

Особенности процессов охрупчивания и расчет кинетических параметров в аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$

И. Б. Кекало, П. С. Могильников

Изучены закономерности влияния времени выдержки при отжиге на температуру вязко-хрупкого перехода (температуру охрупчивания) T_f в аморфном сплаве на основе кобальта состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ с очень низкой магнитострикцией насыщения λ_s ($\lambda_s < 10^{-7}$). Установлено, что зависимость температуры охрупчивания T_f от выдержки t_a можно описать уравнением Аррениуса. Охрупчивание при температуре описывается отличающимися кинетическими параметрами можно описать несколькими кинетическими параметрами, что обусловлено разным структурным состоянием аморфной фазы. Установлено, что в изученном сплаве охрупчивание независимо от времени выдержки протекает в очень узком интервале температур отжига, не превышающем 5 °С. На основе экспериментальных данных об эволюции гистерезисных магнитных свойств при разных режимах отжига определен режим термообработки, обеспечивающий весьма высокое значение проницаемости μ_5 ($H = 5$ мЭ, $f = 1$ кГц), равное около 50 000, без перевода исследуемого сплава в хрупкое состояние.

Ключевые слова: охрупчивание аморфных сплавов, кинетические параметры процессов охрупчивания, структурные состояния аморфной фазы при разных температурах отжига, эволюция гистерезисных магнитных свойств при термической обработке.

Введение

Аморфные сплавы в исходном состоянии, после закалки из жидкого состояния, полученные методом спиннингования в виде ленты, как правило, обладают высокой пластичностью при деформации сжатием, волочением и изгибом. В последнем случае ленточные образцы не разрушатся, 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

магнито-мягких сплавов на основе Fe, Fe – Ni и Co, содержащих металлоиды, в результате отжига выше некоторой критической температуры хрупчивания T_f катастрофически снижается — в них происходит вязко-хрупкий переход (охрупчивание), в результате чего деформация разрушения ϵ_f резко уменьшается [1, 2]. Деформация разрушения ϵ_f (параметр пластичности), определяемый при испытании аморфной ленты на изгиб, характеризует критическую степень деформации в поверхностной зоне изогнутой ленты в момент ее разрушения.

Температура охрупчивания T_f в указанных выше сплавах существенно ниже температуры начала кристаллизации T_x , так что явление охрупчивания в результате отжига не связано в них с развитием кристаллизации — это явление тесно связано с процессами структурной релаксации в аморфной фазе. Оценочное значение температуры T_f в абсолютных единицах составляет для сплавов содержащих металлоиды, (0,5 – 0,8) T_x , если время выдержки при

отжиге лежит в пределах 0,5 – 1 ч. Температура T_f служит критерием склонности сплавов к охрупчиванию: чем выше эта температура, тем аморфные сплавы менее склонны к охрупчиванию, и наоборот.

Поскольку охрупчивание связано с термически активируемыми изменениями в аморфной 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 будет выявить условия термической обработки, при которых уровень магнитных свойств будет приемлемым с точки зрения практики (например, для изготовления головок магнитной записи) и при этом без потери аморфным сплавом вязкого состояния. Однако работы по этому вопросу нам не известны. Только в ранее выполненной работе [3] на примере сплава номинального состава $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{8,5}\text{Fe}_4(\text{Cr,Mn})_{2,5}(\text{Si,B})_{25}$ были выявлены закономерности влияния выдержки при отжиге на температуру охрупчивания T_f . В частности, было показано, что температура T_f изменяется от 270 до 410 °С при варьировании времени выдержки соответственно 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, обеспечивающий получение достаточно высоких магнитных свойств без потери пластичности. Поэтому изучение закономерностей охрупчивания в аморфных сплавах представляет не только познавательный, но и практический интерес.

Цель данной работы — исследование закономерностей охрупчивания и условий оптимизации магнитных свойств в 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.

Материал и методика исследования

Исследовали аморфный сплав состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ (точка Кюри $T_C = 260$ °С, температура начала кристаллизации $T_x = 450$ °С) с очень низкой магнитострикцией насыщения λ_s ($\lambda_s < 10^{-7}$), который находит широкое применение в изделиях электроники. Сплав получен спиннингованием в виде ленты толщиной 25 мкм и шириной

5 мм. Аморфное состояние образцов контролировали рентгеновским структурным методом. Гистерезисные магнитные свойства — коэрцитивную силу H_c и коэффициент прямоугольности петли гистерезиса K_p , измеряли в статическом режиме на тороидальных образцах обычным индукционно-импульсным методом*. Проницаемость μ_5 в поле напряженностью $H = 5$ мЭ при частоте $f = 1$ кГц также определяли на тороидальных образцах с использованием автоматизированной установки (АСИММ-2010 МД). Проницаемость μ_5 ($H = 5$ мЭ) в статическом режиме измеряли также индукционно-импульсным методом. Во всех случаях тороидальные образцы имели внутренний диаметр, равный 1,6 см.

Малоугловое рассеяние рентгеновские лучей (МУР) проводили в CoK_α -излучении с использованием схемы коллимации первичного рентгеновского пучка по методу Кратки [3]. Интенсивность МУР определялась путем накопления рассеянных квантов в заданное время. Комплекс сбора и обработки результатов предусматривал последующую компьютерную обработку индикатрис МУР.

Параметр пластичности ϵ_f рассчитывали по формуле:

$$\epsilon_f = \frac{h}{D-h}, \quad (1)$$

где h — толщина ленты; D — расстояние между плоскопараллельными поверхностями, сжимающими изогнутую ленту, в момент разрушения.

При полном прилегании изогнутой ленты, что отвечает “абсолютной” пластичности, $D = 2h$, а $\epsilon_f = 1$. При “абсолютной” хрупкости — $D = \infty$, а параметр $\epsilon_f = 0$. Для сильно охрупченных аморфных лент параметр ϵ_f обычно не опускается ниже 0,01 – 0,02.

Температуру вязко-хрупкого перехода T_f (температура начала охрупчивания) можно оценивать, как среднюю от температур T_1 и T_2 , где T_1 — наибольшая температура отжига, при которой ещё сохраняется состояние “абсолютной” пластичности ($\epsilon_f = 1$), а T_2 — наиболее низкая температура отжига, при которой удастся зафиксировать уменьшение параметра ϵ_f .

Релаксацию изгибных напряжений определяли по параметру γ

$$\gamma = 1 - \frac{R_0}{R_{T,t}}, \quad (2)$$

где R_0 — радиус кварцевой оправки, на которую навивают ленту, $R_{T,t}$ — остаточный радиус кривизны

*Кекало И.Б., Шуваева Е.А. Аморфные, нано- и микрокристаллические магнитные материалы: Лаб. практикум. М.: Изд. Дом МИСиС, 2008. 248 с.

ленты после отжига при температуре T в течение времени t . Степень релаксации этих напряжений оценивали как $(1 - \gamma)$.

Чтобы предотвратить влияние стабилизации границ доменов (ГД) вследствие направленного упорядочения на результаты измерения магнитных свойств, охлаждение после отжигов во всех случаях проводили ускоренно — путем закалки в воде или на воздухе.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Закономерности охрупчивания

Влияние времени выдержки при отжиге t_a на развитие охрупчивания (на кривые зависимости параметра пластичности ϵ_f от температуры отжига T_a , то есть на кривые охрупчивания) в исследованном сплаве представлено на рис. 1. Анализ этих данных

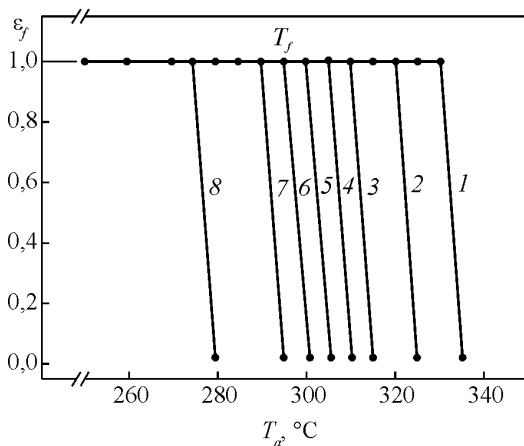


Рис. 1. Влияние времени выдержки t_a при отжиге, мин: 1 — 5; 2 — 15; 3 — 30; 4 — 60; 5 — 90; 6 — 120; 7 — 300; 8 — 600, на параметр пластичности ϵ_f и соответственно на температуру охрупчивания T_f .

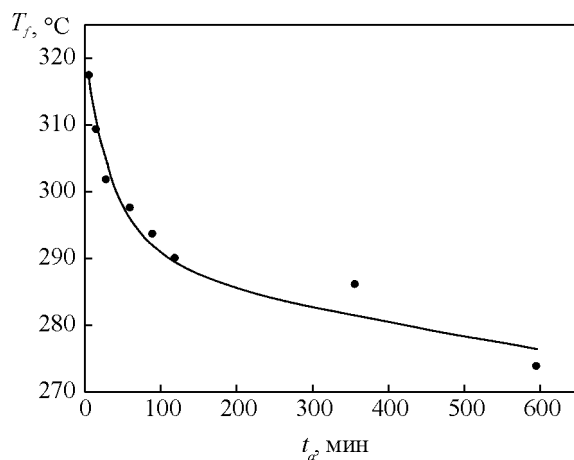


Рис. 2. Зависимость температуры охрупчивания T_f от времени выдержки t_a при отжиге.

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 до 335 °C (на 60 °C) соответственно при выдержках 600 и 5 мин. Следует отметить, что в исследуемом сплаве изменение температуры T_f при варьировании времени выдержки выражено не столь сильно, как в сплаве подобного типа (условно сплав А) состава $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{8,5}\text{Fe}_4(\text{Cr,Mn})_{2,5}(\text{Si,B})_{2,5}$ [4].

На рис. 2 показано, как температура охрупчивания T_f зависит от времени выдержки при отжиге t_a . Функция $T_f(t_a)$ имеет экспоненциальный характер. Это позволяет предположить, что зависимость температуры T_f от времени t_a подчиняется уравнению Аррениуса вида:

$$\tau_f^* = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{KT_f}\right), \quad (3)$$

где 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

$$\ln \tau_f^* = \ln \tau_0 + \frac{U}{KT_f} \quad (4)$$

зависимость $\ln \tau_f^*$ от $1/T_f$ должна описываться прямыми линиями. Как видно из рис. 3, эта закономерность выполняется в весьма хорошем приближении — экспериментальные точки близки к сплошным линиям, построенным методом наименьших квадратов.

Из данных, приведенных на рис. 3, со всей очевидностью следует, что в изученном сплаве проявляются два участка с разным наклоном функции

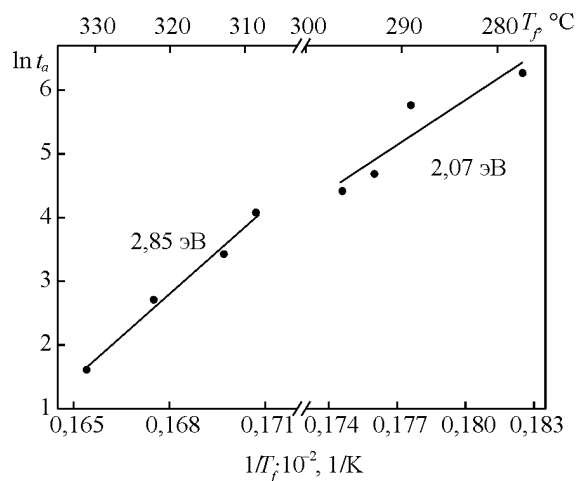


Рис. 3. Зависимость параметра $\ln \tau_f^*$ от обратной температуры охрупчивания (T_f^{-1}) , выраженной в К.

$\ln \tau_f^* (T_f^{-1})$. Эта закономерность может быть связана только с тем, что протекание процесса охрупчивания при разных температурах происходит в аморфной фазе, находящейся в отличающихся своим структурным состоянием (см. далее).

Построения, выполненные в соответствии с выражением (4), позволяют определить энергию активации процесса охрупчивания U по наклону функций $\ln \tau_f^* (T_f^{-1})$, а по отрезку, отсекаемому при экстраполяции этими функциями на 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 °С, энергия активации $U_1 \approx 2,85$ эВ (в сплаве А — $U_1 \approx 2,2$ эВ), а временная постоянная $\tau_0' = 7,3 \cdot 10^{-24}$ мин. При относительно коротких выдержках (5 – 60 мин), когда $T_f > 300$ °С, энергия активации $U_2 \approx 2,07$ эВ (в сплаве А — $U_2 \approx 0,70$ эВ), а временная постоянная $\tau_0'' = 5,7 \cdot 10^{-17}$ мин. Видно, что 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 °С, существенно отличается от структуры аморфной фазы при $T_a < 300$ °С.

Такое положение может быть связано с рядом причин. Во-первых, при $T_a > 300$ °С в сплавах на основе кобальта с близкой к нулю магнитоstriction в заметной степени начинает проявляться процесс выхода избыточного свободного объема, что фиксируется dilatометрическим методом [5, 6]. Это приводит к увеличению компактности и структурной однородности аморфной фазы, другими словами, к усилению топологического ближнего порядка (ТБП) [2]. Обычно охрупчивание наступает при температурах отжига, когда избыточный свободный объем уменьшается на 20 % и более. Во-вторых, как было обнаружено ранее [7], в сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ при $T_a > 300$ °С проявляется кластеризация, обнаруживаемая с помощью метода МУР (условно кластеризация первого типа). Из рис. 4б видно, что до температуры отжига примерно 250 °С параметр интенсивности МУР $J(0)$ в пределах погрешности эксперимента не изменяется. Этот параметр представляет собой интенсивность МУР при нулевом значении дифракционного вектора K . В соответствии с теорией Гинье [8], величина $J(0)$ оценивается выражением вида

$$J(0) = J_e N n^2, \quad (5)$$

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

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 °С кластеризация отсутствует — она развивается только при температурах отжига $T_a > 250$ °С. Как известно [2], метод МУР позволяет обнаруживать структурно-композиционные неоднородности (кластеры) в том числе и в аморфной фазе, размером порядка 100 Å.

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 $T_a > 300$ °С протекает кластеризация, вызванная развитием изотропного композиционного ближнего порядка (КБП). Этот вид кластеризации (кластеризация второго типа), в отличие от рассмотренной выше, является термически обратимым процессом: в результате отжига при высоких температурах, близких к температуре начала кристаллизации T_x , кластеры такого типа растворяются, а при повторном отжиге образуются вновь [9]. Условием проявления таких закономерностей является ускоренное охлаждение после предварительного отжига.

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 γ (рис. 4). Из этих зависимостей видно, что до критической температуры 300 °С степень релаксации изгибных (возможно, что 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 наблюдаются начальные стадии релаксации изгибных напряжений. И как ранее уже отмечалось, охрупчивание всегда происходит выше температуры T_x , при которой проявляются признаки выхода избыточного свободного объема, что фиксируется dilatометрическим методом [5, 6].

Итак, приведенные выше отличительные черты структурного состояния аморфной фазы при $T_a > 300$ °С можно рассматривать как те потенциальные факторы, которые приводят к тому, что энергия активации $U_2 < U_1$. Эти факторы, очевидно, могут разнонаправленно влиять на энергии акти-

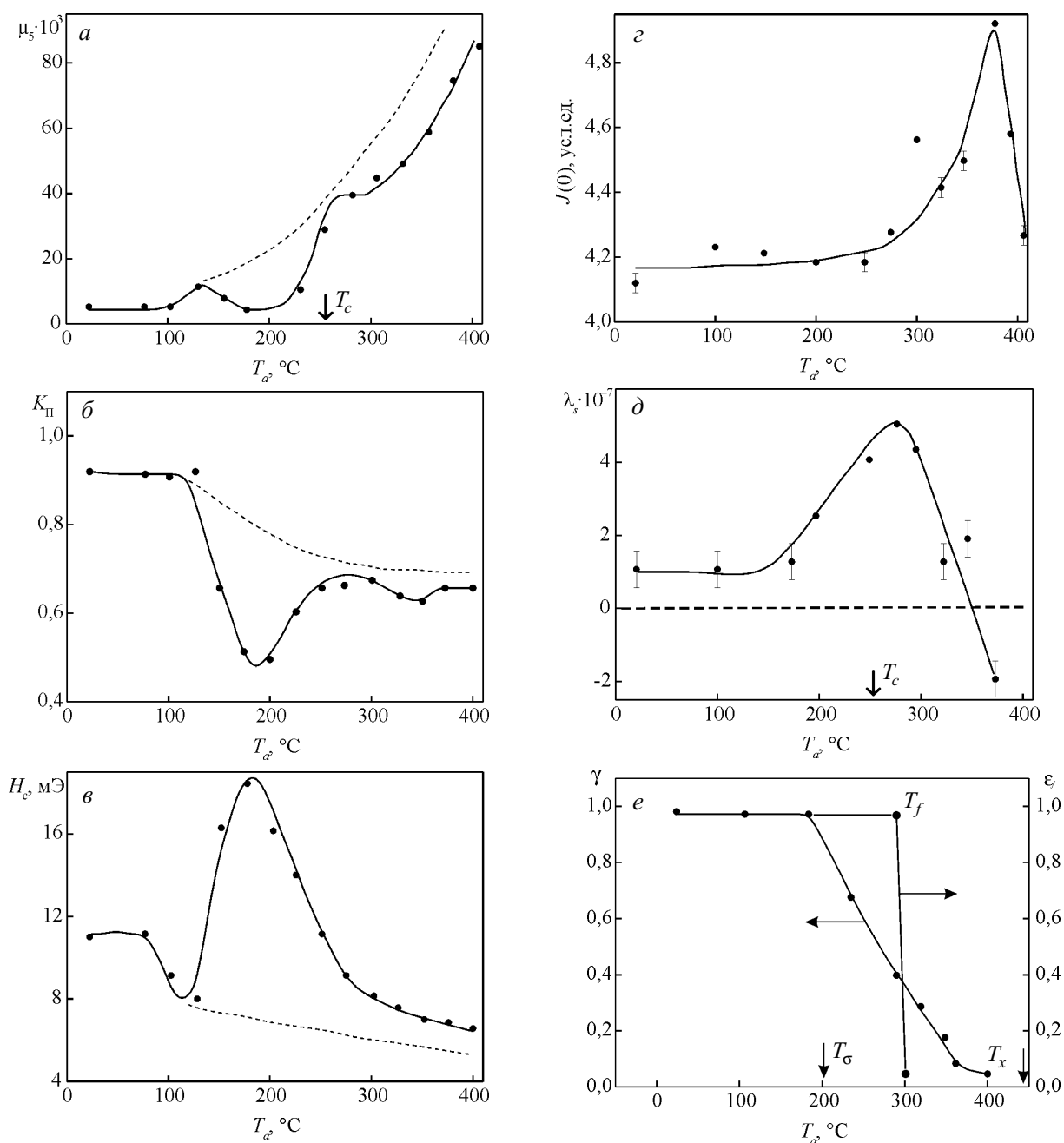


Рис. 4. Влияние температуры отжига T_a (время выдержки 0,5 ч) на: *a, б, в* – магнитные свойства – μ_5 , K_n , H_c ; *г* – интенсивность МУР $J(0)$; *д* – магнитоstriction насыщения λ_s ; *е* – параметр релаксации изгибных напряжений

$\gamma = 1 - \frac{R_0}{R_{T,t}}$ и параметр пластичности ϵ_f , H_c и K_n измеряли в статическом режиме на тороидальных образцах (диаметр кварцевой оправки – 1,6 см); проницаемость μ_5 ($H = 5$ мЭ) – при частоте $f = 1$ кГц на тороидальных образцах. Штриховые кривые – прогнозируемое изменение магнитных свойств вследствие гомогенизации аморфной фазы в отсутствие других процессов структурной релаксации.

вазии U_2 , но в итоге её значение оказывается ниже значения энергии активации 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 °С (рис. 1). Эти данные дают определенное основание высказать предположение, что развитие охрупчивания в очень узком интервале температур является характерной чертой вообще для сплавов на основе кобальта с околонулевой магнитострикцией.

Чтобы оттенить особенности поведения при охрупчивании рассмотренных выше сплавов на основе кобальта, на рис. 4 приведена кривая охрупчивания для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, которая подробно проанализирована в [10]. Сравнение кривой охрупчивания 2 на рис. 1, полученной при выдержке 15 мин, с кривой охрупчивания для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, приведенной в [10] и также полученной при выдержке 15 мин, наглядно демонстрирует тот очевидный факт, что в последнем из них процесс охрупчивания до значения $\epsilon_f \approx 0,01$, близкого к абсолютной хрупкости, растягивается примерно на 180 °, в то время как в изученном сплаве охрупчивание до значения $\epsilon_f \approx 0,01$ завершается в очень узком интервале температуры отжига — всего 5 °. Отметим также разницу в значениях температуры охрупчивания T_f : в сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ она составляет 320 °С, а в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ — 120 °С (при выдержке 15 мин). Столь низкое значение температуры T_f в последнем случае приписывается влиянию фосфора.

Магнитные свойства и их оптимизация при температурах отжига ниже температуры охрупчивания T_f

Эволюцию ГМС при изохронном отжиге (0,5 ч) иллюстрируют кривые, приведенные на рис. 4а. Характер этих кривых однозначно свидетельствует о развитии ниже точки Кюри (260 °С) процесса стабилизации границ доменов (ГД) вследствие направленного упорядочения [7]). Стабилизация ГД уменьшает их подвижность и приводит соответственно к росту H_c и уменьшению μ_5 . При этом, в соответствии с теорией направленного упорядочения, H_c и μ_5 имеют зависимости ниже точки Кюри с экстремумами.

При температурах отжига, превышающих точку Кюри (260 °С), как видно из рис. 4а, возникает деградация ГМС по отношению к тому их уровню, который можно было бы ожидать, если бы в

изученном сплаве происходила только гомогенизация аморфной фазы (пунктирные линии). Наблюдаемые при $T_a > T_C$ закономерности вызваны процессами кластеризации, о чем свидетельствуют данные по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей (рис. 4з). Под процессами кластеризации следует понимать кластеризацию первого и второго типа, которые развиваются в перекрывающихся районах температур отжига и поэтому их влияние на ГМС нельзя различить. Возникающие структурно-композиционные неоднородности создают пиннинг ГД и приводят соответственно к деградации ГМС (уменьшению) μ_5 .

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 (рис. 1, кривая 3). В этом случае температура охрупчивания T_f имеет значение около 310 °С. Как видно из рис. 4а, величина проницаемости μ_5 в результате отжига при 300 °С 30 мин достигает весьма высокого значения — около 45000, увеличиваясь в 15 раз (в свежезакаленном состоянии $\mu_5 \approx 3\,000$). Но главное то, что этот высокий уровень μ_5 достигается без охрупчивания сплава.

Данные для ГМС, приведенные на рис. 4а, получены при выдержке 0,5 ч. Возникает вопрос, является ли эта выдержка оптимальной или нет. С целью решения этого вопроса были проведены эксперименты, результаты которых представлены на рис. 5. Показано, что получасовая выдержка при температуре отжига 290 °С не является оптимальной — наиболее высокие значения проницаемости μ_5 приобретают сплавы после выдержки в течение 10 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 своеобразных свойств свежезакаленных (исходных) образцов исследуемого сплава. Как видно из рис. 4 и 5, в случае тороидальных образцов, свитых из лент, в которых действуют высокие изгибные напряжения σ_u разного знака, прямоугольность петли гистерезиса K_H достигает значений, превышающих 0,9, то есть значений, близких к предельному — 1,0. Такая ситуация возможна только тогда, когда доменная структура в лентах состоит из продольных пластинчатых доменов разделенных 180-градусными границами (для краткости — продольная доменная структура). Такая доменная структура в лентах формируется под действием размагничивающего

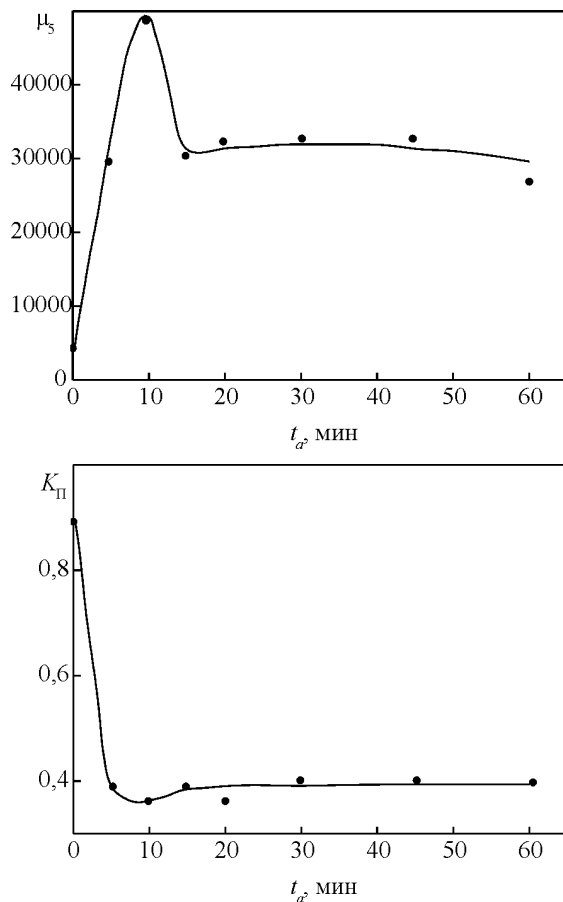


Рис. 5. Кинетические зависимости магнитных свойств (μ_5 и K_N) при температуре отжига 290°C . μ_5 и K_N измерены в статическом режиме индукционно-импульсным методом на тороидальных образцах ($D = 1,6$ см).

фактора, интенсивность которого оценивается константой анизотропии формы, равной

$$K_N = \frac{1}{2} N I_s^2, \quad (6)$$

где I_s — намагниченность насыщения, N — размагничивающий коэффициент, зависящий от формы образца.

Магнитные свойства аморфных лент, как и кристаллических ферромагнетиков, во многом определяются магнитоупругой анизотропией, уровень которой оценивают константой магнитоупругой анизотропии K_σ , которая определяется как

$$K_\sigma = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma. \quad (7)$$

Здесь под напряжением σ можно подразумевать как закалочные напряжения σ_i , так и напряжения изгиба σ_u , индуцируемые в аморфной ленте при свивке её в тороид. Тот факт, что даже в сильно

изогнутой ленте образуется продольная доменная структура, определяющая коэффициент $K_\Pi \approx 1,0$, свидетельствует о том, что выполняется условие $K_N > K_\sigma$ и что соответственно данная доменная структура формируется под влиянием только анизотропии формы.

Низкое значение константы K_σ обусловлено тем, что изученный аморфный сплав обладает такой чрезвычайно низкой магнитоупругостью λ_s ($\lambda_s < 10^{-7}$), что существующие закалочные σ_i и изгибные σ_u напряжения не нарушают условие $K_N < K_\sigma$.

Существование в исходных лентах, свернутых в тороид, продольной доменной структуры сильно сказывается на величине начальной проницаемости μ_a , поскольку она зависит от удельной площади границ доменов S :

$$\mu_a = \frac{I_s^2 S}{\alpha}, \quad (8)$$

где $\alpha = \left(\frac{d^2 E}{dx^2} \right)_{x_0}$ — коэффициент жесткости, опреде-

ляющий сопротивление смещению ГД из положения равновесия x_0 (дна потенциальной ямы), E — удельная энергия ГД.

Продольная доменная структура, для которой характерны широкие домены, а, следовательно, низкая удельная площадь ГД (S -фактор), обуславливает весьма низкие для сплавов данного класса значения проницаемости μ_5 в исходных образцах (≈ 3000).

На основе проведенного выше анализа возникает возможность в общих чертах объяснить кинетические закономерности, отраженные на рис. 5. 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_Π , который за этот же период выдержки ($t_a = 10$ мин) уменьшается от значения 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 исходном состоянии 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 магнито-

упругой анизотропии K_{σ} , вследствие чего устанавливается соотношение $K_N < K$ и происходит перестройка исходной продольно-полосовой доменной структуры, обусловлен довольно резким (в 5 раз) увеличением магнитострикции насыщения λ_s (рис. 4д).

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

Уменьшение проницаемости μ_5 при выдержках, превышающих 10 мин, можно связать с развитием процессов кластеризации. В самом деле, как видно из рис. 4г, при температуре отжига 290 – 300 °С наблюдается рост интенсивности МУР. Причем видно (рис. 5), что кластеринг развивается при неизменном характере доменной структуры — коэффициент K_{Π} не изменяет своей величины. Своеобразный вид функции $\mu_5(T_a)$ при выдержках, превышающих 10 мин, очевидно, сопряжен с действием двух факторов, влияющих на подвижность ГД и соответственно на проницаемость в противоположных направлениях: с гомогенизацией аморфной фазы и кластеризацией.

Приведенный выше экспериментальный материал для 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 выдержке при фиксированной температуре позволяет сформулировать для этого сплава условия (режим) термической обработки, обеспечивающие достижение в нем достаточно высоких значений и проницаемости μ_5 ($H = 5 \text{ мЭ}, f = 1 \text{ кГц}$), равной около 50 000, без перевода этого сплава в хрупкое состояние: отжиг при температурах 290 – 300 °С; время выдержки — 10 мин; охлаждение ускоренное.

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

Выводы

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

Показано, что зависимость температуры охрупчивания T_f от времени выдержки t_a можно описать

уравнением Аррениуса. Анализ экспериментальных данных, выполненный на этой основе, показал, что развитие охрупчивания протекает с разными кинетическими параметрами при температурах отжига выше и ниже 300 °С: энергия активации процесса охрупчивания U ниже 300 °С равна 2,85 эВ, а выше — 2,07 эВ. Это различие в величинах энергии активации интерпретировано как результат того, что структурное состояние аморфной фазы ниже и выше 300 °С различается: выше 300 °С в аморфной фазе существует пониженная концентрация свободного объема, сильно выражена кластеризация, фиксируемая методом МУР.

Обнаружено, что в исследуемом сплаве охрупчивание при всех выдержках в процессе отжига протекает в очень узком интервале температур отжига, который близок к 5 °С. 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 изохронном отжиге и при наращивании времени выдержки в процессе отжига при температуре 290 °С. Дана интерпретация выявленным закономерностям.

На основе полученного в работе экспериментального материала предложен режим термической обработки для исследуемого сплава, обеспечивающий весьма высокие значения проницаемости μ_5 (50000), измеренной при частоте 1 кГц, без перевода сплава в хрупкое состояние: отжиг при температурах 290 – 300 °С; время выдержки — 10 мин; охлаждение ускоренное. Последнее условие предотвращает стабилизацию границ доменов вследствие направленного упорядочения.

Выражаем благодарность канд. физ.-мат. наук, доцента В.Ю. Введенскому за полезное участие в обсуждении результатов работы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №2014/113 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части Государственного задания Минобрнауки РФ.

Литература

1. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992, 208 с.
2. Кекало И.Б. Процессы структурной релаксации и физические свойства аморфных сплавов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2014. Т.1. 436 с.
3. Small angle X-ray Scattering. Eds. O. Glatter, O. Kratky. London – New-York: Academic Press, 1983, 247 p.

4. 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.
5. Кекало И.Б., Басаргин О.В., Цветков В.Ю. Дилатометрический анализ процессов структурной релаксации в аморфных сплавах. Физика металлов и металловедение, 1984, т. 57, № 5, с. 967 – 974.
6. Бокштейн Б.С., Капуткина Л.М., Ковачев Г. и др. Кинетика выхода избыточного объема в аморфных сплавах на основе кобальта. Физика металлов и металловедение, 1991, № 12, с. 75 – 79.
7. Кекало И.Б., Лубяный Л.З., Могильников П.С., Чичибаба И.А. Процессы структурной релаксации в аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ с близкой к нулю магнитострикцией и их влияние на магнитные свойства и характеристики магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена. Физика металлов и металловедение, 2015, т. 116, № 7, с. 683 – 693.
8. Guinen A., Fournet G. Small – angle scattering X-rays. N. Y., 1955, 199 p.
9. Кекало И.Б., Могильников П.С. Влияние изотропного композиционного ближнего упорядочения на магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией. Перспективные материалы, 2015, № 6, с. 37 – 47.
10. Кимура Х., Масумото Т. Прочность, пластичность и вязкость — рассмотрение в рамках механики деформации и разрушения. Аморфные металлические сплавы: Сб. тр. М.: Metallurgiya, 1987, с. 183 – 228.

References

1. Glezer A.M., Molotilov B.V. *Stryktyra i mekhanicheskie svoystva amorphnykh splavov* [Structure and mechanical properties of amorphous alloys]. Moscow, Metallurgiya, 1992, 208 p.
2. Kekalo I.B. *Processy stryktyrnoy relaksacii i fizicheskie svoystva amorphnykh splavov* [Structural relaxation processes and physical properties of amorphous alloys]. Moscow, Izd. Dom MISiS Publ., 2014, vol. 1, 436 p.
3. Glatter O., Kratky O. Small angle X-ray scattering. London – New-York, Academic Press, 1983, 247 p.
4. Kekalo I.B., Shyvaeva E.A., Egorova E.A. *Processy stryktyrnoy relaksacii i razvitie okhrypchivaniya v*

magnitno-mygkikh amorphnykh splavakh na osnove kobalta [Processes of structural relaxation and embrittlement progress in Co based soft – magnetic amorphous alloys]. Proc. of conf. Relaxation effects in solid bodies, Voroneg, Russia, Voronez State Tech. Univ. Publ., 1999, pp. 109 – 110.

5. Kekalo I.B., Basargin O.V., Tsvetkov V.Yu. Dilatometricheskiy analiz processov struktyrnoy relaksacii v amorphnykh splavakh [Dilatometric analysis of structure relaxation processes in amorphous alloys]. *Fizika metallov i metallovedeniye — The physics of metals and metallography*, 1984, vol. 57, no. 5, pp. 967 – 974.
6. Bokshteyn B.S., Kaputkina L.M., Kovachev G. et al. Kinetika vykhoda izbytochnogo obema v amorphnykh splavakh na osnove kobalta [Extra volume escape kinetics in amorphous cobalt-based alloys]. *Fizika metallov i metallovedeniye — The physics of metals and metallography*, 1991, no. 12, pp. 75 – 79.
7. Kekalo I.B., Lubyaniy L.Z., Mogilnikov P.S., Chichibaba I.A. Processy stryktyrnoy relaksacii v amorphnom splave $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ s blizkoy k nylu magnitostrikcii i ich vliyanie na magnitnye svoystva i charakteristiki magnitnykh shumov, obyslovlennykh skachkami Barkhausena [The process of structural relaxation in amorphous alloy $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ with very low magnetostriction and their effects on the magnetic properties and characteristics of the magnetic noise due to Barkhausen jumps]. *Fizika metallov i metallovedeniye — The physics of metals and metallography*, 2015, vol. 116, no. 7, pp. 683 – 693.
8. Guinen A., Fournet G. Small – angle scattering X-rays. N.Y., 1955. 199 p.
9. Kekalo I.B., Mogilnikov P.S. Vliyanie izotropnogo kompozicionnogo blijnego uporyadocheniya na magnitnye svoystva amorphnogo splava na osnove kobalta s blizkoy k nylu magnitostrikcii [Influens of isotropic short-range compositional ordering on the properties of magnetic hysteresis of amorphous cobalt-based alloy with near zero magnetostriction]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials* (in Rus), 2015, no. 6, pp. 37 – 47.
10. Kimyra Kh., Masymoto T. *Prochnost, plastichnost i vyzkost — rassmotrenie v ramkakh mexaniki dephormacii i razrycheniya* [Strength, plasticity and viscosity — exploration from the side of deformation mechanics and destruction]. *Amorphnye metallicheskie splavy* [Amorphous metal alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, pp. 183 – 228.

Статья поступила в редакцию 8.07.2015 г.

Кекало Игорь Борисович — Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС” (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 4), профессор, ведущий эксперт, специалист в области аморфных материалов.

Могильников Павел Сергеевич — Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС” (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 4), аспирант, инженер 1 категории. E-mail: pavel_mog@mail.ru.

Embrittlement mechanisms and magnetic properties optimization conditions in amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3.7}\text{Cr}_{3.8}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{11}$ alloy without ductile-brittle transition

I. B. Kekalo, P. S. Mogilnikov

Influence of annealing time on ductile-brittle transition temperature (embrittlement temperature) T_f in amorphous Co-based alloy $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3.7}\text{Cr}_{3.8}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{11}$ with extremely low saturation magnetostriction λ_s ($\lambda_s \leq 10^{-7}$) has been investigated. It has been revealed that the embrittlement temperature T_f dependency on annealing time t_a can be described by Arrhenius equation. Embrittlement at annealing temperatures higher and lower than 300 °C can be described by different kinetic parameters due to the different states of amorphous phase. It has been showed that in the studied alloy the embrittlement proceeds in a very narrow annealing temperature range, not exceeding 5°C. On the basis of experimental data of hysteresis magnetic properties evolution during isochronous annealing and isothermal exposure the thermal treatment mode has been investigated, providing rather high values of permeability μ_s ($H = 5$ mOe, $f = 1$ kHz) about 50 000, without transforming studied alloy into the brittle state.

Keywords: embrittlement of amorphous alloys, kinetic parameters of embrittlement, structural states of amorphous phase at different annealing temperatures, hysteresis magnetic properties evolution during thermal treatment.

Kekalo Igor — National Research Technological University MISA, (Moscow, Leninsky prospect, 4), professor, leading expert, specialist in the field of amorphous materials.

Mogilnikov Pavel — National Research Technological University MISA, (Moscow, Leninsky prospect, 4), graduate student, engineer. E-mail: pavel_mog@mail.ru.