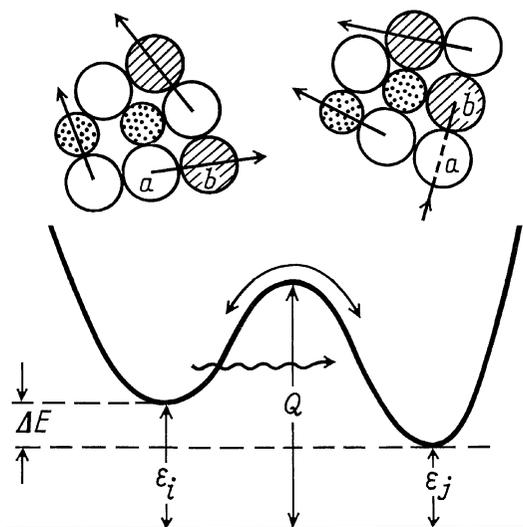


И.Б. Кекало
Е.А. Шуваева

Аморфные, нано- и микрокристаллические магнитные материалы

Лабораторный практикум



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 516

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ
И СПЛАВОВ

МИСиС



Кафедра физического материаловедения

И.Б. Кекало

Е.А. Шуваева

Аморфные, нано- и микрокристаллические магнитные материалы

Лабораторный практикум

Допущено учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных
заведений, обучающихся по направлению
Физическое материаловедение и специальности
Наноматериалы

УДК 621.318.1:539.213
К33

Рецензент
д-р техн. наук, проф. *Л.М. Летюк*

Кекало И.Б., Шуваева Е.А.
К33 Аморфные, нано- и микрокристаллические магнитные материалы: Лаб. практикум. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2008. – 248 с.

В лабораторном практикуме по спецкурсу «Аморфные, нано- и микрокристаллические магнитные материалы» представлены описания десяти лабораторных работ, посвященных новым классам магнитно-мягких материалов, которые получают путем закалки из жидкого состояния. Эти материалы обладают уровнем магнитных свойств и их сочетанием с другими физическими свойствами, которые не достигаются в традиционных кристаллических магнитно-мягких материалах, что определяет широкую перспективу их применения в современной технике.

Практикум предназначен для студентов специальности 150702 «Физика металлов».

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| Введение | 4 |
| Лабораторная работа № 1. Изучение процессов структурной релаксации в аморфных сплавах дилатометрическим методом | 9 |
| Лабораторная работа № 2. Изучение релаксации напряжений в ленточных образцах аморфных сплавов..... | 25 |
| Лабораторная работа № 3. Изучение закономерностей охрупчивания аморфных магнитно-мягких сплавов..... | 44 |
| Лабораторная работа № 4. Определение температуры кристаллизации аморфных сплавов с помощью дифференциального термического анализа | 67 |
| Лабораторная работа № 5. Влияние параметров тороидальных образцов, приготовленных из лент аморфного сплава, на их магнитные свойства..... | 90 |
| Лабораторная работа № 6. Влияние режимов термической обработки на формирование гистерезисных магнитных свойств аморфных сплавов | 116 |
| Лабораторная работа № 7. Влияние термомагнитной обработки на магнитные свойства аморфных сплавов..... | 151 |
| Лабораторная работа № 8. Влияние отжига на магнитострикцию аморфных сплавов | 180 |
| Лабораторная работа № 9. Формирование магнитных свойств нанокристаллического сплава типа FINEMET при изохронном отжиге | 209 |
| Лабораторная работа № 10. Влияние режимов отжига на магнитные свойства микрокристаллической электротехнической стали, полученной закалкой из жидкого состояния | 227 |

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия разработаны, изучены и внедрены в массовое производство новые классы магнитно-мягких материалов, хотя и отличающиеся по своему фазово-структурному строению и комплексу физико-механических свойств, но объединенные одним признаком – способом получения, а именно закалкой из расплава. К таким материалам относятся аморфные, микро- и нанокристаллические магнитно-мягкие сплавы, которые можно определить как быстрозакаленные материалы.

Интенсивное изучение существующих традиционных магнитно-мягких материалов, например, таких как пермаллои, сендаст, электротехнические железокремнистые стали, привело фактически к исчерпанию ресурса дальнейшего улучшения их магнитных свойств. В то же время развитие электронной, электротехнической и приборостроительной промышленности выдвигает все новые требования не только к уровню магнитных свойств, но и к их сочетанию с другими физико-механическими характеристиками.

Разработка и внедрение быстрозакаленных магнитно-мягких материалов стало подлинным прорывом в проблеме создания качественно новых магнитно-мягких материалов, отвечающих потребностям современной техники. Без преувеличения, эти материалы можно отнести к материалам XXI века.

Аморфные магнитно-мягкие сплавы занимают особое место среди других быстрозакаленных материалов, в первую очередь, потому, что они уже прочно заняли свою нишу и в производстве, и в применении. В аморфных сплавах отсутствует дальний порядок в расположении атомов (трансляционная симметрия), а следовательно, отсутствует магнитокристаллическая анизотропия ($K_1 = 0$), и в них нет таких специфических для кристаллических тел дефектов, как дислокации и вакансии, границы зерен и блоков, двойников и дефектов упаковки.

Аморфному состоянию присуща не только близкая к идеальной атомно-структурная однородность, обусловленная отсутствием перечисленных выше дефектов, но и высокая фазово-химическая однородность. Аморфные сплавы, независимо от концентрации компонентов и их природы, представляют собой однофазную систему, состоящую из пересыщенного твердого раствора, атомная структура которого подобна атомной структуре переохлажденной жидкости.

Именно эти особенности строения аморфных сплавов определяют не только высокую подвижность границ доменов и соответственно уровень гистерезисных магнитных свойств (H_c , μ), но и уникальное, не характерное для кристаллических сплавов, их сочетание с другими свойствами, в первую очередь, с механическими.

Получаемые в результате сверхбыстрой закалки из жидкого состояния аморфные сплавы находятся не только в метастабильном, но и в неравновесном состоянии. В состоянии равновесия аморфная фаза может быть переведена путем отжига, проводимого, естественно, ниже температуры кристаллизации. Переход (релаксация) аморфной фазы в состояние, в той или иной степени приближенное к равновесному, осуществляется через ряд превращений, отличающихся по своей природе, термодинамическим стимулам и по масштабам вовлекаемых в них атомных перегруппировок. Процессы, переводящие аморфную фазу в состояние метастабильного равновесия, определяют как процессы структурной релаксации.

Протекание этих процессов сопровождается изменением всех физико-механических свойств аморфных сплавов, а в случае магнитно-мягких сплавов в наибольшей степени подвержены изменению гистерезисные магнитные свойства, то есть свойства, определяющие практическую ценность материалов данного класса. Путем варьирования условий термической обработки можно в нужном направлении изменять магнитные свойства аморфных сплавов. Поэтому проблема структурной релаксации имеет не только научное значение, но и первостепенную практическую значимость.

Первые три лабораторные работы посвящены изучению разных форм проявления процессов структурной релаксации, а четвертая – проблеме термической стабильности аморфных сплавов.

В последующих четырех лабораторных работах изучаются методические особенности измерения магнитных свойств аморфных сплавов и условия их термической обработки, обеспечивающие получение необходимого комплекса гистерезисных магнитных свойств, в том числе путем отжига в магнитном поле. В последней из этих работ (восьмой) описан один из современных методов измерения магнитострикции насыщения λ_s ленточных аморфных сплавов – важнейшей их магнитной характеристики, которая во многом определяет предельный уровень гистерезисных магнитных свойств аморфных сплавов разных составов и соответственно области их применения.

Нанокристаллические магнитно-мягкие материалы после оптимальной термической обработки приобретают гистерезисные маг-

нитные свойства, близкие к свойствам лучших кристаллических (пермаллои) и аморфных (сплавы на основе кобальта) сплавов. Но в то же время, и это главное, такие их магнитные свойства сочетаются с высокой индукцией насыщения B_s , которая более чем в два раза превышает B_s в указанных кристаллических и аморфных сплавах. Это обуславливает широкую перспективу применения нанокристаллических сплавов как материалов с очень низкими потерями на перемагничивание.

Магнитно-мягкие нанокристаллические сплавы получают путем кристаллизации аморфных сплавов на основе железа, имеющих строго определенный состав, который обеспечивает высокую скорость образования зародышей кристаллизации и задержку роста кристаллов α -Fe(Si) до оптимального размера, составляющего около 10 нм*. Таким образом, исходное аморфное состояние в данном случае используется как промежуточное для создания принципиально нового структурного состояния – нанокристаллического со смешанной структурой: нанокристаллы α -Fe(Si) как бы погружены в аморфную матрицу.

Уникальный уровень магнитных свойств нанокристаллических сплавов обусловлен тем, что в них магнитострикция насыщения λ_s и константа магнитокристаллической анизотропии K_1 близки к нулю, хотя состав нанокристаллов (~18 % ат. Si) не отвечает условию их нулевого значения. Если близкие к нулю значения λ_s этих сплавов можно объяснить опираясь на предположение, что оно есть следствие аддитивности различающихся по знаку парциальных величин λ_s , относящихся к аморфной и кристаллическим составляющим структуры, то нулевое значение константы K_1 можно объяснить только на основе новых физических представлений о подавлении магнитокристаллической анизотропии обменным межкристаллическим взаимодействием.

Именно закономерностям формирования гистерезисных магнитных свойств нанокристаллического сплава в зависимости от режима кристаллизационного отжига посвящена девятая лабораторная работа.

Создание с помощью технологии закалки из жидкости микрокристаллических магнитно-мягких материалов с величиной зерна около 10 мкм стало заметным этапом в решении некоторых проблем, которые свойственны ряду магнитно-мягких сплавов, получаемых по традиционной технологии.

* Состав одного из лучших сплавов этого класса, получившего название FINEMET, следующий: $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

В случае железокремнистых сплавов, часто определяемых как электротехнические стали, поскольку они обладают низкими потерями на перемагничивание, такими проблемами являются, во-первых, трудность получения из этих сплавов с повышенным содержанием кремния (более 3 % Si) продукции в виде холоднокатаных тонких лент и листов и, во-вторых, создание из этих сплавов путем прокатки, резки и штамповки изделий нужных размеров и формы. Другими словами, высококремнистые электротехнические сплавы обладают весьма низкой технологической пластичностью. В то же время применение этих сплавов чрезвычайно перспективно, поскольку увеличение содержания кремния приводит к снижению λ_s и K_1 , что обуславливает низкий уровень потерь на перемагничивание.

В настоящее время освоена технология получения путем закалки из жидкости (по двухвалковой схеме) микрокристаллических электротехнических железокремнистых сплавов, содержащих более 4 % вес. Si, в виде тонкой ленты (вплоть до толщины 20 мкм) и листов толщиной до 0,2 мм. В микрокристаллическом структурном состоянии эти сплавы обладают весьма высокой технологической пластичностью, что позволяет их подвергать холодной прокатке и другим механическим воздействиям.

Весьма высокая технологическая пластичность микрокристаллических сплавов, в первую очередь, обусловлена малым размером зерна (около 10 мкм). Определенный вклад в повышение пластичности микрокристаллических сплавов вносит подавление процессов упорядочения при быстром охлаждении, уменьшение ликвационной неоднородности и характерная только для них дислокационная структура.

После того как требуемые геометрические параметры изделий из микрокристаллического материала достигнуты, возникает необходимость путем отжига сформировать предельно возможный уровень магнитных свойств, характерный для железокремнистого сплава данного состава. При отжиге микрокристаллических сплавов протекают разной природы структурные превращения, которые определяют уровень их магнитных свойств. Создание достаточно острой плоскостной $\{100\} \langle 0vw \rangle$ или ребровой $\{110\} \langle 100 \rangle$ текстур является основным фактором, обеспечивающим наилучшие магнитные свойства электротехнических сталей этого класса.

В десятой, заключительной лабораторной работе изучается влияние режимов отжига на формирование магнитных свойств в микрокристаллической железокремнистой стали с повышенным содержанием кремния.

Описание всех лабораторных работ построено по единой методике. Все лабораторные работы предваряются достаточно объемными теоретическими введениями, что позволяет проводить их без предварительного прослушивания соответствующих разделов лекций. Описаны физические принципы измерения тех или иных изучаемых свойств и применяемые для этого установки и аппаратура. Даны указания, в какой последовательности следует выполнять лабораторные работы и как следует их оформлять. Сформулированы также контрольные вопросы, которые могут облегчить студентам процедуру сдачи («защиты») выполненных лабораторных работ. В конце описания каждой из них приводится список основной и дополнительной рекомендованной литературы.

Суммарное число часов, отведенное для выполнения десяти представленных лабораторных работ, превышает число часов, запланированное в программе данного спецкурса. Это позволяет студентам в зависимости от их дальнейшей более узкой специализации (КНИР, дипломная работа) выбрать для выполнения те из лабораторных работ, тематика которых наиболее близка к их научным интересам.

Введение, лабораторные работы № 1, 8, 9 и 10 написаны И.Б. Кекало, остальные – совместно И.Б. Кекало и Е.А. Шуваевой.

Лабораторная работа № 1

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(6 часов)

1.1. Цель работы

1. Освоить методику изучения дилатационных эффектов в ленточных образцах аморфного сплава.
2. Выявить закономерности дилатационных эффектов в аморфном магнитно-мягком сплаве путем сопоставления кривых термического расширения, полученных на исходном и предварительно отожженном образцах.
3. Определить, на сколько изменился свободный объем в аморфном сплаве в результате структурной релаксации и выше какой температуры в нем проявляются дилатационные эффекты.
4. Выяснить, как структурная релаксация повлияла на величину коэффициента термического расширения изученного материала.

1.2. Теоретическое введение

Явление стеклования и объемные дилатационные эффекты в аморфных сплавах

При достаточно быстром охлаждении металлического расплава зарождение и рост кристаллов подавляется, а ниже некоторой температуры T_g вязкость переохлажденной жидкости становится столь высокой, что образуется металлическое твердое тело с таким же хаотическим расположением атомов, как и в переохлажденной жидкости.

Такое метастабильное твердое состояние металлического тела определяют как стеклообразное, или аморфное («металлическое стекло»). Температуру T_g , при которой образуется аморфное твердое тело, называют *температурой стеклования*. При этой температуре коэффициент вязкости η переохлажденной жидкости достигает значения около 10^{12} Па·с – значения, которому отвечает твердое состояние.

В ближайшей окрестности температуры T_g подвижность атомов снижается в такой степени, что переход системы к состоянию внутреннего равновесия полностью подавляется, а структурное состояние переохлажденного расплава «замораживается», так что при аморфи-

зации (образовании металлического стекла) фиксируется в большей мере атомная структура сильно переохлажденной жидкости, а не структура жидкости, находящейся при температуре закалки. Ясно также, что образующаяся в результате закалки из жидкости аморфная фаза является не только метастабильной по отношению к кристаллическому состоянию, но и неравновесной, поскольку при $T < T_g$ атомная структура аморфной фазы не отвечает ее структуре в состоянии равновесия, которое в идеале могло бы быть достигнуто, если подвижность атомов при $T < T_g$ была достаточно высокая.

Одним из следствий такой ситуации является то, что такая функция термодинамического состояния, как объем V , оказывается у аморфной фазы большей, чем она была бы, если аморфная фаза находилась бы в состоянии равновесия. Остановимся на этом вопросе более подробно.

При температурах выше равновесной температуры плавления T_m структура жидкости (пространственное расположение атомов) непрерывно изменяется и в каждое мгновение она успевает релаксировать к равновесному состоянию, отвечающему минимуму свободной энергии при данной температуре. Другими словами, при $T > T_m$ время Δt пребывания жидкости при данной температуре T больше времени релаксации атомной структуры τ , необходимого для того, чтобы атомы образовали новую равновесную конфигурацию, отвечающую температуре T ($\Delta t > \tau$).

В соответствии с термодинамически обусловленным *принципом эффективной упаковки атомов* с понижением температуры объем V расплава уменьшается не только вследствие уменьшения термического расширения, связанного с ангармонизмом колебаний атомов, но и вследствие более плотной упаковки атомов – уменьшения суммарного объема промежуточного пространства между ними, то есть так называемого *свободного объема* (рис. 1.1, кривая I). Под свободным объемом ΔV_f , как это отражено на рис. 1.1, будем подразумевать разницу между объемом жидкости при выбранной температуре T и объемом V_0 гипотетической переохлажденной равновесной жидкости («идеальной» равновесной аморфной фазы) при абсолютном нуле, то есть когда достигается в идеале плотнейшая упаковка атомов*.

* Можно встретить другие определения понятия свободного объема, но они с физической точки зрения менее оправданны. Например, его определяют как разницу между объемом расплава при температуре T и суммарным объемом составляющих его атомов.

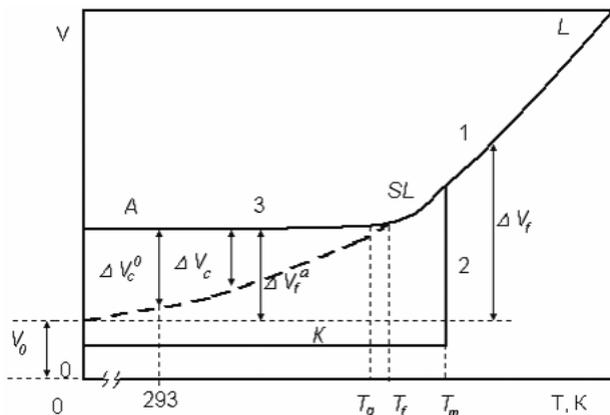


Рис. 1.1. Схематическое изображение зависимости равновесного удельного объема жидкой фазы (1), кристаллической фазы (2) и твердой аморфной фазы (3): изменение удельного объема V для большей наглядности показано без учета термического расширения вследствие ангармонизма колебаний атомов; V_0 – удельный объем равновесной переохлажденной жидкости (равновесной аморфной фазы) при 0 K; ΔV_f – свободный объем в равновесной жидкости и в «идеальной» аморфной фазе; ΔV_f^a – свободный объем аморфной фазы; ΔV_c – избыточный («замороженный») свободный объем в аморфной фазе; T_m – температура плавления; T_g – температура стеклования; L – жидкая, SL – переохлажденная жидкая, K – кристаллическая, A – аморфная фазы

При достаточно медленном охлаждении в районе температуры T_m происходит кристаллизация жидкости. При этом, естественно, вязкость η возрастает скачком примерно от значения 10^{-2} Па·с до значения порядка 10^{12} Па·с, характерного для твердого состояния, а объем системы V , как и другие функции термодинамического состояния (энтальпия H и энтропия S), скачкообразно уменьшаются (рис. 1.1, кривая 2).

В интервале температур от T_m до некоторой температуры T_f даже при высокой скорости закалки релаксационные процессы, теперь уже в переохлажденной жидкости (SL), за время Δt ее пребывания при данной температуре T все еще успевают завершаться ($\Delta t > \tau$), поскольку диффузионная подвижность атомов для этого достаточно велика. При этом вязкость η остается низкой, существенно не отличаясь от вязкости непереохлажденной жидкости (порядка 10^{-2} Па·с). В соответствии со сказанным, изменение объема переохлажденной жидкости (SL) в интервале температур ($T_m - T_f$) происходит по кривой 1 (см. рис. 1.1).

При температурах от T_f до T_g происходит резкое уменьшение подвижности атомов в переохлажденной жидкости и соответственно увеличение времени релаксации τ структурных перестроек в переохлажденной жидкости, так что за время Δt ее атомная структура не успевает приобрести равновесную конфигурацию ($\Delta t < \tau$). Другими словами, ниже температуры T_f происходит в значительной степени «замораживание» атомной структуры переохлажденной жидкости, свойственной ей при более высоких температурах. Одним из следствий этого является увеличение свободного объема ΔV_f (см. рис. 1.1) по сравнению с его величиной в случае, если переохлажденная жидкость была бы абсолютно равновесной (см. рис. 1.1, кривая 1).

Резкое уменьшение коэффициента диффузии D при $T < T_f$ одновременно обуславливает резкое увеличение коэффициента вязкости η , который увеличивается в рассматриваемом интервале температур по экспоненциальному закону (формула Фогеля – Фулчера):

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right),$$

где A, B, T_0 – константы материала.

При температуре стеклования T_g , как отмечали выше, перестройка атомной структуры переохлажденной жидкости полностью прекращается, а значение коэффициента вязкости η достигает величины порядка 10^{12} Па·с, что отвечает твердому состоянию вещества. Таким образом, в результате достижения при быстрой закалке из жидкости температур $T < T_g$ реализуется акт образования металлического стекла.

Ниже температуры T_g стремление системы к внутреннему равновесию не может быть реализовано, а возможность кристаллизации полностью подавляется. При $T < T_g$ объем аморфной фазы (без учета термического расширения) не изменяется (рис. 1.1, кривая 3) и все в большей степени отклоняется от гипотетического равновесного объема аморфной фазы, которую она в идеале могла бы иметь в состоянии абсолютного равновесия (пунктирная линия, экстраполированная из области существования жидкости на рис. 1.1). Соответственно, свободный объем аморфной фазы ΔV_f^a оказывается больше свободного объема «идеальной» аморфной фазы ΔV_f на величину ΔV_c ($\Delta V_c = \Delta V_f^a - \Delta V_f$).

Составляющую свободного объема аморфной фазы ΔV_c определяют как *избыточный свободный объем*. Это тот объем, который

вмораживается в аморфную фазу вследствие подавления при быстрой закалке перегруппировок атомов и соответственно перехода аморфной фазы в состояние равновесия. При температурах $T < T_g$ свободный объем аморфной фазы ΔV_f^a и ее структурное состояние, отвечающие температуре T_g , не изменяются с понижением температуры – она находится при этих температурах в *изоконфигурационном* состоянии. Однако, как видно из рис. 1.1, величина избыточного свободного объема ΔV_c при уменьшении температуры возрастает, достигая в районе комнатных температур некой величины ΔV_c^0 .

Величина избыточного свободного объема ΔV_c характеризует степень отклонения аморфной фазы от ее равновесного состояния, другими словами, степень ее топологического разупорядочения. Чем больше ΔV_c , тем, следовательно, пространственное расположение атомов сильнее отличается от такового в «идеальной», равновесной аморфной фазе.

При нагреве аморфной фазы с обычной для таких экспериментов скоростью (5...50 К/мин), а тем более во время отжига, диффузионная подвижность атомов оказывается достаточной для перестройки атомной структуры неравновесной аморфной фазы в сторону ее приближения к атомной структуре «идеальной» аморфной фазы. Это происходит в результате уменьшения («выхода») избыточного свободного объема. Другими словами, *выход избыточного свободного объема* обеспечивает приближение аморфной фазы к состоянию внутреннего равновесия – усилению топологического порядка. Процессы (различного характера атомные перегруппировки), приводящие к уменьшению свободной энергии аморфной фазы – приближению ее термодинамического состояния к состоянию внутреннего равновесия, определяют как *процессы структурной релаксации*. Выход избыточного свободного объема – это один из механизмов процессов структурной релаксации в аморфных сплавах. Сразу же отметим характерную черту этого механизма – выход избыточного свободного объема (усиление топологического порядка) есть *необратимый* процесс структурной релаксации.

Величина избыточного свободного объема ΔV_c^0 , сосредоточенно в исходной аморфной фазе, зависит от скорости закалки: чем выше скорость закалки, тем больше избыточный свободный объем и соответственно степень топологической разупорядоченности аморфной фазы. Эффект влияния скорости закалки на величину избыточного свободного объема тесно связан с влиянием этого фактора на температуру стеклования T_g , которая тем выше, чем больше скорость закалки. Последняя закономерность отражает то обстоятельство, что

температура T_g не является, как температура плавления T_m , термодинамическим параметром аморфной системы, скорее эту температуру следует рассматривать как ее кинетический параметр.

Отмеченные выше закономерности иллюстрируются на рис. 1.2. Пунктирными линиями со стрелками показано изменение объема V и одновременно избыточного свободного объема ΔV_c^0 аморфных фаз разного происхождения при нагреве до температуры T_a , при которой достигается равновесная величина свободного объема аморфной фазы.

При последующем охлаждении удельный объем обеих аморфных фаз будет изменяться по нижней кривой n , то есть по кривой, которая характеризует изменение объема аморфной фазы, находящейся в состоянии внутреннего равновесия, отвечающего температуре T_a . В релаксированной аморфной фазе величина избыточного свободного объема будет меньше (она обозначена через ΔV_c^p), чем в исходных (после закалки) образцах, на величину ΔV_0 ($\Delta V_0 = \Delta V_0' - \Delta V_c^p$ при скорости охлаждения v_1).

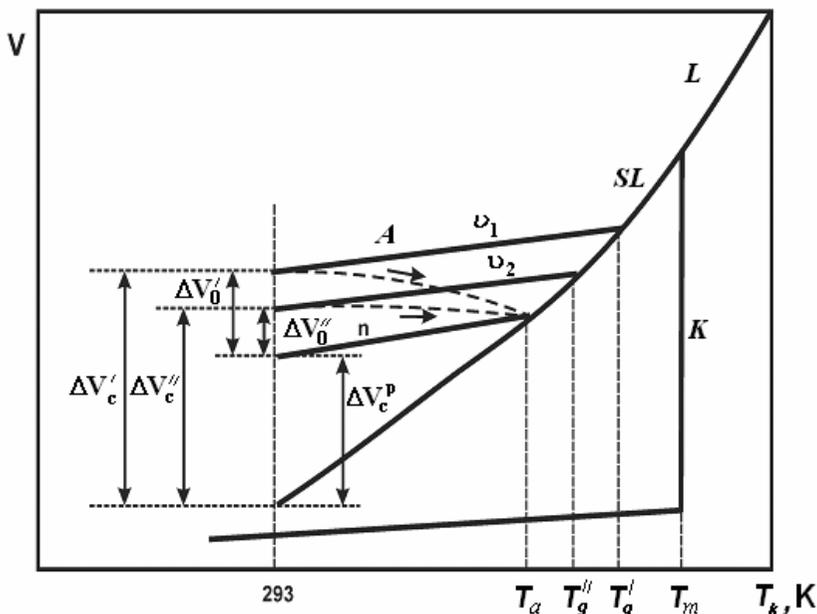


Рис. 1.2. Схема, иллюстрирующая влияние скорости закалки v ($v_1 > v_2$) на величину избыточного свободного объема аморфной фазы ΔV_c и той ее составляющей, которая подвергается «выходу», а также на температуру стеклования T_g : обозначения те же, что на рис. 1.1; схема построена с учетом термического расширения фаз

Закономерности, связанные с «выходом» (уменьшением) избыточного свободного объема в процессе структурной релаксации на величину ΔV_0 , изучают dilatометрическим методом.

Остановимся на основных результатах, полученных при изучении эффектов дилатации в аморфных сплавах (АС) с помощью dilatометрического анализа.

Величина избыточного свободного объема, способного подвергнуться выходу в результате нагрева до температур, близких к температуре кристаллизации T_x , составляет для аморфных сплавов разного состава 0,3...0,6 % от объема аморфной фазы V . Например, для аморфного сплава состава $Fe_{77}P_{15}C_8$ величина ΔV_0 составляет около 0,3 %, для высококобальтовых АС, содержащих металлоиды и имеющих нулевую магнитострикцию, она составляет 0,5...0,6 %, а для высококобальтовых АС с нулевой магнитострикцией, но не содержащих металлоиды (сплавы типа $Co_{80}Me_{10}Zr_{10}$, где $Me - Cr, Mo, V$), значение ΔV_0 составляет около 0,45 %. Следует отметить, что в общем случае не прослеживается прямая связь между величиной ΔV_0 и температурой кристаллизации T_x .

Во всех АС выше некоторой характерной температуры T_V наблюдается замедление хода dilatометрической кривой, связанное с выходом избыточного свободного объема.

На рис. 1.3 на примере трех характерных магнитно-мягких аморфных сплавов демонстрируются закономерности выхода избыточного свободного объема. У АС на основе железа температура T_V составляет около 200 °С, у сплавов на основе кобальта она заметно выше: у безметаллоидного – около 225 °С, а у сплава, содержащего металлоиды, она близка к 260 °С.

Экспериментальное определение температуры T_V имеет принципиальное значение для анализа особенностей процессов структурной релаксации различной природы в АС, поскольку знание температуры T_V позволяет рассматривать их протекание в условиях, когда избыточный свободный объем не изменяется (при $T < T_V$) и когда происходит его выход (при $T > T_V$).

Протекание процессов структурной релаксации при отогреве аморфных сплавов сопровождается изменением всех их физико-механических свойств, а в случае ферромагнитных сплавов в наибольшей степени изменяются гистерезисные магнитные свойства – свойства, во многом определяющие практическую ценность материалов данного класса. Поэтому проблема структурной релаксации имеет не только важное научное значение, но и практическую значимость.

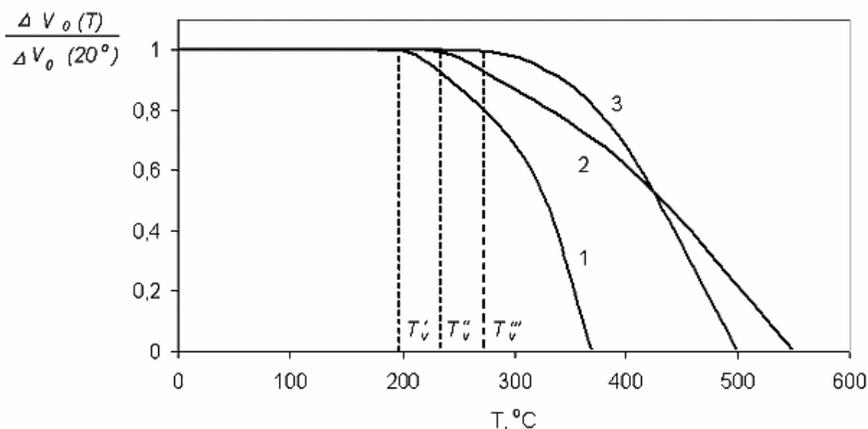


Рис. 1.3. Относительное изменение избыточного свободного объема ΔV_0 при непрерывном нагреве аморфных сплавов: 1 – $\text{Fe}_{77}\text{P}_{15}\text{C}_8$ ($\nu = 3$ К/мин); 2 – $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{10}\text{Zr}_{10}$ ($\nu = 10$ К/мин); 3 – $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ($\nu = 10$ К/мин); величина ΔV_0 в исходном состоянии (ЗЖС) составляет: для сплава 1 – 0,3 %, для сплава 2 – 0,45 %, для сплава 3 – 0,55 %

1.3. Методика

Дилатометрические эксперименты на тонких ленточных образцах аморфных сплавов сопряжены с серьезными трудностями, поскольку для их проведения на аппаратуре, предназначенной для массивных образцов цилиндрической формы, необходимо прикладывать к образцу растягивающие нагрузки, например, с помощью пружинной подвески. Поскольку вблизи температуры кристаллизации T_x аморфные сплавы становятся очень пластичными, то даже под действием очень малых нагрузок они деформируются («текут»), нарушая тем самым чистоту дилатометрических экспериментов.

Эти трудности в определенной мере удалось преодолеть путем применения образцов из аморфных лент, имитирующих массивные образцы цилиндрической формы*.

От аморфной ленты достаточной ширины отрезается заготовка, которую затем упруго сворачивают в цилиндр и вставляют в кварцевую трубку – оправку, удерживающую ленту в свернутом состоянии.

* Подробнее см.: Кекало И.Б., Басаргин О.В., Цветков В.Ю. Дилатометрический анализ процессов структурной релаксации в аморфных сплавах // Физ. мет. и металловед. (ФММ). 1984. Т. 57. № 5. С. 967–974.

Размер кварцевой оправки составляет от 1/3 до 2/3 длины образца, которая, в свою очередь, определяется шириной ленты. Внутренний диаметр оправки, а следовательно, и диаметр образца (полый цилиндр), обычно составляет 4...5 мм.

Число витков, достаточное для придания образцу необходимой жесткости и в то же время обеспечивающее равномерный его прогрев по толщине, не должно превышать трех-четырех в зависимости от толщины ленты. Для получения воспроизводимых результатов необходимо, чтобы торцевые плоскости образцов были достаточно гладкими и параллельными.

Дилатометрический анализ удобно проводить на установке марки DL-1500, работающей по принципу дифференциального трансформатора и обладающей высокой максимальной чувствительностью (0,1 мкм)*. Схема установки с указанием основных блоков приведена на рис. 1.4.

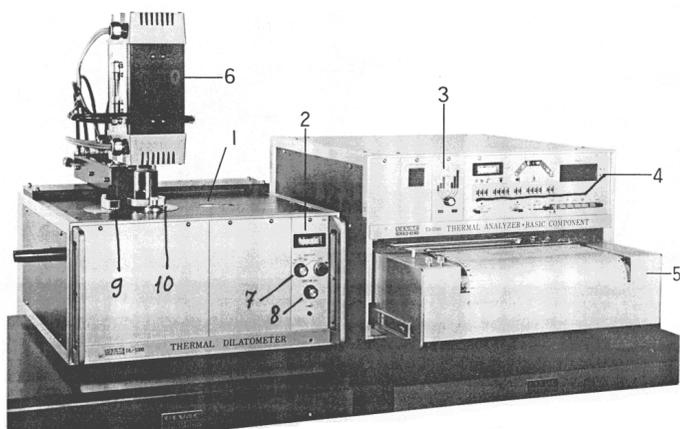


Рис. 1.4. Общий вид дилатометрической установки DL-1500 с указанием основных блоков и приспособлений: 1 – панель для монтажа печи и держателя образца; 2 – индикатор положения ферромагнитного стержня (сердечника), входящего в индукционный датчик перемещений (детектор расширения); 3 – блок линейаризации температуры; 4 – блок программного управления скоростью нагрева, регулировки максимальной температуры, времени пребывания при максимальной температуре, регулировки минимальной температуры отключения системы; 5 – самописец; 6 – инфракрасная отражательная печь; 7 – регулятор чувствительности датчика перемещений, определяющего масштаб записи на самописце; 8 – регулятор положения пера самописца в зависимости от чувствительности датчика перемещений; 9 – лимб для калибровки положения индукционного датчика по отношению к стержню-сердечнику; 10 – лимб регулировки нагрузки на образец

* Установка выпускается японской фирмой «Улвак/Рико».

Нагрев образцов на этой установке осуществляется с помощью инфракрасной отражательной печи, в которой два спиралевидных молибденовых нагревателя (инфракрасные «лампы») располагаются в фокальных точках эллиптических поверхностей водоохлаждаемого отражателя из алюминия, концентрируя при этом тепловое излучение в другой фокальной точке этих эллиптических поверхностей, где располагается образец (рис. 1.5, *a*). Такая система обеспечивает весьма низкую термическую инерционность нагрева образца и однородность температуры по его длине и толщине. Температура образца измеряется платино-платинородиевой термопарой.

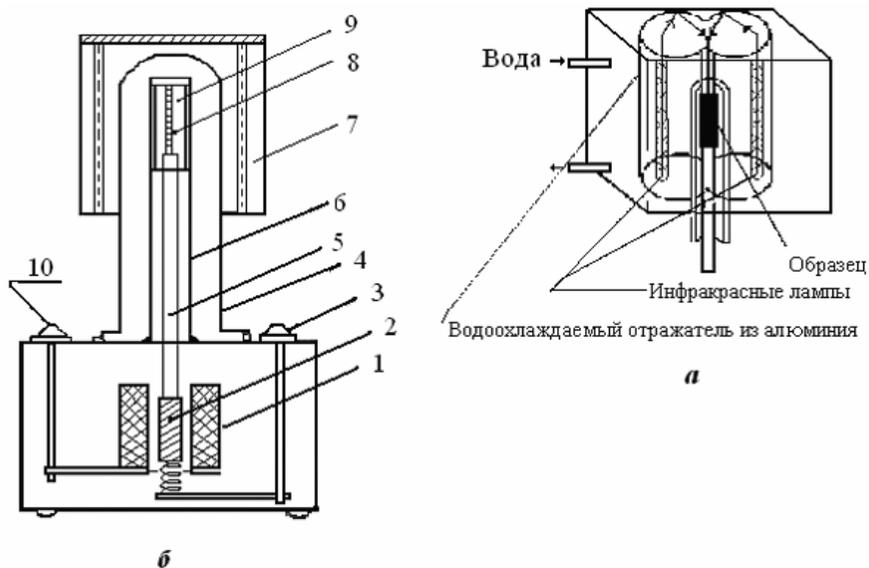


Рис. 1.5. Схема устройства инфракрасной отражательной печи (*a*) и блока измерений перемещений с помощью дифференциального трансформатора (*б*): 1 – дифференциальный трансформатор для детектирования перемещений; 2 – ферромагнитный сердечник, входящий в зазор датчика; 3 – лимб регулировки нагрузки на образец; 4 – цилиндр, обеспечивающий создание вакуума; 5 – кварцевый стержень; 6 – кварцевая трубка; 7 – печь; 8 – образец; 9 – окно в кварцевой трубке для монтажа образца; 10 – лимб для калибровки положения датчика перемещения

Использование индуктивных датчиков линейных перемещений (катушек индуктивности с ферромагнитным сердечником), работающих по принципу дифференциального трансформатора, позволяет преобразовывать перемещения в электрический сигнал, который можно усилить и обработать.

В первичную обмотку датчика перемещений (I) подается переменный ток (рис. 1.5, б). В зависимости от положения сердечника (2), то есть от смещений Δl , во вторичной обмотке датчика индуцируется разная по величине ЭДС, которая откалибрована в величинах смещений Δl . Усиленный электрический сигнал от смещений подается на графопостроитель.

Возможность быстрого нагрева образца (900 град/мин) позволяет получить кинетические дилатометрические кривые, которые не искажаются сколь-либо существенно превращениями, происходящими в процессе самого нагрева. Колебания температуры при изотермической выдержке не превышают одного градуса.

На рис. 1.6 приведена принципиальная схема индуктивного датчика перемещений, работающего по принципу дифференциального трансформатора. С его помощью, как уже отмечали выше, линейное перемещение сердечника преобразуется в электрическое напряжение U на вторичной обмотке. В отсутствие перемещения ($\Delta l = 0$) сердечник $б$ должен занимать одинаковые относительно вторичных обмоток 2 положение (это достигается с помощью лимба $l0$, указанного на рис. 1.5). В этом случае наводимые на концах этих обмоток ЭДС будут одинаковыми, а так как эти обмотки включены навстречу друг другу, то выходное напряжение U будет равно нулю. При перемещении сердечника ($\Delta l \neq 0$) наводимые во вторичных обмотках ЭДС уже будут разные, а потому возникнет ненулевое напряжение U , пропорциональное Δl .

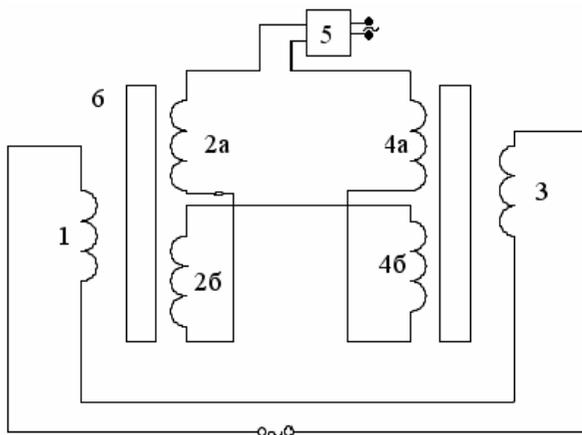


Рис. 1.6. Схема индуктивного датчика перемещений, работающего по принципу дифференциального трансформатора: 1 – первичная обмотка датчика; 2а и 2б – вторичные обмотки датчика; 3 – первичная обмотка компенсационного дифференциального трансформатора; 4а и 4б – его вторичные обмотки; 5 – усилитель; б – ферромагнитный сердечник, входящий в зазор датчика

Перед началом измерений необходимо произвести балансировку индуктивного датчика с целью компенсации начального сигнала таким образом, чтобы с выхода усилителя δ не поступал сигнал, когда образец находится при комнатной температуре. Для этого и предусмотрен компенсационный дифференциальный трансформатор, положение сердечника которого можно менять, добиваясь нулевого напряжения разбаланса ΔU (это фиксируют с помощью показаний самописца).

Автоматизация и компьютеризация установки позволяет получать на графопостроителе непрерывную запись результатов измерений в координатах $\Delta l/l_0$ от T (при выбранной скорости нагрева) или $\Delta l/l_0$ от t (при данной температуре T_a). Высокоскоростное сканирование на этой установке достигает 500 град/мин.

Как отмечали выше, необратимые дилатационные эффекты отражают переход аморфной фазы в более равновесное состояние в результате выхода избыточной составляющей свободного объема. Закономерности структурной релаксации, связанные с этим процессом, целесообразно изучать по следующей методике.

Экспериментально на одном и том же образце последовательно получают две дилатометрические кривые: на исходном образце при нагреве его до температуры несколько ниже температуры кристаллизации T_x и на этом же образце при его нагреве вплоть до температуры T_x . Характер первой кривой отражает термическое расширение не только вследствие ангармонизма колебаний атомов, но и вследствие выхода избыточного свободного объема. Характер второй кривой полностью обусловлен ангармонизмом колебаний атомов, поскольку необратимые релаксационные процессы, связанные с выходом свободного объема, завершились во время первого высокотемпературного нагрева образца. По разнице между этими кривыми можно оценить изменение длины образца в результате выхода избыточного свободного объема, а следовательно, выявить закономерности развития этого процесса с увеличением температуры.

На рис. 1.7 в качестве примера приведены данные дилатометрических экспериментов, полученные при изучении магнитно-мягкого сплава состава $\text{Fe}_5\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ с нулевой магнитострикцией. Видно, что в случае исходного образца (после закалки из жидкого состояния (ЗЖС)) выше некоторой температуры T_V (~ 260 °C) происходит заметное замедление темпа термического расширения, хотя до этой температуры дилатометрические кривые первичного и вторичного нагрева практически совпадают. Это свидетельствует об отсут-

ствии при этих температурах релаксационных процессов, сопровождающихся дилатацией.

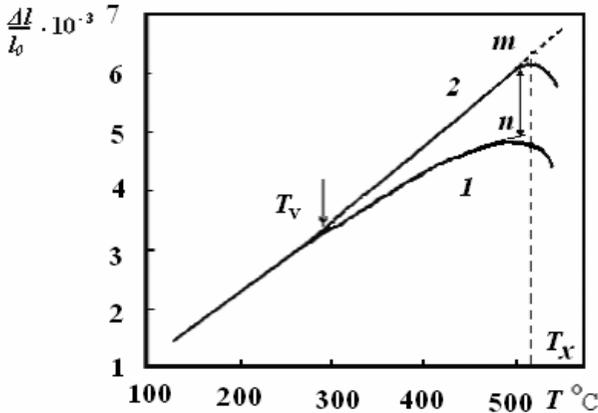


Рис. 1.7. Дилатометрические кривые, полученные при нагреве исходного образца аморфного сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ до температуры 480°C (1) и повторного нагрева этого же образца выше температуры кристаллизации T_x (2); скорость нагрева 5 град/мин

Примем, что $(\Delta l/l_0)_m$ и $(\Delta l/l_0)_n$ есть максимальные относительные удлинения до начала кристаллизации (до температуры T_x) соответственно образца, находящегося в релаксированном состоянии (после предварительного нагрева до 480°C), и в исходном состоянии. Тогда величина

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_0 = \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_m - \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_n$$

будет определять максимальное относительное изменение длины образца за счет уменьшения избыточного свободного объема. В первом приближении относительное изменение объема можно оценить на основе соотношения

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\left(\frac{\Delta l}{l}\right).$$

По данным, приведенным на рис. 1.7, можно получить, что объемное изменение вследствие выхода части избыточного свободного объ-

ема составляет $(\frac{\Delta V}{V})_0 = 3(\frac{\Delta l}{l})_0 \approx 0,006$, что в процентном отношении равно 0,6 %. Таким образом, можно заключить, что в исходном состоянии избыточный свободный объем ΔV_0 , который может выйти («исчезнуть») при последующем нагреве АС, составляет около 0,6 %.

Приведенные на рис. 1.7 данные позволяют также определить характер зависимости величины избыточного свободного объема от температуры и влияние релаксационного отжига на величину коэффициента термического расширения (КТР). До температуры $\sim 260^\circ\text{C}$ структурная релаксация не оказывает сколь-либо существенного влияния на величину КТР. Для изученного сплава средний «истинный» КТР $\bar{\alpha}$, обусловленный только ангармонизмом колебаний атомов, составляет: $\bar{\alpha}_{20-100} \approx 11,2 \cdot 10^{-6}$, $\bar{\alpha}_{20-200} \approx 11,9 \cdot 10^{-6}$.

Экспериментальные данные, отраженные на рис. 1.7, показывают, что в случае высококобальтовых аморфных сплавов с нулевой магнитострикцией идентифицировать точку Кюри ($T_c \approx 180^\circ\text{C}$) dilatометрическим методом не удастся.

1.4. Порядок выполнения работы

1. Подготовить образцы из ленты аморфного сплава по методике, описанной в разделе 1.3.

2. Установить образец в инфракрасной печи dilatометрической установки DL-1500, создав при этом минимально возможную сжимающую нагрузку на образец (не более 5 г/мм^2).

3. Выбрать и установить на приборной панели скорость нагрева исходного образца, а также температуру T_a , до которой предполагается проводить его нагрев ($T_a < T_x$).

4. Выбрать и установить чувствительность определения термического расширения Δl .

5. Включить печь и провести эксперимент по циклу: нагрев – охлаждение – повторный нагрев – охлаждение. Охлаждение можно проводить на воздухе, отключив печь. С помощью графопостроителя провести непрерывную запись результатов эксперимента.

6. В соответствии с указаниями, изложенными в разделе 1.3, определить величину избыточного свободного объема в изученном аморфном сплаве, находящемся в состоянии после закалки из жидкости, а также построить график, отражающий темп его изменения при нагреве.

7. Определить температуру T_v , выше которой начинают проявляться дилатационные эффекты, связанные с выходом избыточного свободного объема.

8. Выяснить, как структурная релаксация влияет на КТР изученного сплава и как магнитное превращение отражается на характере дилатометрических кривых.

1.5. Требования к оформлению отчета

Отчет должен содержать следующие разделы.

1. Формулировку цели работы.

2. Теоретическое введение, в котором, опираясь на контрольные вопросы, необходимо кратко охарактеризовать особенности процессов аморфизации и структурной релаксации в аморфных сплавах; раскрыть понятия «свободный объем» и «избыточный свободный объем»; описать закономерности поведения избыточного свободного объема при нагреве (отжиге) аморфных сплавов.

3. Методический раздел, в котором следует дать краткое описание аппаратуры и метода подготовки образцов для дилатометрического анализа. В этом же разделе обосновать последовательность проведения дилатометрических экспериментов, направленных на выявление закономерностей структурной релаксации в аморфных сплавах.

4. Результаты измерений и расчетов. Привести расчетную величину избыточного свободного объема ΔV_0 в исходных образцах аморфного сплава и график его изменения с ростом температуры.

5. Обсуждение полученных результатов и выводы.

Литература

Основная

Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция. М.: МИСиС, 2006. 340 с.

Кекало И.Б. Аморфные магнитные материалы. Ч. 1. М.: МИСиС, 2001. 276 с.

Кекало И.Б. Аморфные магнитные материалы. Ч. 2. М.: МИСиС, 2002. 173 с.

Дополнительная

Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Metallurgia, 1986. 176 с.