ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.26:537.622.4

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ СРЕДЫ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНОГО МАГНИТОМЯГКОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2020 г. Н. А. Скулкина^{а, *, **}, Н. Д. Денисов^а, А. С. Боярченков^а, Е. С. Некрасов^а

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

*e-mail: nadezhda-skulkina@yandex.ru **e-mail: nadezhda.skulkina@urfu.ru Поступила в редакцию 25.11.2019 г. После доработки 14.01.2020 г. Принята к публикации 21.01.2020 г.

На примере образцов аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B) исследовано взаимодействие поверхности ленты с ацетоном и его влияние на магнитные характеристики ленты. Исследования показали, что влияние обработки ленты ацетоном на распределение намагниченности и магнитную проницаемость материала различно для состояний с разными знаками магнитострикции насыщения. Такая обработка способствует повышению объема доменов с ортогональной намагниченностью и повышению остроты магнитной текстуры в плоскости ленты в состоянии с $\lambda_s > 0$; уменьшению объема доменов с ортогональной намагниченностью, снижению остроты магнитной текстуры и увеличению максимальной магнитной проницаемости в состоянии с $\lambda_s < 0$. Это может быть следствием преимущественно плоских анизотропных сжимающих напряжений, индуцируемых в ленте в результате каталитического окисления и гидрирования ацетона.

Ключевые слова: аморфные магнитомягкие сплавы, термообработка, магнитная проницаемость, распределение намагниченности, магнитострикция насыщения, ацетон, вода **DOI:** 10.31857/S0015323020060157

ВВЕДЕНИЕ

Используемые в промышленности аморфные магнитомягкие сплавы достаточно часто взаимодействуют с химически активными средами, которые оказывают влияние на их магнитные свойства. К таковым относится, например, вода. В результате химических реакций с элементами поверхности ленты происходит ее оксидирование и гидрирование. Внедренные в поверхность ленты атомы водорода и кислорода индуцируют преимущественно плоские растягивающие напряжения, которые в зависимости от знака магнитострикции насыщения по-разному влияют на распределение намагниченности. В состоянии ленты с положительной магнитострикцией насыщения они способствуют переориентации намагниченности в плоскость ленты, уменьшая стабилизацию границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью и улучшая магнитные характеристики [1]. При отрицательной магнитострикции насыщения такие напряжения увеличивают объем доменов с ортогональной намагниченностью (V_{opt}), что приводит к затруднению процессов намагничивания и ухудшению

магнитных свойств ленты [2, 3]. Напряжения, индуцируемые внедренными в поверхность ленты атомами, являются анизотропными. В соответствии с теорией направленного упорядочения оси пар немагнитных атомов ориентируются перпендикулярно результирующей намагниченности, так как в этом состоянии энергия взаимодействия оси пары с намагниченностью минимальна [4]. В соответствии с минимумом энергии анизотропии формы результирующая намагниченность в плоскости ленты направлена вдоль ее оси, поэтому поперек оси ленты образуется повышенная концентрация внедренных в поверхность ленты атомов, индуцируя в этом направлении псевдоодносное растяжение. В состоянии с положительной магнитострикцией насыщения такие напряжения способствуют уменьшению остроты магнитной текстуры η в плоскости ленты, характеризуемой отношением объемов доменов с планарной намагниченностью (V_{III}) , ориентированной вдоль (V_{180}) и поперек (V₉₀) оси ленты. При отрицательной магнитострикции насыщения под действием индуцированных напряжений острота магнитной текстуры увеличивается [2, 3]. Следовательно, анализ пере-

при 380°С с длительностью из	отермической вы,	держки 40 мин, о	формирующей с	состояние с $\lambda_s > 0$)
Состояние ленты	μ _{max}	V _{орт} , %	$V_{180}, \%$	V ₉₀ , %	η
		Серия 1			
Закаленное	26000	20.5	52.5	27.0	1.95
ТО	450000	8.7	54.3	37	1.47
Обработка водой	560000	7.4	51.8	40.8	1.28
Обработка ацетоном	510000	8.5	65	26.5	2.45
	I	Серия 2	1		
Закаленное	24700	22.4	45.9	31.7	1.43
ТО	430000	7.0	56.6	36.4	1.54
Обработка ацетоном	420,000	7.8	67.8	24.4	2.77

Таблица 1. Влияние обработки поверхности ленты водой и ацетоном на распределение намагниченности и максимальную магнитную проницаемость образцов сплава Co–Ni–Fe–Cr–Si–B после термообработки на воздухе при 380°C с длительностью изотермической выдержки 40 мин. формирующей состояние с $\lambda_c > 0$

распределения намагниченности в ленте после обработки ее поверхности водой можно использовать для определения знака магнитострикции насыщения. Взаимодействие поверхности ленты с атмосферным паром при термообработке на воздухе аналогичным образом влияет на распределение намагниченности в ленте [3, 5–8].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния обработки поверхности AMAΓ-172 (Co-Fe-Ni-Cr-Mn-Si-B) ленты ацетоном на распределение намагниченности и магнитную проницаемость. Ацетон широко используется для очистки и обезжиривания поверхности различных материалов, входит в состав клеев, лаков, красок. Априори считается, что он не оказывает влияния на магнитные характеристики лент аморфных магнитомягких сплавов. Тем не менее известно, что в присутствии катализатора может иметь место реакция окисления ацетона. Например, катализаторами являются оксиды переходных металлов: хрома, железа, кобальта, марганца, никеля (Cr₂O₃, Fe₂O₃, Co₃O₄, MnO₂, NiO), которые присутствуют на поверхности лент исследуемых сплавов и обладают сравнительно низкой энергией связи атомов кислорода на поверхности оксидов. Продуктами реакций каталитического окисления являются, например, уксусная кислота, углекислый газ, вода [9]. Известно также каталитическое гидрирование ацетона. Катализатором этой реакции, например, может выступать никель, а продуктом является изопропиловый спирт или пропан [10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B в форме полос размерами 100 × 10 × 0.020 мм. В закаленном состоянии лента исследуемого сплава обладает низкими (10⁻⁷) отрицательными значениями магнитострикции насыщения. Важным моментом в выборе матери-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 121 № 6 2020

ала является тот факт, что подбором параметров термообработки можно формировать состояния ленты с разными знаками магнитострикции насыщения без вариации элементного состава. Исслелования проволили на образнах в закаленном состоянии и после термообработок (ТО) на воздухе при 370 и 380°С с длительностью изотермической выдержки 10 и 40 мин, формирующих состояния с разными знаками магнитострикции насыщения. Кривые намагничивания измеряли индукционно-импульсным методом с погрешностью измерения магнитной индукции и поля не превышающей 2%, максимальной магнитной проницаемости – 3%. Распределение намагниченности в ленте определяли при помощи авторской методики по корреляционной зависимости между максимальными значениями остаточной индукции (В_{гс}) и объемом доменов с ортогональной намагниченностью, полученной с помощью мессбауэровских исследований, и измерения остаточной инлукции частных петель гистерезиса [3, 11]. 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 [1, 2, 5, 11]. При обработке поверхности ленты ацетоном образцы погружали в ацетон на 20 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты исследования влияния обработки поверхности ленты ацетоном и водой на магнитные характеристики образцов исследуемого сплава, предварительно прошедших термообработку при 380°С с длительностью изотермической выдержки 40 мин скоростью охлаждения 40 К/мин. Использовали две серии образцов: образцы 2 серии обрабатывали ацетоном непосредственно после термообработки,



Рис. 1. Полевая зависимость магнитной проницаемости образцов сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–В после термообработки на воздухе при 380°С с длительностью изотермической выдержки 40 мин и обработки ленты ацетоном непосредственно после отжига.

образцы 1 серии – после промежуточной обработки поверхности ленты водой. Для исследования были выбраны образцы с близким уровнем магнитных характеристик в исходном (закаленном) состоянии. Видно, что при обработке поверхности ленты водой наблюдается переориентации намагниченности в ее плоскость, уменьшая объем доменов с ортогональной намагниченностью. Этому способствуют преимущественно плоские растягивающие напряжения, индуцируемые внедренными в поверхность ленты атомами водорода и кислорода. Наблюдаемое уменьшение остроты магнитной текстуры $\eta = V_{180}/V_{90}$ в ее плоскости обусловлено псевдоодноосными растягивающими напряжениями, ориентированными поперек оси ленты. Такое перераспределение намагниченности под действием напряжений, индуцированных взаимодействием поверхности ленты с водой, соответствует состоянию с положительной магнитострикцией насыщения и подтверждает результаты, представленные в работах [2, 3, 12].

Анализ результатов влияния обработки поверхности ленты ацетоном, проведенной непосредственно после термической обработки, на распределение намагниченности показал, что такая обработка способствует увеличению объема доменов с ортогональной намагниченностью при одновременном повышении остроты магнитной текстуры в плоскости ленты (табл. 1).

Наблюдаемый эффект противоположен результатам взаимодействия поверхности ленты с водой для этого состояния. Увеличение объема доменов с ортогональной намагниченностью может быть вызвано индуцированием преимущественно плоских сжимающих напряжений вследствие уменьшения концентрации кислорода и водорода в результате каталитического окисления и гидрирования ацетона. Согласно законам диффузии, более высокая концентрация способствует и большей скорости диффузии. Поэтому более сильное уменьшение концентрации атомов кислорода и водорода в плоскости ленты поперек ее оси индуцирует в этом направлении анизотропное сжатие, способствуя переориентации намагниченности вдоль оси ленты. Эти факторы оказывают противоположное действие на процессы намагничивания и максимальную магнитную проницаемость. Отсутствие изменения максимальной магнитной проницаемости в этом случае (рис. 1, табл. 1) может быть обусловлено компенсацией усиления стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью вследствие увеличения их объема и повышением остроты магнитной текстуры в плоскости ленты.

Промежуточная обработка поверхности ленты водой кроме определения знака магнитострикции насыщения имела и другую цель: повышение концентрации кислорода и водорода в поверхностном слое ленты перед обработкой ацетоном для проверки выдвинутых предположений по объяснению влияния воздействия ацетона на распределение намагниченности и процессы намагничивания. Видно (рис. 2, табл. 1), что обработка поверхности ленты водой способствует существенному повышению максимальной магнитной проницаемости. Преимущественно плоские растягивающие напряжения приводят к уменьшению объема доменов с ортогональной намагниченностью и содействуют ослаблению стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью. Переориентация намагниченности в плоскость ленты энергетически выгодна еще и потому, что соответствует меньшей энергии анизотропии формы. Анизотропные напряжения, обусловленные повышенной концентрацией внедренных в поверхность ленты атомов водорода и кислорода поперек ее оси, уменьшают остроту магнитной текстуры в плоскости ленты и затрудняют процессы намагничивания. Увеличение максимальной магнитной проницаемости в этом случае происходит вследствие преобладающего влияния первого фактора.

Последующая обработка поверхности ацетоном способствует перераспределению намагниченности в ленте. В этом случае также наблюдается повышение объема доменов с ортогональной намагниченностью и остроты магнитной текстуры в ее плоскости. В результате взаимодействия с ацетоном деоксидирование и дегидрирование поверхности ленты снижает уровень преимущественно плоских растягивающих напряжений, а снижение концентрации внедренных в поверхность ленты атомов водорода и кислорода поперек ее оси уменьшает псевдоодноосное растяжение и способствует переориентации намагниченности вдоль оси ленты. После обработки поверхности ленты ацетоном значения максимальной магнитной проницаемости несколько выше, чем после термообработки вследствие повышения остроты магнитной текстуры в ее плоскости.

В табл. 2 и на рис. 3 и 4 представлены результаты влияния обработки поверхности ленты водой и ацетоном на распределение намагниченности и магнитную проницаемость образцов исследуемого сплава после термообработки на воздухе при 370°С с длительностью изотермической выдержки 10 мин. Анализ результатов исследования показывает, что в этом случае после обработки поверхности ленты водой не происходит изменения объема доменов с ортогональной намагниченностью. То есть преимущественно плоские растягивающие напряжения не приводят к переориенташии намагниченности в направление растягивающих напряжений. Тем не менее, псевдоодноосные растягивающие напряжения, индуцируемые повышенной концентрацией внедренных в поверхность ленты атомов водорода и кислорода поперек ее оси, способствуют переориентации намагниченности вдоль оси ленты. повышая остроту магнитной текстуры в ее плоскости. Следовательно,



Рис. 2. Полевая зависимость магнитной проницаемости образцов сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–В после термообработки на воздухе при 380°С с длительностью изотермической выдержки 40 мин и обработки ленты ацетоном с промежуточной обработкой водой.

в результате такой термообработки формируется состояние с отрицательной магнитострикцией насыщения. Полученные результаты также согласуются с результатами предыдущих исследований [3, 13].

Состояние ленты	μ_{max}	V _{орт} , %	$V_{180}, \%$	V ₉₀ , %	η
		Серия 1			
Закаленное	34300	15.7	47	37.1	1.27
ТО	500000	13.9	51	35.5	1.43
Обработка водой	500000	13.6	59	27.5	2.14
Обработка ацетоном	550000	10.5	49	41	1.18
	ı	Серия 2	ı	ı	
Закаленное	36000	15.8	48	36.1	1.33
ТО	540000	13.4	63	23.4	2.71
Обработка ацетоном	640000	11.7	55	33.6	1.63

Таблица 2. Влияние обработки поверхности ленты водой и ацетоном на распределение намагниченности и максимальную магнитную проницаемость образцов сплава Co–Ni–Fe–Cr–Si–B после термообработки на воздухе при 370°C с длительностью изотермической выдержки 10 мин, формирующей состояние с $\lambda_s < 0$



Рис. 3. Полевая зависимость магнитной проницаемости образцов сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–В после термообработки на воздухе при 370°С с длительностью изотермической выдержки 10 мин и обработки ленты ацетоном непосредственно после отжига.

Представленные в табл. 2 результаты показывают, что обработка поверхности ленты ацетоном непосредственно после отжига вызывает уменьшение и объема доменов с ортогональной намагниченностью, и остроты магнитной текстуры в плоскости ленты. Снижение концентрации кислорода и водорода в поверхностном слое ленты в результате деоксидирования и дегидрирования ее поверхности индуцирует преимущественно плоские сжимающие напряжения, способствующие переориентации намагниченности в плоскость ленты. Ослабление стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью является причиной повышения максимальной магнитной проницаемости, несмотря на то, что анизотропные сжимающие напряжения, индуцируемые в этом случае поперек оси ленты, снижают остроту магнитной текстуры в ее плоскости.

Качественно аналогичная картина наблюдается при обработке поверхности ленты ацетоном после промежуточной обработки ее поверхности водой. Одновременное уменьшение значений $V_{\text{орт}}$ и $\eta = V_{180}/V_{90}$ может быть связано с индуцированием преимущественно плоских анизотропных сжимающих напряжений поверхностным слоем ленты вследствие уменьшения концентрации



Рис. 4. Полевая зависимость магнитной проницаемости образцов сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–В после термообработки на воздухе при 370°С с длительностью изотермической выдержки 10 мин и обработки ленты ацетоном с промежуточной обработкой ее поверхности водой.

кислорода и водорода в результате каталитического окисления и гидрирования ацетона. Сравнительно меньшее повышение максимальной магнитной проницаемости после обработки поверхности ленты ацетоном может быть связано с остаточными растягивающими напряжениями, индуцированными внедренными в поверхность ленты атомами водорода и кислорода при взаимодействии ее поверхности с водой.

Результаты, представленные в табл. 3, демонстрируют влияние взаимодействия поверхности ленты исследуемого сплава в закаленном состоянии с водой и ацетоном. По данным производителя [14] эта лента в закаленном состоянии обладает низкими отрицательными значениями магнитострикции насыщения. Обработка поверхности ленты водой в этом случае в пределах погрешности измерений не приводит к изменению максимальной магнитной проницаемости и не влияет на значения объема доменов с ортогональной намагниченностью. Тем не менее, имеет место перераспределение намагниченности в плоскости ленты. Преимущественно плоские растягивающие напряжения, ориентированные поперек оси ленты, которые индуцируются повышенной концентрацией внедренных в этом направлении атомов водорода и кислорода, способствуют переориентации намагниченности вдоль ее оси, по-

Состояние ленты	μ_{max}	V _{орт} , %	$V_{180}, \%$	V ₉₀ , %	η			
Серия 1								
Закаленное	49 000	13.4	48.1	38.5	1.25			
Обработка водой	50000	13.4	57.7	28.9	2.00			
Обработка ацетоном	48000	13.4	44.7	41.1	1.07			
Серия 2								
Закаленное	46000	13.3	62.3	24.4	2.55			
Обработка ацетоном	46000	13.1	56.7	30.2	1.88			

Таблица 3. Влияние обработки поверхности ленты водой и ацетоном на распределение намагниченности и максимальную магнитную проницаемость образцов сплава Co–Ni–Fe–Cr–Si–B в закаленном состоянии ($\lambda_s < 0$)

вышая остроту магнитной текстуры в этом направлении. Это соответствует заявляемому производителем состоянию ленты с отрицательной магнитострикцией насыщения. Переориентация намагниченности перпендикулярно плоскости ленты под действием преимущественно плоских растягивающих напряжений не происходит по двум причинам: высокого уровня обусловленных закалкой внутренних напряжений и существенным повышением энергии анизотропии формы.

Обработка поверхности ленты ацетоном непосредственно в закаленном состоянии и с промежуточной обработкой водой в пределах погрешности измерений не приводит к изменению максимальной магнитной проницаемости и объема доменов с ортогональной намагниченностью. Тем не менее в плоскости ленты наблюдается уменьшение остроты магнитной текстуры $\eta = V_{180}/V_{90}$, аналогично тому, как это имело место после термообработки, формирующей состояние с отрицательной магнитострикцией насыщения (табл. 2). Наиболее ярко это проявляется после промежуточной обработки поверхности ленты водой и также может быть связано с индуцированием преимущественно плоских анизотропных сжимающих напряжений поверхностным слоем ленты вследствие уменьшения концентрации кислорода и водорода в результате каталитического окисления и гидрирования ацетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования взаимодействия поверхности ленты аморфного магнитомягкого сплава Со– Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B с ацетоном показали, что влияние обработки ленты ацетоном на распределение намагниченности и магнитную проницаемость материала различно для состояний с разными знаками магнитострикции насыщения. Обработка поверхности ленты ацетоном оказывает эффект, противоположный воздействию воды. Она способствует повышению объема доменов с ортогональной намагниченностью и повышению остроты магнитной текстуры в плоскости ленты в состоянии с $\lambda_s > 0$; уменьшению объема доменов с ортогональной намагниченностью, снижению остроты магнитной текстуры и существенному увеличению максимальной магнитной проницаемости в состоянии с $\lambda_s < 0$. Это может быть следствием преимущественно плоских анизотропных сжимающих напряжений, индуцируемых в ленте в результате каталитического окисления и гидрирования ацетона.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект FEUZ-2020-0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- 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 // ФММ. 2016. Т. 117. С. 1015–1022.

https://doi.org/10.7868/ S0015323016100120

- 3. 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. https://doi.org/10.7868/S0015323017120026
- 4. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. М.: Металлургия, 1989. 496 с.
- 5. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А. Взаимодействие с паром поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов на основе же-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 121 № 6 2020

леза // ФММ. 2014. Т. 115. № 6. С. 563–572. https://doi.org/0.7868/S0015323014060138

- 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. https://doi.org/10.7868/S0015323015120116
- 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. https://doi.org/10.7868/S0015323015100137
- Skulkina N.A., Ivanov O.A., Stepanova E.A., Shubina L.N., Kuznetsov P.A., Mazeeva A.K. Mechanisms of the magnetic properties improvement of amorphous soft magnetic Fe- and Co-based alloys as a result of heat treatment on air// Physics Procedia (2016), V. 82C. P. 69–77. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.05.013 https://doi.org/10.7868/S0015323017120026
- Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

- Шуткина О.В. Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах. Дис. ... к. х. н. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Москва, 2014.
- Скулкина Н.А. Распределение намагниченности и магнитные свойства кристаллических, аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов. Дис. ... д. ф.-м. н. Уральский государственный университет им. А.М. Горького. Екатеринбург, 2007.
- 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. 1216–1223. https://doi.org/10.1134/ S0015323018120197
- Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Чекис В.И., Денисов Н.Д. Температура формирования полимерного покрытия и магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта // ФММ. 2019. Т.120. №.6. С. 615–621. https://doi.org/10.1134/ S0015323019060123
- 14. https://amet.ru.