

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.1'25'782.781:537.622.4

СТРУКТУРА СПЛАВА  $Fe_{63.5}Ni_{10}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ ,  
НАНОКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО  
В ПРИСУТСТВИИ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ

© 2019 г. В. А. Лукшина<sup>a, b, \*</sup>, Н. В. Дмитриева<sup>a</sup>, Е. Г. Волкова<sup>a</sup>, Д. А. Шишкин<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: lukshina@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

После доработки 06.06.2019 г.

Принята к публикации 13.06.2019 г.

Исследована структура сплава  $Fe_{63.5}Ni_{10}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ , представляющего собой классический Файнмет с введенными в него 10 ат. % Ni за счет Fe, после кристаллизации в присутствии растягивающих напряжений. Получено, что в сплаве при кристаллизации (520°C) как в присутствии растягивающей нагрузки, так и без нее, с увеличением продолжительности отжига от 10 мин до 1 ч формируются нанокристаллы твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si и  $Fe_3Si$ -фазы. При дальнейшем увеличении продолжительности отжига от 1 до 4 ч в сплаве появляется тетрагональная фаза  $Fe_3NiSi_{1.5}$ . Показана связь структурного состояния (фазового состава) сплава  $Fe_{63.5}Ni_{10}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$  с его магнитными свойствами и типом наведенной магнитной анизотропии. Так, наблюдаемый ранее в образцах изучаемого сплава рост коэрцитивной силы при увеличении продолжительности отжига до 4 ч связан с появлением в сплаве тетрагональной фазы. Поперечная магнитная анизотропия, наводимая в сплаве в процессе нанокристаллизующего отжига в присутствии растягивающей нагрузки, связана с формированием нанокристаллов твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si и фазы  $Fe_3Si$  с отрицательной магнитострикцией.

**Ключевые слова:** файнмет с добавкой никеля, нанокристаллизующий отжиг, термомеханическая обработка, структура

**DOI:** 10.1134/S0015323019120118

ВВЕДЕНИЕ

В [1] было рассмотрено влияние введения 10 ат. % никеля на магнитные свойства классического Файнмета ( $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ ). Было получено, что в сплаве с никелем при нанокристаллизующем отжиге (НО) (520°C) как в присутствии растягивающей нагрузки (термомеханическая обработка – ТМехО), так и без нее (НО) с увеличением продолжительности отжига от 1 до 4 ч наблюдается рост коэрцитивной силы. Было установлено, что введение 10 ат. % никеля в нанокристаллический сплав  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$  не влияет на тип магнитной анизотропии, наведенной в процессе ТМехО, практически не влияет на константу наведенной магнитной анизотропии (НМА), но приводит к замедлению процесса наведения магнитной анизотропии при  $\sigma \leq 200$  МПа.

Из структурных исследований [2, 3] следует, что введение Ni в классический Файнмет меняет состав имевшихся в сплаве структурных компонент и появляются новые фазы. Причем эти изменения зависят от содержания никеля и

температуры кристаллизации. В [2] в сплавах  $Fe_{73.5-x}Ni_xCu_1Si_{13.5}B_9Nb_3$  ( $x = 0, 10, 20, 30, 40$  ат. %) установлено наличие двух стадий в процессе кристаллизации. Так в сплавах с содержанием  $Ni \geq 10$  ат. % при температурах отжига  $\geq 500^\circ C$  кристаллизация осуществляется в две стадии. На начальной стадии вследствие диффузии никеля в кристаллическую решетку нанокристаллов твердого раствора на основе Fe и Si появляются нанокристаллы твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si. При увеличении продолжительности отжига, благодаря продолжающейся диффузии атомов Ni в кристаллическую решетку нанокристаллов, формируется тетрагональная фаза  $Fe_3NiSi_{1.5}$ . В сплавах с содержанием Ni менее 10 ат. % при температурах отжига до 500°C осуществляется только первая стадия кристаллизации: образуются нанокристаллы неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si.

Изменение фазового состава при введении никеля в классический Файнмет оказывает влияние на его магнитные свойства. В [3] при комплексном исследовании магнитных свойств и структу-

ры сплавов  $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  ( $x = 0-25$  ат. %) показано, что при температуре отжига  $550^\circ\text{C}$  1 ч наблюдаемое в сплавах с содержанием никеля 20 и 25 ат. % ухудшение магнитных свойств (коэрцитивная сила 1680 и 2600 А/м соответственно) связано с образованием в сплавах тетрагональной фазы  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$ . Показано, что нанокристаллы неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si формируются в сплавах с содержанием никеля, меньшим 15 ат. % (при температурах отжига до  $550^\circ\text{C}$ ), что не приводит к значительному изменению магнитных свойств в этих сплавах после НО по сравнению со сплавом без никеля (коэрцитивная сила не выше 20 А/м).

В [1] исследуемый сплав проходил кристаллизацию в присутствии растягивающих напряжений, это могло оказать влияние на процесс фазового расслоения в сплаве.

Целью настоящей работы было исследование структуры сплава  $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ , нанокристаллизованного в присутствии растягивающей нагрузки и без нее, и сопоставление полученных результатов с магнитными свойствами, опубликованными в [1].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемый сплав в виде ленты толщиной 20 мкм, шириной 1 мм был получен в аморфном состоянии методом закалки из расплава на вращающийся массивный диск. НО и ТМехО, совмещенная с НО, проводили на воздухе. Все параметры НО и ТМехО (температура, продолжительность,  $\sigma$  в процессе ТМехО) такие же, как и в [1]. Температура НО исследуемого сплава  $520^\circ\text{C}$ . Продолжительность НО варьировали от 10 мин до 4 ч, величина растягивающих напряжений ( $\sigma$ ) в процессе ТМехО составляла 200 и 290 МПа.

Методы контроля магнитного состояния образцов сплава описаны в [1].

Структура сплава исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 200СХ. Поверхности образцов для исследования приготовлены с помощью электрополировки в электролите ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$ ). Данные для расчета среднего размера зерна и гистограмм распределения зерен по размерам получены в процессе обработки темнопольных снимков. Размер зерна измеряли методом секущих, для каждого образца было обчислено около 300 зерен.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные исследования были проведены на образцах, прошедших НО и ТМехО, совмещенную с НО, продолжительностью 1, 2.5 и 4 ч.

Выбранная температура НО позволяет подробно проследить за изменением не только магнитных свойств [1], но и структуры исследуемого сплава с увеличением продолжительности нанокристаллизующего отжига.

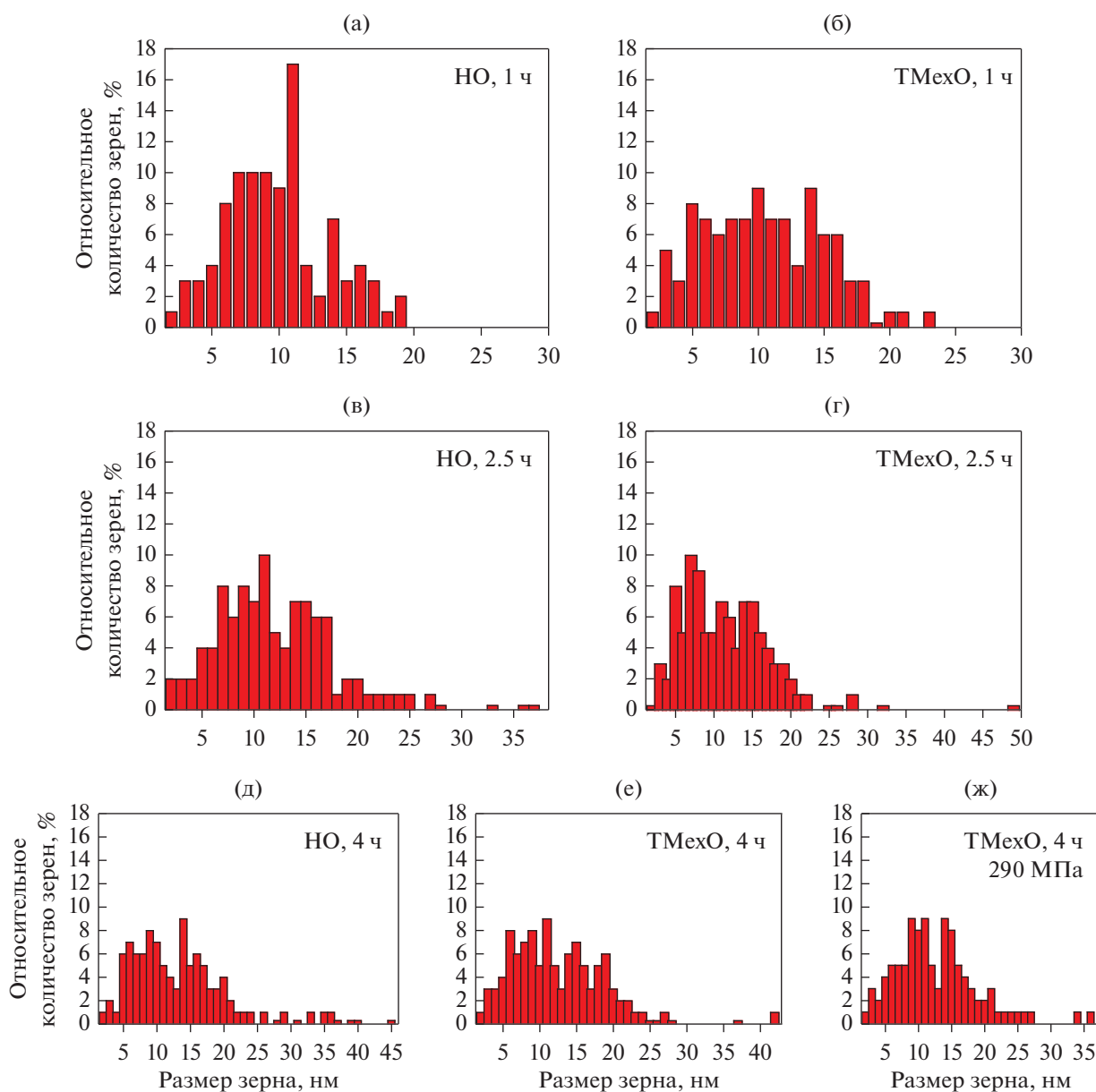
В [1] было высказано предположение, что наблюдаемый рост коэрцитивной силы ( $H_c$ ) исследуемого сплава с увеличением продолжительности НО и ТМехО от 1 до 4 ч может быть обусловлен увеличением размера зерна и (или) появлением новых фаз в сплаве.

Для образцов, выбранных для структурных исследований, был проведен подсчет среднего размера зерна и построены гистограммы распределения зерен по размерам (рис. 1). Снимки структуры и картины микродифракции после НО и ТМехО разной продолжительности представлены на рис. 2, 3 и 4. Средний размер зерна при продолжительности обработок 1, 2.5 и 4 ч для НО—10, 12 и 13 нм и для ТМехО—10, 11 и 12 нм соответственно. Погрешность измерения размера зерна составляет 2 нм. Можно сказать, что присутствие растягивающих напряжений в процессе данных кристаллизующих отжигов практически не оказывает влияния на средний размер зерна исследуемого сплава. Изменения размера зерна находятся в пределах погрешности его измерения. Хотя из рис. 1 мы видим, что после ТМехО по сравнению с НО увеличивается вклад от мелких зерен, максимумы на гистограммах смещаются в сторону более мелких зерен. Данный эффект можно объяснить внутрифазовым расслоением [4] в процессе деформации при ТМехО. В аморфной матрице под действием сдвиговых напряжений происходит расслоение на наномасштабные кластеры, обогащенные различными компонентами.

При увеличении продолжительности НО и ТМехО от 1 до 4 ч средний размер зерна исследуемого сплава практически не изменяется в пределах погрешности его измерения, но увеличивается вклад от более крупных зерен. Как видно из гистограмм на рис. 1 (см. в-г, д-е-ж), относительное количество зерен размером более 25 нм незначительно (2–7% от общего количества зерен) и примерно одинаковое для НО и ТМехО продолжительностью 2.5 и 4 ч. Хотя коэрцитивная сила после НО и ТМехО в течение 4 ч по сравнению с 2.5 ч примерно в 2.5–3 раза больше [1]. Такое увеличение количества зерен размером более 25 нм не может привести к наблюдаемому росту коэрцитивной силы при НО и ТМехО с увеличением продолжительности обработок до 4 ч.

Рассмотрим картины микродифракции и снимки структуры сплава после НО и ТМехО различной продолжительности, представленные на рис. 2, 3 и 4.

Из анализа картин микродифракции после НО  $520^\circ\text{C}$ , 1 ч (рис. 2а) можно сказать, что формируются нанокристаллы твердого раствора



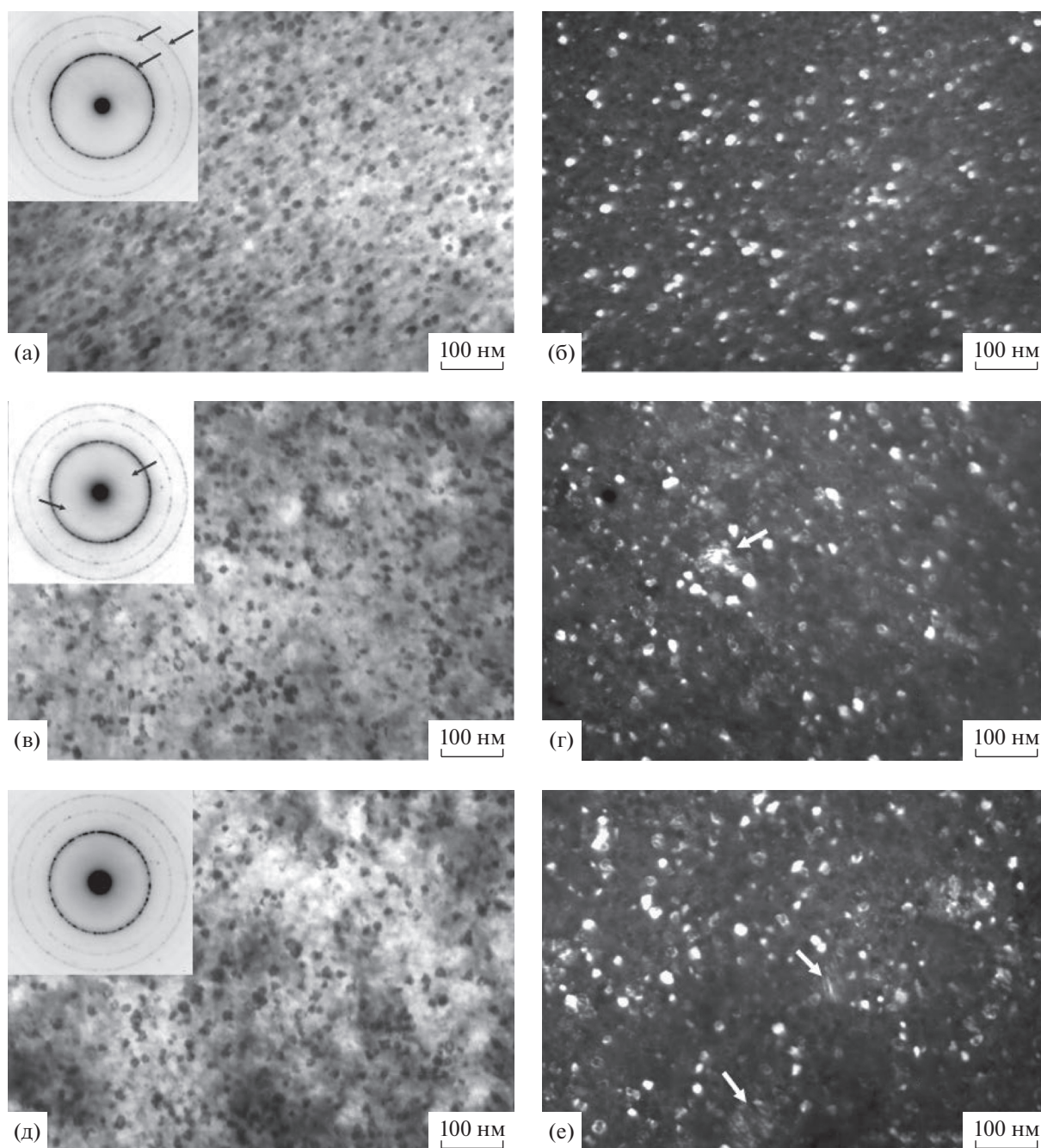
**Рис. 1.** Гистограммы распределения зерен по размерам после НО (а, в, д) и после ТМехО с  $\sigma = 200$  МПа (б, г, е) и с  $\sigma = 290$  МПа (ж). Продолжительность НО и ТМехО: а, б – 1, в, г – 2.5 и д, е, ж – 4 ч.

$\alpha$ -(Fe, Ni)Si и имеются слабые рефлексы от фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Снимки структуры и картина микродифракции образцов после термомеханической обработки рис. 3а, 3б не отличаются от снимков для образца после НО, состав фаз тот же.

С увеличением времени НО до 2.5 ч на снимках структуры (рис. 2в, 2г), особенно на темнопольном изображении, хорошо видно появление более крупных отдельных кристаллитов размером около 30 нм. Морфологически эти зерна отличаются от зерен фаз  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si и  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Наблюдаемая нами морфология структуры фазы  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$  аналогична представленной в [2]. На картине мик-

родифракции появляются рефлексы, которые можно отнести к фазе  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$ . После термомеханической обработки на снимках структуры (рис. 3в, 3г), как и для НО, наблюдаются крупные зерна, а на картине микродифракции фиксируются рефлексы от фазы  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$ .

После НО в течение 4 ч на снимках структуры (рис. 2д и е), видны отдельные крупные зерна, продолжается формирование фазы  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$ . На снимках структуры после ТМехО в течение 4 ч с  $\sigma = 200$  МПа (рис. 3д, 3е) и с  $\sigma = 290$  МПа (рис. 4а, 4б) четко видны зерна фазы  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$ , а на картинах микродифракции – рефлексы данной фазы.

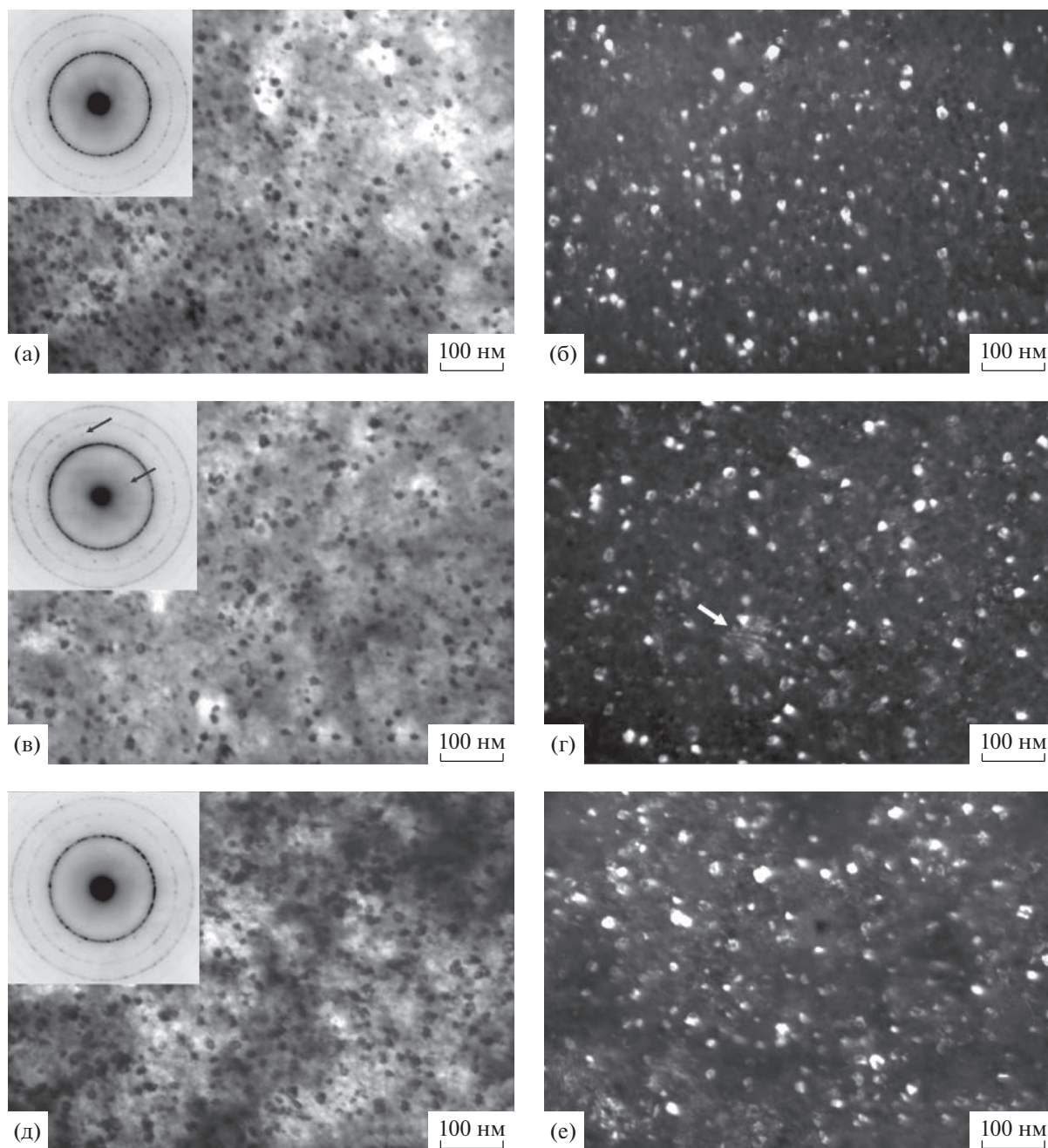


**Рис. 2.** Структура образцов исследуемого сплава после НО 520°С продолжительностью: а, б – 1; в, г – 2.5; д, е – 4 ч. Светлопольные изображения и картины микродифракции (а, в, д); темнопольные изображения (б, г, е), стрелками показаны крупные зерна фазы  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$  (г, е). На картине микродифракции (а) стрелками указаны кольца  $\alpha\text{-(Fe, Ni)Si}$  110, 200, 211 соответственно. На картине микродифракции (в) стрелками указаны рефлексы  $\text{Fe}_3\text{Si}$  110, 200 соответственно.

По анализу картин микродифракции после НО и ТМехО в течение 4 ч можно сказать, что в сплаве присутствуют нанокристаллы твердого раствора  $\alpha\text{-(Fe, Ni)Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и фазы  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$ .

Из анализа снимков структуры и картин микродифракции можно заключить, что фазовый состав образцов исследуемого сплава после НО и

ТМехО определяется продолжительностью обработок. Нанокристаллизующий отжиг и ТМехО в течение 1 ч приводят к формированию фаз  $\alpha\text{-(Fe, Ni)Si}$  и  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . При увеличении продолжительности обработок до 2.5 и 4 ч на картинах микродифракции после НО и ТМехО, рис. 2в, 2д и рис. 3в, 3д, рис. 4а, соответственно, появляются



**Рис. 3.** Структура образцов исследуемого сплава после ТМехО с  $\sigma = 200$  МПа при  $520^\circ\text{C}$  продолжительностью: а, б – 1, в, г – 2.5, д, е – 4 ч. Светлопольные изображения и картины микродифракции (а, в, д); темнопольные изображения (б, г, е), стрелкой показано зерно  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$  фазы (г). На картине микродифракции (в) стрелками показаны рефлексы фазы  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$ .

еще рефлексы тетрагональной фазы  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$ . На снимках структуры, особенно в темнопольном изображении, хорошо видно появление более крупных отдельных кристаллитов размером более 25 нм (см. рис. 2г, 2е, 3г, 3е, 4б), которые относятся к тетрагональной фазе. Как показано в [3], появление этой фазы приводит к ухудшению магнитных свойств, в частности, к росту коэрцитив-

ной силы более, чем на два порядка. В [1] для исследуемого сплава получено, что при продолжительностях обработок более двух часов наблюдается рост  $H_c$  более чем в 200 раз для НО и более чем в 20 раз для ТМехО.

Таким образом, рост коэрцитивной силы может быть обусловлен появлением в структуре исследуемого сплава тетрагональной фазы.

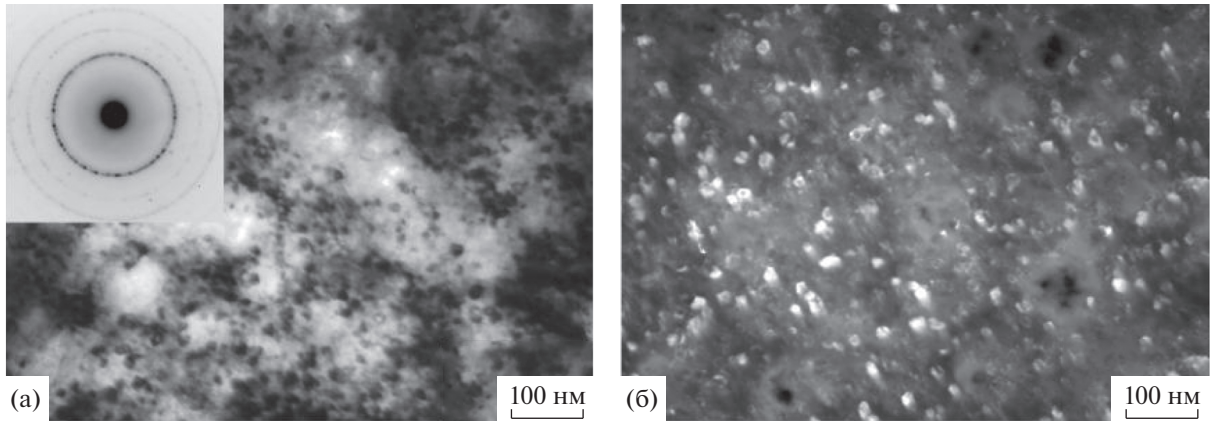


Рис. 4. Структура сплава после TMeXO с  $\sigma = 290$  МПа,  $520^\circ\text{C}$ , 4 ч: а – светлое поле и картина микродифракции; б – темное поле.

Для классического Файнмета в процессе структурных исследований (мессбауэровская спектроскопия и электронная микроскопия) показано [5], что формирование поперечной анизотропии связано с фазой твердого раствора на основе Fe и Si с содержанием кремния более 14 ат. %. Магнитострикция этой фазы отрицательная, и напряжения при растяжении выстраивают магнитные моменты поперек направления растяжения. Т.е. НМА в классическом Файнмете определяется объемом этой фазы и ее магнитоупругими свойствами.

Наведение в образцах исследуемого сплава в результате TMeXO поперечной магнитной анизотропии [1] свидетельствует о том, что в процессе обработки в сплаве образуются фазы с отрицательной магнитострикцией. Как показали структурные исследования, выполненные в настоящей работе, после TMeXO в течение 1 ч в сплаве присутствуют фаза твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si и небольшое количество фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$  с отрицательной магнитострикцией. При этой продолжительности TMeXO константа НМА достигает насыщения, которое не может быть обеспечено только фазой  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Поэтому можно предположить, что магнитострикция фазы твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si – отрицательная.

В [6] исследовано влияние введения никеля (0–40 ат. %) в Файнмет на его магнитострикцию насыщения ( $\lambda_s$ ) в аморфном и нанокристаллическом состояниях. Нанокристаллизующий отжиг образцов проводили в течение 1 ч при температурах в диапазоне  $470$ – $580^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. Для сплава с 10 ат. % Ni и для Файнмета с ростом температуры отжига от  $470$  до  $540^\circ\text{C}$  наблюдается уменьшение  $\lambda_s$ . Это может быть связано с тем, что в сплаве с 10 ат. % Ni, так же как в Файнмете, при кристаллизации в указанном температурном ин-

тервале формируется фаза с отрицательной магнитострикцией.

Таким образом, при продолжительности TMeXO до 1 ч можно сказать, что поперечная магнитная анизотропия в исследуемом сплаве наводится благодаря наличию фаз  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si и  $\text{Fe}_3\text{Si}$  с отрицательной магнитострикцией. НМА определяется объемом этих фаз.

В [3] приведены значения коэрцитивной силы и магнитострикции насыщения сплавов  $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  с содержанием никеля  $x = 0$ –25 ат. %, отожженных при температуре выше  $550^\circ\text{C}$ . Из этих данных следует, что при содержании Ni в сплаве более 15 ат. % возрастает не только  $H_c$  сплава, но и его  $\lambda_s$ . На этом основании можно предположить, что  $\lambda_s$  тетрагональной фазы, обуславливающей рост  $H_c$  сплава, положительная, что и приводит к росту магнитострикции сплава.

Как показано в [1], константа НМА практически не меняется по величине с увеличением продолжительности TMeXO от 1 (время достижения константой НМА насыщения) до 4 ч. Это возможно только в том случае, если при увеличении продолжительности TMeXO от 1 до 4 ч объем фаз с отрицательной магнитострикцией в сплаве не уменьшается. Хотя при продолжительности TMeXO 2 ч и более в сплаве формируется тетрагональная фаза, которая, возможно, как следует из данных [3], имеет положительную магнитострикцию. Исходя из этого, следует предположить, что реализуется механизм формирования тетрагональной фазы, описанный в [2]. С увеличением времени обработки при продолжающейся диффузии атомов Ni фаза твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si, вследствие дестабилизации кристаллической микроструктуры, распадается на фазу  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и тетрагональную фазу  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$ . Появление фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$  при формировании тетрагональной фазы сохраняет объем

фаз с отрицательной магнитострикцией в сплаве. Это обеспечивает постоянство константы НМА с ростом продолжительности ТМехО до 4 ч.

### ВЫВОДЫ

В результате исследования структуры сплава  $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  при кристаллизации при  $520^\circ\text{C}$  показано следующее.

Присутствие растягивающих напряжений в процессе кристаллизующих отжигов практически не оказывает влияния на средний размер зерна исследуемого сплава. Изменение размера зерна находится в пределах погрешности его измерения.

Фазовый состав образцов исследуемого сплава после НО и ТМехО определяется продолжительностью обработок. При кристаллизации как в присутствии растягивающей нагрузки, так и без нее с увеличением продолжительности отжига от 10 мин до 1 ч в сплаве формируются нанокристаллы твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si и фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . При дальнейшем увеличении продолжительности отжига от 1 до 4 ч в сплаве появляется тетрагональная фаза  $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$ , которая может приводить к росту коэрцитивной силы в образцах изучаемого сплава.

Формирование нанокристаллов твердого раствора  $\alpha$ -(Fe, Ni)Si и фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$  с отрицательной магнитострикцией может быть причиной возникновения поперечной магнитной анизотропии, наводимой в сплаве в процессе нанокристаллизующего отжига в присутствии растягивающей нагрузки.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (тема “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5) и проекта № 18-10-2-5 Программы УрО РАН. Электронно-микроскопические исследования выполнены в ОЭМ ЦКП ИФМ УрО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лушкина В.А., Дмитриева Н.В., Волкова Е.Г., Шишкин Д.А. Магнитные свойства сплава  $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ , нанокристаллизованного в присутствии растягивающих напряжений // ФММ. 2019. Т. 120. № 4. С. 346–351.
2. Duhaj P., Švec P., Sitec J., Janičkovič D. Thermodynamic, kinetic and structural aspects of the formation of nanocrystalline phases in  $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloys // Mater. Sci. Eng. 2001. V. A304–306. P. 178–186.
3. Agudo P., Vázquez M. Influence of Ni on structural and magnetic properties of  $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  ( $0 \leq x \leq 25$ ) alloys // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 023901.
4. Глезер А.М., Плотникова М.Р., Шалимова А.В., Перов Н.С. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. II. Магнитные свойства // Изв. РАН. Сер. физическая. 2009. Т. 73. № 9. С. 1310–1314.
5. Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Волкова Е.Г., Лушкина В.А., Потапов А.П., Свалов А.В. Структура и магнитные свойства нанокристаллических сплавов системы FeCuNbSiB после термомеханической обработки // ФММ. 2006. Т. 102. № 3. С. 290–295.
6. Vlasák G., Švec P., Duhaj P. Evolution of magnetostriction in  $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  ( $x = 0, 10, 20, 40$ ) alloy in course of transformation // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 254–255. P. 225–227.