

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.26:537.622.4

НЕОДНОРОДНОСТЬ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА В ЗАКАЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

© 2021 г. Н. А. Скулкина^{а, *, **}, Е. С. Некрасов^а, Н. Д. Денисов^а,
П. А. Кузнецов^б, А. К. Мазеева^с

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

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

^сСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 95251 Россия

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

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

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 26.06.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Представлены результаты систематического исследования неоднородности магнитных свойств аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B) в закаленном состоянии с целью выявления возможности их оптимизации. Исследования показали, что имеет место существенная неоднородность магнитных характеристик как по ширине, так и по длине ленты. Неоднородность магнитных характеристик по длине ленты носит периодический характер и имеет синусоидальный вид, что может быть связано с условиями ее изготовления. Максимальная магнитная проницаемость и объем доменов с ортогональной намагниченностью изменяются в противофазе. Обнаружена бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости, которая может быть следствием неоднородности характеристик по толщине ленты.

Ключевые слова: аморфные магнитомягкие сплавы, закаленное состояние, термообработка, магнитная проницаемость, распределение намагниченности, неоднородность магнитных характеристик

DOI: 10.31857/S0015323021110140

ВВЕДЕНИЕ

Метод быстрой закалки из расплава является одним из основных способов получения лент аморфных сплавов. Структура аморфных сплавов, полученных этим методом, является неравновесной: имеют место высокий уровень закалочных напряжений и наличие областей с различным типом ближнего порядка, что существенно влияет на свойства этих материалов. Например, неоднородные внутренние напряжения способствуют формированию сложной доменной структуры и стабилизации доменных границ. Для улучшения магнитных свойств используются термообработки (ТО). Большую роль при этом играют процессы структурной релаксации и связанная с этими процессами релаксация внутренних напряжений [1–4]. Неоднородность внутренних напряжений в закаленном состоянии не позволяет получить после термообработки оптимальный уровень магнитных характеристик и их однородность, поскольку для релаксации разного уровня напряжений требуется различная длительность изотерми-

ческой выдержки [5–7]. Косвенной характеристикой уровня внутренних напряжений является относительный объем доменов с ортогональной намагниченностью ($V_{\text{орт}}$), поскольку переориентация намагниченности перпендикулярно плоскости ленты энергетически невыгодна. Результаты исследований аморфных магнитомягких сплавов на основе железа с положительной константой магнитострикции, представленные в работах [5, 6], показали, что термообработка образцов с одинаковым объемом доменов с ортогональной намагниченностью и максимальной магнитной проницаемостью (μ_{max}), отличающейся на 4% в исходном (закаленном) состоянии, приводит к повышению μ_{max} и снижению $V_{\text{орт}}$. Тем не менее при этом формируются состояния с одинаковыми значениями $V_{\text{орт}}$ и сохранением различия значений μ_{max} также на 4%. Аналогичная термообработка образцов, значения $V_{\text{орт}}$ которых в исходном состоянии отличаются на 33%, а максимальной магнитной проницаемости на 77%, качественно одинаково-

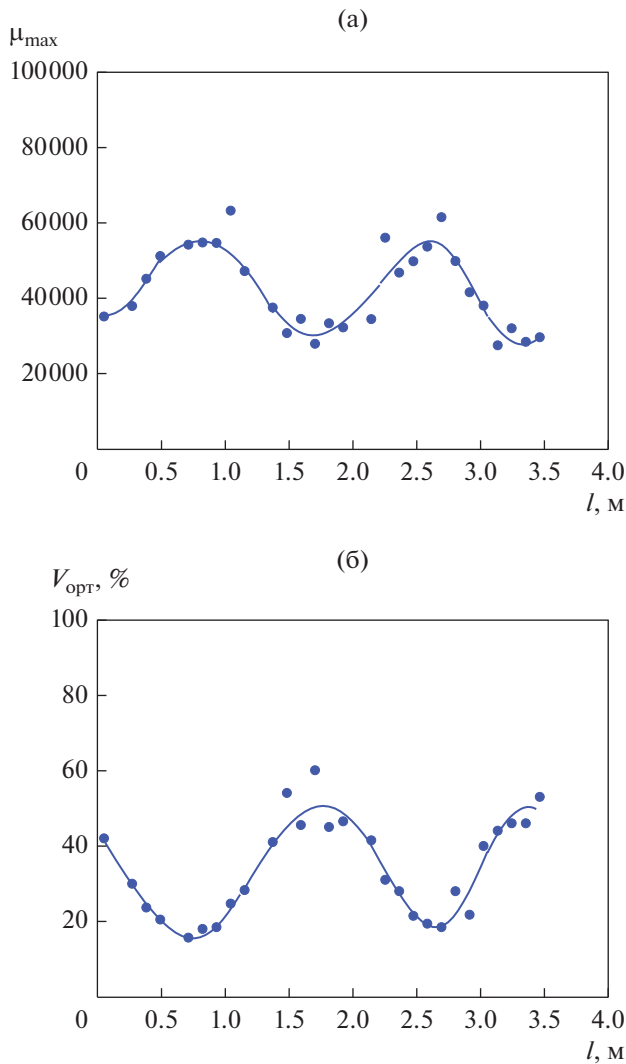


Рис. 1. Неоднородность максимальной магнитной проницаемости (а) и объема доменов с ортогональной намагниченностью (б) образцов первой серии по длине ленты.

во влияет на изменение магнитных характеристик. Однако после термообработки сохраняется их существенное различие: значения объемов доменов с ортогональной намагниченностью отличаются на 17%, а μ_{\max} на 53% [6]. Следовательно, одним из возможных направлений оптимизации магнитных характеристик аморфных сплавов является повышение однородности этих характеристик в закаленном состоянии.

В настоящей работе представлены результаты исследования неоднородности магнитной проницаемости и объема доменов с ортогональной намагниченностью аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–В) в закаленном состоянии с целью выявления возможности оптимизации эксплуатационных характеристик.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах в форме полос, вырезанных из промышленной ленты шириной 20 мм производства НИИМЭТ (Калуга), размерами $110 \times 10 \times 0.022$ мм. Сформировано две серии образцов, полученных разрезанием ленты шириной 2 см на две части по ширине с последовательной нумерацией вырезанных участков по длине ленты. Суммарная длина исследуемых участков составила около 4 метров. Номера исследуемых образцов соответствуют номеру участка ленты.

Кривые намагничивания измеряли индукционно-импульсным методом с погрешностью измерения магнитной индукции и напряженности поля, не превышающей 2%, магнитной проницаемости – 3%. Объем доменов с ортогональной намагниченностью, являющийся косвенной характеристикой уровня внутренних напряжений, определяли по корреляционной зависимости между максимальными значениями остаточной индукции и объемом доменов с ортогональной намагниченностью, полученной с помощью мессбауровских исследований [7, 8]. Относительная погрешность определения распределения намагниченности не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты измерения магнитных характеристик представлены на рис. 1 и 2. Видно, что для обеих серий образцов имеет место существенная неоднородность максимальной магнитной проницаемости: для первой серии образцов ее значения изменяются от 28000 до 63000, значения μ_{\max} второй серии образцов находятся в интервале 69000–225000. Объемы доменов с ортогональной намагниченностью этих серий образцов также сильно отличаются друг от друга: для первой серии образцов значения $V_{\text{орт}}$ изменяются в пределах 15.7–60%, а второй – 7.0–15.6%. На рис. 3 и 4 показаны полевые зависимости магнитной проницаемости участков ленты с относительно высокими и низкими значениями максимальной магнитной проницаемости. Видно, что значения максимальной магнитной проницаемости одного участка разных серий образцов отличаются в 3 раза, а объемов доменов с ортогональной намагниченностью от 2.5 до 3 раз. Т.е. имеет место и существенная неоднородность магнитных характеристик по ширине ленты.

Анализ изменения магнитных характеристик по длине ленты показывает, что наблюдаемая неоднородность максимальной магнитной проницаемости обеих серий образцов носит не случайный, а закономерный характер. Зависимость $\mu_{\max}(l)$ периодическая. Наблюдается корреляция периода изменений магнитных характеристик с размера-

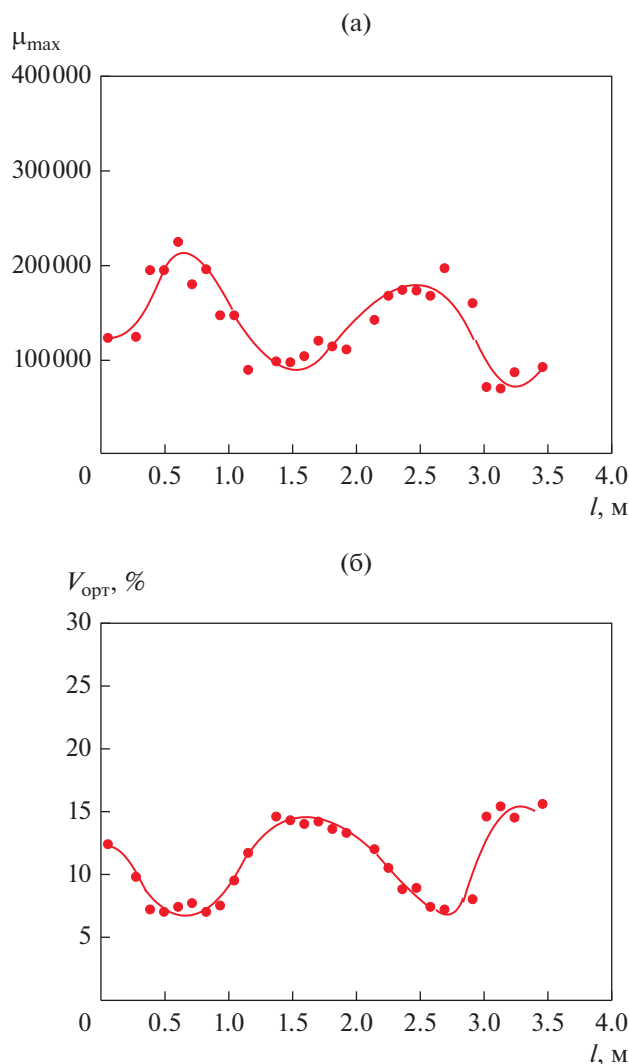


Рис. 2. Неоднородность максимальной магнитной проницаемости (а) и объема доменов с ортогональной намагниченностью (б) образцов второй серии по длине ленты.

ми охлаждающего диска стандартных установок по производству ленты. Форма же зависимости $\mu_{\max}(l)$ имеет синусоидальный вид. Характер изменения $V_{\text{орт}}(l)$ аналогичен. Отличие заключается в том, что по отношению к изменению максимальной проницаемости значения объема доменов с ортогональной намагниченностью изменяются в противофазе. Уменьшение объема доменов с ортогональной намагниченностью способствует повышению объема ленты, перематываемого смещением доменных границ, а также ослаблению стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью. Эти факторы приводят к повышению максимальной магнитной проницаемости. И, наоборот, максимальная магнитная проницаемость уменьшается при увеличении $V_{\text{орт}}$.

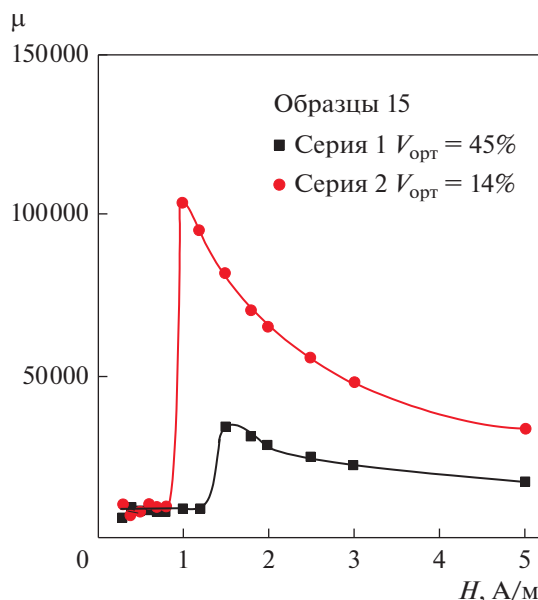


Рис. 3. Полевая зависимость магнитной проницаемости двух серий образцов с относительно высокими значениями объема доменов с ортогональной намагниченностью.

На участках с минимальными значениями объема доменов с ортогональной намагниченностью для образцов второй серии обнаружена бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости. Такая зависимость имеет место для второй серии образцов №№ 4–10 и 25–27, соответствующих первому и второму минимумам $V_{\text{орт}}$ (рис. 2б). На рис. 5 на примере образцов №№ 4–10 показаны зависимости магнитной проницаемости от напряженности поля. Отличающиеся символы соответствуют многократным уточняющим измерениям, в том числе проведенным на разных установках. При переходе от одного участка ленты к другому наблюдается изменение высоты максимумов и их соотношения. Трансформация полевой зависимости магнитной проницаемости на этом участке осуществляется следующим образом. Сначала в области слабых полей появляется дополнительный пик, высота которого меньше основного. Затем при переходе к последующим участкам высота дополнительного пика возрастает, становится больше высоты основного пика, и далее она изменяется в обратном порядке. При этом интервал напряженности поля ΔH между первым и вторым максимумами на полевой зависимости магнитной проницаемости уменьшается (рис. 5, 6), и в итоге происходит слияние максимумов. Для образцов второй серии, соответствующих участку ленты № 11, двойной максимум на полевой зависимости магнитной проницаемости уже не наблюдается.

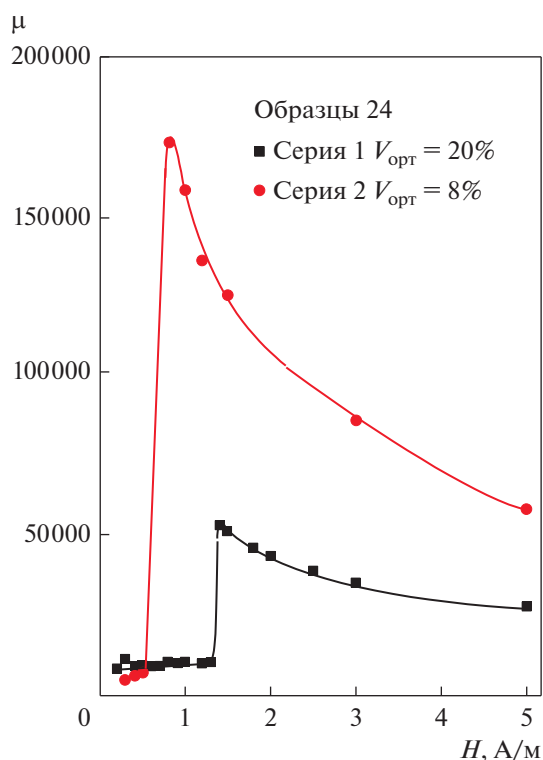


Рис. 4. Полевая зависимость магнитной проницаемости двух серий образцов с относительно низкими значениями объема доменов с ортогональной намагниченностью.

Бимодальный вид полевой зависимости магнитной проницаемости может быть связан с неоднородностью ленты по толщине из-за различия

уровня внутренних напряжений, обусловленного градиентом температуры в этом направлении при изготовлении ленты.

В силу того, что ленты аморфных сплавов, изготовленных методом быстрой закалки, рентгено-аморфны, выявить структурные различия поверхностей ленты крайне сложно. Визуально поверхности ленты отличаются тем, что на контактной поверхности имеют место более крупные дефекты в виде газовых строчек, каверн и полос прокатки, в то время как на свободной поверхности наблюдается структура в виде свилей [9]. Однако различия в структуре поверхностных слоев начинают проявляться при повышении температуры. В работе [3] установлено, что отчетливое изменение химического порядка на расстоянии ближайшего соседа 0.3 нм происходит уже при 50°C.

Кристаллизация лент быстрозакаленных сплавов происходит неравномерно: она начинается с поверхности и протекает при более низкой температуре, чем в объеме. Этому способствует пониженное содержание в поверхностном слое атомов металлоидов и бора, а также наличие развитой пористости в приповерхностных слоях. Поверхностная кристаллизация становится уже заметной при температурах 150–200°C [10, 11]. Например, в аморфном сплаве на основе железа первые зародыши фазы Fe₃Si были обнаружены на свободной стороне ленты после термообработки при 200°C, в то время как та же фаза на контактной стороне появляется в результате отжига при 450°C. Кроме этого, при поверхностной кристаллизации на свободной поверхности образуются кристаллиты большего размера [12]. Таким образом, процесс

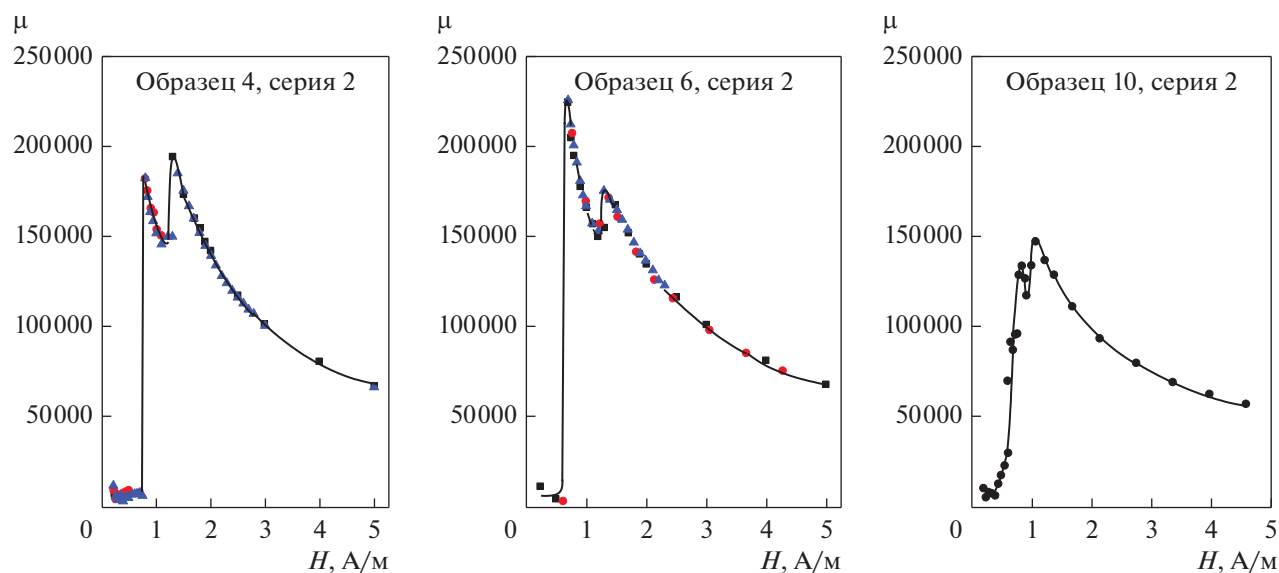


Рис. 5. Полевая зависимость магнитной проницаемости образцов второй серии, соответствующих участку с минимальными значениями объема доменов с ортогональной намагниченностью.

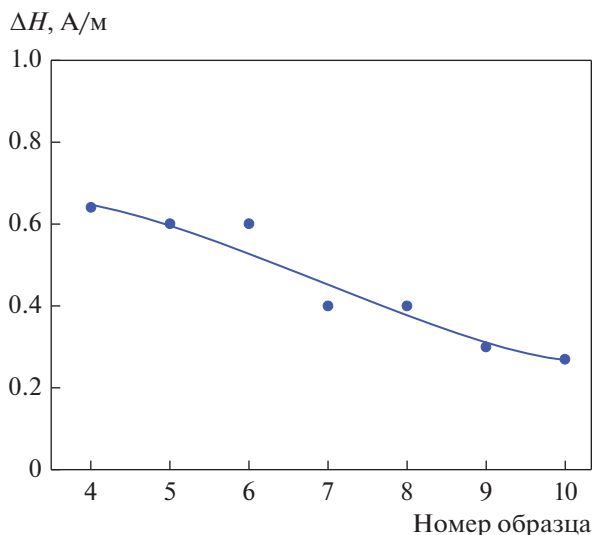


Рис. 6. Изменение интервала напряженности поля $\Delta H = H_2 - H_1$, где H_2 и H_1 значения напряженности магнитного поля, соответствующие второму и первому максимумам на полевой зависимости магнитной проницаемости.

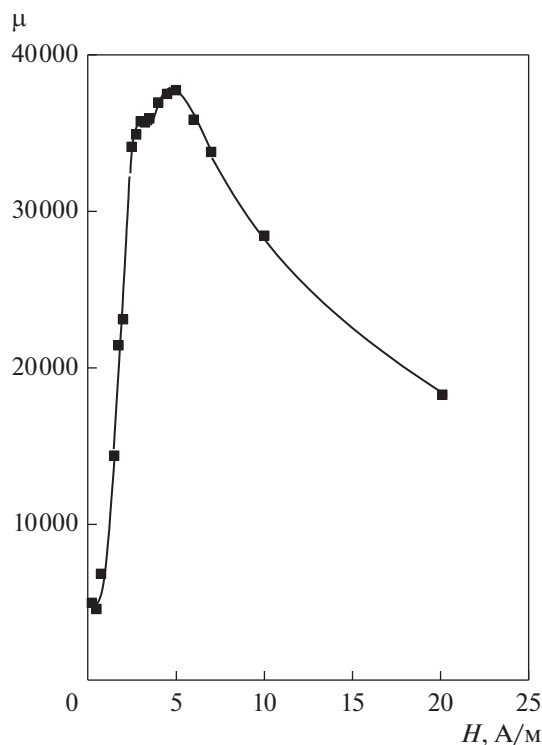


Рис. 7. Полевая зависимость магнитной проницаемости образца аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B в закаленном состоянии до обработки его поверхности ацетоном.

кристаллизации на контактной поверхности ленты осуществляется в результате зарождения и роста кристаллитов, а на свободной поверхности — за счет роста зародышей кристаллической фазы [11]. На основании исследований, проведенных в работе [9], делается вывод о возможном формировании уже в расплаве кластеров кристаллической фазы, не выявляющихся из-за их малых размеров. При нагревании происходит рост кристаллитов, которые на свободной поверхности ленты обнаруживаются при более низких температурах.

На рис. 7 и 8 показана полевая зависимость магнитной проницаемости образца, не входящего в серии образцов, представленных выше, в закаленном состоянии и после обработки его поверхности ацетоном в течение 170 ч. Видно, что в исходном состоянии (перед обработкой ацетоном) бимодальный вид полевой зависимости явно не выражен, но имеет место предрасположенность к этому эффекту: на кривой, представленной на рис. 7, виден перегиб.

После обработки поверхности ленты ацетоном становится заметной трансформация полевой зависимости магнитной проницаемости к бимодальному виду: проявляется небольшой пик в области слабых полей. Это также может быть связано с различием состояний контактной и свободной поверхностей ленты. При охлаждении свободная сторона ленты взаимодействует с находящимся в атмосфере водяным паром, в результате этого имеет место ее окислирование и наводороживание. Заметим, что в закаленном состоянии лента обладает отрицательной константой магнитострикции

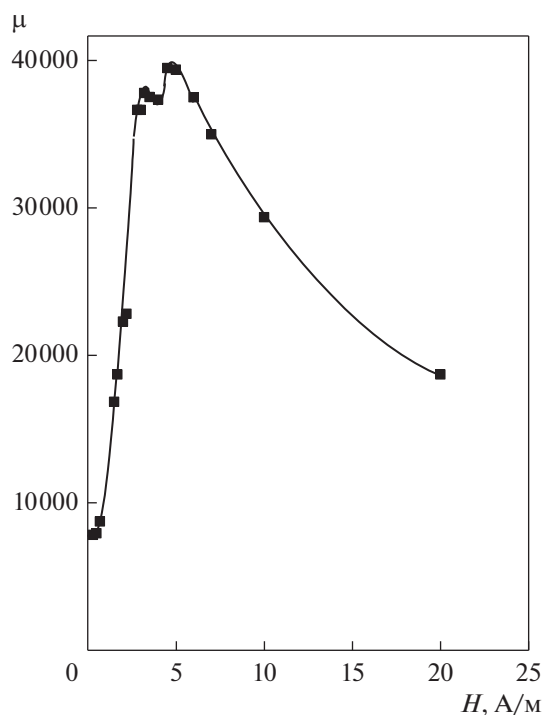


Рис. 8. Полевая зависимость магнитной проницаемости образца аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B в закаленном состоянии после обработки его поверхности ацетоном.

Таблица 1. Влияние термообработок на максимальную магнитную проницаемость образцов сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B

Режим ТО	μ_{\max}	
	Интервал значений	Среднее значение
300°C, 60 мин	218000–570000	370000
350°C, 15 мин	350000–540000	444000
350°C, 40 мин	225000–530000	410000
380°C, 10 мин	248000–396000	340000
380°C, 40 мин	300000–670000	470000
400°C, 10 мин	221000–560000	401000
400°C, 30 мин	270000–430000	306000

[13]. Ранее проведенные исследования показали, что поверхность ленты исследуемого сплава взаимодействует с ацетоном [13]. Каталитическое окисление и гидрирование ацетона [14, 15] вызывает уменьшение концентрации атомов водорода и кислорода, внедренных в поверхность ленты при ее взаимодействии с водой или паром [16, 17]. При этом в ленте индуцируются преимущественно плоские сжимающие напряжения, которые в состоянии с отрицательной константой магнито-стрикции способствуют переориентации намагниченности в плоскость ленты, уменьшая долю объема доменов с ортогональной намагниченностью. Ослабление стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью приводит к повышению максимальной магнитной проницаемости приповерхностного слоя. В результате полевая зависимость магнитной проницаемости приобретает бимодальный вид.

В табл. 1 представлены результаты влияния различных режимов ТО на максимальную магнитную проницаемость образцов ленты аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B. Термообработки проводили на сериях из 10 образцов без подбора идентичности образцов по магнитным характеристикам внутри серии. В качестве граничных значений интервала указаны наименьшее и наибольшее значение максимальной магнитной проницаемости внутри серии. В качестве среднего значения приведено среднее арифметическое по всем образцам внутри серии. Термообработки проводили в интервале температур 300–400°C с разными длительностями изотермической выдержки: от 10 до 60 мин. Анализ результатов показывает, что при всех режимах термообработки имеет место существенная неоднородность максимальной магнитной проницаемости образцов исследуемого сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, представленные в настоящей работе, полностью соответствуют результатам ранее проведенных исследований. Наиболее вероятной причиной высокой неоднородности магнитных свойств может являться неоднородность внутренних напряжений, обусловленная различной скоростью теплоотвода при изготовлении ленты. Тем не менее на основании полученных результатов можно заключить, что имеется возможность снизить неоднородность ленты оптимизацией условий ее изготовления.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dai J., Wang Y.G., Yang L., Xia G.T., Zeng Q.S., Lou H.B.* Structural aspects of magnetic softening in Fe-based-metallic glass during annealing // *Scr. Mater.* 2017. V. 127. P. 88–91.
2. *Орлова Н.Н.* Влияние механических напряжений на структуру, фазовые превращения и свойства аморфных сплавов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: Институт физики твердого тела РАН. Черноголовка, 2014. 133 с.
3. *Evenson Z., Koschine T., Wei S., Gross O., Bednarcik J., Gallino I., Kruzic J.J., Rätzke K., Faupel F., Busch R.* The effect of low-temperature structural relaxation on free volume and chemical short-range ordering in a $\text{Au}_{49}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}$ bulk metallic glass // *Scr. Mater.* 2015. V. 103. P. 14–17.
4. *Nagel C., Rätzke K., Schmidtke E., Wolff J., Geyer U., Faupel F.* Free-volume changes in the bulk metallic glass $\text{Zr}_{46.7}\text{Ti}_{8.3}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{B}_{27.5}$ and the undercooled liquid // *Phys. Rev.* 1998. V. 57 B. № 17. P. 10224.
5. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минаева О.А.* Длительность изотермической выдержки во время термообработки на воздухе и магнитные свойства лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // *ФММ.* 2011. Т. 112. № 6. С. 613–619.
6. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Шубина Л.Н., Блинова О.В.* Распределение намагниченности в исходном состоянии ленты аморфного магнитомягкого сплава и эффективность термической обработки // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 11. С. 1121–1129. <https://doi.org/0.7868/S0015323016110127>
7. *Скулкина Н.А.* Распределение намагниченности и магнитные свойства кристаллических, аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов: Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.11: Уральский государственный университет им. А.М. Горького. Екатеринбург, 2008. 340 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 прессуемого давления на магнитные свойства аморфных сплавов на основе

- кобальта // ФММ. 2017. Т. 118. № 12. С. 1248–1256. <https://doi.org/10.7868/S0015323017120026>
9. *Плотников В.С.* Микроструктура аморфных металлических сплавов и ее динамика в процессах релаксации и кристаллизации: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07: Дальневосточный государственный университет. Владивосток, 2004. 34 с.
 10. *Крахмалев П.В.* Структура и свойства магнитомягких аморфных сплавов на основе железа и кобальта при термической, механотермической и термомагнитной обработке: дисс. ... канд. техн. наук. Технический университет. Санкт-Петербург, 1999. 142 с.
 11. *Masanori Fujinami and Yusuke Ujihira.* Transmission and conversion electron Mossbauer studies of the crystallization transformation in the quaternary amorphous $\text{Fe}_{80,5}\text{B}_{12}\text{Si}_{(4.5+x)}\text{C}_3$ ($x = 0, 2$) ribbons // *J. Non-Crystal. Solids.* 1985. V. 69. P. 361–369.
 12. *Minič Dragica M., Minič Dušan M., Žák Tomáš, Roupcová Pavla, Bohumil David.* Structural transformations of $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ amorphous alloy induced by heating // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 400–404.
 13. *Скулкина Н.А., Денисов Н.Д., Боярченков А.С., Некрасов Е.С.* Влияние химически активной среды на магнитные характеристики аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 576–582. <https://doi.org/10.31857/S0015323020060157>
 14. *Суздальев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
 15. *Шуткина О.В.* Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах. Дис. ... канд. хим. наук. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Москва, 2014. 116 с.
 16. *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>
 17. *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. <https://doi.org/10.7868/S0015323016100120>