

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.26:537.622.4

ТЕМПЕРАТУРА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2019 г. Н. А. Скулкина^{а, *, **}, О. А. Иванов^а, А. К. Мазеева^б, П. А. Кузнецов^б,
В. И. Чекис^а, Н. Д. Денисов^а

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^бНИИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”,
ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

*e-mail: nadezhda-skulkina@yandex.ru

**e-mail: nadezhda.skulkina@urfu.ru

Поступила в редакцию 11.12.2018 г.

После доработки 15.01.2019 г.

Принята к публикации 24.01.2019 г.

На примере образцов ленты аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B) с близкой к нулю магнитострикцией насыщения изучено влияние полимерного покрытия, применяемого при изготовлении магнитных экранов, и условий его формирования на распределение намагниченности и магнитные свойства. Покрытие наносили в интервале температур 90–130°C на ленту после термообработок на воздухе, формирующих состояние с отрицательной магнитострикцией насыщения. Исследовано изменение магнитных характеристик на протяжении 2 лет. Показано, что существует интервал температур, в котором при формировании покрытия происходит изменение знака магнитострикции насыщения. Оно обусловлено изменением структурно-фазового состояния ленты из-за диффузионных процессов при ее нагревании. Формирование покрытия способствует уменьшению максимальной магнитной проницаемости, тем не менее на протяжении 2 лет не наблюдается снижения μ_{\max} в ленте с покрытием, сформированным в интервале температур 110–130°C.

Ключевые слова: аморфные магнитомягкие сплавы, термообработка, магнитная проницаемость, распределение намагниченности, магнитострикция насыщения, прессующее давление, полимерное покрытие, изменение магнитных характеристик с течением времени

DOI: 10.1134/S0015323019060123

ВВЕДЕНИЕ

Ленты аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта находят применение в магнитном экранировании, поскольку обладают близкой к нулю магнитострикцией насыщения и высокими значениями максимальной магнитной проницаемости. При изготовлении магнитного экрана зачастую необходимо формирование на поверхности ленты склеивающего полимерного покрытия (ПП). При изготовлении экрана, разработанного в ЦНИИ КМ “Прометей” [1], в качестве связующего используется двустороннее полимерное покрытие (ПЭТФ), которое формируется в интервале температур 90–130°C в присутствии прессующего давления (ПД) и выполняет защитные функции. Поверхностные покрытия, формируемые на лентах аморфных магнитомягких сплавов, как правило, являются магнитоактивными

ми. Индуцируемые ими напряжения влияют на распределение намагниченности, процессы намагничивания и, следовательно, на магнитные свойства [2–7]. Вследствие усадки пленки при охлаждении полимерное покрытие создает плоские сжимающие напряжения [8]. Прессующее давление и полимерное покрытие индуцируют напряжения, которые оказывают противоположное воздействие на свойства ленты. Эти воздействия частично нивелируют друг друга при формировании покрытия. Степень влияния полимерного покрытия на магнитные свойства зависит от состояния ленты и знака магнитострикции насыщения в этом состоянии [8]. Она также зависит и от условий формирования полимерного покрытия [9]. Полимерное покрытие, формируемое на ленте аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B в состоянии с положительной магнитострикцией на-

Таблица 1. Влияние взаимодействия поверхности ленты сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–В с водой на распределение намагниченности и максимальную магнитную проницаемость

Состояние ленты	μ_{\max}	$V_{\text{орт}}, \%$	$V_{180}, \%$	$V_{90}, \%$	η
ТО 370°C, 10 мин	500000	14.3	53	33	1.61
Вода после ТО	490000	15.3	57	28	2.04
ТО 380°C, 10 мин	420000	11.7	58	30	1.92
Вода после ТО	430000	13.4	73	13.5	5.4

сыщения (после термообработок при 300 и 380°C с длительностью изотермической выдержки 60 и 40 мин) неоднозначно влияет на распределение намагниченности. В интервале температур формирования 90–110°C в течение 7 мин индуцируемые покрытием плоские сжимающие напряжения приводят к повышению объема доменов с ортогональной намагниченностью ($V_{\text{орт}}$), что соответствует состоянию с $\lambda_s > 0$. При температурах формирования 110–130°C наблюдается обратный эффект, связанный с изменением знака магнитострикции насыщения: плоские сжимающие напряжения способствуют переориентации намагниченности в плоскость ленты. Изменение знака λ_s связано с изменением структурно-фазового состояния ленты в результате ее повторного нагрева и выдержки при этих температурах [9]. Следует отметить, что индуцируемые покрытием плоские сжимающие напряжения во всем интервале температур его формирования способствуют уменьшению максимальной магнитной проницаемости вследствие повышения уровня внутренних напряжений. В этом случае наибольшее значение максимальной магнитной проницаемости составило около 300000. Примечателен тот факт, что на протяжении 9 мес. в ленте с полимерным покрытием имело место повышение μ_{\max} . Через 9 мес. наибольшее значение μ_{\max} составило 380000 при температуре формирования полимерного покрытия 90°C.

В настоящей работе исследовано влияние условий формирования полимерного покрытия на ленте в состоянии с отрицательной магнитострикцией насыщения, поскольку индуцируемые покрытием плоские сжимающие напряжения способствуют переориентации намагниченности в плоскость ленты и ослабляют стабилизацию границ доменов с планарной намагниченностью.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проведены на образцах в форме полос размерами 100 × 10 × 0.020 мм. Кривые намагничивания получены индукционно-импульсным методом с погрешностью измерения магнитной индукции и поля, не превышающей 2%, максимальной магнитной проницаемости – 3%.

Относительный объем доменов с ортогональной намагниченностью ($V_{\text{орт}}$) определяли из корреляционной зависимости между максимальными значениями остаточной индукции (B_r) и объема доменов с ортогональной намагниченностью, полученной при мессбаэровских исследованиях [7, 8]. Для определения распределения намагниченности в плоскости ленты: относительных объемов доменов с планарной (параллельной плоскости ленты) намагниченностью ($V_{\text{пл}}$), ориентированной вдоль (V_{180}) и поперек (V_{90}) ее оси, использовали зависимость остаточной индукции (B_r) от максимальной (B_m). Значения остаточной индукции, необходимые для построения зависимости $B_r(B_m)$, определяли из частных петель гистерезиса. Относительная погрешность определения распределения намагниченности не превышала 5%. Знак магнитострикции насыщения определяли при помощи обработки поверхности ленты водой комнатной температуры в течение 15 мин без видимого окисления поверхности [10–14]. Полимерное покрытие формировали в присутствии прессующего давления в интервале температур 90–130°C. Для разделения влияния прессующего давления и полимерного покрытия образцы подвергали обработке, имитирующей формирование покрытия: при тех же условиях, но без нанесения покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования условий формирования полимерного (ПЭТФ) покрытия на распределение намагниченности и максимальную магнитную проницаемость представлены на рисунках 1–6 и в табл. 1. Полимерное покрытие формировали на ленте, предварительно прошедшей термообработку на воздухе при 370 и 380°C с длительностью изотермической выдержки 10 мин. Обработка поверхности ленты водой показала, что при таком режиме отжига реализуется состояние с $\lambda_s < 0$. Индуцируемые внедренными в поверхность ленты атомами водорода и кислорода преимущественно плоские растягивающие напряжения способствуют переориентации намагниченности перпендикулярно направлению их действия: несколько увеличивается объем доменов с ортогональной намагничен-

ностью (см. табл. 1). Согласно теории направленного упорядочения, в плоскости ленты перпендикулярно ее оси образуется повышенная концентрация внедренных в поверхность ленты атомов, поскольку результирующая намагниченность после термообработок ориентирована вдоль оси ленты. В результате этого поперек оси ленты индуцируются анизотропные растягивающие напряжения, которые вызывают перераспределение намагниченности в ленте, увеличивая остроту магнитной текстуры $\eta = V_{180}/V_{90}$.

На рис. 1 и 3 показано влияние полимерного покрытия и прессующего давления на максимальную магнитную проницаемость образцов сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B, сформированного после термообработок на воздухе при 370 и 380°C с длительностью изотермической выдержки $\tau = 10$ мин. Видно (рис. 1а и 3а), что и в этом случае формирование полимерного покрытия приводит к снижению максимальной магнитной проницаемости во всем интервале температур его формирования. При этом значения максимальной магнитной проницаемости ленты с покрытием находятся в интервале от 200000 до 350000. Наибольшие значения μ_{\max} наблюдаются при температуре формирования 90°C.

Рис. 2 и 4 демонстрируют влияние полимерного покрытия, сформированного в интервале температур 90–130°C, на распределение намагниченности в ленте. Обращает на себя внимание тот факт, что и в этом случае при разных температурах формирования наблюдается неоднозначное влияние полимерного покрытия на объем доменов с ортогональной намагниченностью. Эти результаты аналогичны соответствующим результатам, полученным при нанесении покрытия на ленту после термообработок, формирующих состояние с положительной магнитострикцией насыщения [9]. Зависимость $V_{\text{орт}}$ от температуры нанесения покрытия также имеет вид кривой с максимумом, который сдвинут в область более высоких температур. Для образцов с покрытием, сформированным после термообработки при 370°C, максимум приходится на 120°C (см. рис. 2а). В интервале температур выше 95 и чуть ниже 130°C индуцируемые полимерным покрытием сжимающие напряжения приводят к повышению объема доменов с ортогональной намагниченностью, в то время как формирование покрытия при 90 и 130°C способствует некоторому уменьшению $V_{\text{орт}}$. Активируемые низкотемпературной термообработкой диффузионные процессы приводят к изменению структурно-фазового состояния ленты, вызывающего смену знака магнитострикции насыщения в определенном температурном интервале [9]: при 100–120°C $\lambda_s > 0$. На зависимости $V_{\text{орт}}$ от температуры нанесения покрытия на ленту после термообработки при 380°C наблюдаются не-

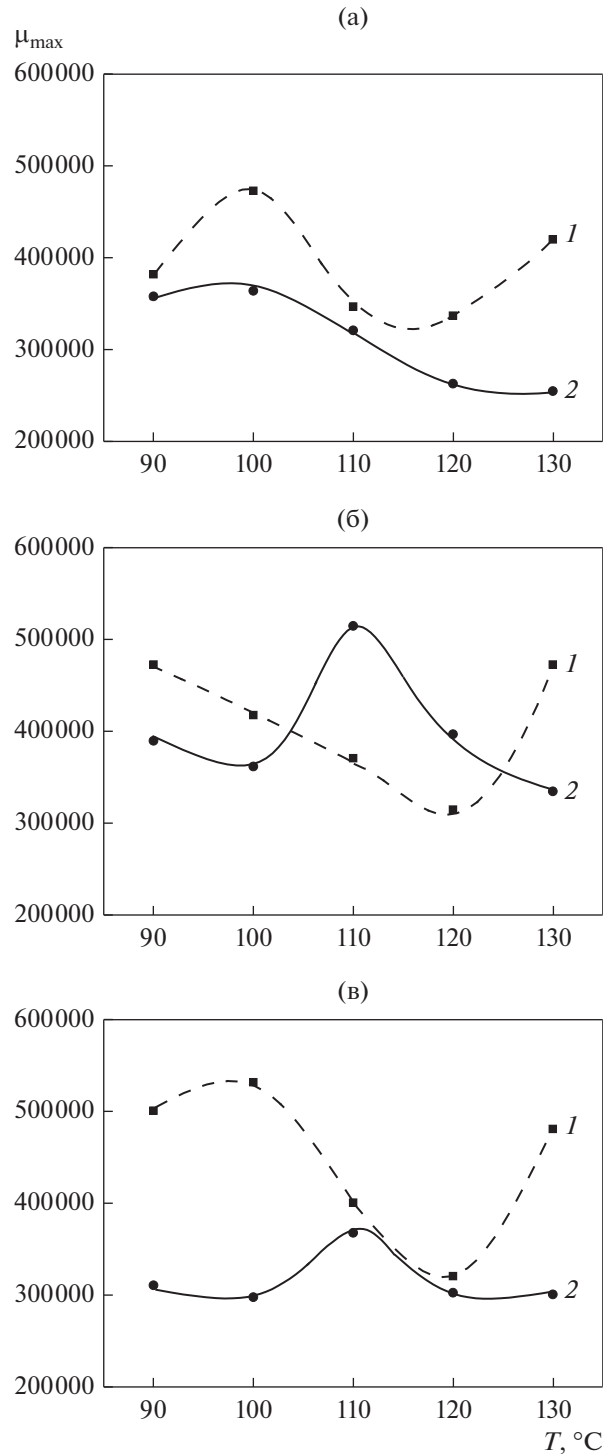


Рис. 1. Влияние прессующего давления (1) и полимерного покрытия (2) на максимальную магнитную проницаемость аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B после термообработки на воздухе при 370°C сразу (а) и через 1 (б) и 2 (в) года.

которые отличия. Практически во всем интервале температур полимерное покрытие приводит к повышению объема доменов с ортогональной намагниченностью (рис. 4а). Это соответствует со-

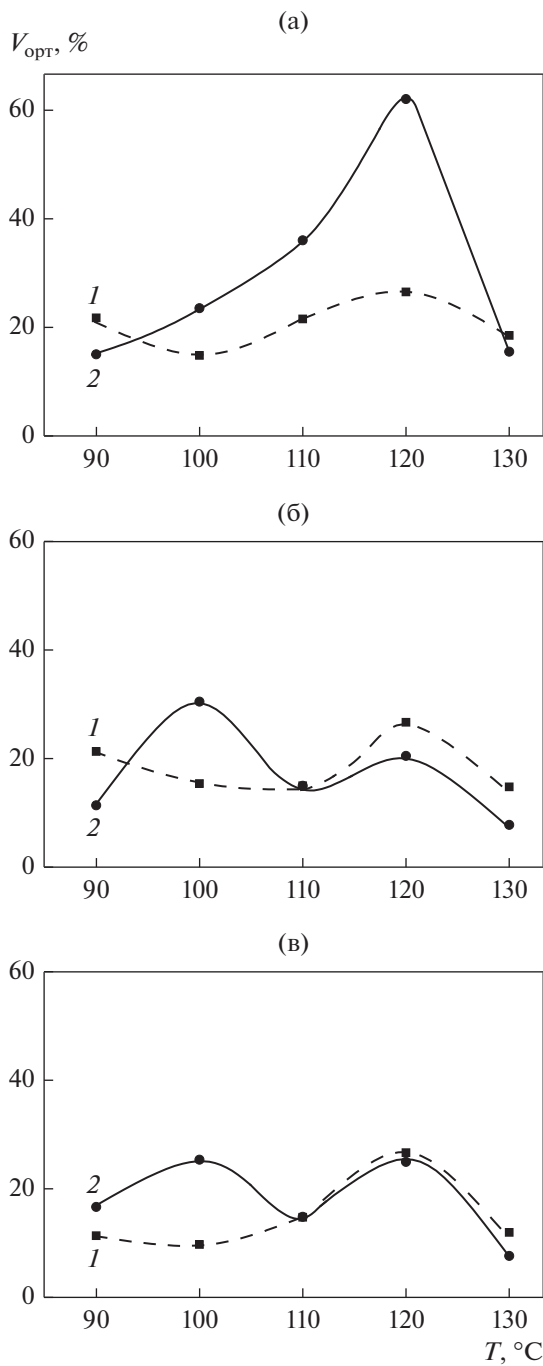


Рис. 2. Влияние прессующего давления (1) и полимерного покрытия (2) на объем доменов с ортогональной намагниченностью аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–В после термообработки на воздухе при 370°C сразу (а) и через 1 (б) и 2 (в) года.

стоянию с положительной магнитострикцией насыщения. Лишь при 130°C индуцируемые покрытием плоские сжимающие напряжения способствуют переориентации намагниченности в плоскость ленты в результате смены знака λ_s . Также обращает на себя внимание и тот факт, что

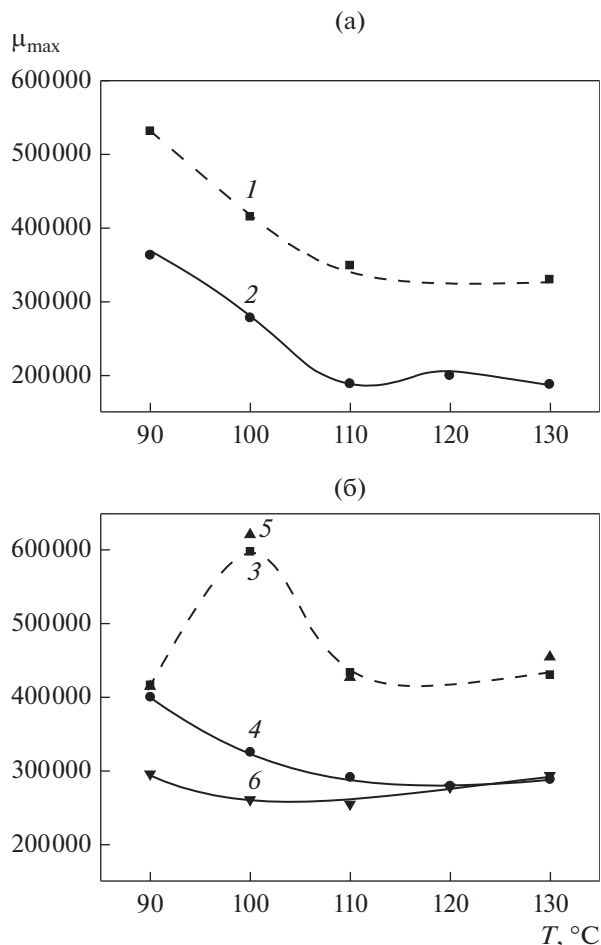


Рис. 3. Влияние прессующего давления (1, 3, 5) и полимерного покрытия (2, 4, 6) на максимальную магнитную проницаемость аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–В после термообработки на воздухе при 380°C с длительностью изотермической выдержки 10 мин сразу (а) и через 1 (б) и 2 (в) года.

максимум на зависимости $V_{орт}(t)$ смещается в область более низких температур: 110°C. Такое поведение может быть связано с некоторыми различиями в структурно-фазовом состоянии ленты в результате большей степени активизации диффузионных процессов при термообработке с более высокой температурой (например, увеличением толщины поверхностного аморфно-кристаллического слоя).

Изменение со временем магнитных характеристик ленты с полимерным покрытием, сформированным после термообработок на воздухе при 370 и 380°C с длительностью изотермической выдержки 10 мин. анализировали на протяжении двух лет. Видно, что объем доменов с ортогональной намагниченностью существенно изменяется с течением времени (рис. 2 и 4). Аналогия зависимости $V_{орт}$ от температуры формирования покрытия для образцов, отожженных при 370°C ($\lambda_s < 0$),

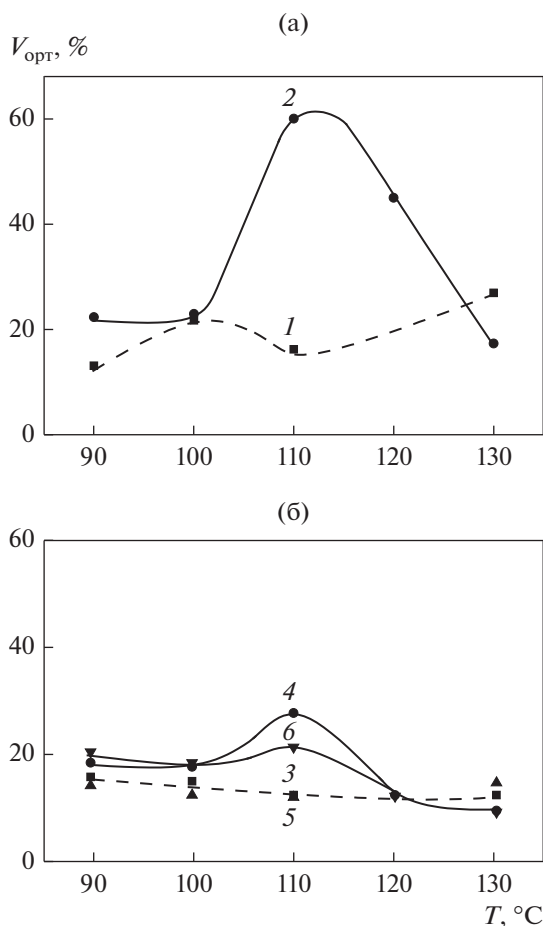


Рис. 4. Влияние прессующего давления (1, 3, 5) и полимерного покрытия (2, 4, 6) на объем доменов с ортогональной намагниченностью аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–В после термообработки на воздухе при 380°C с длительностью изотермической выдержки 10 мин сразу (а) и через 1 (б, кривые 3, 4) и 2 (в, кривые 5, 6) года.

с формированием покрытия на ленте в состоянии с $\lambda_s > 0$ становится более ярко выраженной [9]. В интервале температур выше 90 и чуть ниже 110°C индуцируемые покрытием сжимающие напряжения способствуют переориентации намагниченности перпендикулярно плоскости ленты. Следовательно, в этом диапазоне температур состояние ленты с покрытием также характеризуется положительными значениями λ_s . При температурах 110–130°C полимерное покрытие приводит к уменьшению объема доменов с ортогональной намагниченностью, что соответствует состоянию с $\lambda_s < 0$. На протяжении 1 года в ленте с покрытием, сформированным при 90°C, не происходит смены знака магнитострикции насыщения. Тем не менее, протекание диффузионных процессов с течением времени приводит к тому, что изменение структурно-фазового состояния ленты с полимерным покрытием через 2 года вызывает сме-

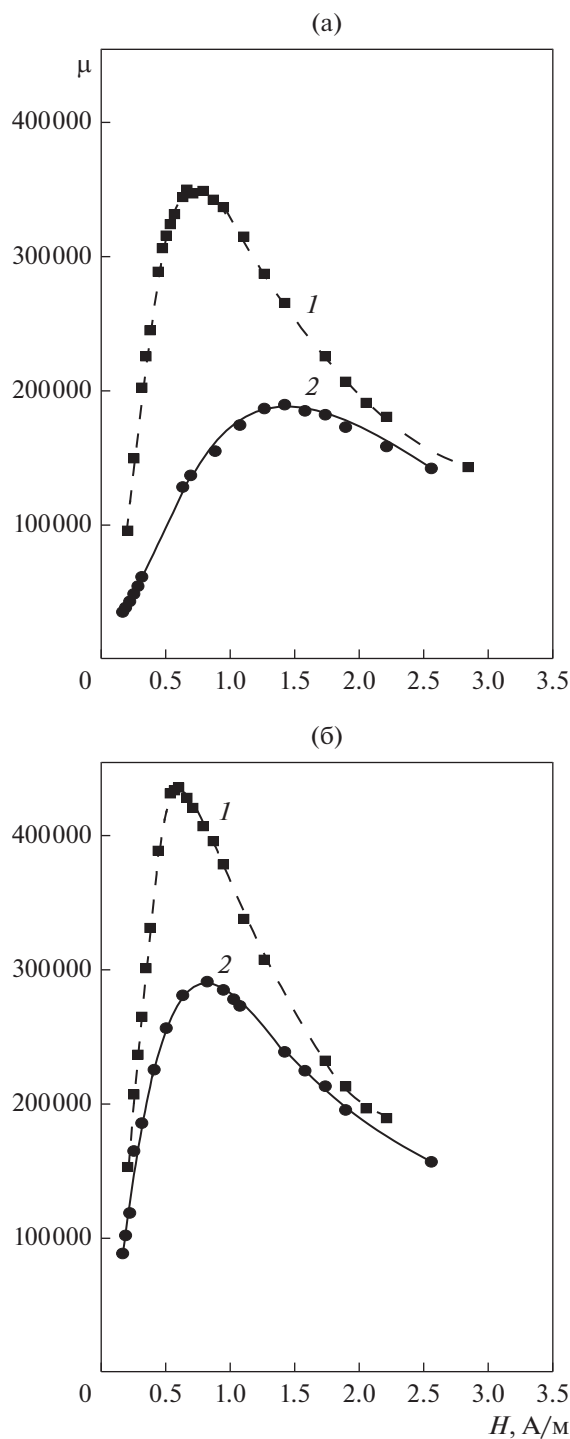


Рис. 5. Влияние прессующего давления (1) и полимерного покрытия (2) на зависимость магнитной проницаемости от поля аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–В после термообработки на воздухе при 380°C с длительностью изотермической выдержки 10 мин сразу (а) и через 1 год (б).

ну знака магнитострикции насыщения с отрицательного на положительный и при температуре формирования 90°C.

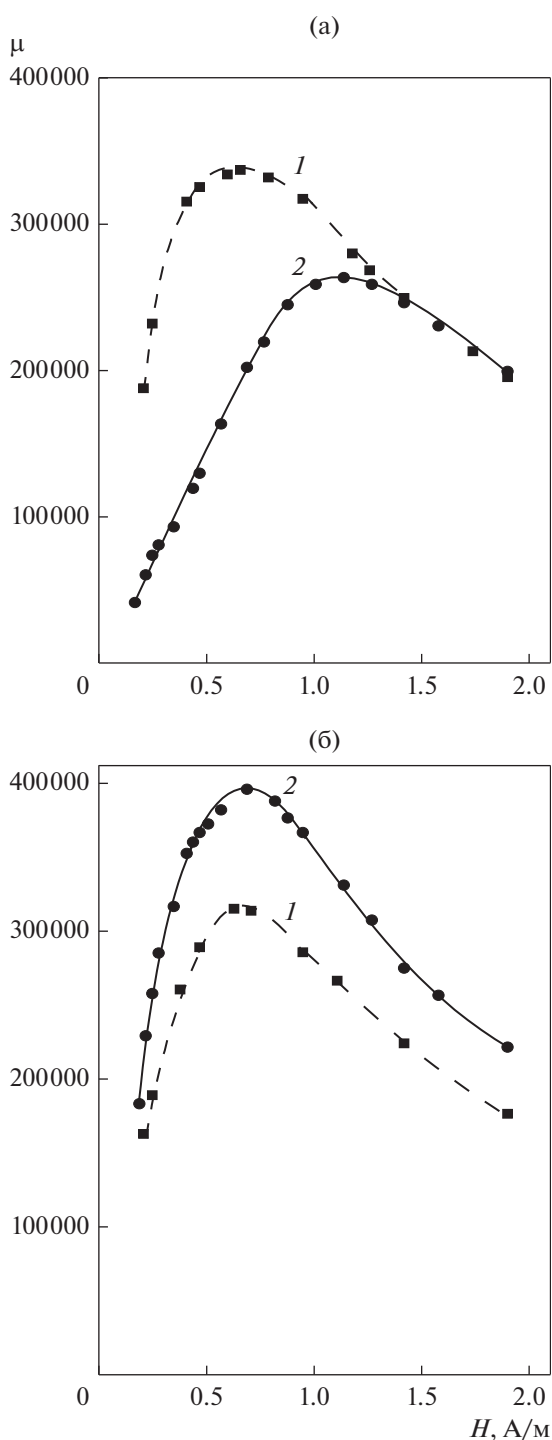


Рис. 6. Влияние прессующего давления (1) и полимерного покрытия (2) на зависимость магнитной проницаемости от поля аморфного сплава $\text{Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B}$ после термообработки на воздухе при 370°C с длительностью изотермической выдержки 10 мин сразу (а) и через 1 год (б).

В образцах ленты с покрытием, сформированным после термообработки при температуре 380°C , на протяжении 2 лет не наблюдается сме-

ны знака магнитострикции насыщения во всем интервале температур формирования. Однако при 380°C имеет место существенное уменьшение относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью, которое может быть связано с изменением величины магнитострикции насыщения. Особенно ярко влияние уменьшения λ_s со временем проявляется в этом случае при температуре формирования покрытия 110°C , поскольку при этой температуре имеют место наибольшие значения объема доменов с ортогональной намагниченностью (см. рис. 4а). На рис. 5 представлены зависимости максимальной магнитной проницаемости от поля сразу после формирования покрытия при 110°C и через год. Видно, что по сравнению с имитацией покрытия в ленте со сформированным покрытием помимо уменьшения максимальной магнитной проницаемости наблюдается сдвиг максимума на зависимости $\mu(H)$ в сторону больших полей (рис. 5а). Это обусловлено не только повышением общего уровня внутренних напряжений, но и стабилизацией границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью. Уменьшение магнитострикции насыщения с течением времени снижает чувствительность ленты к индуцируемым покрытием напряжениям. В результате этого уменьшается объем доменов с ортогональной намагниченностью, ослабляется стабилизация границ доменов с планарной намагниченностью. В результате этого максимальная магнитная проницаемость ленты с покрытием, сформированным при 110°C , с течением времени возрастает, тем не менее и в этом случае ее значения ниже, чем в ленте с имитацией покрытия. На зависимости $\mu(H)$, измеренной через 1 год на ленте с полимерным покрытием, практически отсутствует смещение максимума относительно соответствующей кривой для имитации формирования покрытия (рис. 5б). На протяжении второго года при дальнейшем уменьшении λ_s наблюдается снижение μ_{max} , которое составляет около 12%. При этом максимум на зависимости $\mu(H)$ ленты с имитацией формирования покрытия находится практически в том же поле: 0.66 А/м, а для ленты с покрытием имеет место смещение до 1.04 А/м. Уменьшение объема доменов с ортогональной намагниченностью ослабляет стабилизацию границ доменов с планарной намагниченностью. Следовательно, наблюдаемый в этом случае сдвиг максимума на зависимости $\mu(H)$ обусловлен влиянием напряжений на процессы намагничивания, уровень которых возрастает с увеличением толщины поверхностного аморфно-кристаллического слоя с течением времени. Сдвиг максимума на зависимости $\mu(H)$ может быть следствием неоднородности структурно-фазового состояния ленты. Например, при компенсационном механизме формирования величины λ_s даже при ее

нулевым значении может иметь место отсутствие полевой компенсации на зависимости $\lambda(H)$. Анализ зависимостей $B_r(B_m)$ показывает, что максимальная магнитная проницаемость в обоих случаях достигается при участии смещения 90-градусных доменных границ [8]. Например, увеличение магнитоэстрикционной деформации с течением времени в поле, соответствующем максимальной магнитной проницаемости, может приводить к сдвигу максимума на зависимости $\mu(H)$ в область больших полей. К аналогичному сдвигу максимума зависимости $\mu(H)$ приводят плоские сжимающие напряжения, индуцируемые полимерным покрытием при его формировании при 120°C на ленте после отжига при 370°C с длительностью изотермической выдержки 10 мин (рис. 6). Через год сдвиг максимума также практически исчезает. Однако в этом случае индуцируемые полимерным покрытием плоские сжимающие напряжения приводят к существенному (в 1.5 раза) повышению максимальной магнитной проницаемости из-за смены знака λ_s с положительного на отрицательный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния температуры нанесения полимерного покрытия на поверхности ленты аморфного магнитомягкого сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B после термообработок, формирующих состояние с отрицательной магнитоэстрикцией насыщения, показало, что индуцируемые полимерным покрытием сжимающие напряжения приводят к уменьшению максимальной магнитной проницаемости. Обнаружено существование интервала температур, в котором при формировании покрытия происходит изменение знака магнитоэстрикции насыщения. Оно обусловлено изменением структурно-фазового состояния ленты из-за диффузионных процессов при ее нагревании. Формирование покрытия способствует некоторому уменьшению максимальной магнитной проницаемости, тем не менее на протяжении 2 лет не наблюдается снижения μ_{\max} в ленте с покрытием, сформированным в интервале температур 110–130°C.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект 3.6121.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2375851 Российская Федерация, МПК H05K 9/900 (2006.01). Способ получения магнитного и электромагнитного экрана / Песков Т.В., Васильева О.В., Кузнецов П.А., Савич А.В., Саргсян А.М., Сергеева О.С., Фармаковский Б.В. № 2007149333/09, заявл. 29.12.2007, опубл. 10.12.2009, Бюлл. № 34.

2. *Morito N., Maeda C., Kitano Y.* Magnetic properties of amorphous Fe–B–Si alloy with surface films // *Kawasaki steel technical report*. 1990. № 23. P. 32–40.
3. *Szymura S., Mehlis J., Majchrzak H.* Effect of surface coating of Fe-rich amorphous ribbon toroids on the magnetic properties // *Kovove materialy*. 1991. V. 29. № 1. P. 57–63.
4. *Nathasing D.M., Smith C.H., Datta A.* Effects of coating on the soft magnetic properties of an iron-based amorphous alloy // *IEEE Trans. Magn.* 1984. V. MAG-29. P. 1332–1334.
5. *Okazaki Y., Kanno H., Kausaka S., Sakuma E.* Magnetic properties of sursace-treated Fe–Si–B amorphous alloys // *IEEE Trans. on Magn.* 1987. V. MAG-23. № 5. P. 3513–3517.
6. *Dragoshanskii Y.N., Pudov V.I.* Inf luence of laser processing and magnetically active inorganic coatings on the dynamic magnetic properties of soft-magnetic materials // *Inorganic Materials*. 2013. V. 49. № 7. P. 668–675.
7. *Скулкина Н.А., Иванов О.А.* Магнитомягкие материалы. Физические воздействия и магнитные свойства // *Lambert Academic Publishing*. 2010. 404 с.
8. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Михалицына Е.А., Денисов Н.Д., Чекис В.И.* Влияние полимерного покрытия и прессующего давления на магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 12. С. 1248–1256.
9. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Чекис В.И., Денисов Н.Д.* Условия формирования полимерного покрытия и магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 12. С. 1217–1225.
10. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Кузнецов П.А., Мазеева А. К.* Влияние термообработки на воздухе и химически активной среды на магнитные свойства аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта // *Физика металлов и металловедение* // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 10. С. 1015–1022. DOI 7868/S0015323016100120
11. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О.* Взаимодействие с водой лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа и их магнитные свойства // *ФММ*. 2011. Т. 112. № 12. С. 483–490.
12. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А.* Взаимодействие с паром поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 6. С. 563–572.
13. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А.* Взаимодействие поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов с паром во время изотермической выдержки при термообработке // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 11. С. 1143–1152.
14. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А.* Взаимодействие поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов с паром на разных стадиях термической обработки // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 10. С. 1031–1039.