ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕЛАКСАЦИИ ИЗГИБНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ И ЯВЛЕНИЕ ОБРАТИМОСТИ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В АМОРФНЫХ МАГНИТНО-МЯГКИХ СПЛАВАХ

И. Б. Кекало, П. С. Могильников*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» 117936, Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 сентября 2014 г.

В ленточных образцах аморфных сплавов Co₆₉ Fe_{3.7} Cr_{3.8}Si_{12.5}B₁₁ и Fe₅₇ Co₃₁Si_{2.9}B_{9.1} на основе кобальта и железа выявлены закономерности явления обратимости остаточных изгибных напряжений: в процессе отжига при исходных температурах свободные от внешних напряжений изогнутые под действием остаточных напряжений ленты подвергаются полному или частичному выпрямлению. Изучено влияние отжига на закономерности релаксации изгибных напряжений. Установлено, что предварительный отжиг резко замедляет скорость релаксации изгибных напряжений, а начальная стадия быстрой релаксации этих напряжений вообще отсутствует. Показано, что в предварительно отожженных лентах полное их выпрямление происходит при значительно более высоких температурах, чем в исходных. Неполное выпрямление лент трактуется как результат того, что при повышенных температурах отжига релаксация изгибных напряжений неупругой деформации, но и за счет вязкого течения — сугубо необратимого процесса. Свой вклад в неполную обратимость дают также такие необратимые процессы, как выход избыточной составляющей свободного объема и кластеринг, фиксируемый методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Выявленные различия в проявлениях релаксациония разной диффузионной подвижности атомов в этих сплавах.

DOI: 10.7868/S0044451015060075

1. ВВЕДЕНИЕ

Напряженно-деформированные состояния могут возникать в аморфных сплавах в зависимости от уровня внешних напряжений и температуры [1]. Эти состояния удобно рассмотреть с помощью схемы, приведенной на рис. 1. При низких температурах и относительно малых напряжениях аморфные сплавы находятся в чисто упругом состоянии I и их механическое поведение описывается законом Гука: $\sigma_0 = E \varepsilon_0$. При более высоких температурах, когда становятся возможными обратимые локальные термически активируемые атомные перегруппировки в присущих аморфным сплавам центрах релаксации, напряженно-деформированное состояние становится неупругим II. При еще более высоких температурах, приближающихся к температуре кристаллизации T_x (или температуре стеклования T_q), доминирующим становится необратимое вязкое течение, реализующееся в равномерно распределенной по образцу однородной деформации. Это состояние можно определить как упруго-вязкое состояние III. Следует также выделить область напряжений и температур, в которой напряженно-деформированное состояние обладает признаками состояний II и III (смешанное состояние). Состояния IV и V (пластическое состояние и состояние разрушения) указаны на рис. 1 лишь для полноты картины, поскольку те напряжения, которые создаются при изгибе ленты, не обеспечивают «попадание» в эти напряженно-деформированные состояния.

Явление неупругости проявляется в том, что в результате приложения в момент времени t_1 упругого напряжения σ_0 мгновенно появляется гуковская деформации ε_0 , которая не остается постоянной во времени — она возрастает. В аморфных сплавах это происходит вследствие локальных атомных перестроек, которые обеспечивают минимизацию свободной энергии аморфной фазы в условиях действия

^{*}E-mail: pavel mog@mail.ru



Рис. 1. Различные виды напряженно-деформированного состояния аморфных сплавов в зависимости от величины внешних напряжений и температуры отжига: I — упругое состояние; II — состояние неупругости; III — упруго-вязкое состояние; II+III — смешанное состояние, обладающее признаками состояний II и III; IV — пластическое состояние, предшествующее разрушению; V — состояние разрушения

на нее изгибных напряжений. Возникающую с течением времени добавочную к гуковской деформацию определяют как неупругую деформацию ε_{nel} , а сам процесс ее изменения с течением времени определяют как прямое упругое последействие. Если через некоторое время снять исходное напряжение σ_0 , то гуковская упругая деформация ε_0 будет снята, но будет присутствовать остаточная деформация ε_{nel} . В отличие от остаточной пластической деформации она с течением времени уменьшается, стремясь к нулевому значению. Это явление определяют как обратное упругое последействие. Оно обусловлено тем, что в аморфной фазе происходят перестройки, переводящие атомную структуру в локальных центрах релаксации в исходное состояние, которое было в них до приложения нагрузки.

В представленной работе приводятся результаты исследования аморфных сплавов двух номинальных составов: сплав $Co_{69}Fe_{3.7}Cr_{3.8}Si_{12.5}B_{11}$ на основе кобальта (условно сплав A) с очень низкой магнитострикцией насыщения $\lambda_s \leq 10^{-7}$ и сплав $Fe_{57}Co_{31}Si_{2.9}B_{9.1}$ на основе железа (сплав Б) с относительно высокой магнитострикцией $\lambda_s = 3 \cdot 10^{-5}$. Сплавы получали методом спиннингования в виде лент толщиной около 25 мкм. Аморфное состояние контролировали рентгеновским методом.

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

Релаксация изгибных напряжений оценивали по параметру $\gamma = 1 - R_0/R_{T,t}$, где R_0 — радиус кварцевой оправки, на которую навивали и жестко закрепляли один виток аморфной ленты, $R_{T,t}$ — остаточный радиус кривизны снятой с оправки ленты после ее отжига при температуре T в течение времени t. Ясно, что если релаксация изгибных напряжений отсутствует, то параметр $\gamma = 1$, а если она завершилась полностью, то $\gamma = 0$ [2]. Степень релаксации изгибных напряжений можно определить как $1 - \gamma$.

Малоугловые рентгеновские снимки получали с помощью высоковакуумного малоуглового дифрактометра в излучении Со K_{α} [3]. Использовалась схема коллимации первичного рентгеновского пучка по методу Кратки путем накопления рассеянных квантов в заданное время. Абсолютную интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУР) измеряли методом калиброванного эталона. Для регистрации картины МУР применяли комплекс сбора и обработки результатов, предусматривающий последующую компьютерную обработку индикатрис МУР.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Релаксационные закономерности в сплаве Co₆₉Fe_{3.7}Cr_{3.8}Si_{12.5}B₁₁ (сплав A)

Экспериментальные данные для исходных свежезакаленных образцов сплава A приведены на рис. 2. Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений, $\gamma(t_a)$, демонстрируют все характерные закономерности, которые присущи рассматриваемому явлению [2]. Как видно из рис. 2*a*, наблюдаются две стадии релаксации — быстрой и относительно медленной, причем последняя из них в достаточно хорошем приближении описывается $\ln t_a$ -законом¹⁾. Существует «критическая» температура отжига T_{σ} ,

Теоретический анализ этих закономерностей приведен в [2].



Рис.2. Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений при разных температурах отжига T_a для исходных ленточных образцов аморфного сплава Co₆₉ Fe_{3.7}Cr_{3.8}Si_{12.5}B₁₁ (a) и кинетические кривые релаксации остаточных изгибных напряжений в этих лентах, свободных от внешних напряжений (б)



Рис. 3. Зависимость квазипредельного параметра γ_m от температуры отжига для сплава $\mathrm{Co}_{69}\mathrm{Fe}_{3.7}\mathrm{Cr}_{3.8}\mathrm{Si}_{12.5}\mathrm{B}_{11}$: 1 — исходное состояние; 2 — после предварительного отжига при 395 °C

ниже которой релаксация изгибных напряжений не развивается и которая для сплава A составляет около 200°C при выдержке 30 мин. При достаточно длительных выдержках степень релаксации изгибных напряжений достигает квазипредельных значений γ_m , которые уменьшаются с ростом температуры отжига (кривая 1, рис. 3).

Данные о закономерностях обнаруженного в дан-

ной работе явления обратимости остаточных изгибных напряжений в сплаве А демонстрируются на рис. 26. Видно, что в процессе отжига лент сплава А в свободном состоянии происходит или полное, или частичное выпрямление лент. При температурах отжига 240 °C и 250 °C ленты выпрямляются полностью, а при $T_a > 250$ °C — только частично, причем с повышением температуры отжига степень выпрямления лент уменьшается. При температуре отжига $T_a = 395$ °C, при которой изгибные напряжения подверглись полной релаксации ($R_{T,t} = R_0$, а $\gamma = 0$), выпрямление лент полностью отсутствует.

Полное выпрямление лент происходит в условиях отсутствия при отжиге выхода избыточного свободного объема, который в сплавах на основе кобальта в заметной степени проявляется только при $T_a > 250 \,^{\circ}\text{C}$ [4,5]. Кроме того, как показали эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей [3], до температуры отжига 250°С в сплаве А отсутствуют также процессы кластеринга — интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, J(0), в этом интервале температур отжига практически не изменяется (рис. 4). Но, очевидно, основным моментом является то, что до температуры отжига $T_a = 250 \,^{\circ}\text{C}$ релаксация изгибных напряжений за счет необратимой вязкой деформации не происходит. Эта деформация проявляет себя только при более высоких температурах отжига. Другими словами, можно считать, что при $T_a \leq 250 \,^{\circ}\mathrm{C}$ сплав А находится в неупругом напряженно-деформированном состоянии II, а релаксация изгибных напряжений



Рис. 4. Влияние температуры изохронного отжига T_a (0.5 ч) на интенсивность J(0) малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (J(0) — величина отрезка, получаемого путем интерполяции на нулевое значение дифракционного вектора рассеяния K кривой зависимости $\ln J$ от K, отвечающей приближению Гинье). Величина параметра J(0) отражает концентрацию кластеров в облучаемом объеме

развивается в условиях отсутствия в аморфной фазе необратимых структурных изменений, т. е. когда эта фаза находится в изоконфигурационном структурном состоянии. Именно поэтому после снятия внешних напряжений лента в процессе отжига при температурах 240 °C и 250 °C полностью выпрямляется, т. е. в этом случае в «чистом» виде наблюдается обратное упругое последействие.

Релаксация изгибных напряжений вследствие прямого упругого последействия, а также эффект обратимости остаточных изгибных напряжений есть следствие обратимых перестроек атомных конфигураций в таких локальных центрах релаксации, как дефекты τ -типа [6, 7] или/и двухуровневые системы [8] (см. также [2]). Дефекты τ -типа представляют собой локальные (на атомном уровне) участки аморфной фазы с высокими сдвиговыми напряжениями. В этих участках обратимые атомные перестройки вызывают прямое и обратное упругие последействия.

Двухуровневые системы — это локальные участки аморфной фазы с ослабленными межатомными связями и с повышенной концентрацией свободного объема, существование которых также обеспечивает возможность протекания прямого и обратного упругих последействий. На рис. 5 показан гипотетический вариант атомного строения такого центра релаксации. Пусть в исходном состоянии, когда $\sigma_i = 0$,



Рис. 5. Гипотетический вариант структурного строения центра релаксации, обратимые атомные перестройки в котором обусловливают прямое и обратное упругие последействия

конфигурация атомов в локальном центре релаксации будет такой, как на схеме А. В процессе отжига под действием изгибных напряжений в нем произойдет термически активируемая перегруппировка атомов в таком направлении, чтобы снизился уровень этих напряжений (конфигурация атомов на схеме Б). Соответственно возникает эффект прямого упругого последействия. В процессе отжига после снятия внешних изгибных напряжений в локальных центрах релаксации будут происходить атомные перестройки, переводящие их атомную структуру в исходное состояние (из состояния Б в состояние А), поскольку атомные конфигурации исходного состояния (состояния А) отвечают минимуму свободной энергии при $\sigma_i = 0$. В результате остаточные изгибные напряжения будут уменьшаться, а лента выпрямляться, т. е. будет происходить обратное упругое последействие.

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

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

2) Данные по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей указывают на то, что при температу-



Рис. 6. Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений при разных температурах отжига T_a для аморфного сплава $Co_{69}Fe_{3.7}Cr_{3.8}Si_{12.5}B_{11}$, прошедшего предварительный отжиг при температуре 395 °C (*a*), и кинетические кривые релаксации остаточных изгибных напряжений в этих лентах, свободных от внешних напряжений (δ)

рах отжига, превышающих 250 °C, отчетливо фиксируется развитие кластеринга — интенсивность малоуглового рассеяния возрастает (см. рис. 4).

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

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

Рассмотрим данные экспериментов, позволяющие выявить закономерности влияния предварительного отжига на развитие процессов релаксации изгибных (исходных и остаточных) напряжений (рис. 6). После предварительного отжига сплав находится в топологически равновесном состоянии, поэтому отжиги нарастающей интенсивности не изменяют структурное состояние аморфной фазы. Кроме того, в результате увеличения плотности укладки атомов в аморфной фазе диффузионная подвижность атомов понижается [2]. Это является причиной уменьшения скорости релаксации изгибных напряжений (рис. 7) и повышения характерной температуры T_{σ} от 200 до 300 °С (см. рис. 2). Кроме того, из рис. 7 видно, что в предварительно отожженных лентах изменяется сам характер кинетики релаксации изгибных напряжений: в таких лентах начальная стадия быстрой релаксации отсутствует. Существенные изменения наблюдаются и в отношении квазипредельного параметра γ_m . Величина этого параметра в предварительно отожженных лентах заметно больше, чем в исходных (кривая 2 на рис. 3), и достигается за существенно более длительный период времени.

Как видно из рис. 66, в предварительно отожженных лентах, как и в исходных, наблюдается эффект обратимости остаточных изгибных напряжений. При температурах отжига $T_a = 325 \,^{\circ}\text{C}$ и $T_a =$ = 350 °C происходит «полное» выпрямление аморфных лент ($\gamma = 1$), а при более высоких температурах отжига — только частичное. При этом даже при температуре отжига 395 °C наблюдается, хотя и слабое, выпрямление аморфных лент. Таким образом, можно констатировать, что предварительно отожженные ленты могут находиться в двух напряженно-деформированных состояниях: неупругом состоянии II или в смешанном состоянии II+III. Тот факт, что и после предварительного высокотемпературного отжига полностью или частично проявляется обратное упругое последействие, свидетельству-



Рис.7. Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений для сплава $C_{069}Fe_{3.7}Cr_{3.8}Si_{12.5}B_{11}$ при разных температурах отжига T_a : 1 -исходное состояние; 2 -после предварительного отжига при 395 °C

ет о том, что локальные центры релаксации, способные обратимо перестраивать свою структуру под действием внешних напряжений, внутренне присущи атомной структуре аморфных сплавов — они не подвержены отжигу.

2.2. Релаксационные закономерности в сплаве Fe₅₇Co₃₁Si_{2.9}B_{9.1} (сплав Б)

Результаты изучения закономерностей, связанных с релаксацией изгибных напряжений в сплаве Fe₅₇Co₃₁Si_{2.9}B_{9.1}, приведены на рис. 8. Видно (позиция *a*), что в сплаве на основе железа наблюда-

ются качественно те же закономерности релаксации изгибных напряжений, которые присущи сплаву А. Отчетливо проявляются две стадии релаксации изгибных напряжений, причем вторая стадия релаксации подчиняется ln t_a-закону. Степень релаксации изгибных напряжений достигает квазипредельных значений γ_m , величина которых уменьшается с ростом температуры отжига. Фиксируется температура T_{σ} , ниже которой за выбранный период времени (в данном случае 1/2 ч) релаксация изгибных напряжений отсутствует. Однако интенсивности релаксационных процессов в сплавах А и Б существенно различаются. Так, в сплаве Б релаксация изгибных напряжений протекает уже при температурах отжига $T_a,$ превышающих всего 80 °C, в то время, как в сплаве А такая релаксация проявляет себя только при $T_a > 200 \,^{\circ}$ С (см. рис. 2*a*). Соответственно характерная температура T_{σ} при выдержке 1/2 ч у сплава Б составляет около 80 °C, а у сплава A — 200 °C.

Чтобы оттенить разницу в скоростях релаксации изгибных напряжений в образцах сплава на основе кобальта и железа, в качестве примера на рис. 9 приведены релаксационные кривые для исходных образцов этих сплавов, полученные при температуре отжига 240 °C.

Описанные закономерности естественно связать с силами связи между атомами изученных сплавов, величина которых определяет диффузионную подвижность атомов. Уровень сил связи можно оценить по величине температуры T_x начала кристаллизации. С этой целью были проведены эксперименты с помощью ДТА-метода (скорость нагрева 10 К/мин). Оказалось, что температура T_x начала кристаллизации для сплава Б составляет около 470°С, а для сплава А она существенно выше — 540 °С. Этот результат позволяет в определенной мере понять особенности релаксации изгибных напряжений в изученных сплавах: чем меньше температура T_x , тем силы связи ниже, а диффузионная подвижность атомов соответственно выше. Отсюда вытекает, что в случае сплава Б релаксационные процессы, связанные с изгибными напряжениями, должны развиваться при более низких температурах отжига, чем в сплаве А, а при данной температуре отжига они должны протекать более интенсивно. Именно такие закономерности наблюдаются в эксперименте.

Как видно из рис. 86, при отжиге лент сплава Б, когда они находятся в свободном состоянии, происходит или полное (при $T_a = 90$ °C и $T_a = 100$ °C), или частичное (при $T_a > 100$ °C) их выпрямление, т.е. наблюдается эффект обратимости остаточных



Рис.8. Кинетические кривые релаксации изгибных напряжений при разных температурах отжига T_a для исходных ленточных образцов аморфного сплава ${\rm Fe}_{57}{
m Co}_{31}{
m Si}_{2.9}{
m B}_{9.1}$ (*a*) и кинетические кривые релаксации остаточных изгибных напряжений в этих лентах, свободных от внешних напряжений (б)

изгибных напряжений. Полное выпрямление лент в сплаве Б происходит при температурах отжига 90 °C и 100 °C, в то время как в сплаве А оно наблюдается при температурах отжига 240 °C и 250 °C. Таким образом, можно констатировать, что прямое и обратное упругие последействия в «чистом» виде проявляются в сплаве Б при значительно более низких температурах отжига, чем в сплаве А. Это есть следствие того, что в сплаве Б сравнительно высокая диффузионная подвижность атомов, из-за чего напряженно-деформированное состояние неупругости (состояние II) в нем сдвинуто в сторону низких температур отжига по отношению к его положению в сплаве А.

Выше были рассмотрены факторы, которые потенциально могут вызвать неполное выпрямление лент при их отжиге в свободном состоянии. К таким факторам, в первую очередь, следует отнести развитие при повышенных температурах ($T_a > 100$ °C) вязкого течения, которое связано с перемещениями атомов на сравнительно большие расстояния и которое вызывает необратимую деформацию лент. Другим таким фактором может быть процесс аннигиляции избыточной составляющей свободного объема — процесс, обусловливающий необратимое изменение топологии аморфной фазы. И, наконец, третьим фактором, который может повлиять на отсутствие полного выпрямления лент, следует считать развитие во время релаксации изгибных напряжений процесса кластеринга. Этот процесс в сплавах на основе железа развивается при более низких температурах отжига, чем в сплавах на основе кобальта [2].

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены закономерности релаксации изгибных напряжений в образцах аморфных сплавов на основе кобальта и железа, находящихся или в исходном состоянии, или в состоянии после предварительного высокотемпературного отжига. В предварительно отожженных образцах скорость релаксации изгибных напряжений значительно ниже, чем в исход-



Рис. 9. Сравнение скоростей релаксации изгибных напряжений при температуре отжига 240 °C в исходных образцах сплава $Co_{69}Fe_{3.7}Cr_{3.8}Si_{12.5}B_{11}$ (кривая 1) и сплава $Fe_{57}Co_{31}Si_{2.9}B_{9.1}$ (кривая 2)

ных лентах, а начальная стадия быстрой релаксации в них отсутствует. Параметр релаксации изгибных напряжений γ как в исходных, так и предварительно отожженных образцах достигает в процессе отжига квазипредельных значений γ_m . В предварительно отожженных образцах значения γ_m достигаются за существенно более длительный период времени, чем в исходных.

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

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

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Б. С. Берри, в сб. *Металлические стекла*, Металлургия, Москва (1984), с. 128.
- 2. И. Б. Кекало, Процессы структурной релаксации и физические свойства аморфных сплавов, т. 1, Изд. дом МИСиС, Москва (2014).
- И. Б. Кекало, Л. З. Лубяный, П. С. Могильников, И. А. Чичибаба, ФММ 116, вып. 7 (2015).
- И. Б. Кекало, О. В. Басаргин, В. Ю. Цветков, ФММ 57, 976 (1984).
- Б. С. Бокштейн, Л. М. Капуткина, Г. И. Ковачев и др., ФММ № 12, 75 (1991).
- T. Egami and V. Vitek, J. Non-Cryst. Sol. 62, 499 (1984).
- Т. Эгами, в сб. Аморфные металлические сплавы, Металлургия, Москва (1987), с. 92.
- 8. H. Kronmüller, Atom. En. Rev. Suppl. 1, 225 (1981).