

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.27:537.622.4

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО МАГНИТОМЯГКОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, ПОДВЕРГШЕГОСЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В АТМОСФЕРЕ СЕРЫ

© 2021 г. А. А. Фещенко<sup>а</sup>, \*, Н. А. Кулеш<sup>а</sup>, Е. А. Михалицына<sup>а</sup>,  
Д. С. Незнахин<sup>а</sup>, Н. В. Селезнева<sup>а</sup>, Е. А. Степанова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
пр. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: asunikname@mail.ru

Поступила в редакцию 02.06.2020 г.

После доработки 01.09.2020 г.

Принята к публикации 03.09.2020 г.

Исследовано влияние термообработок (ТО) в атмосфере серы на магнитные свойства быстрозакаленного магнитомягкого сплава 71КНСР ( $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{12.2}\text{Fe}_{5.7}\text{Si}_{6.5}\text{B}_{3.6}$ ). Термообработки были выполнены при температурах выше и ниже температуры Кюри исследуемого сплава. Показано, что в обоих случаях происходит улучшение магнитных свойств. Причиной этого, вероятнее всего, может быть снятие внутренних закалочных напряжений в процессе термообработки. Как показали рентгеноструктурные исследования, после ТО в атмосфере серы при температуре 350°C в образцах появляется сульфид кобальта. Это может приводить к созданию дополнительных растягивающих напряжений, вследствие чего уменьшается объем доменов с намагниченностью, перпендикулярной плоскости ленты. Это, в свою очередь, объясняет более существенное улучшение магнитных свойств ленты  $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{12.2}\text{Fe}_{5.7}\text{Si}_{6.5}\text{B}_{3.6}$  в результате ТО в атмосфере серы при температуре выше температуры Кюри.

*Ключевые слова:* термообработка, магнитомягкий быстрозакаленный сплав, магнитная проницаемость, распределение намагниченности, быстрозакаленная лента

DOI: 10.31857/S0015323021010034

#### ВВЕДЕНИЕ

Быстрозакаленные магнитомягкие сплавы из-за особенностей получения [1] обладают уникальными свойствами: высоким сопротивлением и устойчивостью к агрессивным средам, малым значением коэрцитивной силы, высоким значением магнитной проницаемости и т.д. [2–4]. Это делает их привлекательными для применения в качестве магнитных экранов [5, 6], микротрансформаторов [7], датчиков магнитного поля [8].

Для улучшения магнитных свойств быстрозакаленных лент применяют различные термические обработки (ТО) [9–11]. Для быстрозакаленных сплавов на основе кобальта исследованы различные виды ТО. Так, например, в работе [12] показано, что термообработка при температурах ниже температуры Кюри  $T_C$  может приводить к ухудшению магнитных свойств аморфных сплавов на основе кобальта: в частности, к увеличению коэрцитивной силы и возможному старению магнитных свойств. Похожий результат обсуждали и в работе [13].

В работе [14] было исследовано влияние термообработок на воздухе на магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта. Показано, что физические причины изменения магнитных характеристик в результате ТО у быстрозакаленных лент на основе кобальта и железа одинаковы и связаны со снятием внутренних закалочных напряжений. Еще одним механизмом изменения магнитных свойств быстрозакаленных лент в результате ТО в некоторых средах (например, на воздухе) является внедрение атомов из этих сред. Это приводит к индуцированию напряжений и, в свою очередь, способствует перераспределению намагниченности в плоскости ленты [15].

ТО быстрозакаленных магнитомягких сплавов можно проводить как в присутствии различных магнитоактивных сред, так и в вакууме. Например, в работе [16] проводили ТО сплава типа Finemet в атмосфере водорода. Было установлено, что атмосфера термообработки влияет на степень окисления поверхности, а температура отжига влияет на образование нанокристаллов  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  различного размера на поверхности лент и их проникновение в объем образ-

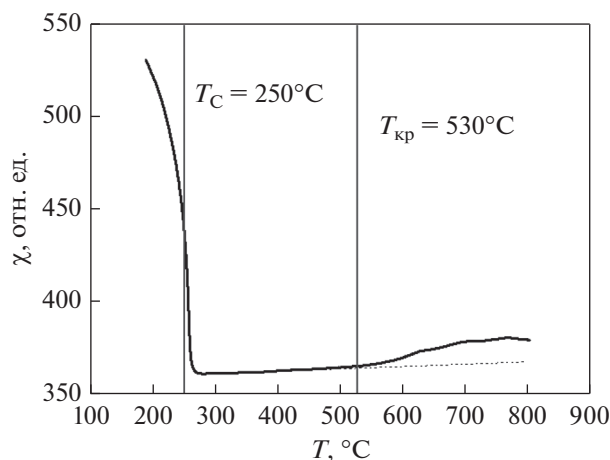


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца сплава Co–B–Si–Ni–Fe при нагреве.

цов. В работе [17] были проведены ТО сплава  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  в атмосфере смеси  $\text{H}_2\text{Ar}_{100-x}$ . Установлено, что окисление поверхности прекращается при  $x = 70$ , ТО приводит к уменьшению эффективной магнитной анизотропии, а изменение магнитных параметров зависит от времени отжига.

Однако влияние присутствия паров серы при проведении ТО на магнитные свойства быстрозакаленных сплавов ранее не исследовали. Известно, что в работе [18] был проведен анализ структуры и магнитных свойств лент сплава Fe–6.5% Si, прошедших высокотемпературный (1175°C) отжиг в атмосфере серы. Показано, что присутствие данного химического элемента в атмосфере ТО привело к уменьшению коэрцитивной силы и изменению размеров зерен, а также типа кристаллической структуры.

Данная работа посвящена изучению влияния термообработки в атмосфере серы в интервале температур от 175 до 350°C на магнитные свойства лент быстрозакаленного магнитомягкого сплава 71КНСР ( $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{12.2}\text{Fe}_{5.7}\text{Si}_{6.5}\text{B}_{3.6}$ ).

### ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

Исследования проведены на лентах быстрозакаленного сплава 71КНСР ( $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{12.2}\text{Fe}_{5.7}\text{Si}_{6.5}\text{B}_{3.6}$ ) производства Ашинского металлургического завода. Ленты обладают положительной константой магнитострикции (0.1 ppm). Плотность сплава составляла 7700 кг/м<sup>3</sup>. По температурной зависимости магнитной восприимчивости при нагреве образца, измеренной в переменном магнитном поле 8 кА/м при частоте 81 Гц, были определены температура Кюри и температура начала кристаллиза-

ции, которые, соответственно, составили  $T_C = 250^\circ\text{C}$  и  $T_{кр} = 530^\circ\text{C}$  (рис. 1).

Для лент исследуемого сплава были выбраны две температуры отжига: 175 и 350°C (выше и ниже  $T_C$  образца) и выше температуры плавления серы 115.2°C. Для проведения ТО в термоустойчивые трубки из молибденового стекла с откачанным воздухом помещали ленты с кусочком кристаллической серы массой около 5 мг или без него (контрольные образцы). Похожая методика ТО использована в работе [19]. ТО проводили в печи МИМП-3УЭ: скорость нагрева составляла 10°C/мин до выбранных температур, время изотермической выдержки 240 мин.

На образцах размером  $120 \times 10 \times 0.025$  мм при помощи однополосочного пермеаметра на комплексе ММКС-0.5-100 (НИИ СТТ, г. Смоленск) были измерены следующие магнитные свойства: квазистатические кривые намагничивания, петли магнитного гистерезиса в магнитном поле 100 А/м. Погрешность определения физических величин не превышала 3%.

Для наблюдения магнитной доменной структуры и автоматического измерения магнитооптических петель гистерезиса использован магнитооптический микроскоп на основе эффекта Керра (Evico magnetics GmbH, Германия).

Химический анализ поверхности ленты проведен на рентгенофлуоресцентном спектрометре в режиме полного внешнего отражения NANOHUNTER (Rigaku Corporation, Япония). Источником первичного излучения являлись рентгеновские трубки с Mo и Cu анодами мощностью 0.05 кВт.

Структурное состояние образцов определено на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE (Bruker Corporation, Германия) в Cu K $\alpha$  излучении.

По величине максимальной остаточной индукции с использованием авторской методики Скулкиной [20] был оценен объем доменов с намагниченностью, перпендикулярной плоскости ленты ( $V_{\perp}$ ). Этот объем можно определить по корреляционной зависимости  $B_r/B_m(V_{\perp})$ , полученной из анализа Мёссбауэровских спектров лент, прошедших ТО по различным режимам. Погрешность определения  $V_{\perp}$  не превышает 5%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После термообработок лент в атмосфере серы был проведен химический анализ их поверхности, который показал присутствие серы в образцах (рис. 2). Рентгеноструктурные исследования показали, что образцы после всех исследуемых ТО остаются в аморфном состоянии. Однако, как видно из рис. 3, в результате ТО в атмосфере серы при

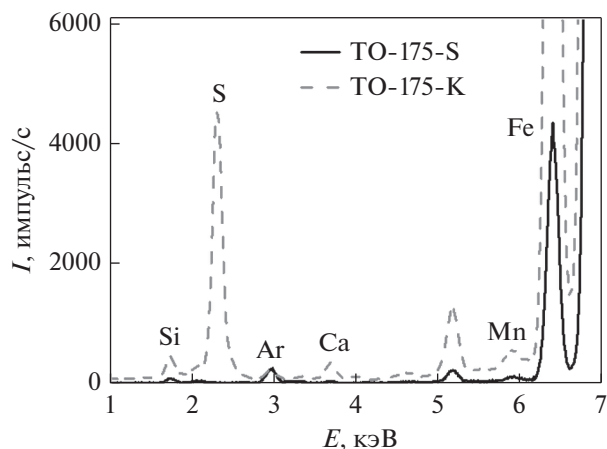


Рис. 2. Спектры рентгенофлуоресцентного излучения, измеренные на образцах, прошедших ТО при 175°С с серой (ТО-175-S) или без нее (ТО-175-K).

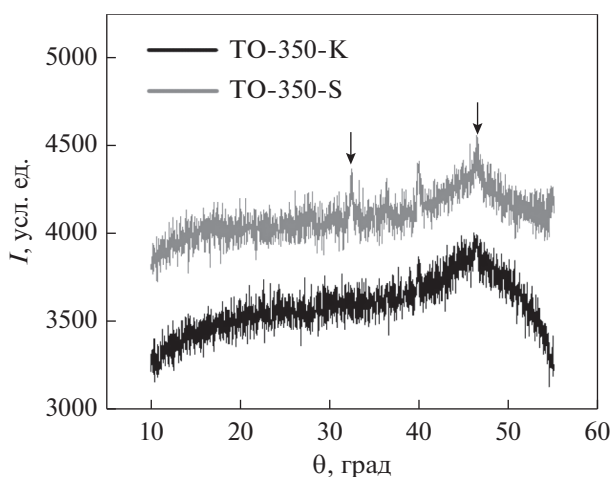


Рис. 3. Рентгенограммы, полученные на образцах, прошедших ТО при 350°С с серой (ТО-350-S) или без нее (ТО-350-K).

температуре 350°С начинают появляться структурные изменения. Стрелками на рисунке показаны пики, которые можно отнести к сульфиду кобальта.

Измерения квазистатических магнитных свойств показали следующее. Как видно из рис. 4а и 5а, магнитные свойства образцов после ТО при 175°С улучшились: увеличились максимальная магнитная проницаемость и остаточная индукция. Однако стоит отметить, что разница в свойствах контрольных образцов и образцов, прошедших ТО в атмосфере серы незначительна (см. табл. 1). Разница в величине  $\mu_{max}$  составляет 16%.

На рис. 5 представлены предельные петли гистерезиса в интервале магнитных полей  $\pm 15$  А/м. В результате термообработки петли магнитного гистерезиса приобрели форму, близкую к прямо-

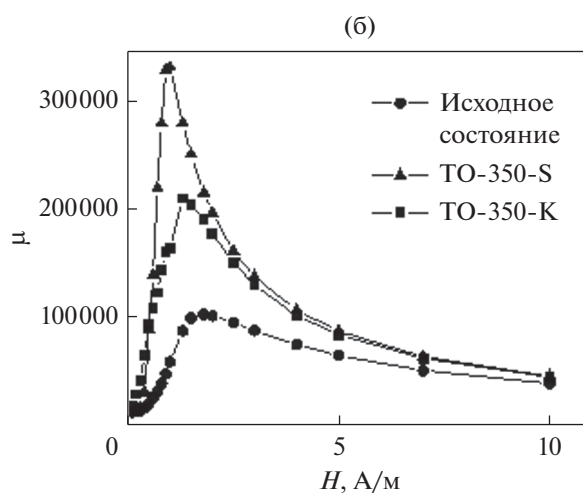
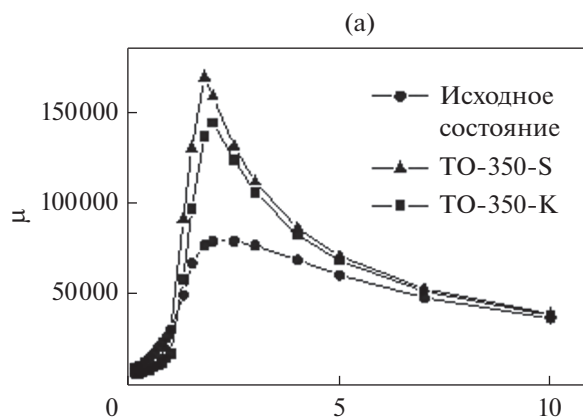


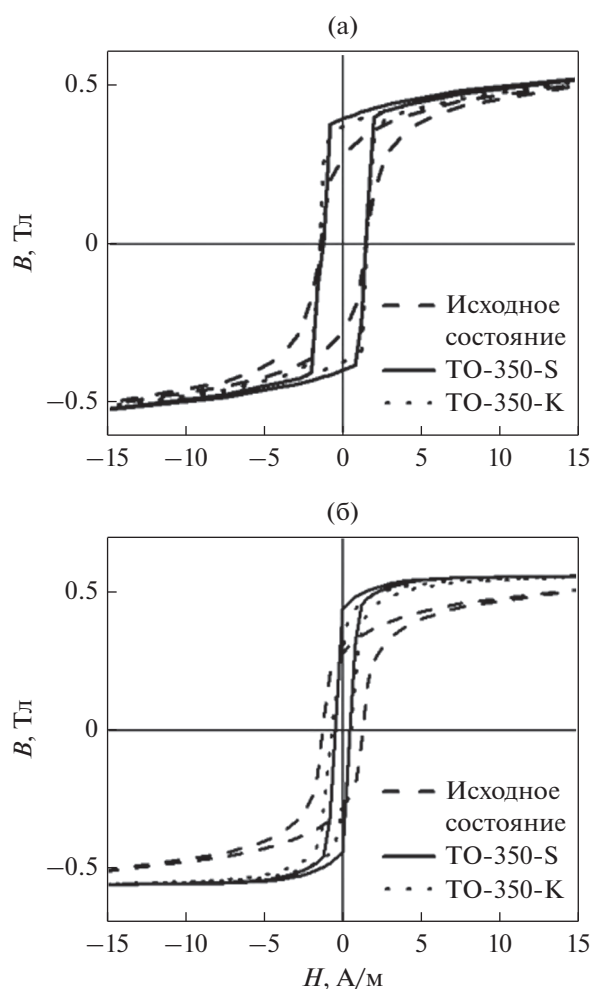
Рис. 4. Зависимость магнитной проницаемости от магнитного поля до и после проведения термообработки со временем изотермической выдержки 240 мин при температуре 175 (а) и 350°С (б).

угольной. Остаточная индукция образца, прошедшего ТО в присутствии серы, немного выше, чем контрольного образца. Но коэрцитивная сила обоих образцов не изменилась после проведения ТО при 175°С.

По величине максимальной остаточной индукции был рассчитан объем доменов с намагниченностью, перпендикулярной плоскости ленты  $V_{\perp}$ . У образцов, прошедших ТО при 175°С как в присутствии серы, так и без нее, этот объем уменьшился и составил 7.1 и 8.2% соответственно (см. табл. 1)

Таким образом, при ТО при температуре ниже  $T_C$  происходит улучшение свойств исследуемых лент за счет снятия внутренних напряжений, однако присутствие паров серы приводит к незначительному улучшению магнитных свойств исследуемых лент.

Повышение температуры ТО выше  $T_C$ , но ниже температуры кристаллизации привело к следующим результатам. У обоих образцов наблюдали увеличение максимальной магнитной проницае-



**Рис. 5.** Квазистатические петли гистерезиса для образцов до и после проведения термообработки со временем изотермической выдержки 240 мин при температуре 175 (а) и 350°C (б).

мости (рис. 4б). Однако у образца, прошедшего термообработку в атмосфере серы, значение  $\mu_{\max}$  составило 331 000 в сравнении с контрольным образцом — 209 000. Таким образом, ТО в парах серы привела к росту максимальной магнитной проницаемости на 58%.

**Таблица 1.** Магнитные свойства и объем доменов с ортогональной намагниченностью для образцов до и после проведения ТО

Состояние образца	$B_{rs}$ , Тл	$V_{\perp}$ , %	$\mu_{\max}$
Исходное состояние	0.28	9	79 000
ТО-175-К	0.31	5	144 000
ТО-175-S	0.34	5	168 000
Исходное состояние	0.28	9	102 000
ТО-350-К	0.28	5	209 000
ТО-350-S	0.43	4	331 000

Квазистатические петли гистерезиса (рис. 5б) образцов после ТО при 350°C также имеют различия. Петли гистерезиса как образца, прошедшего ТО в атмосфере серы, так и контрольного, приобрели форму, близкую к прямоугольной. Остаточная индукция образца после ТО с серой оказалась намного выше, чем у контрольного образца. Коэрцитивная сила обоих образцов после ТО 350°C в присутствии серы и без нее уменьшилась одинаково и составила 0.55 А/м.

По методике [20] по остаточной индукции образцов, полученной из предельных петель гистерезиса, был рассчитан объем доменов с намагниченностью, перпендикулярный плоскости ленты  $V_{\perp}$ . Для образцов в исходном закаленном состоянии это значение составляет 9.2%. Для контрольного образца  $V_{\perp}$  составляет 6.0%. Для образца после ТО при 350°C в атмосфере серы, это значение уменьшилось до 4.5%, вероятно, из-за создания дополнительных растягивающих напряжений.

На образцах, прошедших ТО при 350°C, как контрольных, так и в атмосфере серы, были сделаны попытки провести наблюдение магнитооптических петель гистерезиса на Керр-микроскопе. Исследования показали, что поверхность образца, прошедшего ТО в атмосфере серы, имеет непрозрачное покрытие. Данные рентгеноструктурного анализа позволяют сделать вывод, что кобальт, содержащийся в исследуемых лентах, при ТО в данном режиме вступил во взаимодействие с серой и образовал сульфид кобальта. Появление данного покрытия может предотвращать окисление поверхности исследуемых лент.

Таким образом, более эффективным оказался режим ТО при температуре выше  $T_C$ , но ниже  $T_{кр}$ : наблюдаются более высокие значения максимальной магнитной проницаемости, более низкие значения коэрцитивной силы. Наличие серы при данном режиме ТО привело к дополнительному улучшению свойств, что может быть связано с созданием дополнительных растягивающих напряжений, появившихся в результате образования сульфида кобальта.

## ВЫВОДЫ

Исследовано влияние ТО в атмосфере серы на магнитные свойства лент быстрозакаленного магнитомягкого сплава 71КНСР  $Co_{72}Ni_{12.2}Fe_{5.7}Si_{6.5}B_{3.6}$ . Две термообработки исследуемых лент проведены с одинаковыми скоростями нагрева и временем изотермической выдержки, но при различных температурах: выше и ниже температуры Кюри.

Проведенные исследования показали, что термообработка в атмосфере серы при температуре выше температуры Кюри привела к образованию покрытия, которое может препятствовать окислению поверхности исследуемых лент. Кроме то-

го, произошло существенное улучшение магнитных свойств исследуемого сплава: увеличилась максимальная магнитная проницаемость и остаточная индукция, уменьшилась коэрцитивная сила. Механизмом улучшения свойств в результате термообработки в атмосфере серы при температуре 350°C можно считать снятие закалочных напряжений и создание дополнительных растягивающих напряжений от образования на поверхности ленты сульфида кобальта, приводящее к уменьшению объема доменов с намагниченностью, ориентированной перпендикулярно плоскости ленты.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FEUZ-2020-0051.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kronmüller H.* Micromagnetism and microstructure of amorphous alloys // *J. Appl. Phys.* 1981. Т. 52. № 3. С. 1859–1864.
2. *Судзуки К.* Аморфные металлы. М.: Металлургия. 1987. С. 9–12.
3. *Бродски М.* Аморфные полупроводники. М.: Мир, 1982. 419 с.
4. *Хандрих К., Кобе С.* Аморфные ферро- и ферримагнетики: Пер. с нем. М.: Мир, 1982.
5. *Кузнецов П.А.* Магнитные экраны на основе аморфных сплавов // *Инновации.* 2013. № 8(178).
6. *Доронин М.В., Грешняков Г.В., Коровкин Н.В.* Магнитные экраны специальной конструкции // *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки.* 2017. Т. 23. № 1. С. 124–133.
7. *Стародубцев Ю., Белозёров В.* Нанокристаллические магнитомягкие материалы // *Компоненты и технологии.* 2007. № 69. С. 144–146.
8. *Семиров А.В., Деревянко М.С., Букреев Д.А., Моисеев А.А., Курляндская Г.В.* Импеданс и магнитные свойства аморфных лент CoFeCrSiB вблизи температуры Кюри // *Журн. технич. физики.* 2013. Т. 83. № 5. С. 154.
9. *Hilzinger H.R., Kunz W.* Magnetic properties of amorphous alloys with low magnetostriction // *J. Magn. Mater.* 1980. Т. 15. С. 1357–1358.
10. *Theuss H., Hofmann, B., Gómez-Polo, C., Vázquez, M., Kronmüller, H.* Temperature dependence of the magnetization process of nearly non-magnetostrictive Co-rich amorphous wires // *J. Magn. Mater.* 1995. Т. 145. № 1–2. С. 165–174.
11. *Кекало И.Б., Могильников П.С.* Закономерности влияния величины исходных изгибных напряжений на их релаксацию в процессе отжига аморфных магнитно-мягких сплавов разных классов // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 2. С. 130–141.
12. *Кекало И.Б., Могильников П.С.* Закономерности формирования гистерезисных магнитных свойств в аморфных сплавах разных классов при термомагнитной обработке в поперечном поле // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 6. С. 551–551.
13. *Köszegi L., Kronmüller H.* Magnetic hysteresis loops for several amorphous alloys after various heat treatments below the Curie point // *Appl. Phys. A.* 1984. Т. 34. № 2. С. 95–103.
14. *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. № 10. С. 1015–1022.
15. *Скулкина Н.А., Степанова Е.А., Шубина Л.Н., Кузнецов П.А., Мазеева А.К.* Механизмы формирования магнитных свойств аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта в результате термообработки на воздухе // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 12. Р. 1242–1242.
16. *Zivotsky O., Zivotsky O., Jiraskova Y., Hendrych A., Matejka V., Klimsa L., Bursík J.* Influence of annealing temperature and atmosphere on surface microstructure and magnetism in FINEMET-type FeSiNbCuB ribbons // *IEEE Trans. Magn.* 2012. Т. 48. № 4. С. 1367–1370.
17. *Nourmohammadi A., Fesharaki H.M.* Improving the soft magnetic properties of the Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> nanostructured ribbons by annealing in the hydrogen atmosphere // *Japan. J. Appl. Phys.* 2018. V. 57. № 12. P. 123002.
18. *Jar-Myung Koo, Kazushi Ishiyama, Ken Ichi. Arai* Effect of Annealing Atmosphere on Microstructure and Magnetic Properties of High Si–Fe Alloys // *J. Japan Inst Metals.* 1994. Т. 58. № 5. P. 571–575.
19. *Dong X.Z., Fernengel W., Kronmüller H.* Annealing effects and short-range ordering in the non-magnetostrictive amorphous alloy Co 58 Ni 10 Fe 5 Si 11 B 16 // *Appl. Phys. A.* 1982. V. 28. № 2. P. 103–107.
20. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Михалицына Е.А.* Процессы намагничивания в лентах аморфных магнитомягких сплавов // *ФММ.* 2018. Т. 119. Вып. 2. С. 137–143.