

О КОЛЕБАНИЯХ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

*В.И.Ладьянов, Д.С.Рыбин, И.А.Новохатский, И.И.Усатюк,
И.Ю.Шумилов*

*Физико-технический институт УрО РАН,
426001 Ижевск, Россия¹⁾*

Поступила в редакцию 23 декабря 1994 г.

Показано, что поведение структурных параметров и свойств аморфных сплавов системы Fe-Cr-P-C, полученных при разных временах изотермической выдержки исходного металлического расплава, имеет немонотонный осциллирующий характер. Изменение структурных параметров металлического стекла коррелирует с кинетикой структурночувствительных свойств исходного неравновесного металлического расплава при его изотермической выдержке. Возможным объяснением осцилляций является химическая микрогетерогенность и изменение композиционного ближнего порядка в неравновесном расплаве после фазового перехода "кристалл - жидкая фаза".

Известно, что в материалах, выведенных из равновесного состояния, процесс установления термодинамического равновесия может иметь немонотонный колебательный характер [1]. Показано также [2], что в жидкости сразу после расплавления твердой фазы и последующего за ним нагрева до фиксированной температуры равновесие устанавливается в течение некоторого времени, которое может исчисляться минутами и даже часами. При этом наблюдается сложный колебательный процесс эволюции структурных параметров и структурночувствительных свойств расплава. С другой стороны, состояние жидкой фазы и предыстория ее получения в значительной степени определяют структуру и свойства литых металлических сплавов [3], в том числе металлических стекол [4-6], в которых наследование структурных особенностей исходного расплава проявляется в наибольшей мере. Вместе с тем, конечная величина скорости охлаждения в реальной технологии приводит к тому, что структурное состояние аморфных сплавов не воспроизводит полностью строение исходного расплава. Однако основные структурные особенности последнего при больших скоростях охлаждения жидкости в металлических стеклах фиксируются. Поэтому можно ожидать корреляцию в изменениях структуры и свойств жидкой и аморфной фаз. Особый интерес представляет изучение влияния релаксационных процессов в расплавах на аморфное состояние при временах изотермической выдержки перед закалкой, соизмеримых с временами достижения в жидкости стационарного состояния. По нашим сведениям подобные исследования до сих пор не проводились.

В настоящей работе исследовались аморфные сплавы системы $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$, полученные методом спиннингования расплава на внутренней поверхности закалочного диска. В качестве изменяемого параметра было выбрано время изотермической выдержки τ исходного расплава перед разливкой после перегрева его на 100°C выше линии ликвидус равновесной диаграммы состояния. Все прочие параметры эксперимента поддерживались на постоянном уровне. Величина τ варьировалась во временном интервале до одного часа. Расплавы

¹⁾e-mail: uufti@fti.udmurtia.su

спиннингвали равными порциями после соответствующей выдержки в течение одной плавки. Толщина лент составляла 15 мкм. На всех образцах измерялись параметры предельного цикла магнитного гистерезиса, рентгеновского интегрального структурного фактора, наблюдали ферромагнитный резонанс (ФМР) при частоте $f = 9,44$ ГГц.

Результаты экспериментов представлены на рис.1–3. Из рисунков видно, что изменения исследованных свойств и структурных параметров аморфных лент в зависимости от времени выдержки в жидком состоянии имеют немонотонный осциллирующий характер.

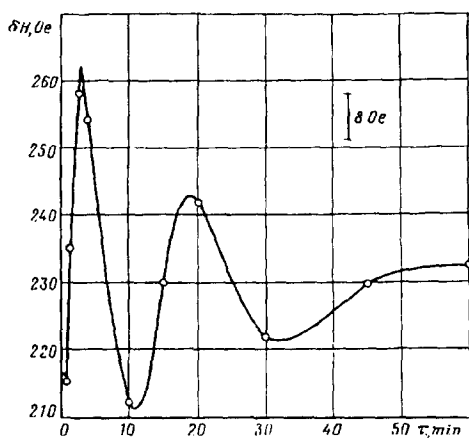


Рис.1

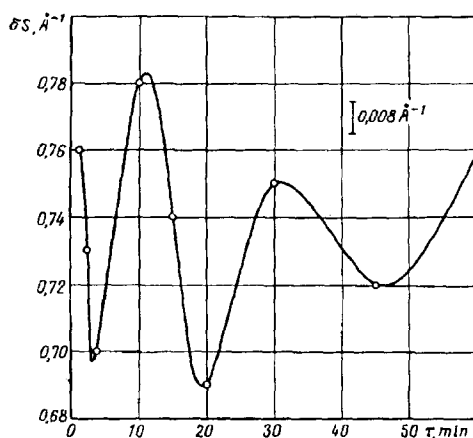


Рис.2

Рис.1. Зависимость ширины линии однородного ферромагнитного резонанса в металлическом стекле $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ от времени изотермической выдержки исходного расплава

Рис.2. Зависимость полуширины структурного фактора металлического стекла $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ от времени изотермической выдержки исходного расплава

Осциллирующий характер поведения ширины линии ферромагнитного резонанса δH указывает на изменение со временем степени структурной микронеоднородности аморфных лент [7]. При этом рост δH соответствует увеличению степени микронеоднородности системы. Как видно из рис. 2, полуширина первого максимума структурного фактора δS находится с δH в противофазе. В общем случае меньшему значению δS соответствует большая степень упорядоченности аморфного сплава. Подобное поведение δH и δS можно в первом приближении описать в рамках кластерной модели строения металлических стекол [8] как изменение со временем τ относительных долей структурных составляющих в исходном расплаве. С увеличением τ в системе устанавливается равновесное для данной температуры соотношение между их относительными долями, что подтверждается уменьшением амплитуды осцилляций.

Немонотонный осциллирующий характер изменения наблюдается также на гистерезисных свойствах — коэрцитивной силе и индукции технического насыщения. Последняя совпадает по характеру изменения с величиной намагниченности насыщения, полученной по величине резонансного поля ФМР.

Такое поведение приведенных выше величин коррелирует с известным характером эволюции структурночувствительных свойств неравновесных расплавов в процессе их структурной релаксации. Исследование поведения изотерм

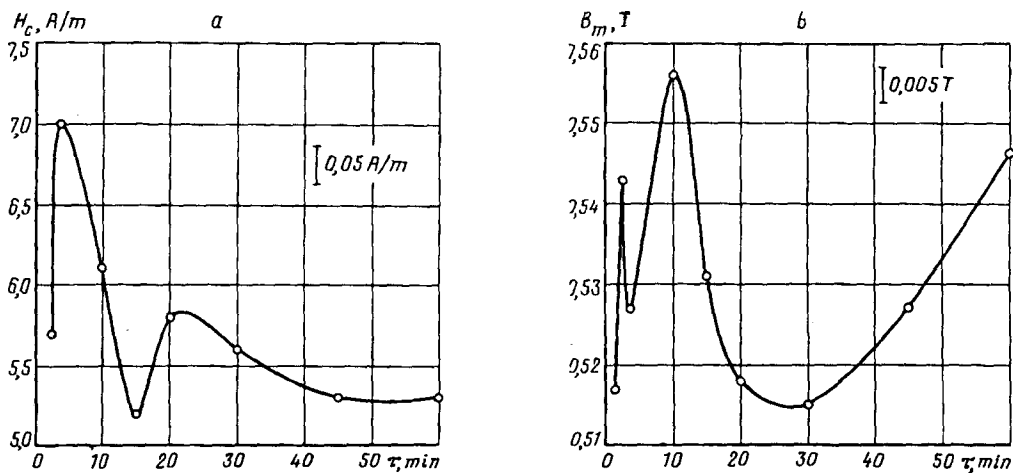


Рис.3

Рис.3. Зависимость параметров предельного цикла перемагничивания (а – коэрцитивной силы, б – индукции технического насыщения в поле 10 кА/м) металлического стекла $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ от времени изотермической выдержки исходного расплава

вязкости $\nu = f(\tau)|_{T=\text{const}}$ расплава указанного номинального состава проведено в работе [9]. Оказалось, что кинетика структурных параметров и свойств, обнаруженная нами для металлического стекла, коррелирует с характером изменения ν металлического расплава. Амплитуда колебаний ν [9] со временем уменьшается, однако полной стабилизации свойств и достижения стационарного состояния не наблюдается даже после часовой выдержки расплава [9]. Как можно видеть из рис.1–3, аналогичные результаты получены и для металлического стекла.

Приведенные экспериментальные данные говорят о структурных изменениях, происходящих в металлическом расплаве, и о наследовании этих структурных изменений металлическим стеклом в процессе быстрой закалки. Изменение δS , δH свидетельствует о происходящем изменении топологического ближнего порядка в расплаве и аморфной ленте. Колебание абсолютной величины намагниченности насыщения указывает на изменение композиционного ближнего порядка в обоих агрегатных состояниях.

Следует отметить, что при временах выдержки больших 30 мин. наблюдается стабилизация коэрцитивной силы. Последнее свидетельствует об установлении некоторого равновесного распределения источников флуктуаций магнитной анизотропии, являющихся эффективными местами пиннинга доменных границ. Такими источниками являются структурные дефекты. Обращает на себя внимание и тенденция снижения коэрцитивной силы с ростом τ . Такой же эффект обычно наблюдают при изотермическом отжиге аморфных сплавов систем металл – металлоид в температурном диапазоне до начала кристаллизации. Обычно уменьшение коэрцитивной силы при отжиге связывают с уменьшением концентрации и мощности структурных дефектов и релаксацией внутренних напряжений. Можно предположить, что релаксация металлического расплава приводит к снижению степени дефектности металлического стекла и, в некотором смысле, эквивалентна отжигу в твердом состоянии. С дру-

гой стороны, даже после часовой выдержки прочие структурные параметры и свойства еще не стабилизируются.

На сегодняшний день вопрос о причинах колебательного характера установления термодинамического равновесия в неравновесных металлических расплавах остается открытым. Одним из возможных объяснений физических причин осциллирующего характера поведения структурных параметров и свойств металлического расплава $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ может являться изменение типа химического ближнего порядка при переходе от кристаллической фазы к жидкой. Известно, что тип ближнего порядка в сплаве $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ в процессе перехода из одного агрегатного состояния в другое существенно изменяется [10]. В системе Fe-Cr при содержании хрома больше 13 ат.% образуется ковалентная связь с вовлечением *d*-электронов [10]. В то же время, образование микрогруппировок Me-C в кристаллическом твердом теле является энергетически невыгодным. В жидкости это препятствие снимается и при плавлении начинается образование комплексов Cr_xC_{1-x} , поскольку разность электроотрицательностей элементов в соединениях Cr-C(P) выше, чем в Fe-C(P). Комплексы Cr_xC_{1-x} слабо связаны с остальными атомами расплава и обеспечивают минимум свободной энергии [10]. Поэтому образование связей Cr-C эквивалентно изменению числа взаимодействующих атомов хрома с железом при увеличении τ , что приводит к модификации *d*-полосы железа и изменению величины магнитного момента, приходящегося на атом Fe. Поскольку концентрационная зависимость магнитной восприимчивости металлического расплава системы Fe-Cr при постоянной температуре носит осциллирующий характер [11], то можно полагать, что осциллирующий характер эволюции структурночувствительных свойств расплава $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ и полученного из него металлического стекла обусловлен немонотонным поведением концентрационной зависимости структурночувствительных свойств, приведенных в [11].

Таким образом, в настоящей работе впервые показано, что поведение структурных параметров и свойств аморфных сплавов системы Fe-Cr-P-C, полученных при разных временах изотермической выдержки исходного расплава, имеет колебательный характер, обусловленный релаксационными процессами в жидкой фазе.

1. Д.М.Заячук, Письма в ЖЭТФ 54, 398 (1991).
2. Б.А.Баум, И.Н.Игошин и др., Расплавы 2 (5), 102 (1988).
3. Б.А.Баум, Расплавы 2 (5), 18 (1988).
4. K.Shiki, T.Watanabe, and M.Kudo, J.Appl.Phys. 50, 5419 (1979).
5. Z.Altounian and J.O.Ström-Olsen, J.Non-Cryst.Sol. 61/62, 469 (1984).
6. S.H.Lim and W.K.Pi, J. Appl. Phys. 73, 865 (1993).
7. Е.А.Туров, В кн.: Ферромагнитный резонанс, Под ред. С.В. Вонсовского. М.: ГИФМЛ, с.215.
8. И.А.Новохатский, В.И.Ладьянов и др., Изв. АН СССР Металлы, 6, 25 (1986).
9. В.И.Ладьянов, С.В.Логунов, С.В.Пахомов, Расплавы (в печати).
10. В.А.Трапезников, И.Н.Шабанова, Рентгеноэлектронная спектроскопия сверхтонких поверхностных слоев конденсированных систем. М.: Наука, 1988.
11. В.Е.Сидоров, В.С.Гущин, Б.А.Баум, Изв. вузов, Черная металлургия, 8, 152 (1985).