 – 497.
88. Фуджимори Х., Като Т., Масумото Т., Морита Х. Магнитномягкие аморфные сплавы на основе железа с высокими значениями B_s // В кн.: Быстрозакаленные металлы. Сб. тр. М.: Металлургия, 1983. С. 357 – 360.
89. Кекало И.Б. Процессы структурной релаксации и физические свойства аморфных сплавов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2014. Т1. 436 с.
90. Кекало И.Б., Шуваева Е.А. Закономерности релаксации напряжений в магнитно-мягком аморфном сплаве на основе кобальта // Тезисы докладов Междунар. конф. по релаксационным явлениям в твердых телах. Воронеж, 1999. С. 316 – 317.
91. Кекало И.Б., Шуваева Е.А., Введенский В.Ю. Релаксация напряжений в аморфном сплаве $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{8,5}\text{Fe}_4(\text{Cr}, \text{Mn})_{2,5}(\text{Si}, \text{B})_{25}$ // *Цветные металлы*, 2007. № 6. С. 17 – 23.
92. Кекало И.Б., Цветков В.Ю., Тараничев В.Е., Жданов А.Н. Структура и магнитные свойства аморфных высококобальтовых сплавов с низкой магнитострикцией // В кн.: Магнитные материалы. М.: Металлургия, 1985. С. 113 – 135.
93. Кекало И.Б., Клычева В.А., Тараничев В.Е., Цветков В.Ю. Влияние процессов структурной релаксации на магнитные и механические свойства аморфных безметаллоидных сплавов // В кн.: Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических материалов. М.: Наука, 1987. С. 97 – 101.

94. Chernov V.S., Ivanov O.G., Pashchenko F.E. Production and properties of amorphous magnetically soft alloys AMAG // *J. Fdvanced Mater.*, 1994. Vol. 1. № 4. P. 353 – 358.
95. Кекало И.Б. Влияние состава и условий получения аморфных сплавов на эволюцию их магнитных свойств при отжиге (обзор) // В кн.: *Аморфные (стеклообразные) металлические материалы*. М.: Наука, 1992. С. 107 – 112.
96. Кекало И.Б., Столяров В.А., Цветков В.Ю. Механизм формирования магнитных свойств аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ при отжиге // *ФММ*, 1983. Т. 55. № 2. С. 235 – 242.
97. Кекало И.Б., Самарин Б.А. *Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами*. М.: Металлургия, 1986, 496 с.
98. Кекало И.Б., Столяров В.Л., Цветков В.Ю. Направленное упорядочение и магнитные свойства аморфных сплавов на основе Fe-Co с нулевой магнитострикцией // В кн.: *Аморфные металлические сплавы*. М.: Металлургия, 1983. С. 54 – 67.
99. Кекало И.Б., Столяров В.Л., Цветков В.Ю. Релаксационные процессы и температурно-временная стабильность начальной проницаемости аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ // *ФММ*, 1983. Т. 55. №6. С. 1117 – 1124.
100. Egami T., Vitek V. Local structural fluctuations and defects in metallic glass // *J. Non-Cryst. Sol.*, 1984. Vol. 62. №4. P. 499 – 510.
101. Эгами Т. Атомный ближний порядок в аморфных металлических сплавах // В кн.: *Аморфные металлические сплавы*. М.: Металлургия, 1987. С. 92 – 106.
102. Noze M., Kanehira J., Ohnuma S. et al. Zero magnetostriction and low field magnetic properties of Co-TM-Zr amorphous alloys (TM=V, Cr, Mo or W) // *J. Appl. Phys.*, 1981. Vol. 52. № 3. P. 1911 – 1913.
103. Шулика В.В., Потапов А.П. Дезаккомодация в аморфных магнитомягких сплавах с различной формой петли гистерезиса // *ФММ*, 2004. Т. 98. № 2. С. 56 – 59.
104. Mizoguchi T., Hatta S., Akiyama K. Magnetic aftereffect in metal-metal and metal-metalloid amorphous alloys // *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quench Metals*. Sendai, 1981. Sendai (Japan), 1982. Vol. 2. P. 1195 – 1198.
105. Кекало И.Б., Введенский В.Ю., Тараничев В.Е., Клычева В.А., Цветков В.Ю., Чернов В.С. Влияние исходного состояния аморфного сплава Co-Cr-Zr с близкой к нулю магнитострикцией на характер изменения магнитных свойств при отжиге // *ФММ*, 1989. Т. 68. №3. С. 492 – 498.

106. Glatter Eds. O., Kratky O. Small angle X-ray Scattering. London – New-York: Academic Press, 1983. 247 p.
107. Черемской П.Г. Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
108. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
109. Tagabiev G. Kh., Kekalo I.B., Skakov Yu. A. et al. The investigation of structural features and crystallization of amorphous alloys $\text{Co}_{80}(\text{Cr}, \text{Mo})_{10}\text{Zr}_{10}$ with the use synchrotron radiation // Instrum. and methods in phys. Res. A., 1991. Vol. 308. P. 251 – 254.
110. Черемской П.Г., Лубяный Л.З., Лукашенко Л.И. Объемные неоднородности, скачки Баркгаузена и доменная структура аморфного сплава Fe-B-Si-C // ФММ, 1989. Т. 68. №1. С. 81 – 88.
111. Lybuniy L.Z., Samofalov V.N., Lukashenko L.I. The features of Barkhausen jumps in multilayer ferromagnetic films with crossed easy axes of magnetization // J. Magn. Magn. Mater., 1995. Vol. 148. P. 267 – 268.
112. Kronmüller H. Micromagnetism and microstructure of amorphous alloys // J. Appl. Phys., 1981. Vol. 52. P. 1859 – 1864.
113. Люборский Ф.Е. Магнитные свойства, важные для применения в технике // В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987. С. 356 – 375.
114. Введенский В.Ю., Кекало И.Б. Анализ влияния магнитной анизотропии на коэрцитивную силу аморфных сплавов с близкой к нулю магнитострикцией // ФММ, 1998. Т. 86. №5. С. 80 – 90.
115. Введенский В.Ю., Кекало И.Б. Процессы магнитной релаксации в аморфных сплавах и влияние магнитной анизотропии на их развитие // Изв. РАН. Сер. физ., 1996. Т. 60. № 9. С. 118 – 123.
116. Введенский В.Ю., Кекало И.Б. Анализ влияния магнитной анизотропии на начальную проницаемость аморфных сплавов с близкой к нулю магнитострикцией // ФММ, 1996. Т. 81. № 1. С. 73 – 83.
117. Лубяный Л.З., Лукашенко Л.И., Оверко Н.Е., Чубова М.П. Коррелирование скачками Баркгаузена в аморфных лентах Fe-B-Si-C // ФММ, 1988. Т. 66. № 4. С. 701 – 707.
118. Золотухин И.В., Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986. 176 с.

119. Дорофеева Е.А., Прокошин А.Ф. О формировании магнитной анизотропии и доменной структуры в аморфных металлических сплавах // ФММ, 1982. Т. 54. № 5. С. 946 – 952.
120. Шулика В.В., Потапов А.П., Носкова Н.И. Магнитные свойства, температурно-временная стабильность свойств аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа и кобальта с дестабилизированной доменной структурой // ФММ, 2007. Т. 104. № 3. С. 241 – 244.
121. Макаров В.П., Молотилов Б.В., Кузьмишко В.П., Овчаров В.П. Рельеф поверхности и доменная структура лент аморфных сплавов с отличающейся от нуля константой магнитострикции // В кн.: Аморфные прецизионные сплавы. М.: Металлургия, 1981. С. 49 – 54.
122. Макаров В.П., Молотилов Б.В., Кузьмишко В.П., Мацук В.Г. Макроструктура и доменная структура широких аморфных лент сплава $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$. // В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1983. С. 76 – 80.
123. Vazquez M., Fernengel W., Kronmüller H. The effect of tensile stresses on the magnetic properties of $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ amorphous alloy // Phys. stat. sol., 1983. Vol. A 80. P. 195 – 204.
124. Kronmüller H, Fühnle M., Domann M. Magnetic properties of amorphous ferromagnetic alloys // J. Magn. Magn. Mater., 1979. V. 13. P. 53 – 70.
125. Лубяный Л.З., Оверко Н.Е., Чичибаба И.А. Установка для исследования параметров скачков Баркгаузена в магнитных материалах // В кн.: Эффект Баркгаузена и его использование в технике (Труды III Всесоюзной школы-семинара). Ижевск, 1989. С. 146 – 149.
126. Guinen A., Fournet G. Small-angle scattering X-rays. N.Y., 1955. 199 p.
127. Зусман А.И., Соснин В.В. Магнитные свойства витых тороидов из аморфных сплавов // В кн.: Аморфные прецизионные сплавы. М.: Металлургия, 1981. С. 13 – 21.
128. Kursumovic A., Scott M.G., Girt E., Cahn R.W. Changes in the Young's modulus during structural relaxation of a metallic glass // Scripta Metallurgica, 1980. V. 14. №12. P. 1303 – 1308.
129. Введенский В.Ю., Кекало И.Б. Анализ влияния магнитной анизотропии на прямоугольность петли гистерезиса аморфных сплавов // ФММ, 1992. №4. С. 99 – 110.

130. Кекало И.Б., Басаргин О.В., Цветков В.Ю. Дилатометрический анализ процессов структурной релаксации в аморфных сплавах // ФММ, 1984. Т. 57. №5. С. 967 – 974.
131. Бокштейн Б.С., Капуткина Л.М., Ковачев Г., Лёвин Ю.Б., Никольский Г.С. Кинетика выхода избыточного объема в аморфных сплавах на основе кобальта // ФММ, 1991. №12. С. 75 – 79.
132. Грэхем Ч. Термомагнитная обработка // В кн.: Магнитные свойства металлов и сплавов. М.: Изд. ин. лит., 1961. С. 374 – 420.
133. Taniguchi S., Yamamoto M. // Ski. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 1954. Vol. A6. № 4. P. 330 – 332. Taniguchi S. // Ski. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 1956. Vol. A8. №3. P. 173 – 192.
134. Fujimori H., Morita H. et al. // Amorphous magnetism II. New-York: Plenum Press, 1977. P. 393 – 397.
135. Кекало И.Б., Столяров В.Л., Тараничев В.Е., Цветков В.Ю. Формирование магнитных свойств аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ при термомагнитной обработке в зависимости от его исходного состояния // ФММ, 1983. Т. 55. №3. С. 484 – 490.
136. Шулика В.В., Старцева И.Е., Глазер А.А., Потапов А.П. Зависимость магнитных свойств аморфного сплава $Fe_{71}Si_7B_{12}$ от скорости охлаждения при термомагнитной обработке // ФММ, 1990. № 3. С. 192 – 195.
137. Кекало И.Б., Жданов А.Н., Цветков В.Ю. Влияние отжига в поперечном магнитном поле на проницаемость аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ // ФММ, 1984. Т. 57. №6. С. 1213 – 1215.
138. Sakakima H., Senno H., Yanagiuchi Y., Hirota E. Zero magnetostrictive amorphous alloys with high permeability and high magnetic induction // J. Appl. Phys., 1981. Vol. 52. № 3. P. 2480 – 2482.
139. Jagielinski T. Elimination of disaccommodation in zero-magnetostrictive FeCoSiB amorphous alloys // J. Appl. Phys., 1982. Vol. 53. № 11. P. 7852 – 7854.
140. Кекало И.Б., Клычева В.А., Тараничев В.Е. Формирование магнитных свойств тороидальных образцов аморфного сплава $Co_{77}Cr_{12}Zr_{11}$ с очень низкой магнитострикцией // ФММ, 1989. Т. 67. № 4. С. 700 – 707.
141. Shirae K. Compatibility of dc and ac magnetic properties of amorphous magnetic materials // J. Appl. Phys., 1979. Vol. 50. № 11. P. 7618 – 7620.

142. Hayashi K., Hayakawa M., Ochiai Y. et al. Stress-induced anisotropy and permeability of magnetostrictive Co-based amorphous alloys // J. Appl. Phys., 1984. Vol. 55. №8. P. 3028 – 3032.
143. Кекало И.Б., Жданов А.И., Цветков В.Ю. Влияние упругой и пластической деформации на магнитные свойства аморфных сплавов // В кн.: Структура, структурные превращения и магнитные свойства аморфных металлических сплавов. М.: Металлургия, 1986. С. 118 – 130.
144. Соколовский С.Е. Влияние наведенной анизотропии на частотную зависимость магнитных свойств высококобальтового аморфного сплава. В кн.: Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов. М.: МИСиС, 1984. С. 192 – 194.
145. Соколовский С.Е. Зависимость магнитной проницаемости аморфных сплавов от частоты // Изв. ВУЗов. Черная металлургия, 1987. № 9. С. 136 – 138.
146. Поливанов К.М. Ферромагнетики. Основы теории технического применения. М., Л.: ГЭИ, 1957. 254 с.
147. Драгошанский Ю.Н., Зайкова В.А., Тиунов В.Ф. // ФММ, 1975. Т. 39. № 3. С. 519 – 523.
148. Филипов Б.Н., Жаков С.В. К теории динамических свойств ферромагнитных монокристаллических пластин, обладающих доменной структурой // ФММ, 1975. Т. 39. №4. С. 705 – 717.
149. Bertotti G., Mazzetti. P., Soardo G. P. A general model of losses in soft magnetic materials // J. Magn. Magn. Mater., 1982. Vol. 26. №1 – 3. P. 225 – 233.
150. Введенский В.Ю., Кекало И.Б. Теоретический анализ влияния магнитной анизотропии на временной спад начальной проницаемости в аморфных сплавах, обусловленный направленным упорядочением // ФММ, 1997. Т. 83. №4. С. 41 – 50.
151. Берри Б.С. Упругое и неупругое поведение стекол // В кн.: Металлические стекла. М.: Металлургия, 1984. С. 128 – 150.
152. Matsujama T. Disaccommodation of amorphous magnetic alloys $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ // Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quench. Metals. Sendai, 1981. Sendai (Japan), 1982. P. 1199 – 1202.
153. Скотт М. Термическая стабильность и кристаллизация металлических стекол // В кн.: Быстрозакаленные металлы. М.: Металлургия, 1983. С. 106 – 117.
154. Egami T., Ichikawa T. // Mat. Sci. Eng. 1978. №32. P. 293 – 296.

155. Кекало И.Б., Тараничев В.Е., Цветков В.Ю. Энергетический спектр процессов структурной релаксации аморфного сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ // Докл. АН СССР, 1984. Т. 278. № 5. С. 1115 – 1119.
156. Primak W. Kinetics of processes distributed in activation energy // *Phys. Rev. B*, 1985. V. 100. №6. P. 1677 – 1689.
157. Gibbs M., Evetts J., Leake J. Activation energy spectra and relaxation in amorphous materials // *J. of Mat. Science*, 1985. V. 20. P. 2517 – 2525.
158. Глезер А.М., Молотиллов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 208 с.
159. Кекало И.Б., Шуваева Е.А., Егорова Е.А. Процессы структурной релаксации и развитие охрупчивания в магнитно-мягких аморфных сплавах на основе кобальта // Релаксационные явления в твердых телах. Тезисы докладов. Воронеж: ВГУ, 1999. С. 109 – 110.
160. Кимура Х., Масумото Т. Прочность, пластичность и вязкость – рассмотрение в рамках механики деформации и разрушения // В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987. С. 183 – 228.
161. Кекало И.Б. Аморфные магнитные материалы. Ч.1. М.: Изд. МИСиС, 2001. 276с.
162. Mizoguchi T., Hatta S., Kato M., et al. Effect of annealing and fabrication condition on the magnetic properties of amorphous ferromagnetic alloys// *IEEE Trans. Magn.*, 1980. №5, P. 1147 – 1149.
163. Gröger B., Beck W., Dong X. – Z., Moser N. Kronmüller H. Analysis of coercivity of amorphous ferromagnetic alloys // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1982. Vol 26. №-3. P. 264 – 266.
164. Wang Y., Kronmüller H. The influence of the surface conditions on the magnetic properties in amorphous alloys $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Be}_{20}$ and $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{Be}_{16}$ // *Phys. Status solidi*, 1988. Vol. A70. № 2. P. 415 – 421.
165. Luborsky F., Huang Shyh-Chin, Fiedler H. Effect of surface features of amorphous alloys on magnetic behavior// *IEEE Trans. Magn.*, 1981. Vol.7. №6. P. 3463 – 3466.
166. Luborsky F., Libermann H. Effect of melt temperature on some properties of $\text{Fe}_{80,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}_{15}\text{Si}_4$ and $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorphous alloys// *Mater. sci.* 1981. Vol. 49. №3. P. 257 – 261.
167. Novác L., Potocký I., Lovac A., Kisdi-Koszó E., Takács J. Influence of the melt overheating and the cooling rate on the magnetic properties of $\text{Fe}_{83,4}\text{B}_{16,6}$ amorphous alloys// *J. Magn. Magn. Mater.*, 1980. Vol.19. P. 149 – 151.

168. Кекало И.Б., Цветков В.Ю. Особенности формирования магнитных свойств при отжиге и их температурно-временная стабильность в аморфном сплаве $\text{Fe}_5\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ // ФММ, 1985. Т. 59. №3. С. 473 – 489.
169. Kronmüller H., Moser N., Rettenmeier F. Micromagnetic analysis of magnetic after-effect in amorphous alloys by two-level systems// IEEE Trans. Magn., 1984. Vol. MAG-20. № 5. P. 1388 – 1390.
170. Kronmüller H. The Rôle of two-level systems in amorphous metallic alloys. 2. Micromagnetic theory of magnetic after-effects in amorphous ferromagnets// Phys. Stat. Sol. (b), 1985. Vol. 127. P. 531 – 541.
171. Martis R. J.J., Nathasigh D.M. Dependence of some properties on thickness of smooth amorphous alloy ribbons// J. Appl. Phys., 1984. Vol. 55. P. 1787 – 1789.
172. Скаков Ю.А., Дьяконова Н.П., Савин В.В. и др. Влияние скорости охлаждения расплава на структуру фаз в системе Fe-Co-Nb и Fe-Ni-Nb // Изв. ВУЗов. Черная металлургия, 1984. №5. С. 85 – 90.
173. Скаков Ю.А., Дьяконова Н.П., Савин В.В. Фазовые состояния в системах Co-Fe-Nb и Ni-Fe-Nb при затвердевании в условиях сверхбыстрого охлаждения и последующем отогреве // В кн.: Стабильные и метастабильные фазовые равновесия в металлических системах. М.: Наука, 1985. С. 176 – 181.