

УДК 538.004.12:669.794

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ΔT -ЭФФЕКТА

С. Г. Зайченко^{*)}, А. А. Радковская, А. Н. Сивов, А. М. Глезер^{*)}

(кафедра магнетизма)

E-mail: anna@magn.ru

Исследовано влияние граничных условий на характеристики низкотемпературного ΔT -эффекта — изменения физических и структурных свойств аморфных материалов при низкотемпературной обработке. Предложена физическая модель явления, хорошо согласующаяся с экспериментальными результатами. В основе модели лежит анализ макроскопических механизмов, ответственных за необратимое изменение структуры и физических свойств аморфных металлических сплавов, подвергнутых обработке жидким азотом.

Введение

Аморфные металлические сплавы (АМС) находятся в состоянии метастабильного равновесия. Его важнейшей структурной характеристикой на микроскопическом уровне являются параметры топологического и химического ближнего порядка, на макроскопическом — совокупность физических свойств. Дестабилизирующие воздействия (нагрев до температур, превышающих T_g , где T_g — темпе-

ратура стеклования, облучение частицами различной природы и т. д.) вызывают изменение ближнего порядка АМС, сопровождающееся эволюцией его физических свойств, причем малейшие изменения ближнего порядка могут вызвать качественно новое поведение материала АМС. Экспериментально установлено, что необратимое изменение структуры и физических свойств аморфных сплавов после завершения низкотемпературной обработки (НТО)

^{*)} Институт металловедения и функциональных материалов ЦНИИЧермет, Москва, Россия.

имеют общий характер для АМС как систем, находящихся в состоянии метастабильного равновесия [1–3]. Природа этого явления, которое в дальнейшем мы будем называть низкотемпературным ΔT -эффектом, объясняется переходом АМС в состояние с новым ближним порядком и отличными от исходных макроскопическими свойствами материала. Анализ проведенных исследований позволил сделать важное заключение, что основными факторами, определяющими степень изменения структуры и физических свойств, являются параметры НТО (температура и продолжительность) и состав сплавов [3]. Следует отметить, что наиболее чувствительными к низкотемпературному термоциклированию оказались магнитные свойства АМС. Физическая модель низкотемпературного ΔT -эффекта основывается на рассмотрении процесса охлаждения ленточных образцов АМС. В момент полного охлаждения в них возбуждаются продольные колебания, являющиеся движущей силой дрейфа продуктов разрушения неоднородностей различной природы, образовавшихся в результате процесса закалки аморфных лент из расплава [4] и вызывающих необратимые изменения структуры и физических свойств АМС [1–3]. Однако при определенных граничных условиях указанные колебания отсутствуют. В этом случае должны отсутствовать какие-либо изменения структуры и физических свойств материала. Поэтому цель настоящей работы — определить влияние граничных условий на параметры низкотемпературного ΔT -эффекта.

Теоретическая часть

Физическая модель низкотемпературного ΔT -эффекта основывается на:

1) решении трехмерного уравнения теплопроводности, позволившего найти распределение температур в ленточных образцах АМС в процессе НТО, определить скорость их охлаждения $V \approx 10^4 - 10^5$ К/с для типичных значений теплофизических параметров аморфных сплавов и толщины лент (около 20–30 мкм), которая по порядку величины сопоставима со скоростью процесса закалки из расплава;

2) решении уравнений термоупругости, из которого найдена максимальная величина термоупругих напряжений $\sigma \approx 10^7 - 10^8$ Н/м². Как показывают оценки, этих напряжений достаточно для разрыва ковалентных связей ассоциатов (боридов, фосфидов, силицидов и т.д.) и неоднородностей другой природы, находящихся в расплаве и переходящих в аморфную ленту в процессе ее изготовления;

3) решении волновых уравнений, позволивших установить, что только продольные колебания образцов АМС после полного охлаждения последних являются движущей силой дрейфа атомов, ответственного за необратимые изменения структуры и физических свойств АМС после завершения НТО.

Рассмотрим более подробно колебания ленточного образца АМС в ходе НТО. Совместим начало координат с его геометрическим центром, а оси X, Y, Z направим параллельно длине, ширине и толщине. Так как температурное поле симметрично относительно осей X, Y, Z образца АМС [3], представляющего тонкую пластинку, и поскольку ее толщина (20–30 мкм) не менее чем на три порядка меньше длины и ширины, то в любой момент времени изгибающие моменты относительно нейтральных плоскостей равны нулю. Из этого следует, что пластинка может совершать только продольные колебания. Так как она является тонкой, задача о колебаниях сводится к двумерной задаче. Это объясняется еще и пренебрежимо малой скоростью охлаждения вдоль осей X и Y по сравнению со скоростью охлаждения в поперечном направлении ($V \approx 10^4 - 10^5$ К/с, (см. п.1 модели)). Время полного охлаждения пластинки для типичных теплофизических и массовых характеристик материала АМС и ее геометрических размеров составляет величину $\tau_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ с. Таким образом, продольные колебания пластинки начинаются с момента ее полного охлаждения. В работе [5] показано, что система уравнений, описывающая продольные колебания пластинки, приобретает особенно простой вид после введения параметров $D = \partial u / \partial x + \partial v / \partial y$; $2\Omega = \partial v / \partial y - \partial u / \partial x$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial x} - (1 - \nu) \frac{\partial \Omega}{\partial y} &= \rho [(1 - \nu^2) / E] \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial D}{\partial y} + (1 - \nu) \frac{\partial \Omega}{\partial x} &= \rho [(1 - \nu^2) / E] \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где D — расширение элементарного объема; Ω — его вращение; u, v — компоненты вектора смещения вдоль осей X и Y соответственно; ρ — плотность; E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона. Начальные условия для пластинки со свободными краями имеют вид

$$\begin{aligned} u(x, y, 0) &= 0; \quad \frac{\partial u(x, y, 0)}{\partial x} = \varepsilon_0; \\ v(x, y, 0) &= 0; \quad \frac{\partial v(x, y, 0)}{\partial y} = \varepsilon_0. \end{aligned} \quad (2)$$

В начальных условиях мы принимаем $\varepsilon_0 = \alpha_0 \Delta T = \text{const}$ с целью упрощения и без того громоздких вычислений. Граничные условия для пластинки со свободными краями, отвечающие условию отсутствия напряжений на ее торцах, находим из соотношения $\sigma_{i,j} n_j = 0$, где $\sigma_{i,j}$ — компоненты тензора напряжений, n_j — нормаль к торцевым поверхностям. В нашем случае индекс j принимает значения 1 и 2, поэтому граничные условия имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(-R_1, y, t)}{\partial x} &= 0; \quad \frac{\partial u(R_1, y, t)}{\partial y} = 0; \\ \frac{\partial v(x, -R_2, t)}{\partial y} &= 0; \quad \frac{\partial v(x, R_2, t)}{\partial x} = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где R_1 и R_2 — половина длины и ширины пластинки соответственно. Для пластинки с закрепленными краями начальные и граничные условия (отвечающие отсутствию смещений ее торцов и наклона нейтральных плоскостей на контуре закрепления) имеют вид

$$\begin{aligned} u(x, y, 0) = 0; \quad v(x, y, 0) = -\varepsilon_0; \\ \frac{\partial u(x, y, 0)}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial v(x, y, 0)}{\partial y} = -\varepsilon_0; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} u(-R_1, y, t) = 0; \quad u(R_1, y, t) = 0; \\ v(x, -R_2, t) = 0; \quad v(x, R_2, t) = 0; \\ \frac{\partial u(-R_1, y, t)}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial u(R_1, y, t)}{\partial y} = 0; \\ \frac{\partial v(x, -R_2, t)}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial v(x, R_2, t)}{\partial x} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

После преобразований из системы уравнений (1) получаем уравнения, описывающие продольные колебания пластинки:

$$\Delta D = \left[\frac{\rho(1-\nu^2)}{E} \right] \frac{\partial^2 D}{\partial t^2}, \quad \Delta \Omega = \left[\frac{\rho(1+\nu)}{E} \right] \frac{\partial^2 \Omega}{\partial t^2}. \quad (6)$$

Уравнения системы (6) решены методом разделения переменных. С учетом начальных (2) и граничных (3) условий для пластинки со свободными краями, а также после нормировки собственных функций окончательно получаем

$$D = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} B_{n,m} \sin(\bar{\lambda}_{n,m}^{-1/2} a_1 t) V_{n,m}(x, y), \quad (7)$$

где $a_1 = [E/\rho(1-\nu^2)]^{1/2}$ — скорость звука в материале АМС; $\bar{\lambda}_{n,m} = [(2\pi n/R_1)^2 + (2\pi m/R_2)^2]$; $B_{n,m} = 32(a_1 \lambda^{1/2})^{-1} R_1 R_2 \alpha_0 \Delta T / (n m \tau_0)$; $V_{n,m}(x, y) = (R_1 R_2)^{-1/2} [\sin(\pi n x / 2 R_1)] [\sin(\pi m y / 2 R_2)]$; $\varepsilon_0 = \alpha_0 \Delta T$.

Сдвиговые колебания в пластинке со свободными краями отсутствуют. Это следует из того, что в процессе охлаждения не происходит ее деформации и, следовательно, вращение $2\Omega = \partial u_2 / \partial x - \partial u_1 / \partial y$ тождественно равно нулю. Решения, полученные в аналитическом виде, позволили связать частоты собственных продольных колебаний пластинки с ее геометрическими размерами и механическими характеристиками материала АМС:

$$\bar{\omega}_{n,m} = \left[\frac{E}{2\rho(1-\nu^2)} \right]^{1/2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left[\left(\frac{n}{R_1} \right)^2 + \left(\frac{m}{R_2} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (8)$$

где $\bar{\omega}_{n,m}$ — собственные частоты колебаний растяжения-сжатия.

Для пластинки с закрепленными краями система уравнений (6) с начальными условиями (4) и граничными условиями (5) имеет нулевое решение, т. е. продольные колебания в ней отсутствуют.

Экспериментальная часть

В процессе исследований установлено, что при низкотемпературном термоциклировании характеристики гистерезисного цикла (намагниченность B_m и коэрцитивная сила H_c), экваториальный эффект Керра и спектроэллипсометрические параметры, отражающие изменение состояния электронов проводимости в приповерхностных слоях АМС, изменяются наиболее заметно. Эксперименты были проведены при двух видах граничных условий: со свободными и с закрепленными краями. Для измерения магнитных свойств квазистатическим методом при частоте перемагничивания 50 Гц из отрезков лент были изготовлены магнитопроводы. Перед НТО лентам придавалась спиралеобразная форма без скрепляющих соединений (граничные условия со свободными краями) и с двумя жесткими соединениями, фиксирующими минимальный диаметр, при этом лента принимала форму разомкнутых восьмерок, вложенных одна в другую (граничные условия с закрепленными краями). Влияние граничных условий закрепления наглядно демонстрирует рис. 1. Видно, что низкотемпературное термоциклирование ленточных образцов с закрепленными краями не оказало никакого влияния на изменение как B_m , так и H_c . Обработка с незакрепленными концами привела к увеличению намагниченности насыщения и уменьшению коэрцитивной силы (вставка на рис. 1). Аналогичные эксперименты были проведены для ленточных образцов, имеющих размеры 20×30 мм. Для этого были изготовлены две пластины с отверстиями на 1–2 мм меньше размеров образцов АМС. Последние закреплялись между этими пластинами (на края ряда образцов наносился эпоксидный клей), а между собой пластины соединялись зажимными винтами. Аналогичные образцы со свободными краями одновременно подвергались НТО той же продолжительности. Полученные результаты представлены на рис. 2 и 3. Величина экваториального эффекта Керра также зависела от условий закрепления ленточных образцов АМС в ходе НТО. На образцах со свободными краями обнаружено изменение эффекта Керра в зависимости от параметров НТО и состава сплавов. Для закрепленных образцов эффект Керра не изменялся по сравнению с образцами в исходном состоянии. Спектроэллипсометрические исследования образцов с закрепленными краями показали незначительные изменения состава приповерхностных слоев, толщина которых не превышала 2–4 нм, и уже после первого травления поверхности аргоном эти изменения полностью исчезали.

Обсуждение результатов

Проведенные экспериментальные исследования позволили определить необходимые условия реализации низкотемпературного ΔT -эффекта, одним из условий являются продольные колебания ленточных

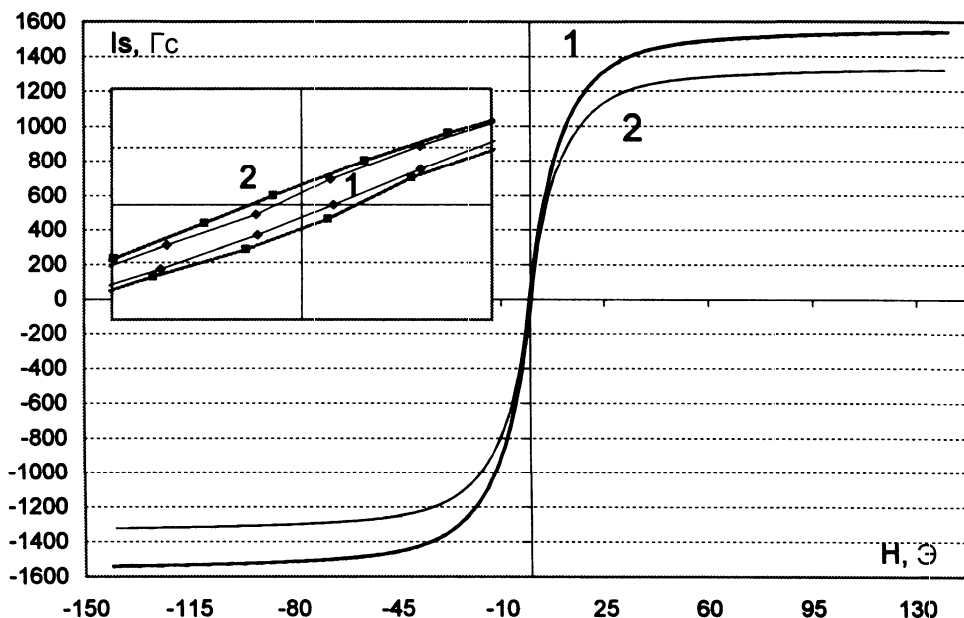


Рис. 1. Влияние граничных условий низкотемпературной обработки на петли гистерезиса сплава $Fe_{60.8}Co_{20.2}Si_5V_{14}$ (на врезке — центральная часть петель): 1 — образец после НТО со свободными концами, 2 — необработанный образец (совпадает с петлей гистерезиса для образца после НТО с закрепленными концами)

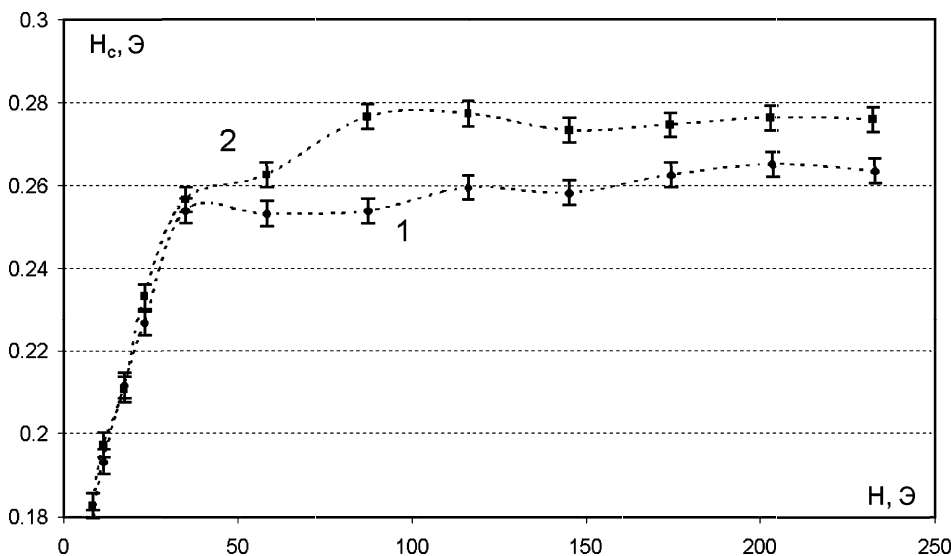


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы сплава $Fe_{60.8}Co_{20.2}Si_5V_{14}$ от граничных условий при низкотемпературной обработке (НТО): 1 — образец после НТО со свободными концами, 2 — образец после НТО с закрепленными концами

образцов в процессе НТО. Как следует из физической модели эффекта, термоупругие напряжения вызывают разрушение неоднородностей различной природы, в том числе разрыв ковалентных связей ассоциатов, а колебания ленточных образцов АМС являются движущей силой дрейфа продуктов разрушения (отдельных атомов или групп атомов), осуществляющих структурные перестройки и способствующих релаксации внутренних напряжений. Этим объясняется снижение коэрцитивной силы, изменение энергетического состояния электронов проводимости АМС после НТО, обнаруженное с помощью экваториального эффекта Керра и спектроскопии. Эти изменения являются эксперимен-

тальным доказательством необратимости процесса структурных перестроек, вызывающих переход АМС в состояние с новым ближним порядком [6]. Полученные данные термомангнитных исследований о смещении температуры Кюри АМС после НТО являются еще одним важным аргументом в пользу необратимости ΔT -эффекта [7]. Однако все вышесказанное относится к образцам АМС, края которых в ходе НТО являются свободными. В образцах с закрепленными краями также возникают термоупругие напряжения, способные вызвать разрушение неоднородностей различной природы, как и в образцах со свободными краями. После полного охлаждения в образцах с закрепленными краями возникают

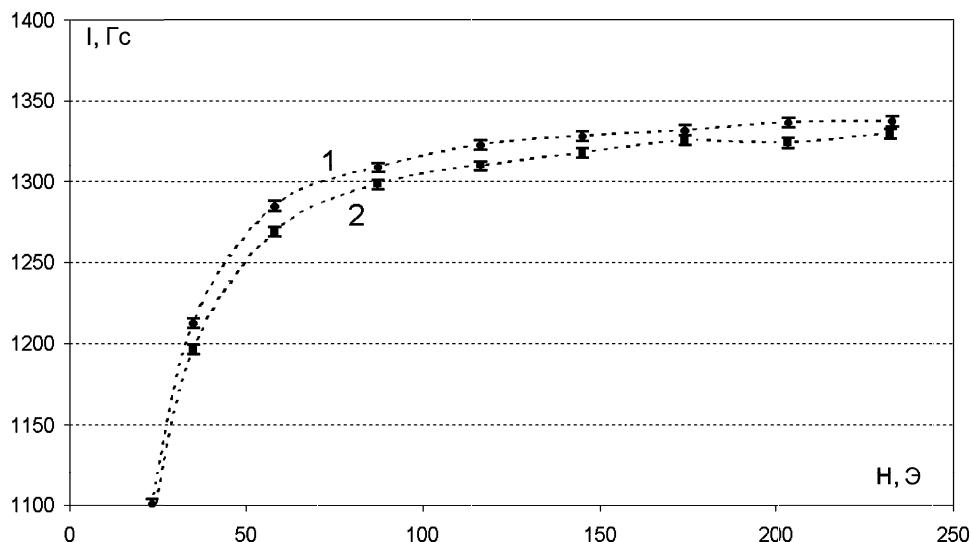


Рис. 3. Зависимость намагниченности сплава $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{Si}_5\text{B}_{14}$ от граничных условий при низкотемпературной обработке (НТО): 1 — образец после НТО со свободными концами, 2 — образец после НТО с закрепленными концами

статические растягивающие напряжения, обусловленные только перепадом температур $\sigma_{\text{int}} = E\alpha_0\Delta T$. Они являются движущей силой процесса ползучести (крипа). Таким образом, дрейф атомов направлен на релаксацию постоянных растягивающих напряжений σ_{int} . Для образцов АМС со свободными краями продольные колебания в ходе НТО приводят к релаксации внутренних напряжений σ_{rel} , обусловленных неоднородностями структуры. Различие процессов ползучести и релаксации внутренних напряжений σ_{rel} находит отражение в изменении физических свойств образцов АМС со свободными и закрепленными краями. Это различие подтверждается проведенными экспериментами, свидетельствующими о принципиально отличающемся характере изменения магнитных характеристик АМС, экваториального эффекта Керра и данных спектроскопических измерений. Продольные колебания образцов АМС при НТО являются, в сущности, единственным механизмом дрейфа атомов, так как известно, что интенсивность процесса структурной релаксации пропорциональна $\exp[-U_i/kT]$, где U_i — средняя величина межатомных барьеров, k — постоянная Больцмана, T — температура (ее роль при температурах жидкого азота (гелия) пренебрежимо мала).

Заключение

Проведенные исследования являются еще одним экспериментальным доказательством, подтверждающим физическую модель низкотемпературного ΔT -эффекта. Разработанная модель прошла экспериментальную апробацию и объясняет полученные к настоящему времени результаты, а также может служить основой для создания микроскопических механизмов, ответственных за необратимые изменения структуры и физических свойств АМС после НТО, которые позволяют целенаправленно воздействовать на макроскопические свойства материала АМС с целью повышения его эксплуатационных ха-

рактеристик. Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) продольные колебания образцов АМС в ходе НТО являются движущей силой дрейфа атомов, осуществляющих необратимые структурные перестройки и релаксацию внутренних напряжений, обусловленных неоднородностями различной природы, в том числе ассоциатами;

2) дрейф атомов вызывает изменение ближнего порядка, гомогенизацию структуры и эволюцию макроскопических свойств АМС;

3) продольные колебания образцов АМС являются, по существу, единственным механизмом перемещения атомов, поскольку роль структурной релаксации при $T < 373$ К пренебрежимо мала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-02-16312).

Литература

1. Зайченко С.Г., Глезер А.М., Ганьшина Е.А. и др. // ДАН. 1999. **367**, № 4. С. 478.
2. Zaichenko S.G., Perov N.S., Glezer A.M. et al. // JMMM. 2000. **215–216**. P. 297.
3. Глезер А.М., Зайченко С.Г., Перов Н.С., Ганьшина Е.А. Изв. АН. Сер. физ. 2001. **65**, № 10. С. 1472.
4. Popel P., Sidorov V. // Mater. Sci. Eng. 1997. **A225–227**. P. 237.
5. Ляв А. Математическая теория упругости. М.; Л.: ГРОЛит, 1935.
6. Зайченко С.Г., Радковская А.А., Ганьшина Е.А., Сивов А.Н. // Тр. Междунар. Байкальской конф. «Магнитные материалы», 21–24 сентября 2001 г. Иркутск, 2001.
7. Зайченко С.Г., Пот С., Глезер А.М. // Тр. 7-й Всерос. конф. с международным участием «Аморфные прецизионные сплавы: технология, свойства, применение», 14–16 ноября 2000 г. М., 2000.