

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет

Кафедра загальної фізики

На правах рукопису

**Вплив постійного магнітного поля на властивості аморфних сплавів
на основі Co, Ni та Fe**

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика

Спеціалізація: Фізика наноструктур в металах та кераміках

Кваліфікаційна робота бакалавра
студентки четвертого курсу
Гордієнко Оксани Сергіївни

Науковий керівник
кандидат фіз.-мат. наук,
доцент кафедри загальної фізики
Цареградська Т. Л.

Робота заслухана на засіданні кафедри загальної фізики та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № 12 від 11 червня 2021 р.

Завідувач кафедри



проф. Боровий М.О.

Київ-2021

Витяг з протоколу № _____ засідання ЕК:
«Визнати, що студентка Гордієнко Оксана Сергіївна виконала та захистила кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою « _____ »

Голова ЕК № _____

16 червня 2021 р.

АНОТАЦІЯ

Гордієнко О.С. Вплив постійного магнітного поля на властивості аморфних сплавів на основі Co, Ni та Fe.

Кваліфікаційна робота бакалавра. Галузь знань: 10 Природничі науки.

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія. Освітня програма: Фізика.

Спеціалізація: Фізика наноструктур в металах та кераміках.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра загальної фізики. – Київ, 2021.

Науковий керівник: кандидат фіз.-мат. наук, доцент Цареградська Т.Л.

Встановлено, що мікромеханічні властивості аморфних сплавів $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ та $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, індикатором яких є мікротвердість, та їх термічна стабільність немонотонно залежать від часу впливу магнітного поля. Магнітна обробка спричинює два конкуруючі процеси, які обумовлюють зміну мікротвердості та температури початку інтенсивної кристалізації: швидкодіючі – розпад кластерів (боридів та силіцидів), які приводять до пластифікації (зменшення мікротвердості на (22-27)%) і збільшення термостабільності на (50-70) К та довготривалі – ріст вмерожених центрів кристалізації, що приводить до зміцнення структури та як наслідок до зменшення величини магнітопластичного ефекту та ефекту росту термостабільності.

Ключові слова: аморфні сплави, магнітне поле, мікротвердість, температура початку інтенсивної кристалізації, термічна стабільність.

SUMMARY

Гордієнко О.С. Effect of constant magnetic field on the properties of amorphous alloys based on Co, Ni and Fe.

Bachelor qualification work. Field of knowledge: 10 Natural sciences.

Specialty: 104 Physics and Astronomy. Educational program: Physics.

Specialization: Physics of nanostructures in metals and ceramics.

National Taras Shevchenko University of Kiev, Faculty of Physics, General Physics Department. – Kyiv, 2021.

Research supervisor: Ph.D, Tsaregradska T. L.

It is shown that the micromechanical properties of amorphous alloys $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ and $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, the indicator of which is microhardness, and their thermal stability depend nonmonotonically on the time of exposure to the magnetic field. Magnetic treatment causes two competing processes that cause changes in microhardness and temperature of the beginning of intense crystallization: fast-acting - decay of clusters (borides and silicides), which lead to plasticization (decrease in microhardness by (22-27)%) and increase in thermal stability by (50-70) K and long-term - the growth of frozen crystallization centers, which leads to the strengthening of the structure and as a consequence to a decrease in the magnitude of the magnetoplastic effect and the effect of increasing thermal stability.

Keywords: amorphous alloys, magnetic field, microhardness, temperature of intensive crystallization beginning, thermal stability.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Закономірності магнітомеханічного ефекту в металевих матеріалах.....	7
1.2. Фізичні аспекти магнітомеханічного ефекту в кристалічних та аморфних матеріалах.....	10
1.3. Особливості магнітопластичного ефекту в аморфних сплавах.....	15
2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	22
2.1. Методика обробки аморфних сплавів в магнітному полі.....	22
2.2. Методика вимірювання мікротвердості.....	22
2.3. Дилатометрична методика дослідження процесу кристалізації аморфних сплавів.....	23
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ ...27	
3.1. Дослідження впливу постійного магнітного поля на мікротвердість аморфних сплавів.....	27
3.2. Дослідження впливу постійного магнітного поля на термічну стабільність аморфних сплавів.....	32
ВИСНОВКИ	38
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	39

ВСТУП

Аморфні металеві сплави (АМС) або металеві стекла є класом функціональних матеріалів, що інтенсивно досліджуються. Актуальність проблеми дослідження впливу магнітних полів на властивості аморфних сплавів обумовлена тим, що електротехнічні вироби на їх основі працюють в умовах тривалого впливу даного чинника. Для практичного використання аморфних сплавів важливо мати дані про стабільність їх фізичних властивостей в часі при конкретних температурах та значеннях напруженості магнітного поля. Одним з термодинамічних факторів, що впливають на кінетику та механізми процесів структурно-фазових змін в матеріалах та створюють можливість впливати на структуру та властивості матеріалів є магнітне поле. Металеві стекла відкривають унікальну можливість вивчення структурно-невпорядкованих систем, дозволяють з'ясувати природу феромагнітного, металевого, надпровідного станів в речовинах, що не мають далекого порядку в розташуванні атомів, знаходити зв'язки з відповідним властивостями рідких та кристалічних фаз. Структурна неупорядкованість АМС обумовлює формування істотно відмінних від кристалічних матеріалів комбінацій механічних, електричних, магнітних, електрохімічних властивостей. Найбільший практичний інтерес представляють механічні та магнітні властивості АМС. Так, аморфні сплави на основі заліза, нікеля, кобальта з домішками бора, фосфора, кремнія, вуглецю використовуються для виготовлення магнітних голівок, магнітних екранів, трансформаторів. Висока механічна міцність і висока ступінь пластичності в комбінації з ударною в'язкістю роблять АМС перспективними для застосування в якості ущільнюючих, захисних, армуючих матеріалів.

Разом з тим, сфера прикладних застосувань аморфних сплавів постійно розширюється, вони вважаються також перспективними для використання в якості резистивних прецизійних сплавів і матеріалів. Таким чином, є всі підстави вважати, що АМС грають значну роль при

розробці та виробництві нового покоління виробів та пристроїв мікроелектронної техніки.

Існуюча теоретична модель аморфної структури (за аналогією з ідеальним кристалом) названа моделлю ідеальної аморфної структури, згідно з якою аморфне середовище є абсолютно однорідним. Результати, отримані за допомогою прямих методів дослідження, дозволили встановити, що реальна структура аморфних сплавів істотно відрізняється від ідеальної, для неї характерна наявність неоднорідностей з розмірами від декількох ангстрем до декількох мікрометрів. З'ясування природи цих неоднорідностей та їх впливу на фізичні властивості та стабільність аморфних сплавів має величезне значення для розуміння загальної картини механізмів фазоутворення та структури аморфних сплавів.

Фізичні властивості аморфних сплавів залежать від технологічних умов отримання та зовнішніх впливів. На процеси зародкоутворення та росту центрів кристалізації впливає різниця хімічних потенціалів $\Delta\mu_i$ між аморфною і кристалічною фазами. Умова термодинамічної рівноваги гетерогенної системи аморфна матриця – вмерожені центри кристалізації для i -го компонента описується рівністю $\Delta\mu_i = 0$. Зовнішні впливи, такі як низькотемпературний відпал, інтенсивна пластична деформація, ультразвукова обробка, опромінення частинками різної природи або вплив магнітного поля приводять до порушення термодинамічної рівноваги та відповідно, до зміни фізичних властивостей: електрофізичних, магнітних, механічних.

Метою роботи є дослідження змін фізичних властивостей аморфних сплавів $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ та $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ під впливом постійного магнітного поля.

I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Закономірності магнітомеханічного ефекту в металевих матеріалах

Магнітне поле (МП) є одним з термодинамічних факторів, що впливають на кінетику та механізми процесів структурно-фазових змін у різноманітних матеріалах та створюють ефективну можливість впливати на структуру, а отже, і функціональні властивості матеріалів [1]. Нові дослідження у даній області, почали проводитись після відкриття та дослідження магнітомеханічного ефекту, що проявляється під час впливу змінного або постійного магнітного поля.

В роботі [2] було виявлено появу значної пластичності у феромагнетиків, подальші експерименти продемонстрували, що різні речовини змінювали свої властивості під час впливу слабого магнітного поля, та після завершення даної взаємодії (за рахунок “магнітної пам’яті”). З’ясувалось, що магнітопластичний ефект міг посилюватися, послаблюватися або змінювати свій знак. В подальшому, подібні явища отримали назву “магнітомеханічний ефект”.

Концепція існування магнітомеханічного ефекту базується на впливі слабого магнітного поля на спіновий стан в таких системах, як дислокація–парамагнітний центр або дислокація–магнітний домен. Вплив призводить до еволюції стану та зміні властивостей. Сильні магнітні поля (більші за 1 Т), є засобом управління структурою та властивостями матеріалів, оскільки є додатковим термодинамічним фактором, який поряд з температурою і тиском впливає на кінетику і механізм структурно-фазових перетворень [2].

Якщо виконується наступна нерівність $\mu_B B < kT$, де μ_B – магнетон Бора, B – індукція магнітного поля), то магнітне поле несуттєво впливає на стан речовини, як це має місце для більш сильних полів. При безпосередньому впливі слабого магнітного поля спостерігається магнітопластичний ефект, який полягає у підвищенні пластичності при

випробуванні на розтяг. В широкому температурному інтервалі в присутності магнітного поля або після його впливу може змінюватися не тільки величина магнітопластичного ефекту, але й його знак [3]. Вплив слабких магнітних полів на механічні властивості матеріалів має складний характер, як в процесі безпосереднього впливу поля, так і після його відключення.

Аналіз літературних даних показує, що вплив слабких магнітних полів на процеси фазоутворення залежить від складу сплаву, а прояви ефекту можуть бути різноманітними. Наприклад, при відпалі аморфного сплаву $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ спостерігається уповільнення швидкості утворення кристалічних фаз в діапазоні $(550-590)^{\circ}\text{C}$ в присутності постійного МП напруженістю 418 кА/м [4], а для сплаву $\text{Fe}_{83}\text{B}_{12}\text{Si}_5$ встановлено, навпаки, прискорення процесу кристалізації в магнітному полі [5]. Отже, існує багато невирішених питань, що стосуються фізичної природи впливу магнітного поля структуру та властивості аморфних металевих сплавів, що обґрунтовує актуальність подібних досліджень.

При вивченні впливу слабких магнітних полів на властивості аморфних металічних тіл, було встановлено наступні закономірності:

- для аморфних тіл спостерігається значна величина магнітомеханічних ефектів, без залежності від складу;
- вплив магнітного поля значно змінює структурні особливості даних речовин;
- спостерігається немонотонна залежність від часу прямого впливу слабких магнітних полів, що пов'язується із зміцненням структури при довготривалому впливі магнітного поля;
- при впливі слабого магнітного поля, змінюється наступні характеристики: тип розподілення атомів в структурі речовини, з'являються можливості для розвитку процесу хімічного порядку, що призводить до розшарування, степінь якого постійно зростає, пропорційно часу впливу магнітного поля.

Аморфні тіла не мають звичайних дефектів, які присутні в інших речовинах, їх механічні характеристики, в тому числі мікротвердість напряду залежать від наявності та кількості вільного об'єму, складу речовини, особливостей та характеру внутрішніх напружень, середньої відстані між атомами у структурі. Існує ряд робіт, присвячених вимірюванню мікротвердості стрічок з аморфних сплавів [6,7], в яких досліджено вплив навантаження, товщини стрічки і температури відпалу на H_V .

Твердість аморфних сплавів при появі кристалічних фаз істотно зростає. В особливій мірі цей ефект проявляється при наявності в структурі боридів. Твердість наноструктурного стану за рідкісними винятками, вища, ніж у відповідного аморфного. При кристалізації аморфних сплавів типу метал-металоїд виникають бориди, силіциди та інші високоміцні фази, пов'язані з присутністю в аморфній матриці атомів-металоїдів. Магнітне поле створює магнітопружні динамічні напруги, які руйнують бориди і силіциди, внаслідок чого зменшується твердість.

Таким чином, можна припустити, що магнітне поле, також як і будь-які дестабілізуючі дії (температура, тиск, опромінення, ультразвук), здатне викликати оборотну і необоротну зміну топологічного і композиційного ближнього порядку і, відповідно, впливати на фізичні властивості неупорядкованого стану, зокрема, на істотну зміну макроскопічної пластичності [1].

1.2. Фізичні аспекти магніто механічного ефекту в кристалічних та аморфних матеріалах

Розглянемо основні фізичні аспекти магніто механічного ефекту (ММЕ) в кристалічних матеріалах, представлені в літературі. Можна вважати надійно встановленим існування ММЕ в різноманітних матеріалах, зокрема, в іонних, ковалентних, іонно-ковалентних і молекулярних кристалах, що містять дислокації і різноманітні точкові дефекти. Практично всю різноманітність спостережуваних фізичних закономірностей, що характеризують дане явище в неметалічних матеріалах, знайшло своє пояснення в рамках концепції спін-залежних електронних переходів в слабкому зовнішньому МП [8-10]. Згідно з цими моделями, МП призводить до еволюції спінового стану в системі дислокація-парамагнітний центр (точковий дефект або домішковий атом), що обумовлює зняття спінової заборони на певні електронні переходи. Останні радикально змінюють конфігурацію системи, приводячи, зокрема, до відкріплення дислокацій від точкових дефектів або до формування нових стопорів, що і змінює динаміку дислокацій, а, отже, і механічні властивості матеріалу.

В роботах [11, 12], встановлено наявність ММЕ при вимірюванні мікротвердості в монокристалічному кремнії, що не містить дислокації. Серед можливих механізмів дії слабого МП на дефектну структуру бездислокаційних кристалів особливе увага приділяється хімічній теорії спін-залежних реакцій між частинками з неспареними електронами. Грунтуючись на цих модельних уявленнях, в [11, 12] припущено, що стимульовані МП спін-залежні процеси призводять до розриву хімічних зв'язків в кисневих квазімолекулах типу Si-O. При цьому, завдяки магнітній дифузійної нестійкості, є можливим протікання міждефектних реакцій, в результаті яких формуються точкові дефекти типу кисень-вакансія. Як наслідок цих реакцій, в приповерхневих шарах кремнію знижується кількість вакансій і, відповідно, компенсуються напруги

стиснення, обумовлені процесами виникнення і руху вакансій. Зміна рівня напружень стиску в приповерхневих шарах зразків після МП призводить, зокрема, до зменшення мікротвердості.

В огляді [3] представлена достатня кількість експериментальних результатів, що підтверджують існування ММЕ також і в металевих матеріалах, як магнітних, так і немагнітних. Надійно встановлено, що слабе МП впливає на зміну напруги течії і швидкості повзучості досліджених магнітних і немагнітних полікристалічних металів і сплавів. Аналіз робіт з дослідження впливу ММЕ показав, що наявність, інтенсивність і знак ефекту залежать від конкретних умов експерименту, таких як тип матеріалу і його передісторія, в тому числі характер і кількість домішок, структурно-фазовий стан, напруженість і частота МП, температура і режими випробування в області пластичної течії. Вивчення макроскопічних пластичних властивостей різноманітних металевих матеріалів показало, що магнітний вплив може призвести як до ефекту знеміцнення, так і до зміцнення. Існують модельні уявлення про фізичні механізми впливу слабого МП на характер пластичної деформації, обумовлений зміною динаміки дислокацій і доменних стінок в магнітних матеріалах.

Таким чином, в фізичних моделях впливу слабого МП на кристалічні тверді тіла пропонується інтерпретація змін властивостей матеріалів з урахуванням спінової динаміки складних багатостадійних процесів, які ініціюються магнітним полем в системі метастабільних структурних дефектів, що існують як в магнітних, так і в немагнітних матеріалах.

У зв'язку з цим розглянемо можливість реалізації зазначених фізичних підходів до аморфних металевих сплавів. В АМС відсутні такі типові для кристалічних матеріалів структурні дефекти, як дислокації. Метастабільний стан АМС обумовлений наявністю в них інших специфічних структурних дефектів на атомному рівні, до яких можна

віднести наступні [13, 14]: локальний хімічний і топологічний ближній порядок з характерним параметром кореляції (1,5-2) нм, структурно-обумовлений і надлишковий вільний об'єм, кластери, що представляють собою локальні зміни атомів металу з атомами металлоїдів (по типу фосфидів, боридів, силіцидів і т.д.), мікропори, що утворюються в процесі загартування з розплаву, області зі зміненої концентрацією атомів в приповерхневих областях, а також внутрішні напруги, що виникають як у процесі отримання аморфних стрічок, так і в результаті різних зовнішніх впливів. У магнітних АМС, крім того, слід відзначити присутність різноманітних магнітних доменів і доменних стінок, які в кристалічних матеріалах є активними стопорами дислокацій і точкових дефектів, в тому числі домішкових атомів [3]. Значний вплив на властивості магнітних АМС мають магнітострикційні ефекти.

На думку багатьох авторів, надлишковий вільний об'єм (у вигляді пороподібних мікронеоднорідностей), який є найбільш мобільною складовою частиною вільного об'єму, може бути відповідальним за структурні перебудови і зміни фізико-механічних властивостей АМС в процесі низькотемпературної структурної релаксації і, можливо, на ранній стадії кристалізації. При відпалі нижче температури склування густина АМС підвищується приблизно на 0,5%. Ця величина характеризує кількість надлишкового вільного об'єму. Встановлено, що нерівномірний розподіл вільного об'єму призводить до флуктуацій густини і утворення джерел внутрішніх напружень (порядку $15 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$) [15]. При формуванні та анігіляції вільного об'єму мають місце атомні переміщення, що призводять до змін міжатомної відстані між найближчими сусідами, а також топологічного і хімічного порядку [13, 14]. Як відомо, області з підвищеним вмістом вільного об'єму є менш міцними. Ці «ослаблені зони» і є джерелами локальної пластичної течії. Збільшення вільного об'єму в зонах розтягування знижує атомну рухливість, а в зонах стиснення

підвищує її. Тому саме в зонах стиснення відбувається зміцнення матеріалу [16].

З урахуванням зазначених особливостей дефектної структури АМС можна припустити, що слабке МП, як і в випадку кристалічних матеріалів, впливає на спінзалежну взаємодію в системі структурних дефектів різного масштабного рівня, присутніх в аморфних сплавах. Такі взаємодії мають призводити до переходу вихідного метастабільного аморфного стану сплаву на новий, більш стабільний рівень. З цієї точки зору можна відзначити деяку аналогію між процесами магнітної і низькотемпературної структурної релаксацією аморфного стану.

Відомо, що характеристики міцності АМС (в тому числі і мікротвердість) істотно залежать від кількості вільного об'єму, хімічного складу як аморфної матриці, так і кластерів, середньої міжатомної відстані, характеру внутрішніх напружень в об'ємі та в приповерхневій області аморфної стрічки [17, 18]. Зокрема, зміцнення АМС сприяють наступні фактори: зменшення вільного об'єму, що приводить до підвищення густини і матеріалу і зменшення міжатомної відстані, підвищення ближнього топологічного і хімічного порядку, присутність нанорозмірних кластерів, зростання ковалентної складової міжатомного зв'язку за рахунок збільшення кількості атомів металлоїдів, що створюють внутрішні напруги.

Однією з особливостей будови АМС є можливість існування, після швидкого гартування розплаву, областей з хімічними мікронеоднорідностями, структура яких може по-різному реагувати на зовнішні впливи. Найбільш ймовірним варіантом такої негомогенної системи є наявність в швидкозагартованих сплавах невеликої частки нанорозмірних кластерів хімічних елементів або сполук [19-21].

Механізм впливу цих факторів багато в чому визначається атомною рухливістю хімічних компонентів, що входять в АМС, яка, в свою чергу,

обумовлена динамікою вільного об'єму і розподілом внутрішніх напружень.

Відомо, що атоми, оточені критичним вільним об'ємом, можуть переміщатися навколо свого положення. Конденсація вільного об'єму в пори в зонах розтягування знижує атомну рухливість, а в зонах стиснення підвищує її. Тому саме в зонах стиснення відбувається зміцнення матеріалу. В роботі [22] показано, що в області «вен» на зламі АМС на основі заліза і бору сегрегуються такі елементи, як В, О і С. Причина цього полягає у виникненні вільного об'єму в області зон зсуву при негомогенній деформації, що веде до локальної зміни пластичності і густини. В цій області розтягуючих напруг, переміщаються атоми з меншим радіусом.

Неодноразово було встановлено, що при існуванні внутрішніх механічних напружень в АМС, викликаних пластичною деформацією [23, 24] або охолодженням в рідкому азоті [25], спостерігається інтенсивна міграція елементів, що виявляється в перерозподілі компонентів зразка як в поверхневої області, так і в об'ємі аморфного зразка. Ця міграція обумовлена полем внутрішніх напружень, релаксація яких полегшується процесом дифузії елементів по товщині аморфної стрічки.

Таким чином, джерелами внутрішньої напруги в АМС, що впливають на міграцію атомів можуть бути також такі фактори: всі недосконалості структури АМС, відмінності в термічному розширенні різних ділянок стрічки, в тому числі, на межі розділу кластер-аморфна матриця, зміна характеру міжатомного зв'язку (наприклад, зміна частки ковалентної складової зв'язку) в результаті збільшення межатомної відстані в сплаві, з одного боку, і зміна енергетичного стану дефектів, з іншого, концентраційні неоднорідності, формування оксидного поверхневого шару.

У магнітних АМС додатковими джерелами внутрішніх напружень є спонтанна магніострикція і взаємодія дефектів з доменними стінками. при накладенні МП пружні напруги, що виникають в результаті

магніострикційної деформації решітки, сприяють більш помітним змінам в структурі аморфних зразків. Відомо, що одним з можливих механізмів, що визначають зміну коефіцієнта дифузії в феромагнетику при впливі МП, може бути зміна енергії утворення вакансії. Ця зміна, обумовлена магнітним упорядкуванням і магніострикційною деформацією, може викликати зміну концентрації вакансій в матеріалі, яка безпосередньо пов'язана з коефіцієнтом дифузії домішок.

В полі магніострикційних напруг в АМС швидкість дифузійних процесів, як відомо, збільшується [2]. Можна зазначити, що аморфні сплави $Fe_{73.5}Si_{11.5}B_{11}Cu_1Nb_3$ і $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ типу FINEMET мають позитивну магніострикцію. Крім внутрішніх напружень, на механічні властивості АМС може впливати також структурний і хімічний стан кластерів. У МП, можливо, формуються нові хімічні зв'язки в локальному обсязі.

Відповідно до [11, 12], МП знімає заборону на розпад метастабільних станів. МП створює магнітопружні і динамічні напруги, які руйнують бориди і силіциди. За рахунок таких напружень руйнуються не тільки слабкі, але і сильні зв'язки. Таким чином, в АМС при накладенні МП відбувається локальний розпад кластерів, наприклад, типу боридов, силіцидів, оксидів, і твердість їх знижується.

1.3. Особливості магнітопластичного ефекту в аморфних сплавах

В роботі [3] вперше проведено систематичні вимірювання мікротвердості H_V як магнітних так і немагнітних аморфних сплавів, витриманих певний час в слабкому постійному МП напруженістю 0,17 Т. На рисунках 1, 2, 3 наведені часові залежності відносної зміни мікротвердості в результаті магнітного впливу для аморфних стрічок FM12, MG10 і B112, відповідно.

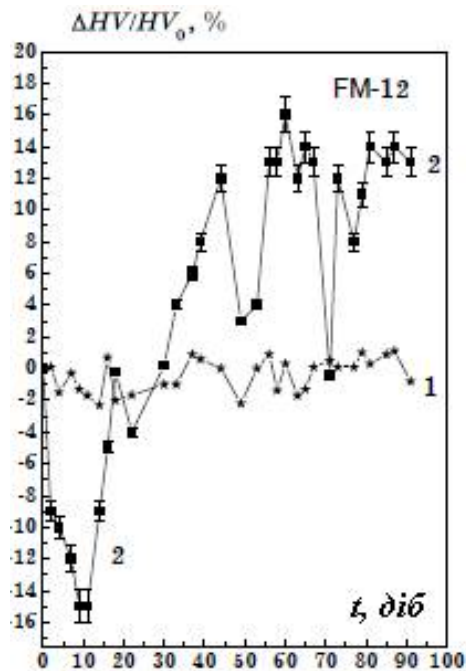


Рис. 1. Залежність мікротвердості від часу витримки в МП:

1 – контрольний зразок (без МП), 2 – сплав $\text{Fe}_{71.8}\text{Si}_{17.3}\text{B}_{6.4}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{1.95}\text{Co}_{1.55}$ (FM12).

З наведених результатів видно, що всі часові ефекти впливу МП істотно перевищують експериментальний розкид значень мікротвердості, вимірюваної на контрольних зразках для обраних часів витримки в МП. Цей розкид обумовлений, з одного боку, стандартними похибками вимірювань, а з іншого – структурною неоднорідністю аморфних стрічок, зокрема, наявністю мікро- і макродефектів. Аналізуючи наведені залежності, можна виділити, деякі загальні закономірності впливу МП на мікротвердість для всіх трьох сплавів. Особливої уваги заслуговує аналіз змін розкиду значень твердості за різних часів витримки в МП для всіх типів досліджених аморфних сплавів.

З наведених рисунків видно, що експозиція зразків в МП у всіх випадках призводить до немонотонного (з осциляціями і зламами) характеру зміни мікротвердості в залежності від часу витримки в МП. На величину ММЕ впливає як склад сплаву, так і час перебування зразків в МП.

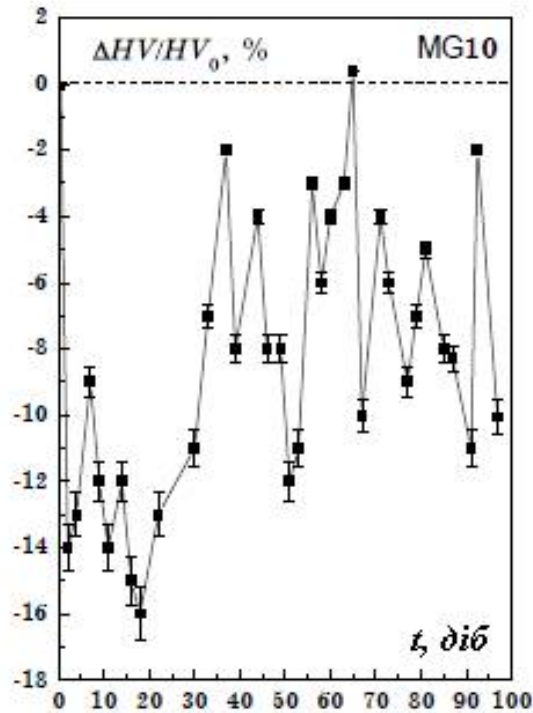


Рис. 2. Залежність мікротвердості від часу витримки в МП для аморфного сплаву $Fe_{77}Si_8B_{15}$ (MG10).

Найбільш радикальні зміни ММЕ виявлені на аморфному сплаві FM12 (типу FINEMET), який є аморфним прекурсором нанокристалічної структури (після відпалу), яка характеризується високими магнітом'якими властивостями. Ефект збільшення пластичності (магнітопластичний ефект), що спостерігається після 10 діб витримки цього сплаву в МП, досягає 15%, а ефект зміцнення (магнітозміцнюючий ефект) після 90 діб становить приблизно 14%. Таким чином, в даному сплаві відбувається зміна знака ММЕ в залежності від часу перебування в МП. В діапазоні часу витримки до 30 діб в МП має місце магнітопластичний ефект, тоді як при великих часах до максимальної експозиції в МП (91 доба) проявляється магнітозміцнюючий ефект. Для потрійного аморфного сплаву MG10, який слугує композиційною основою для створення сплавів типу FINEMET, ефект пластифікації спостерігається при меншій експозиції в МП (2 доби), але його величина має також високе значення (14%), як і в першому випадку, після зменшення міцності (2-18 діб) в сплаві MG10 (рис. 2)

виявляється наступний ефект зміцнення, однак, величина мікротвердості не досягає вихідного значення, типового для контрольного зразка.

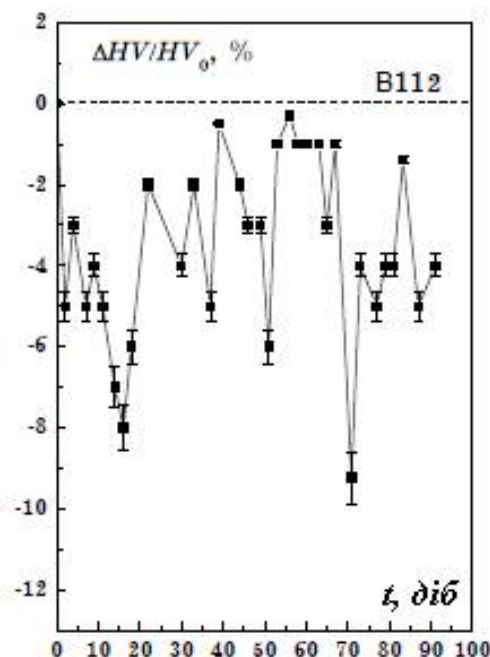


Рис. 3. Залежність мікротвердості від часу витримки в МП для аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ (B112)

Тобто, для даного сплаву можливий лише магнітопластическій ефект в межах до 18%. Аналогічна поведінка мікротвердості має місце і в випадку немагнітного аморфного сплаву B112 на основі Al (рис. 3), проте величина ММЕ виявляється істотно нижчою в порівнянні з феромагнітними аморфними сплавами. В діапазоні часів витримки (40-70) діб величина мікротвердості сплаву B112 наближається до початкового значення для контрольного зразка.

Таким чином, загальною закономірністю для трьох аморфних сплавів є факт підвищення пластичності на початкових етапах витримки в МП і подальшого зміцнення після подальшої магнітної обробки. Але величина цих ефектів залежить від тривалості впливу МП і типу аморфного сплаву.

Інша загальна особливість на залежностях відносної зміни мікротвердості для всіх досліджених матеріалів полягає в тому, що тимчасові криві носять «зигзагоподібний» характер. Тобто, в аморфному матеріалі в усьому часовому діапазоні з різною інтенсивністю послідовно

реалізуються два процеси, індуковані МП - пластифікація і зміцнення. На рисунку 4 наведено часові залежності зміни складу поверхні аморфного сплаву на основі заліза типу FINEMET, після витримки зразків у МП, отримані методом оже-електронної спектроскопії.

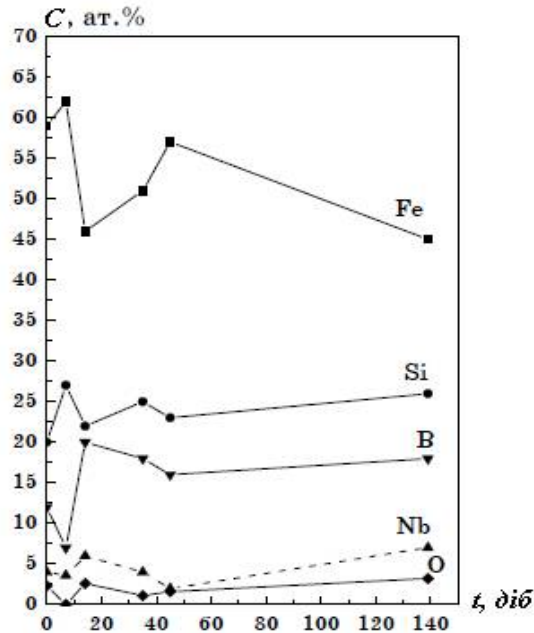


Рис. 4. Зміна складу поверхневого шару сплаву FINEMET від часу витримки в МП

Спостерігається немонотонний характер зміни поверхневої концентрації таких елементів, як Fe, Si, B, Nb і O, в залежності від експозиції зразків в МП. Спостерігається зростання кількості атомів всіх зазначених елементів, крім Fe, зі збільшенням тривалості впливу МП. Найбільший ефект зростання концентрації відповідає бору. У початковий період витримки в МП (до 10 діб) концентрація всіх елементів, крім Si, падає. Методами рентгеноструктурного аналізу і електронної мікроскопії встановлено, що зразки досліджених АМС після впливу МП залишаються в аморфному стані. Грунтуючись на доказах і модельних уявленнях, наведених в літературі, зроблено висновок про фізичну природу поведінки залежностей відносної зміни мікротвердості наведених на рис. 1, 2, 3. Перебудова реальної структури АМС, індукована слабким МП, протікає протягом досить тривалого часу, від декількох днів до декількох тижнів.

При впливі МП можна виділити два основних процеси, що обумовлюють зміну мікротвердості: виникнення і релаксація напружень, що ведуть до проміжних актів зниження міцності і зміцнення (нівелювання напружень стиску в приповерхневих шарах на початкових стадіях витримки в МП і «зигзаги» на тимчасових кривих) та розпад кластерів, що ведуть до зміцнення за рахунок зростання ковалентної складової межатомного зв'язку. При більш тривалій витримці в МП процеси зміцнення переважають над механізмами зниження міцності [3].

Таким чином, якщо припустити, що мікротвердість змінюється внаслідок зміни складу і спінового стану структурних дефектів в АМС, що зменшують ймовірність формування смуг зсуву, що генеруються при втисненні індентора, то вплив МП можна пояснити сукупністю дій декількох атермічних механізмів: акумуляцією і анігіляцією вільного об'єму, перерозподілом і релаксацією внутрішніх напружень, перерозподілом хімічних елементів між об'ємом і поверхнею аморфної стрічки, пов'язаних, в тому числі, з розпадом або перебудовою кластерів. У магнітних стрічках ММЕ сильніший за рахунок більшого впливу доменної структури і магнітострикційних ефектів у порівнянні з немагнітними АМС на основі алюмінію.

Процес кристалізації з аморфного стану умовно можна розділити на 2 стадії: зародження кристалів і їх зростання. Відкритим залишається питання про те на яку стадію магнітне поле справляє визначальний вплив. Автори [27] проводили вимірювання намагніченості і дослідження структури аморфних зразків $Fe_{83,3}Si_{4,2}B_{12,5}$ при магнітному відпалі і прийшли до висновку, що магнітне поле прискорює зародження кристалів і в той же час не впливає на швидкість їхнього зростання. Ця ж закономірність виявлена і для сплаву $Fe_{84}B_{10}C_6$, відпаленого в магнітному полі 12 Тл [28]. Автори [29] припускають, що механізм впливу сильного магнітного поля на кристалізацію $Fe_{83}B_{10}C_6Cu_1$ полягає в збільшенні, як швидкості зародження зерен, так і швидкості їх зростання. В роботі [30]

досліджено вплив зовнішнього магнітного поля на зміни в кінетиці кристалізації металевого скла $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ за допомогою прямого розсіяння синхротронного випромінювання. Структурна та магнітна інформація про весь процес утворення нанозерен контролюється в режимі реального часу за допомогою техніки ефекту Мессбауера. Ізотермічний відпал, проведений при 753 К в слабкому магнітному полі ($B = 0,652 \text{ T}$), демонструє більш швидку кристалізацію в порівнянні з умовами нульового поля. Ці ефекти зовнішнього магнітного поля на процес фазового перетворення пояснюються енергетичними збуреннями магнітних взаємодій у порівнянні з тепловою енергією. Отже, посилюється утворення центрів зародження.

В роботі [31] наведено результати дослідження впливу витримки аморфного сплаву $\text{Fe}_{73,0}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,8}\text{B}_{7,2}$ у слабкому магнітному полі (0,2 Тл) на механічні властивості та встановлено, що мікромеханічні властивості даного сплаву зазнають немонотонних змін в залежності від часу витримки в магнітному полі, а при тривалій експозиції мікротвердість і межа міцності на розрив збільшуються.

Таким чином, аналіз літератури показує, що магнітне поле суттєво впливає на процес кристалізації з аморфного стану сплавів. Розбіжності в експериментальних результатах можуть бути пов'язані, зокрема, з різницею в хімічному складі сплавів. Важливу роль відіграє і різниця в умовах експерименту при проведенні магнітної кристалізації різними дослідниками, оскільки процес кристалізації в аморфних сплавах чутливий до зміни зовнішніх параметрів. З цим пов'язана відсутність чітких уявлень про механізм впливу магнітного поля на процеси кристалізації з аморфного стану.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методика обробки аморфних сплавів в магнітному полі

В роботі досліджувалися аморфні сплави у вигляді стрічок товщиною (25-30) мкм, отриманих методом загартування з розплаву зі швидкістю охолодження 10^6 К/с (метод спінінгування) [31]. Перед впливом магнітного поля зразки перебували на повітрі протягом декількох років, що забезпечувало структурну релаксацію термічних напружень, що існують, як відомо, в щойно отриманих аморфних стрічках.

Для обробки в магнітному полі аморфна стрічка розміщала в зазор між полюсами постійного магніту, що створює магнітне поле з індукцією $B = 0,64$ Т в місці розташування зразка.

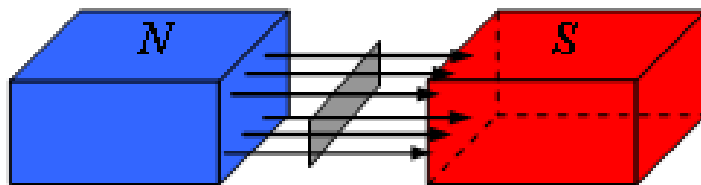


Рис.2.1. Схема розташування аморфного зразка в магнітному полі

Після витримки в магнітному полі протягом заданого часу відбувалися виміри мікротвердості (20-30 хв), після чого зразок знову поміщався у магнітне поле.

2.2. Методика вимірювання мікротвердості

Для порівняння пружних властивостей для аморфних сплавів, які знаходяться у вихідному стані та після обробки в магнітному полі дослідів, використовувалась значення мікротвердості H .

Твердістю називають властивість матеріалу чинити опір впровадженню індентора (більш твердого тіла), яку вимірюють в таких діапазонах: макро-, мікро- та нанодіапазоні.

Мікродіапазон (мікротвердість) регламентує величину навантаження на індентор < 2 Н і глибину занурення індентора $> 0,2$ мкм.

Мікротвердість за Віккерсом вимірювалась за допомогою приладу ПМТ-3 при навантаженні на індентор 50 г.

Основний фактор, який використовується у даному методі – вимірювання лінійної величини, яку утворює діагональ відбитка на поверхні, під час втискування пірамідки із алмазу в зразок з визначеним навантаженням. Щоб визначити точну довжину діагоналі відбитку, який отримується під час досліду, використовується окуляр-мікрометр.

Мікротвердість за Віккерсом визначається за формулою:

$$H = \frac{1854P}{d^2} \left(\frac{\text{кГс}}{\text{мм}^2} \right)$$

де P – навантаження $\left(\frac{\text{кГс}}{\text{мм}^2} \right)$, d – довжина діагоналі відбитка (мкм).

При кожному режимі навантаженого наносили 10 відбитків, за усередненими значеннями діагоналей яких розраховується мікротвердість. Похибки вимірювань, зумовлені особливостями впливу структурних складових, які мають інші параметри мікротвердості, дорівнювала 5%.

Індентування виконували на блискучій стороні аморфної фольги, яка не стикалася з обертовим барабаном при її отриманні. Тестування мікротвердості здійснювалось в повітрі при кімнатній температурі.

2.3. Дилатометрична методика дослідження процесу кристалізації аморфних сплавів

Дилатометрична методика дослідження процесу кристалізації аморфних сплавів полягає у виявленні змін, які з'являються під час нагріву та охолодження зразків або дослідження змін, які характерні під час ізотермічної витримки. Зміни довжини впливають на об'ємні зміни у речовині. Головною особливістю даного методу являється можливість точно встановлювати зміни характеристик, за рахунок обчислень при змінах температур за певний проміжок часу. Дилатометричні дослідження допомагають встановити коефіцієнт теплового розширення сплаву.

Молярний об'єм кристалічного металевого сплаву від аморфного відрізняється на 1-3%; таким чином, фіксуючи зміну об'єму зразка досліджуємо процес кристалізації,

Аморфний сплав, який поступово нагрівається, отримує енергію для розширення. Цей процес відбувається монотонно до моменту, коли речовина досягає температури кристалізації. Далі відбувається фазовий перехід – кристалізація. Це явище характеризується значним зменшенням об'єму сплаву. Важливо враховувати, що коефіцієнт теплового розширення у кристалічних та аморфних сплавах різко відрізняється.

Методика дилатометричних досліджень відбувається за наступними етапами [32]:

- досліджуваний матеріал (аморфна стрічка) закріплюється за допомогою методу точкового зварювання на титановий станок з відомим коефіцієнтом теплового розширення;
- задається прогин даного зразку, вимірюється за допомогою компаратора відстань між точками зварювання та стріла прогину;
- під час нагрівання, спостерігач фіксує видовження зразку, за рахунок зміни стріли прогину;
- по завершенню експерименту, отримані експериментальні дані обробляються.

На рисунку 1 наведено схему кріплення аморфної стрічки (математично це - ланцюгова лінія) до станка з титану, а також схему установки для проведення дилатометричних досліджень.

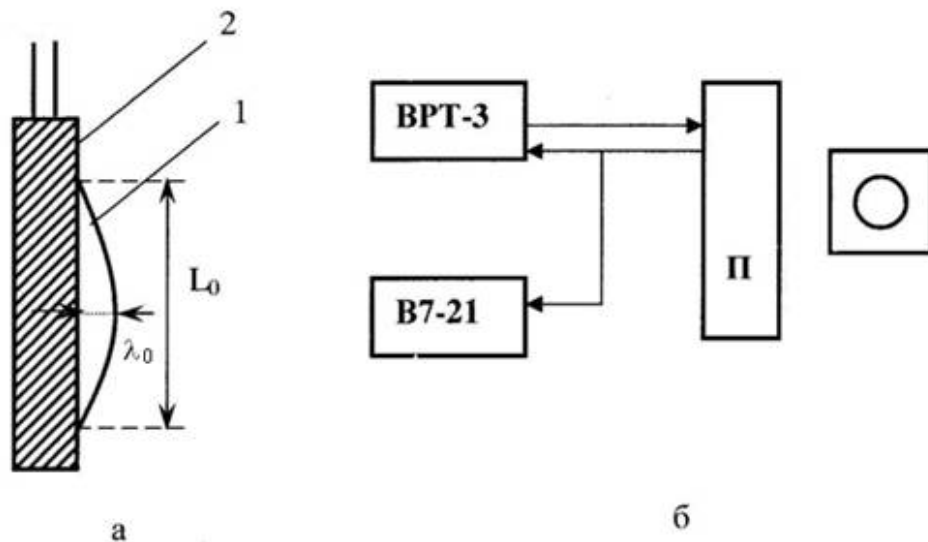


Рисунок 1.

а) Схема кріплення аморфної фольги (1) до станка (2) з відомим КТР;

б) блок-схема установки для дослідження температурної залежності відносної зміни об'єму аморфних сплавів. ВРТ-3 – високоточний регулятор температур, В-7-21 – вольтметр універсальний, П – піч, О – оптичний пристрій.

Аморфний зразок, що закріплений на титановому станку, математично описується рівнянням ланцюгової лінії:

$$S = ash\left(\frac{x}{a}\right), \quad 1 + \frac{\lambda_0}{a} = ch\left(\frac{x}{a}\right),$$

де S – половина довжини ланцюгової лінії, λ_0 – початковий параметр стріли прогину, x – координата в момент спостереження, a – параметр ланцюгової лінії.

Якщо дані вирази розкласти в ряд, отримаємо:

$$S = x + \frac{x^2}{6a^2}, \quad 1 + \frac{\lambda_0}{a} = 1 + \frac{x^2}{2a^2}, \quad S - x = \frac{2\lambda_0^2}{3x}.$$

Додатково, введено наступні позначення $2x = L_0$ – довжина лінії, яка стягує ланцюгову, $2S = L$ – повна довжина ланцюгової лінії. Отже, маємо

$$L = L_0 + \frac{8}{3} \cdot \frac{\lambda_0^2}{L_0}$$

Зі зміною температури та часу нагрівання, початкова стріла прогину поступово змінюється, що призводить до наступних змін:

$$L' = L_0 + \frac{8}{3} \cdot \frac{\lambda_n^2}{L_0}$$

Якщо віднімати почленно отримані вирази, досить просто отримати формулу, яка визначає зміну об'єму під час виконання експерименту:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \left(\alpha_c \Delta T - \frac{8}{3} \cdot \frac{(\lambda_0^2 - \lambda_n^2)}{L_0^2} \right)$$

де $\alpha_c = (8.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ (коефіцієнт лінійного розширення станка з титану),

ΔT – різниця між поточною температурою та кімнатною; λ_0 – величина початкової (заданої) стріли прогину; λ_n – величина стріли прогину при поточній температурі, L_0 – відстань між точками приварювання аморфного зразка до титанового станка.

З отриманої залежності $\frac{\Delta V}{V}(T)$ визначають температуру початку інтенсивної кристалізації, як температуру, при якій відбувається різке зниження об'єму.

Систематична похибка розраховувалась за формулою:

$$\Delta \left(\frac{\Delta L}{L} \right) = \sqrt{\left(\frac{16 \lambda_0}{3 L_0^2} \right)^2 \Delta \lambda^2 + \left(\frac{16 (\lambda_0^2 - \lambda_n^2)}{3 L_0^2} \Delta L_0 \right)^2 + (\alpha \Delta T)^2}.$$

Розрахунки показали, що систематична похибка не перевищує 5 %.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведено два типа експериментальних досліджень впливу постійного магнітного поля на властивості багатокомпонентних аморфних сплавів $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ та $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$: дослідження мікромеханічних властивостей (мікротвердості) та дослідження термічної стабільності.

3.1. Дослідження впливу постійного магнітного поля на мікротвердість аморфних сплавів

Перед обробкою в магнітному полі аморфні сплави перебували на повітрі протягом трьох років, що забезпечувало істотну релаксацію основних механічних напружень, що існують в аморфних сплавах.

Результати проведених вимірювань мікротвердості, а також відносні зміни мікротвердості між вихідним зразком аморфного сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ та зразками, що пройшли обробку в магнітному полі протягом певного часу наведено в таблиці 3.1. та представлено на рисунку 3.1.

Таблиця 3. 1.

Значення мікротвердості вихідних зразків та після проведеної обробки магнітним полем

Режим та час обробки, діб	H_v , ГПа	$(H_v - H_0)/H_0$, %
Вихідний зразок $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$	$H_0 = 9,38$ ГПа	
<i>Обробка постійним магнітним полем 0,64 Т</i>		
5	8,91	-5
10	8,16	-13
15	7,18	-23
25	7,32	-22
50	7,50	-20
100	8,08	-14
150	7,97	-15
200	8,10	-14

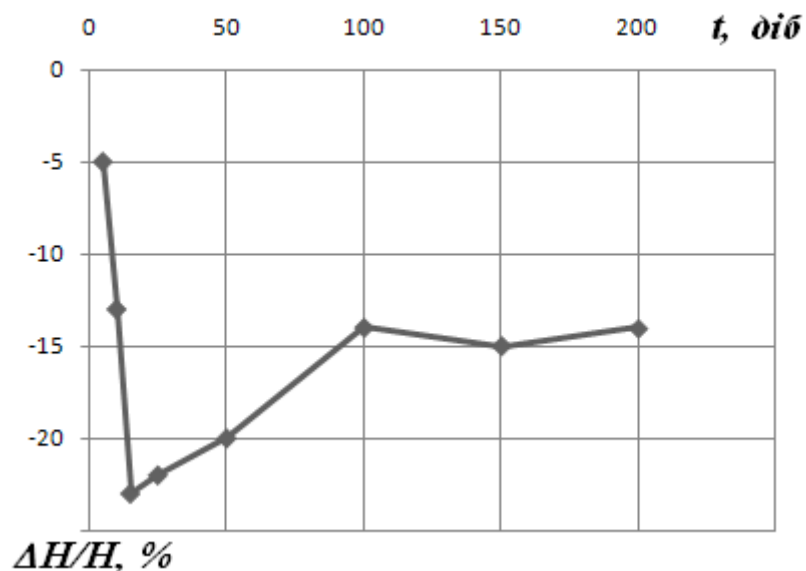


Рис.3.1. Залежність відносної зміни мікротвердості аморфного сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ від часу обробки в магнітному полі напруженістю 0, 64 Т

Результати проведених вимірювань мікротвердості, а також відносні зміни мікротвердості між вихідним зразком аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ та зразками, що пройшли обробку в магнітному полі протягом певного часу наведено в таблиці 3.2. та представлено на рисунку 3.2. Аналіз даних, наведених в таблиці 3.1 та 3.2. показує, що під впливом магнітного поля $B = 0,64$ Т мікротвердість зразків зменшується, тобто спостерігається магнітопластичний ефект.

Таблиця 3. 2.

Значення мікротвердості вихідних зразків та після проведеної обробки магнітним полем

Режим та час обробки, діб	H_v , ГПа	$(H_v - H_0)/H_0$, %
Вихідний зразок $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$	$H_0 = 9,63$ ГПа	
<i>Обробка постійним магнітним полем 0,64 Т</i>		
5	8,95	-7
10	7,89	-18
15	7,18	-25
25	7,03	-27
50	7,31	-24
100	7,80	-19
150	7,88	-18
200	7,90	-18

Залежність відносної зміни мікротвердості від часу є немонотонною (рис.3.1. та 3.2).

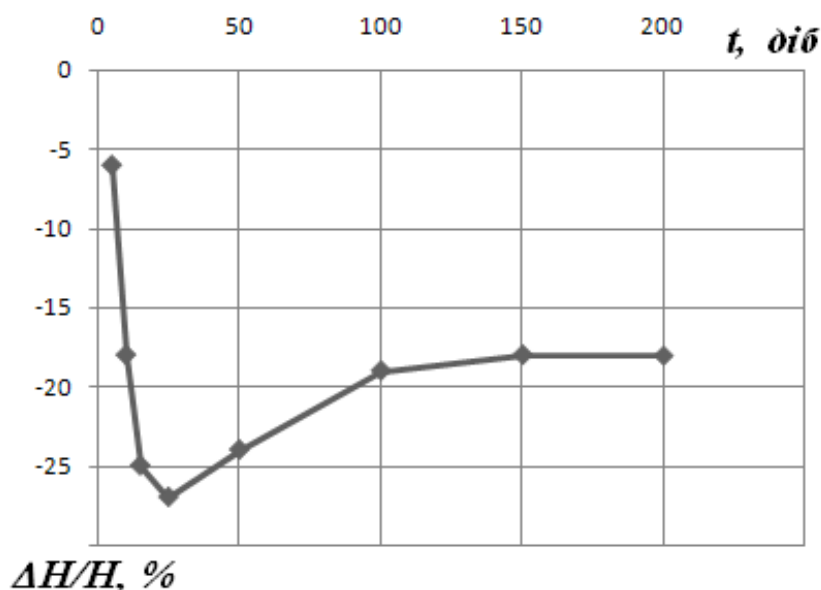


Рис.3.2. Залежність відносної зміни мікротвердості аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ від часу обробки в магнітному полі напруженістю 0, 64 Т

При часах впливу магнітного поля до 5 діб зміни мікротвердості знаходяться в межах похибки вимірювань 5%. При подальшому збільшенні часу впливу магнітного поля залежність відносної зміни мікротвердості від часу наближається до лінійної. Максимальне зменшення мікротвердості 23% досягається для сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ при часі обробки в магнітному полі 15 діб, а для сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ максимальне зменшення мікротвердості 27% відбувається при часі обробки 25 діб. При подальшому збільшенні часу обробки в магнітному полі величина магнітопластичного ефекту зменшується. При часі обробки в магнітному полі більше 100 діб на часових залежностях відносної зміни мікротвердості як для сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$, так і для сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ спостерігаються характерні «полички». Тобто, після обробки в магнітному полі протягом (100-200) діб величина магнітопластичного ефекту є сталою та складає для сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ 14 %, а для сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ досягає 18%.

Загальною закономірністю для обох аморфних сплавів є значне

збільшення пластичності на початкових етапах витримки в магнітному полі (15-25) діб та подальше зміцнення після тривалої магнітної обробки (50-200) діб. Величина цих ефектів залежить від тривалості впливу магнітного поля і складу аморфного сплаву.

Проаналізуємо причини зміни мікротвердості під впливом магнітного поля. Мікромеханічні властивості аморфних сплавів, в тому числі і мікротвердість, залежать від кількості вільного об'єму, хімічного складу як аморфної матриці, так і в заморожених центрів кристалізації та внутрішніх механічних напружень. Твердість аморфних сплавів при появі кристалічних фаз істотно зростає. В особливій мірі цей ефект проявляється при наявності в структурі боридів та силіцидів. Твердість наноструктурного стану, вища, ніж у відповідного аморфного. В аморфних сплавах типу метал-металоїд присутні кластери – бориди, силіциди та інші високоміцні фази, пов'язані з присутністю в аморфній матриці атомів-металоїдів. Магнітне поле створює магнітопружні динамічні напруги, що спричинює локальний розпад кластерів, типу боридів, силіцидів і мікротвердість істотно знижується.

Характерною особливістю структури аморфних металевих сплавів після швидкого гартування розплаву є наявність в заморожених центрів кристалізації (нанокристалів), які по різному можуть реагувати на зовнішні впливи. На процеси зародження та росту центрів кристалізації впливає різниця хімічних потенціалів $\Delta\mu_i$ між аморфною і кристалічною фазами.

Умова термодинамічної рівноваги гетерогенної системи аморфна матриця – в заморожені центри кристалізації для i -го компонента описується рівністю $\Delta\mu_i = 0$. З термодинамічної теорії високотемпературної стабільності аморфних сплавів [32] відомо, що:

- термічна стабільність аморфних сплавів збільшується, якщо виконується умова $\Delta\mu_i < 0$ – при цьому кристалічні зародки розчиняються в аморфній фазі;

- термічна стабільність аморфних сплавів зменшується, якщо виконується умова $\Delta\mu_i > 0$ – при цьому відбувається зростання в заморожених центрів кристалізації в аморфній фазі.

Якщо система знаходиться у зовнішньому магнітному полі H , то всередині системи магнітне поле задається магнітною індукцією B , яка складається з зовнішнього поля та поля струмів. При квазістатичних ізотермічних процесах в магнітному полі термодинамічний потенціал Гіббса G описується співвідношенням:

$$G = F - HB = H - PV - TS - HB,$$

де HB – робота, яку виконує магнітне поле над системою.

Отже, магнітне поле є одним з термодинамічних параметрів, що впливають на кінетику та механізми процесів структурно-фазових змін в аморфних сплавах. За певних умов вплив магнітного поля може приводити до зсуву термодинамічної рівноваги, при якому відбувається рост кристалічних зародків в аморфній фазі. В аморфних сплавах в досліджуваному часовому діапазоні з різною інтенсивністю послідовно реалізуються два процеси, спричинені дією магнітного поля: пластифікація та зміцнення.

Таким чином, обробка аморфних сплавів в магнітному полі спричинює два основних процеси, які обумовлюють зміну мікротвердості:

- швидкодіючі – пластифікація, яку викликає руйнування кластерів – боридів та силіцидів;
- довготривалі – зміцнення структури за рахунок росту в заморожених центрів кристалізації.

При тривалій витримці в магнітному полі процеси зміцнення зменшують ефект пластифікації, що й обумовлює наявність мінімуму на залежностях відносної зміни мікротвердості від часу витримки в магнітному полі.

3.2. Дослідження впливу постійного магнітного поля на термічну стабільність аморфних сплавів

Основною характеристикою термічної стабільності аморфних сплавів є температура початку інтенсивної кристалізації, яку можна визначити за допомогою високочутливої дилатометричної методики.

На рис.3.3 представлено температурну залежність відносної зміни об'єму $\frac{\Delta V}{V}(T)$ для аморфного сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ при неперервному нагріванні та охолодженні, яку було отримано за допомогою дилатометричної методики.

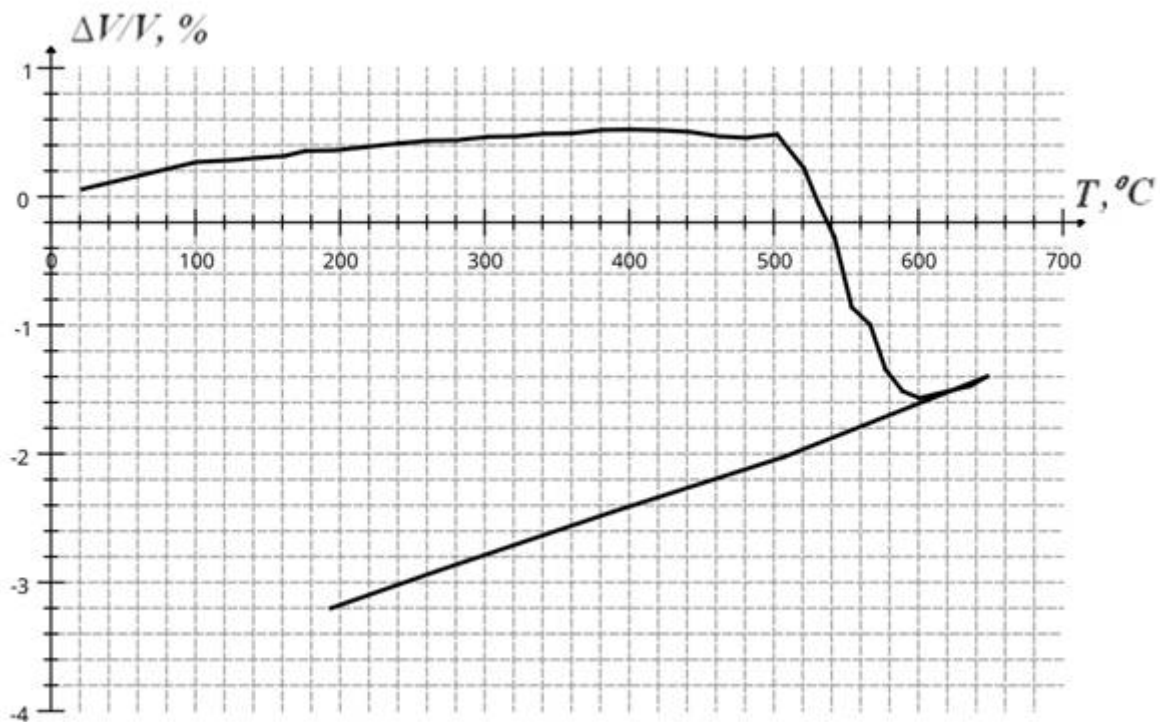


Рис.3.3. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\frac{\Delta V}{V}(T)$

аморфного сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ при неперервному нагріванні та охолодженні

З рисунка 3.3. видно, що температура початку інтенсивної кристалізації аморфного сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ складає 500°C , температура повної кристалізації становить 600°C , інтервал кристалізації дорівнює 100°C . На рис.3.4. представлено температурну залежність

відносної зміни об'єму $\frac{\Delta V}{V}(T)$ для аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ при неперервному нагріванні та охолодженні, яку було отримано за допомогою дилатометричної методики.

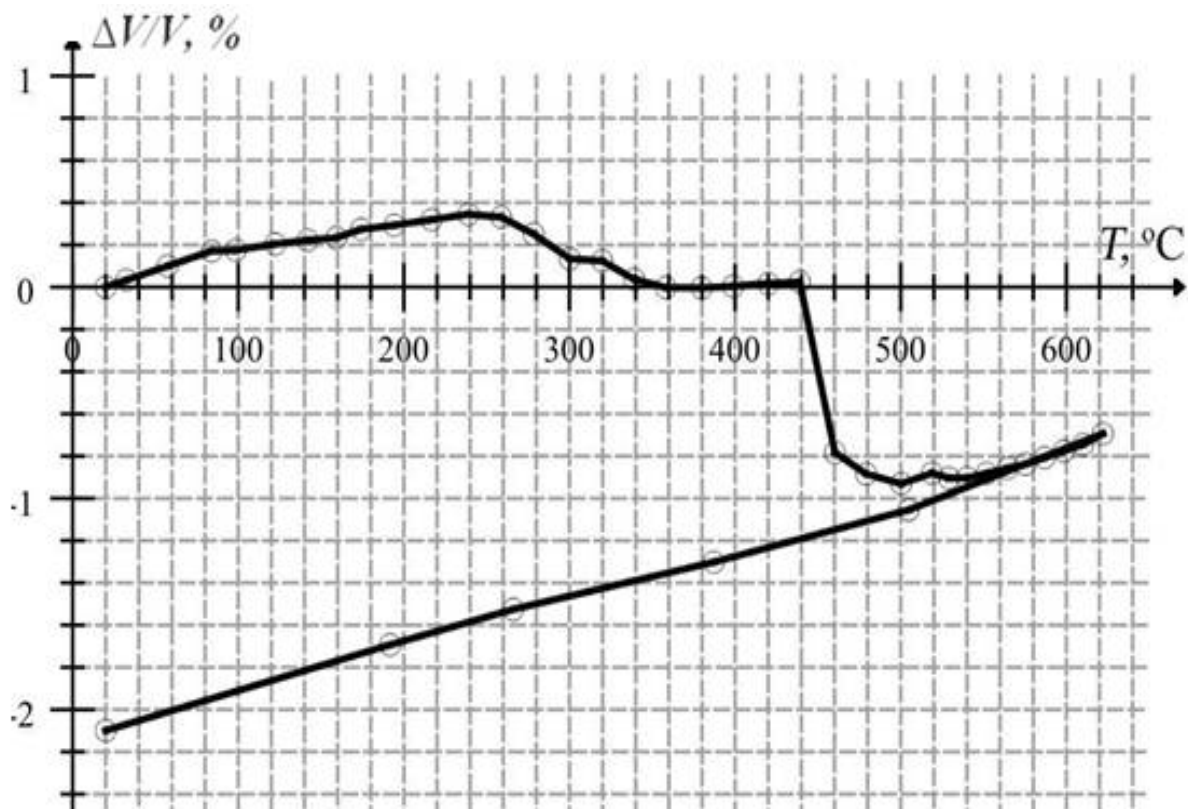


Рис.3.4. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\frac{\Delta V}{V}(T)$ вихідного аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ при неперервному нагріванні та охолодженні

З рисунка 3.4. видно, що температура початку інтенсивної кристалізації аморфного сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ складає 440°C , температура повної кристалізації становить 540°C , інтервал кристалізації дорівнює 100°C .

В таблиці 3.3 наведено значення параметрів термічної стабільності вихідних зразків, отримані дилатометричним методом.

Розглянемо вплив тривалої дії постійного слабого магнітного поля на термічну стабільність аморфного сплаву.

Таблиця 3.3.

Температури початку інтенсивної кристалізації T_k , температури повної кристалізації T_0 , інтервали кристалізації ΔT

№	Склад аморфного сплаву	$T_k, ^\circ\text{C}$ Температура початку інтенсивної кристалізації	$T_0, ^\circ\text{C}$ Температура повної кристалізації	$\Delta T, ^\circ\text{C}$ Інтервал кристалізації
1	$\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$	500	600	100
2	$\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$	440	540	100

На рисунку 3.5 наведено температурні залежності відносної зміни об'єму $\frac{\Delta V}{V}(T)$ аморфного сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ в початковому стані (крива 1) і після обробки в магнітному полі 0,64 Т протягом 20 діб (крива 2) та 100 діб (крива 3).

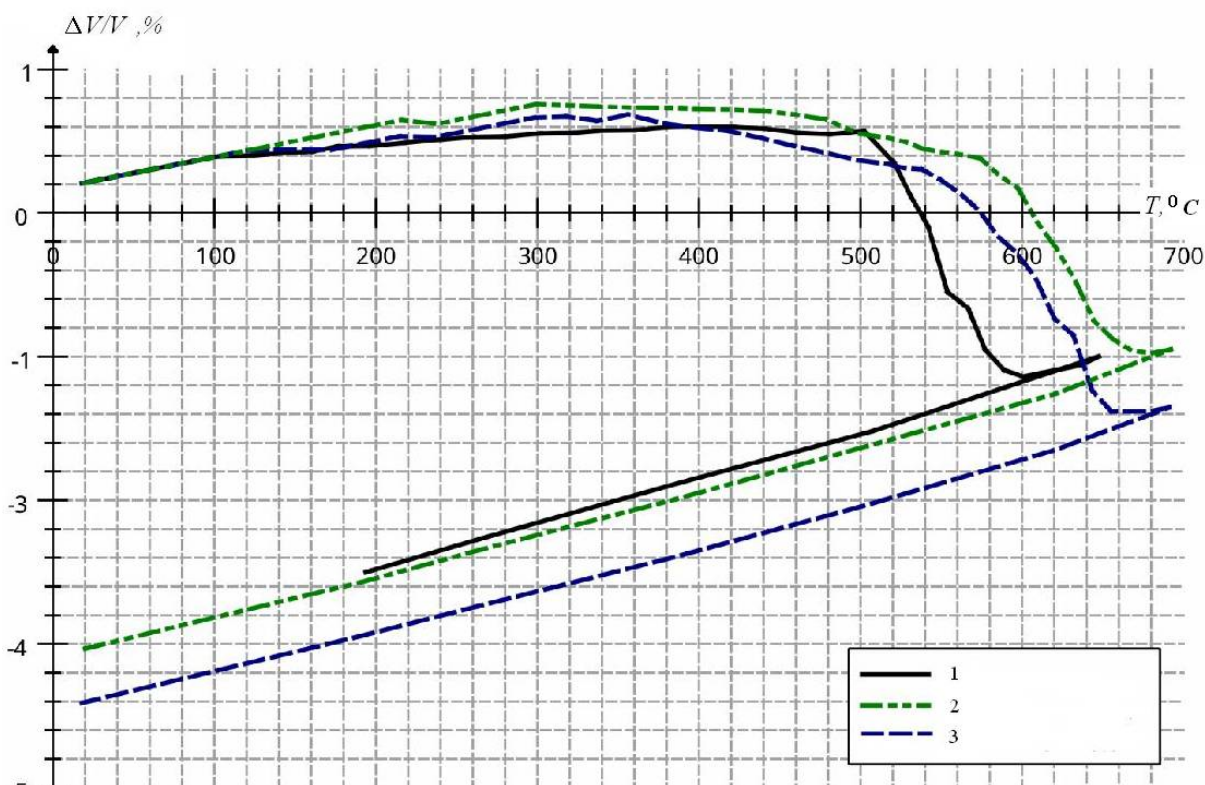


Рис.3.5 Температурна залежність відносної зміни об'єму $\frac{\Delta V}{V}(T)$ аморфного сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ в початковому стані (крива 1) та після обробки в магнітному полі 0,64 Т протягом 15 діб (крива 2) та 100 діб крива (3)

При нагріванні аморфного сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ до температури 400°C залежності (1) та (2), (3) на рисунку 3 є ідентичними. Для вихідного сплаву температура початку інтенсивної кристалізації дорівнює 500°C , інтервал кристалізації складає 100°C , а для аморфного сплаву, що пройшов обробку протягом 15 діб в магнітному полі $0,64\text{ Т}$ температура початку інтенсивної кристалізації становить 570°C ; після обробки протягом 100 діб температура початку інтенсивної кристалізації становить 540°C .

Для аморфних сплавів, що пройшли обробку в магнітному полі, температурна залежність в інтервалі від 440°C до початку інтенсивної кристалізації має відмінності в порівнянні з вихідним сплавом. В цих інтервалах спостерігаються незначне зменшення відносної зміни об'єму, аналогічні змінам характерним для процесу структурної релаксації.

Аналогію між процесами магнітної і низькотемпературної структурної релаксації аморфного стану можна пояснити тим, що вплив магнітного поля приводить до переходу вихідного метастабільного аморфного стану на новий більш стабільний рівень.

Аналогічні експерименти були по впливу магнітного поля на термічну стабільність аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$. В таблиці 3.3 наведено значення параметрів термічної стабільності вихідних аморфних сплавів $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ та $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ та після проведеної обробки магнітним полем. Обробка магнітним полем протягом (1-5) діб не призводить до помітної зміни параметрів термічної стабільності обох аморфних сплавів, зміни відбуваються в межах похибки експеримента. При збільшенні часу обробки в магнітному полі спостерігається ефект збільшення термічної стабільності аморфних сплавів.

Температура повної кристалізації та інтервал кристалізації після обробки в магнітному полі також зростають. Збільшення термостабільності є максимальним для сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ після обробки в магнітному полі протягом 15 діб та складає 70°C , при

подальшому збільшенні часу магнітного впливу ефект зменшується, та після обробки протягом 50 діб стабілізується та складає 40⁰С.

Для сплаву Ni₄₀Fe₄₀B₂₀ збільшення термостабільності є максимальним після обробки в магнітному полі протягом 25 діб та складає 50⁰С, при подальшому збільшенні часу магнітного впливу ефект зменшується, та після обробки протягом 50 діб стабілізується та складає 30⁰С.

Таблиця 3.3

Значення параметрів термічної стабільності вихідних аморфних сплавів та після проведеної обробки магнітним полем

Час обробки аморфного сплаву в магнітному полі, діб	Температура початку інтенсивної кристалізації, °С ±5°С	Температура повної кристалізації, °С ±5°С	Інтервал кристалізації, °С ±5°С
Вихідний зразок Co₆₇Fe₃Cr₃Si₁₅B₁₂	500	600	100
<i>Обробка постійним магнітним полем 0,64 Т</i>			
5	505	600	95
10	525	640	115
15	570	700	130
25	550	690	140
50	540	705	165
100	540	700	160
<i>Обробка постійним магнітним полем 0, 64 Т</i>			
Вихідний зразок Ni₄₀Fe₄₀B₂₀	440	540	100
5	445	540	95
10	460	565	105
15	480	590	110
25	490	620	130
50	475	610	135
100	470	610	140

Загальною закономірністю для обох аморфних сплавів є збільшення термостабільності на початкових етапах витримки в магнітному полі (15-25) діб та подальше зменшення величини даного ефекту після тривалої магнітної обробки протягом (50-100) діб. Величина цих ефектів залежить від тривалості впливу магнітного поля і складу аморфного сплаву.

Вплив магнітного поля на аморфні сплави викликає два основних процеси, які обумовлюють зміну термічної стабільності.

При невеликих часах впливу магнітного поля (15-25) діб відбувається розпад кластерів (боридів, силицидів), структура сплавів стає більш гомогенною та суттєво збільшується температура початку інтенсивної кристалізації сплавів – на (50-70) °С

При більш тривалому впливі магнітного поля (50-100) діб створюються термодинамічні умови для росту вморожених центрів кристалізації, що непрямим чином підтверджує зменшення ефекту росту термостабільності, який складає (30-40) °С.

Встановлені зміни термостабільності аморфних сплавів під впливом сталого магнітного поля корелюють із даними по магнітопластичному ефекту в даних сплавах.

Мікромеханічні властивості аморфних сплавів $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ та $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, індикатором яких виступає мікротвердість, під впливом магнітного поля 0,64 Тл зазнають таких змін: витримка аморфних сплавів в магнітному полі викликає немонотонну зміну мікротвердості; на початкових етапах експерименту до (15-25) діб відбувається зниження мікротвердості на (22-27)% (тобто підвищення пластичності) сплавів, а із збільшенням часу впливу магнітного поля до (50-100) діб має місце поступове зміцнення – зниження мікротвердості складає (13-18)% .

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що мікромеханічні властивості аморфних сплавів $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ та $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, індикатором яких виступає мікротвердість, під впливом магнітного поля 0,64 Тл зазнають таких змін: при часі витримки до (15-25) діб відбувається зниження мікротвердості на (22-27)% (тобто підвищення пластичності) сплавів, а зі збільшенням часу впливу магнітного поля до (50-100) діб має місце поступове зміцнення та зниження мікротвердості складає (13-18)%.
2. Показано, що термостабільність аморфних сплавів після обробки в магнітному полі зростає:
 - для сплаву $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ збільшення термостабільності є максимальним після обробки в протягом 15 діб і складає 70°C , при подальшому збільшенні часу обробки ефект зменшується та після обробки протягом 50 діб стабілізується і складає 40°C ;
 - для сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ збільшення термостабільності є максимальним після обробки протягом 25 діб і складає 50°C , при подальшому збільшенні часу впливу ефект зменшується та після обробки протягом 50 діб стабілізується і складає 30°C .
3. Немонотонна залежність відносної зміни мікротвердості та термічної стабільності аморфних сплавів від часу впливу магнітного поля пояснюється тим, що магнітна обробка спричинює два конкуруючі процеси, які обумовлюють зміну даних параметрів: швидкодіючі – розпад кластерів (боридів та силіцидів), які призводять до пластифікації та збільшення термостабільності та довготривалі – зростання вморожених центрів кристалізації, які призводять до зміцнення структури, що спричинює зменшення величини магнітопластичного ефекту та ефекту збільшення термостабільності.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. А. М. Глезер, И. Е. Пермякова, В. А. Федоров, *Изв. РАН. Сер. физич.*, **70**, №9: 1396 (2006).
2. В. Ф. Мазанко, А. В. Покоев, В. М. Миронов, . Т. **1, 2** (Москва: Машиностроение -1: 2006).
3. М. А. Васильев, Г. Г. Галстян *Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met.* 2007, т. 8, сс. 279–294
4. П. П. Кузьменко, Н. И. Захаренко, Н. Г. Бабич, *Докл. АН УССР. Сер. А. Физ.-мат. науки*, №4: 66 (1987).
5. Y. Wolfus, Y. Yeshurun, I. Felner et al., *Phil. Magazine*, **56**, No. 6: 963 (1987).
6. Ю. В. Мильман, С. В. Пан, С. В. Постой, Р. К. Иващенко, *Порошковая металлургия*, №8: 49 (1990).
7. Ю. В. Мильман, С. В. Пан, С. В. Постой, Р. К. Иващенко, *Порошковая металлургия*, №8: 49 (1990).
8. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhik, *Crystallography Reports*, **48**, No. 5: 768 (2003).
9. Ю. И. Головин, *ФТТ*, **46**, №5: 769 (2004).
10. Р. Б. Моргунов, *УФН*, **174**, №2: 131 (2004).
11. В. А. Макара, Л. П. Стебленко, Н. Я. Горидько, В. Н. Кравченко, А. Н. Коломиец, *ФТТ*, **43**, №3: 462 (2001).
12. В. А. Макара, Л. П. Стебленко, Ю. Л. Кольченко, С. М. Науменко, О. А. Патран, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, №4: 527 (2005).
13. А. М. Глезер, Б. М. Молотилов, *ФММ*, вып. 2: 5 (1990).
14. А. М. Глезер, *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*, **XLVI**, №5: 57 (2002).
15. А. М. Глезер, С. Г. Зайченко, Н. С. Перов, Е. А. Ганьшина, *Изв. РАН. Сер. физич.*, **65**, №10: 1472 (2001).
16. H. Kronmuller and W. Fernengel, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **64**: 593 (1981).
17. А. М. Глезер, Б. М. Молотилов, О. Л. Утевская, *Металлофизика*, **5**, №1: 29 (1983).
18. А. М. Глезер, Б. М. Молотилов, О. Л. Утевская, *ФММ*, **58**: 991 (1984).
19. А.В. Романова, В.В. Немошкаленко, Г.М. Зелинская и др., *Металлофизика*, **5**, №4: 49 (1983).

20. А. Г. Ильинский, А. П. Бровко, Г. М. Зелинская и др., *Металлофизика*, **10**, №2: 34 (1988).
21. Г. М. Зелинская, Л. Е. Михайлова, А. П. Бровко, А. В. Романова, *Металлофизика*, **14**, №1: 111 (1992).
22. S. V. Pan, Yu. Milman, and A. A. Malysenko, *Mater. Sci. Eng.*, **A145**: 127 (1991).
23. В. Я. Баянкин, В. Ю. Васильев, А. Х. Мельникова и др., *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **50**, №9: 1700 (1986).
24. В.Я. Баянкин, Н.А. Орлова, С.С. Самойлович, *ФиХОМ*, №3: 127 (1996).
25. S. P. Chenakin, M. A. Vasylyev, and G. G. Galstyan, N. Kruse, *Surf. Sci.*, **600**, Iss. 17: 3394 (2006).
26. В. В. Маслов, Д. Ю. Падерно, *Аморфные металлические сплавы* (Киев: Наукова думка. с. 52. (1987)
27. Nucleation control for fine nano crystallization of Fe-based amorphous alloy by high-magnetic-field annealing / R.Onodera, S.Kimura, K.Watanabe, Y.Yokoyama, A.Makino, K.Koyama // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V.637. – P.213-218.
28. Crystallization behavior of Fe₈₄B₁₀C₆ amorphous alloy under high magnetic field / Y.X.Zhuang, W.B.Wang, B.T.Han, Z.M.Wang, P.F.Xing // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – V.432. – P.200-207.
29. Effect of high magnetic field on crystallization behavior of Fe₈₃B₁₀C₆Cu₁ amorphous alloy / Y.X.Zhuang, W.B.Wang, B.T.Han, P.F.Xing // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V.684. – P.649-655.
30. M. Miglierini, V. Prochazka, R. Ruffer, R.Zboril *In situ* crystallization of metallic glasses during magnetic field annealing / *Acta Materialia* .Volume 91, 1 Pages 50-56. (2015)
31. М. О. Vasylyev, V. K. Nosenko, V. M. Shyvaniuk, H. H. Halstian, and I. V. Zagorulko, Magnetomechanical Effects in Amorphous Ribbons, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No.7: 949–962 (2020) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.42.07.0949.
32. V.I. Lysov, T.L. Tsaregradskaya, O.V. Turkov, G.V. Saenko, *Russian J. Phys. Chem. A* 88, No 12, 2183 (2014).