

# Влияние изотропного композиционного ближнего упорядочения на гистерезисные магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией

И. Б. Кекало, П. С. Могильников

Изучены закономерности влияния различных видов термической обработки на гистерезисные магнитные свойства (ГМС) аморфного сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3.7}\text{Cr}_{3.8}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{11}$ , находящегося в исходном (свежезакаленном) или предварительно отожженном состоянии. При температурах отжига  $T_a$  ниже точки Кюри  $T_C$  (260 °С) основную роль в формировании ГМС играет стабилизация границ доменов (ГД) вследствие развития процесса направленного упорядочения. Предварительный высокотемпературный отжиг при  $T_a > T_C$  с последующей закалкой в воде не предотвращает деградации ГМС в результате стабилизации ГД (термически обратимый эффект). После отжигов при  $T_a > T_C$  происходит деградация ГМС вследствие развития процесса кластеризации, фиксируемой методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Являясь необратимым процессом, этот тип кластеризации не должен сказываться на зависимости ГМС от температуры отжига, когда образцы подвергали предварительной высокотемпературной обработке. Однако эксперименты показали, что на кривой зависимости ГМС от температуры повторного изохронного отжига при  $T_a > T_C$  отчетливо наблюдается, как и в исходных образцах, деградация ГМС. Такая деградация вызвана кластеризацией, обусловленной изотропным композиционным ближним порядком, который по своей природе является обратимым процессом. Это доказывает, что изотропный композиционный ближний порядок может влиять на уровень ГМС аморфных сплавов.

**Ключевые слова:** гистерезисные магнитные свойства (ГМС), направленное упорядочение, стабилизация границ доменов (ГД), кластеризация, изотропный композиционный ближний порядок.

## Введение

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 [1, 2]. 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 [1], 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 в дальнейшем также не будем учитывать. Составляющая  $H_c(\sigma)$  связана с пиннингом ГД, обусловленным флуктуациями внутренних напряжений, уравнивающих в различных пространственных диапазонах. Источниками напряжений в аморфной фазе, в частности, могут быть дефекты на атомном уровне — дефекты  $n$ - и  $p$ -типа, постулированные Эгами [3, 4], а также дефекты микроскопического масштаба (порядка 100 Å) — планарные дефекты типа квазидисло-

кационных диполей, введенные в научный оборот Кронмюллером [5] (см. также [6]). 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. Они представляют собой двухуровневые системы [7, 8] или дефекты t-типа [3, 4] — локальные области с высокими сдвиговыми напряжениями. Стабилизация ГД вызывает такие эффекты магнитного последования, как временной спад начальной проницаемости (ВСП) и температурный провал начальной проницаемости (ТПП) [9]. Оба эффекта обладают свойством обратимости: обратимостью по отношению к магнитному воздействию (размагничивание переменным магнитным полем) и обратимостью по отношению к термическому воздействию (нагрев выше точки Кюри  $T_C$  с последующим быстрым охлаждением, предотвращающим стабилизацию ГД). В результате этих воздействий релаксированные значения начальной проницаемости в своем классическом варианте восстанавливаются до исходного уровня. Однако в случае аморфных сплавов величина ВСП складывается из двух составляющих — магнитообратимой (ВСП-1) и магнитнеобратимой (ВСП-2) [10–13]. Обеим этим составляющим ВСП присуща термическая обратимость. Важно отметить то обстоятельство, что именно составляющая ВСП-2 обуславливает деградацию магнитных свойств, когда эти свойства изменяются в зависимости от температуры отжига  $T_a$ , поскольку именно эта составляющая не приводит к восстановлению исходного уровня свойств, как это имеет место, если ВСП осуществляется только из-за развития ВСП-1.

$H_c(c11)$ ,  $H_c(c12)$  и  $H_c(c13)$  — 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 (ГМС) по отношению к их уровню в отсутствие процессов кластеризации. Составляющую  $H_c(c11)$  сопоставляют [1, 2] 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  $H_c(c11)$  подобны составляющей  $H_c(rel)$ , поскольку обе они возникают вследствие одного явления — направленного упорядочения. Разделить интенсивность влияния на ГМС этих

двух механизмов не представляется возможным, поэтому при обсуждении результатов экспериментов будем рассматривать только составляющую  $H_c(rel)$ .

С помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) в аморфных сплавах фиксируются атомные неоднородности размером порядка 100 Å (кластеры второго типа) [3, 14], которые могут вносить свой вклад в формирование величины  $H_c(tot)$ . Эту составляющую обозначим как  $H_c(c12)$ . Кластеризация второго типа, являясь сугубо необратимым процессом, после предварительного высокотемпературного отжига не проявляет себя — на кривых зависимости начальной проницаемости  $\mu_a$  и  $H_c$  от температуры повторного изохронного отжига отсутствуют какие-либо признаки его влияния на ГМС [15, 16].

Кластеризация третьего типа, с которой сопоставлена составляющая  $H_c(c13)$ , обусловлена развитием изотропного по своей природе композиционного ближнего порядка (КБП). В соответствии с моделью, предложенной Эгами [3, 4, 6], 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  $\eta_0$  от температуры отжига  $T_a$ , например, параметра Уоррена–Каули. Параметр  $\eta$  можно оценить по “химическому” предпику функции радиального распределения (ФРП) или по корреляционной функции концентраций, получаемой по методу Бхатиа–Тортонна [17]. Тогда рост физического свойства  $P$  до температуры отжига  $T_m$  следует связывать с развитием КБП и выходом параметра  $\eta$  на его равновесное значение  $\eta_0$ . Уменьшение равновесного параметра  $\eta_0$  при  $T_a > T_m$  происходит 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.

Процессы кластеризации второго и третьего типа протекают в перекрывающихся интервалах темпе-

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

Цель данной работы — на основе сопоставления закономерностей, предсказываемых теорией направленного упорядочения и РЗС-моделью, с результатами экспериментов выявить роль стабилизации ГД и их пиннинга вследствие кластеризации третьего типа, то есть вследствие изотропного КБП, в формировании ГМС в аморфном сплаве на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией.

## Методика

Исследовали свойства аморфного сплава на основе кобальта состава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ , обладающего в исходном (свежезакаленном) состоянии очень низкой магнитострикцией насыщения ( $\lambda_s \leq 10^{-7}$ ), так что для него выполняется условие

$$K_\sigma < K_N, \text{ где } K_\sigma = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \text{ — константа магнитоупругой}$$

анизотропии (для тороидальных образцов  $\sigma$  есть сумма изгибных  $\sigma_u$  и закалочных  $\sigma_i$  напряжений),

$$K_N = \frac{1}{2} N I_s^2 \text{ — константа анизотропии формы (} I_s \text{ —}$$

намагниченность насыщения). Следствием такой ситуации является то, что под действием размагничивающего фактора (роль величины константы  $K_N$ ) даже в изогнутой аморфной ленте образуется доменная структура, состоящая из продольных пластинчатых доменов, разделённых 180-градусными границами. Это, в свою очередь, обуславливает высокое значение коэффициента прямоугольности

петли гистерезиса  $K_H = \frac{B_r}{B_s}$  ( $\geq 0,90$ ) и очень низкое

значение начальной проницаемости  $\mu_a$  в свежезакаленном изученном сплаве.

Последнее обстоятельство вызвано тем, что при формировании описанной выше доменной структуры резко уменьшается удельная площадь границ доменов  $S$ , от которой зависит начальная проницаемость  $\mu_a$ , поскольку

$$\mu_a \sim \frac{I_s^2 S}{\alpha},$$

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

ляющий сопротивление смещению ГД из положения равновесия  $x_0$ ,  $\gamma$  — удельная энергия ГД.

Коэрцитивную силу  $H_c$  и коэффициент  $K_H$  измеряли в статическом режиме на тороидальных образцах обычным баллистическим методом, а проницаемость  $\mu_n$  ( $H = 2 - 5$  мЭ) — на автоматизированной установке при частоте  $f = 1$  кГц, позволяющей обработанные компьютером результаты получать на экране дисплея. Магнитострикцию насыщения  $\lambda_s$  определяли методом малоуглового вращения намагниченности (small angle magnetization rotation — SAMR-метод) [18]. Релаксацию изгибных

напряжений оценивали по параметру  $\gamma = 1 - \frac{R_0}{R_{T,t}}$ ,

где  $R_0$  — радиус кварцевой оправки, на которую навивали и жестко закрепляли один виток ленты,  $R_{T,t}$  — остаточный радиус кривизны этой ленты после отжига при температуре  $T$  в течение времени  $t$ .

## Результаты экспериментов и их обсуждение

### Свойства исходных свежезакаленных образцов

Данные о влиянии температуры изохронного отжига  $T_a$  на гистерезисные магнитные свойства ( $H_c$ ,  $\mu_s$  и  $K_H$ ) исходных образцов приведены на рис. 1 и 2. По всем признакам, которые были рассмотрены выше, 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

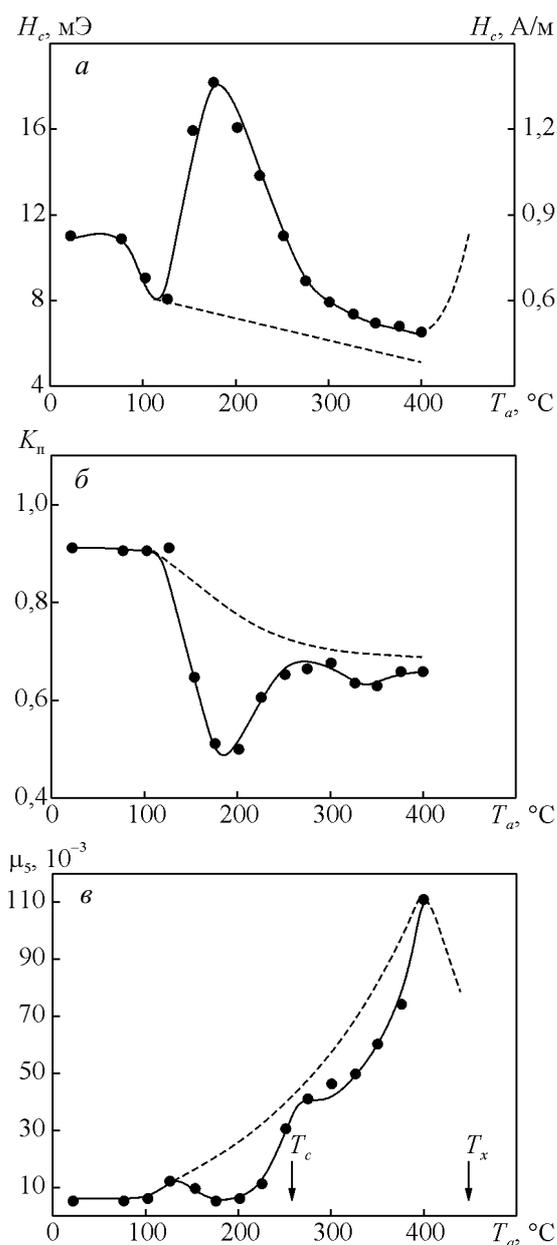


Рис. 1. Влияние температуры изохронного отжига  $T_a$  (0,5 ч) на гистерезисные магнитные свойства ( $\mu_5$ ,  $H_c$  и  $K_H$ ) аморфного сплава  $Co_{69}Fe_{3,7}Cr_{3,8}Si_{12,5}B_{11}$ , находящегося в исходном состоянии. Пунктирные кривые — предполагаемое изменение магнитных свойств вследствие гомогенизации аморфной фазы в отсутствие стабилизации границ доменов вследствие направленного упорядочения и их пиннинга из-за развития кластеризации.

стабилизацию ГД, вновь возникают все характерные признаки развития процесса стабилизации ГД, в частности, наблюдается максимум на кривой  $H_c(T_a)$  при  $T_a < T_C$  (рис. 3, кривая 2).

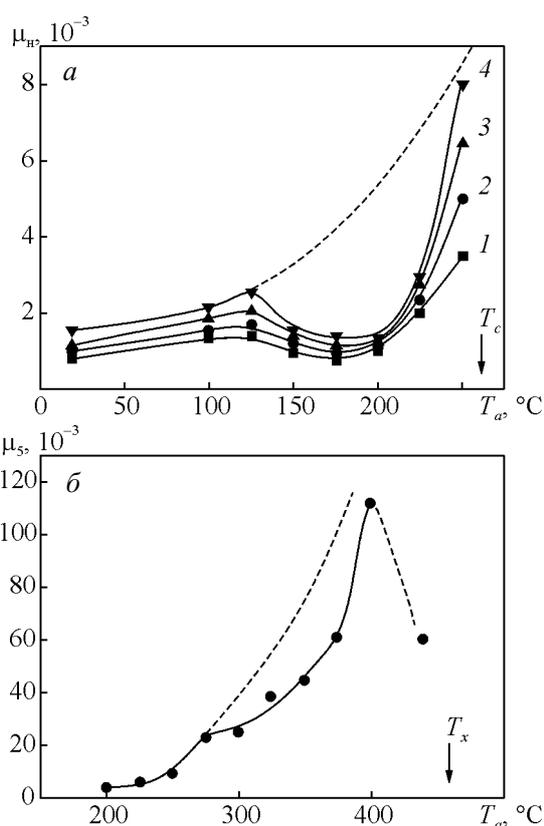


Рис. 2. Влияние температуры изохронного отжига  $T_a$  (0,5 ч) на проницаемость  $\mu_n$  в интервале до точки Кюри (260 °С) (а) и от точки Кюри до температуры начала кристаллизации  $T_x$  (460 °С) (б). Охлаждение после отжига в воде. 1 —  $H = 2$  мЭ; 2 — 3 мЭ; 3 — 4 мЭ; 4 — 5 мЭ.

Из рис. 1 и 2б также видно, 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 малоуглово рассеяния рентгеновских лучей [19], в изученном сплаве отчетливо регистрируется кластеризация второго типа (рис. 4а). На этом рисунке  $J(0)$  — интерполированное на нулевое значение дифракционного вектора рассеяния  $K$  кривой зависимости  $\ln J$  от  $K$ , построенной по формуле Гинье [20]. Определение параметра  $J(0)$  представляет интерес потому, что он отражает изменение количества кластеров в облучаемом объеме, в данном случае — кластеров второго типа. Видно, что развитие кластеризации второго типа до температуры отжига 250 °С отсутствует (величина  $J(0)$  в пределах погрешности эксперимента не изменяется). Интенсивность МУР

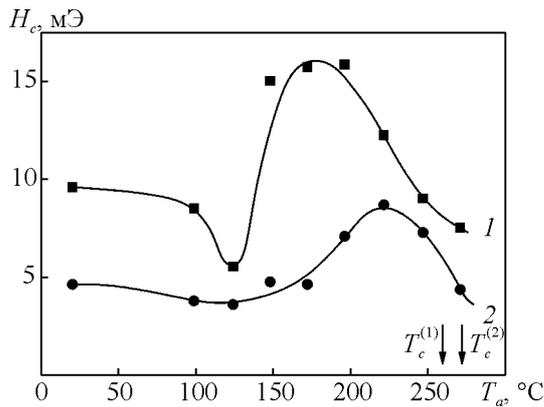


Рис. 3. Влияние температуры изохронного отжига  $T_a$  (0,5 ч) на коэрцитивную силу: 1 — исходных образцов, 2 — образцов, прошедших предварительный отжиг при 390 °С. Охлаждение после отжига проводили в воде.  $T_c^{(1)}$  и  $T_c^{(2)}$  соответственно точки Кюри для исходных и отожженных образцов.

достигает апогея при температуре отжига в районе 375 °С, а затем (при  $T_a > 375$  °С) происходит его резкое уменьшение. Последняя закономерность интерпретируется как эффект растворения (по крайней мере — частичное) кластеров второго типа (уменьшается число центров пиннинга ГД). Поскольку кластеризация второго типа является сугубо необратимым процессом, то в случае, если только она определяет деградацию ГМС в исходных образцах, при повторном отогреве специфические экстремумы на кривых зависимости ГМС от температуры отжига должны отсутствовать, как это происходило в сплавах, изученных в [15, 16].

Кроме кластеризации второго типа при температурах отжига  $T_a > T_c$ , в принципе, может развиваться кластеризация третьего типа, обуславливающая составляющую  $H_c(c13)$  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  $H_c(c13)$ ) на эти свойства аморфных сплавов экспериментально 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 кластеризации должен вызвать появление на кривых зависимости ГМС от температуры повторного отжига соответ-

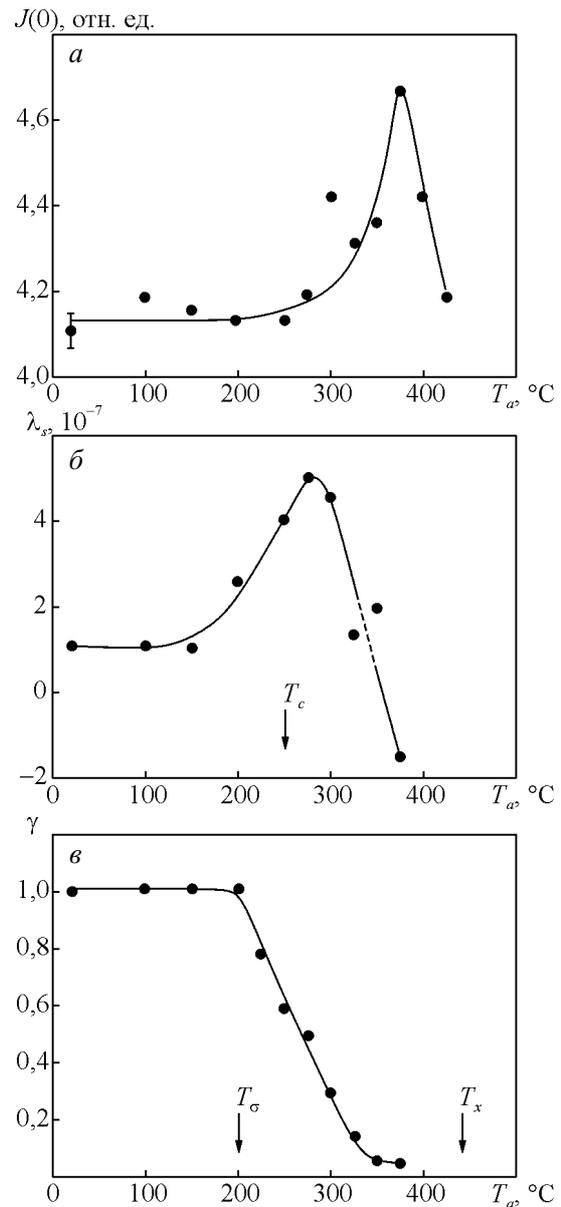


Рис. 4. Влияние температуры изохронного отжига  $T_a$  (0,5 ч) на: а — интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей  $J(0)$ , б — магнитострикцию насыщения  $\lambda_s$ , в — релаксацию изгибных напряжений.  $T_\sigma$  — температура, при которой начинается релаксация изгибных напряжений.

ствующих экстремумов. Как будет показано далее, 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 °С и вблизи температуры начала кристаллизации  $T_x$  — при 400 °С) в зависимости от скорости охлаждения (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение ГМС, получаемых при характерных температурах отжига (вблизи точки Кюри  $T_C$  — при 250 °С и вблизи температуры начала кристаллизации  $T_x$  — при 400 °С) в зависимости от скорости охлаждения

Вид охлаждения	Температура отжига, $T_a$ , °С			
	250		400	
	$\mu_5$	$H_c$ , мЭ	$\mu_5$	$H_c$ , мЭ
В воде (~20 000 °С/мин)	8000	9	110000	4
На воздухе (~50 °С/мин)	6000	10,5	83000	5
С печью (~5 °С/мин)	4000	13	62000	6,4

Из табл. 1 видно, что высокая скорость охлаждения, позволяющая подавить в значительной степени стабилизацию ГД, способствует существенному улучшению ГМС.

**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. 5 приведены кинетические кривые изменения ГМС ( $\mu_5$ ,  $H_c$ ,  $K_H$ ), полученные при температуре отжига  $T_a = 375$  °С с последующим ускоренным охлаждением — в воде или на воздухе. Видно, что независимо от скорости охлаждения наиболее высокое значение проницаемости  $\mu_5$  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. 6 приведены кинетические кривые для проницаемости, измеренной в разных магнитных полях при температуре отжига равной 375 °С. Отчетливо видно, что в диапазоне использованных полей, при которых измеряли проницаемость, характер (общий вид) кинетических кривых не претерпевает заметных изменений.

Прогрессивный рост проницаемости и снижение коэрцитивной силы следует приписать уменьшению

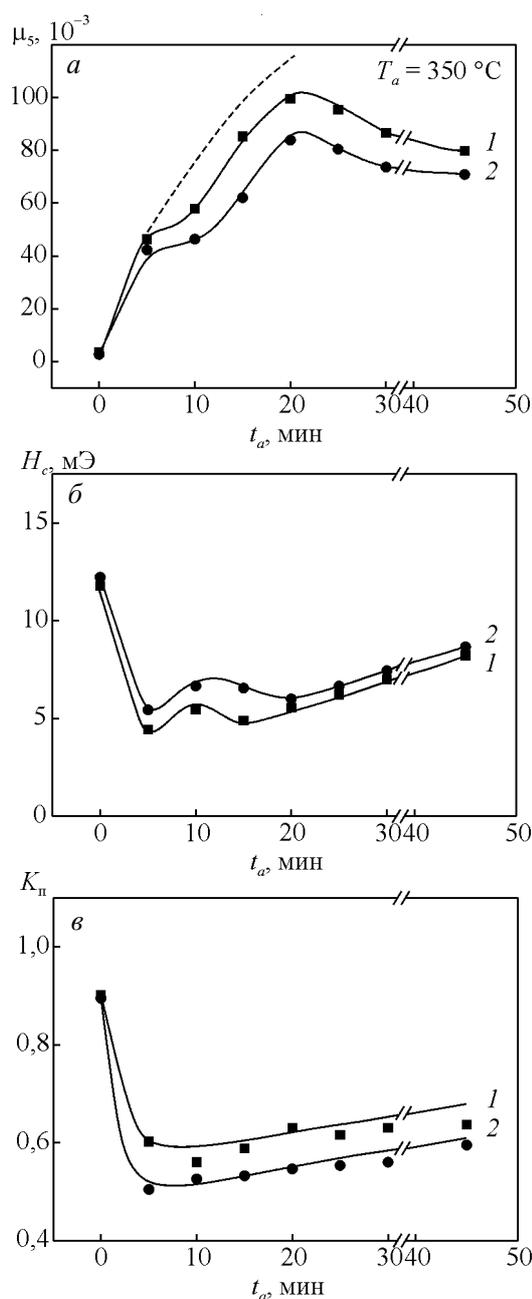


Рис. 5. Кинетические кривые для магнитных свойств ( $\mu_5$ ,  $H_c$  и  $K_H$ ), полученные при температуре отжига 375 °С, охлаждение после отжига: 1 — в воде; 2 — на воздухе.

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 [17], которые создают

пиннинг ГД и соответственно влияют на ГМС. Из рис. 4в видно, что в результате отжига при 375 °С происходит практически полная релаксация изгибных напряжений, а также, очевидно, и закалочных. При таком отжиге практически завершается также процесс выхода избыточного свободного объема, измеряемого дилатометрическим методом [21, 22], 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. 4б, в районе температуры отжига 350 °С магнитострикция  $\lambda_s$  изменяет свой знак, что не может не повлиять на доменную структуру тороидальных образцов и соответственно на их ГМС. Об этом однозначно свидетельствует поведение коэффициента  $K_D$ , величина которого уменьшилась от 0,9 до 0,5–0,6 в зависимости от условий охлаждения после отжига (рис. 5). Это означает, что исходная доменная структура, состоящая из продольных пластинчатых доменов и которая предопределяет коэффициент  $K_D$ , 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  $\mu_a$ , поскольку  $\mu_a \sim S$ . Можно предположить, что наблюдаемые признаки деградации ГМС, проявляющиеся на кинетических кривых (рис. 5), 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

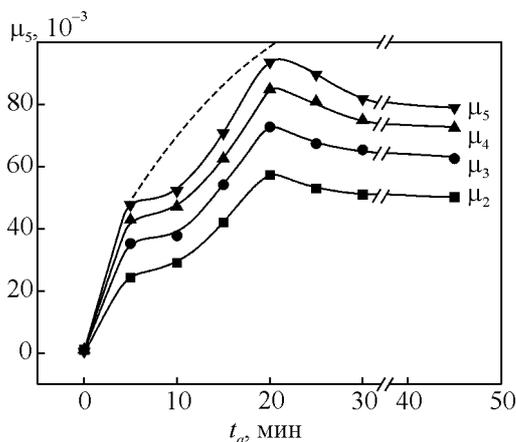


Рис. 6. Кинетические кривые, полученные при температуре отжига 375 °С для проницаемости  $\mu_s$ , измеренной в разных магнитных полях (2 – 5 мЭ). Охлаждение после отжига — на воздухе.

составляющим —  $H_c(c12)$  и  $H_c(c13)$ . Первая из них по своей природе — термически необратимая составляющая, вторая в соответствии с РЗС-моделью — термически обратимая [3, 4]. О том, что в изученном сплаве развиваются процессы, предопределенные РЗС-моделью, свидетельствует специфический характер кривой зависимости магнитострикции  $\lambda_s$  от температуры отжига (кривая с максимумом).

### Свойства образцов, прошедших предварительный высокотемпературный отжиг

Данные, полученные на предварительно отожженных при температуре 390 °С (0,5 ч) образцах, приведены на рис. 7. 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

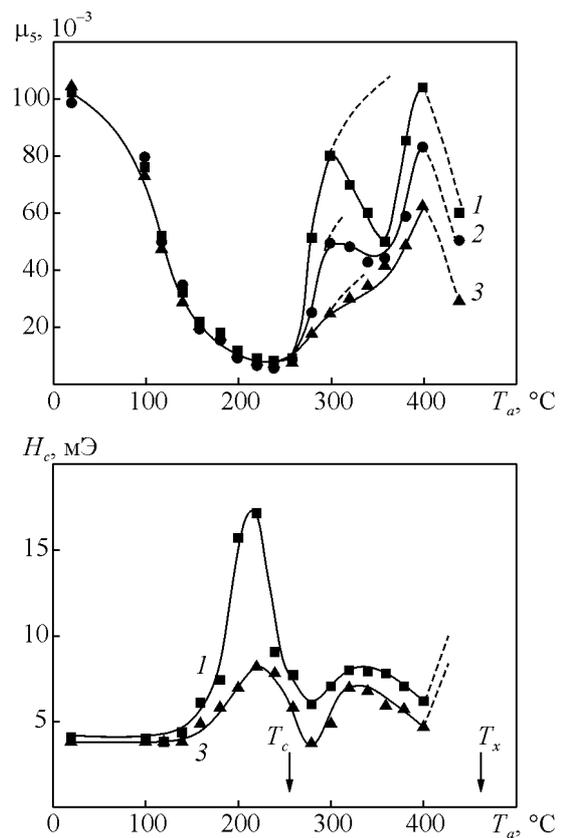


Рис. 7. Влияние температуры изохронного отжига и скорости последующего охлаждения на магнитные свойства предварительно отожженных образцов при охлаждении: 1 — в воде; 2 — на воздухе; 3 — с печью. Предварительный отжиг проводили при температуре 390 °С с последующим охлаждением в воде.

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 явственно проявляется высокотемпературный максимум (максимум при  $T_a > T_C$ ). Поскольку только кластеризация третьего типа обладает свойством термической обратимости, то есть все основания считать, что в изученном сплаве составляющая  $H_c(\text{cl3})$  в явном виде оказывает влияние на ГМС, то есть, 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 при  $T_a < T_C$  обусловлен составляющей  $H_c(\text{rel})$ , другой — при  $T_a > T_C$  — составляющей  $H_c(\text{cl3})$ .

Заслуживает внимания сопоставление значений проницаемости исходных образцов и образцов, прошедших высокотемпературный отжиг. В исходном состоянии  $\mu_5$  составляет около 1500, а после отжига при 390 °С (0,5 ч) с последующим охлаждением в воде  $\mu_5$  может достигать 110000 (рис. 2 и 7). Такой, почти на два порядка рост проницаемости  $\mu_5$  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 °С; выдержка в течение примерно 20 мин (30-минутная выдержка уменьшает проницаемость  $\mu_5$  примерно на 15 %); охлаждение в воде (охлаждение на воздухе уменьшает эту 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,

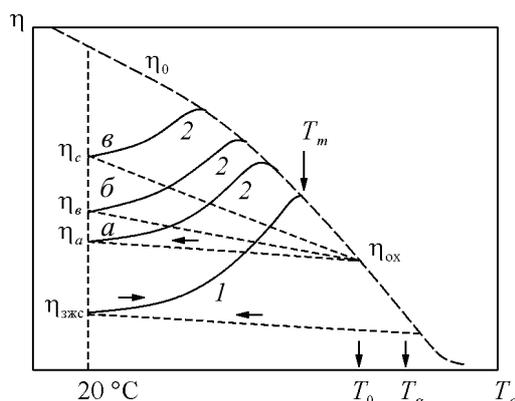


Рис. 8. Схема, иллюстрирующая изменение равновесного параметра ближнего композиционного порядка  $\eta_0$  от температуры отжига  $T_a$  (пунктирная кривая) и влияние различных видов термических воздействий на величину параметра упорядочения  $\eta$ : 1 — функция  $\eta(T_a)$  для исходного образца при 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 (а — закалка; б — охлаждение на воздухе; в — с печью).  $T_g$  — температура стеклования.

но на которой вместо кривой температурной зависимости равновесных значений свойств изобразим кривую температурной зависимости равновесного параметра ближнего композиционного порядка  $\eta_0$ , делая при этом естественное предположение, что достигаемое равновесное значение какого-либо физического свойства при данной температуре отвечает достижению равновесного  $\eta_0$  значения параметра  $\eta$  (рис. 8). 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  $\eta$  определяет 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. Кластеризация третьего типа (составляющая  $H_c(\text{cl3})$ ) должна вызывать деградацию ГМС в исходных образцах сплавов на основе кобальта в виде появления экстремумов (минимума на кривых  $\mu_a(T_a)$  и максимума на кривых  $H_c(T_a)$ ) на кривых зависимости ГМС от температуры отжига.

2. В силу термической обратимости кластеризации 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  $\eta$  по отношению к равновесному его значению  $\eta_0$ , 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  $\eta$  ( $\eta_a < \eta_b < \eta_c$ ). 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 РЭС-моделью закономерности наблюдаются экспериментально. 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.

## Заключение

На основе анализа результатов экспериментов, полученных при изучении влияния температуры изохронного отжига на ГМС исходных и предварительно отожженных образцов аморфного сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$  с близкой к нулю магнитострикцией, 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. В общем случае уровень ГМС изученного сплава определяется степенью развития стабилизации ГД вследствие направленного упорядочения (термически обратимый эффект), кластеризацией, фиксируемой методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (термически необратимый эффект) и кластеризацией, обусловленной 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.

*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. Kronmuller H. Micromagnetism and microstructure of amorphous alloys. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, p. 1859 – 1864.
2. Люборский Ф.Е. Магнитные свойства, важные для применения в технике. В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987, с. 356 – 375.
3. Egami T., Vitek V. Local structural fluctuations and defects in metallic glass. J. Non-Cryst. Sol., 1984, v. 62, no. 4, p. 499 – 510.
4. Эгами Т. Атомный ближний порядок в аморфных металлических сплавах. В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987, с. 92 – 106.
5. Kronmuller H. Magnetic techniques for the study of ferromagnetic glasses. Atomic Energy Review. Suppl., 1981, no. 1, p. 255 – 290.
6. Кекало И.Б. Процессы структурной релаксации и физические свойства аморфных сплавов. Т. 1. М.: Изд. Дом МИСиС, 2014, 436 с.
7. Kronmuller H. Magnetic aftereffects, induced anisotropies, and the role of two-level systems in amorphous alloys. J. Magn. Mater., 1984, v. 41, no. 1 – 2, p. 366 – 375.
8. Кронмюллер Г. Мозер Н. Магнитное последствие и петля гистерезиса. В кн.: Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987, с. 338 – 374.
9. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое материаловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. М.: Металлургия, 1989, 495 с.
10. Ohta K., Matsuyama T., Kajiura M., Teranishi T. Disaccommodation of magnetic permeability and induced anisotropy in amorphous Fe – Co alloys. J. Magn. Mater., 1980, v. 19, p. 165 – 167.
11. Кекало И.Б., Столяров В.Л., Цветков В.Ю. Релаксационные процессы и температурно-временная стабильность начальной проницаемости аморфного сплава  $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ . ФММ, 1983, т. 55, № 6, с. 1117 – 1124.
12. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. Под ред. Ц. Масумото; пер. с япон. под ред. И.Б. Кекало. М.: Металлургия, 1987, 328 с.

13. Кекало И.Б. Влияние состава и условий получения аморфных сплавов на эволюцию их магнитных свойств при отжиге (обзор). Аморфные (стеклообразные) металлические материалы. Сб. тр. М.: Наука, 1992, с. 107 – 112.
14. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990, 376 с.
15. Кекало И.Б., Введенский В.Ю., Тараничев В.Е., Клычева В.А. и др. 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.
16. Кекало И.Б., Клычева В.А. Магнитные потери и их связь с коэрцитивной силой в аморфных сплавах системы  $Co_{80}(Cr, Mo)_{10}Zr_{10}$  с околонулевой магнитострикцией. ФММ, 1995, т. 80, № 2, с. 62 – 70.
17. Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция. М.: Изд. МИСиС, 2006, 340 с.
18. Small angle X-ray Scattering. Eds. O. Glatter, O. Kratky. London – New-York: Academic Press, 1983, 247 p.
19. Кекало И.Б., Лубяный Л.З., Могильников П.С., Чичибаба И.А. Процессы структурной релаксации в аморфном сплаве  $Co_{69}Fe_{3,7}Cr_{3,8}Si_{12,5}B_{11}$  с близкой к нулю магнитострикцией и их влияние на магнитные свойства и характеристики магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена. ФММ, 2015, № 7, с. 683 – 693.
20. Guinen A., Fournet G. Small-angle scattering X-rays. N.Y., 1955, 199 p.
21. 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.
22. Бокштейн Б.С., Капуткина Л.М., Ковачев Г. И др. Кинетика выхода избыточного объема в аморфных сплавах на основе кобальта. ФММ, 1991, № 12, с. 75 – 79.

## References

1. Kronmuller H. Micromagnetism and microstructure of amorphous alloys. J. Appl. Phys., 1981, vol. 52, p. 1859 – 1864.
2. Luborski F.E. *Magnitnye svoystva, vajniye dly primeneniya v tekhnike* [Magnetic properties important for technical application]. In Proc. *Amorphnye metallicheskie splavy* [Amorphous metallic alloys], Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, pp. 356 – 375.
3. Egami T., Vitek V. Local structural fluctuations and defects in metallic glass. J. Non-Cryst. Sol., 1984, vol. 62, no. 4, pp. 499 – 510.
4. Egami T. *Atomnyy blijnyy porydok v amorphnykh metallicheskih splavakh* [Atomic short-range ordering in amorphous metal alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, pp. 92 – 106.
5. Kronmüller H. Magnetic techniques for the study of ferromagnetic glasses. Atomic Energy Review. Suppl., 1981, no. 1, pp. 255 – 290.
6. Kekalo I.B. *Processy strykyrnoy relacsacii i phizicheskie svoystva amorphnykh splavov* [Structural relaxation processes and physical properties of amorphous alloys]. Moscow, Izd. Dom MISiS Publ., 2014, vol. 1, 436 p.
7. Kronmüller H. Magnetic aftereffects, induced anisotropies, and the role of two-level systems in amorphous alloys. J. Magn. Magn. Mater., 1984, vol. 41, no. 1 – 2, pp. 366 – 375.
8. Kronmüller H., Mozer H. *Magnitnoe posledeystvie i petlya gisterezisa. Amorphnye metallicheskie splavy* [Magnetic aftereffects and hysteresis loop. Amorphous metallic alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, pp. 338 – 374.
9. Kekalo I.B., Samarin B.A. *Phizicheskoe materialovedenie precizionnykh splavov. Splavy s osobymi magnitnymi svoystvami* [Physical metallurgy of the high-precision alloys. Alloys with special magnetic properties], Moscow, Metallurgiya Publ., 1989, 356 p.
10. Ohta K., Matsuyama T., Kajiura M., Teranishi T. Disaccommodation of magnetic permeability and induced anisotropy in amorphous Fe – Co alloys. J. Magn. Magn. Mater., 1980, vol. 19, pp. 165 – 167.
11. Kekalo I.B., Stolyarov V.L., Cvetkov V.U. *Relaksacionnye processy i temperaturno-vremennaya stabilnost nachalnoy pronicaemosti amorphnogo splava  $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$*  [Relaxation processes and temperature and time stability of initial permeability in amorphous alloy  $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ ]. *FMM — The physics of metals and metallography*. 1983, vol. 55, no. 6, pp. 1117 – 1124.
12. Sudzuki K., Fudzimori Kh., Khasimoto K. *Amorphnye metally* [Amorphous metals]. Ed. Masamoto C. Translation from Japanese ed. by Kekalo I.B. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 328 p.
13. Kekalo I.B. *Vliyanie sostava i ysloviy polycheniya amorphnykh splavov na evoluciu ikh magnitnykh svoystv pri otjige (obsor). Amorphnye (stekloobraznye) metallicheskie materialy* [Influence of composition and production conditions of amorphous alloys on the evolution of their magnetic properties during annealing (Review), in book *Amorphous (glass-like) metal materials*]. Moscow, Nauka Publ., 1992, pp. 107 – 112.
14. Cheremskoy P.G., Slezov V.V., Betekhtin V.I. *Pory v tverdom tele* [Voids in solid body] Moscow, Energoatombzdat Publ., 1990, 376 p.
15. Kekalo I.B., Vvedenckiy V.U., Taranichev B.E., Kliycheva V.A. et al. *Vliyanie iskhodnogo sostoyaniya amorphnogo splava Co – Cr – Zr s blizkoy k nulyu magnitostrikcii na kharakter izmeneniya magnitnykh svoystv pri otjige* [Influence of the starting composition of amorphous Co – Cr – Zr alloy with near-zero magnetostriction on the nature of changes of its magnetic properties during annealing] *FMM — The physics of metals and metallography*, 1989. vol. 68, no. 3, pp. 492 – 498.
16. Kekalo I.B., Klycheva V.A. *Magnitnye poteri i ih svyaz s kojercitivnoy siloy v amorphnykh splavakh sistemy  $Co_{80}(Cr, Mo)_{10}Zr_{10}$  s okolonulevoy magnitostrikcii* [Magnetic losses and their connection with coercivity in amorphous alloys  $Co_{80}(Cr, Mo)_{10}Zr_{10}$  with near zero magnetostriction]. *FMM — The physics of metals and metallography*, 1995, vol. 80, no. 2, pp. 62 – 70.

17. Kekalo I.B. *Atomnaya struktura amorphnykh splavov i ee evoluciya* [Atomic structure of amorphous alloys and its evolution]. Moscow, MISiS Publ., 2006, 340 p.
18. Glatter O., Kratky O. *Small angle X-ray scattering*. London – New-York, Academic Press, 1983, 247 p.
19. Kekalo I.B., Lubyaniy L.Z., Mogilnikov P. S., Chichibaba I.A. *Processy stryktynnoy 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 chymov, 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]. *FMM — The physics of metals and metallography*, 2015, vol. 116, no. 7, pp. 683 – 693.
20. Guinen A., Fournet G. *Small-angle scattering X-rays*. N.Y., 1955. 199 p.
21. Kekalo I.B., Basargin O.V., Cvetkov V.U. *Dilatometricheskii analiz processov stryktynnoy relaksacii v amorphnykh splavakh* [Dilatometric analysis of structure relaxation processes in amorphous alloys]. *FMM — The physics of metals and metallography*, 1984, vol. 57, no. 5, pp. 967 – 974.
22. Bokshteyn B.S., Kaputkina L.M., Kovachev G.I. i dr. *Kinetika vykhoda izbytochnogo obema v amorphnykh splavakh na osnove kobalta* [Extra volume escape kinetics in amorphous cobalt-based alloys]. *FMM — The physics of metals and metallography*, 1991, no. 12, pp. 75 – 79.

*Статья поступила в редакцию 19.02.2015 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 I категории. E-mail: pavel\_mog@mail.ru.

---

## **Influence of isotropic short range compositional ordering on the hysteretic magnetic properties of amorphous cobalt-based alloy with near zero magnetostriction**

**I. B. Kekalo, P. S. Mogilnikov**

The regularities of the effect of various types of heat treatment on the magnetic properties of hysteresis (HMP) of the amorphous alloy  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ , which is in the initial (after quenching of the melt) or pre-annealed condition, are studied. At the annealing temperature  $T_a$  below the Curie point  $T_C$  (260°C) the main role in the formation of HMP plays the stabilization of the borders of domains (BD) due to the development of the process of directed ordering. Preliminary high-temperature annealing at  $T_a > T_C$  followed by quenching does not prevent the degradation of HMP as a result of stabilization of the BD (thermally reversible effect). After the annealing at  $T_a > T_C$  there is a degradation of HMP owing to the development of the process of clustering fixed by low-angle X-ray scattering. As an irreversible process, this type of clustering does not affect the dependence of HMP on the annealing temperature, when the samples were exposed to preliminary high temperature treatment. However, experiments have shown that on the curve of dependence of HMP on temperature of the repeated isochronous annealing at  $T_a > T_C$  the degradation of HMP is clearly observed as in the initial samples. This degradation occurs due clustering caused by isotropic compositional short-range order, which by its nature is a reversible process. Thus, it is proved that the isotropic compositional short-range order can affect the level of HMP.

**Keywords:** the hysteresis magnetic properties (HMP), the directed ordering, stabilization of the borders of domains (BD), a clustering, an isotropic compositional short-range order.

---

**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).