

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

Т.В. Соколова¹, А.Н. Задиранов²

¹ Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо-Маклая, д. 6, Москва, Россия, 117198

² ОАО «ГИПРОЦВЕТМЕТ»
ул. Академика Королева, 13, Москва, Россия, 129515

Рассмотрено влияние термической обработки на магнитные и механические свойства аморфного магнитно-мягкого сплава на основе кобальта состава $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$, полученного быстрой закалкой из расплава. Для аморфных ферромагнетиков характерна температурная нестабильность магнитных и механических свойств, которые в значительной степени могут ухудшать эксплуатационные свойства. Исследование влияния отжига на магнитные и физико-механические свойства аморфных ферромагнитных материалов представляет как научный, так и практический интерес, поскольку позволяет определить рабочие температуры и оптимизировать магнитные свойства под влиянием этого фактора. Показано, что термическая обработка влияет на магнитные свойства, в то время как рентгеновская дифрактометрия не обнаруживает изменений в структуре. Даже после отжига при 773 К рентгеноструктурный анализ показывает диффузное гало. Только после термической обработки при 873 К появляются характерные пики как результат прошедшей кристаллизации. Анализ дифрактограмм позволяет заключить, что структурное состояние сплава отвечает смеси твердого раствора на основе α -Со и боридов Co_3B и $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{B}$. Температура кристаллизации сплава по результатам дифференциального термического анализа составляет 833 К. Можно сделать вывод, что процессы, происходящие в температурном интервале 373—473 К являются результатом топологического и композиционного упорядочения. При увеличении температуры нагрева свыше 473 К к указанным процессам присоединяются процессы, приводящие к фрагментарному появлению тонкодисперсных (наноразмерных) кристаллических фаз. Проведено также исследование влияния термической обработки на эффективную магнитную проницаемость в переменном магнитном поле. Для исследованного сплава характерно резкое падение проницаемости (в 4—5 раз) с увеличением частоты, что согласуется с моделью затухания вихревых токов. После нагрева до 573 К наблюдается тенденция к повторному росту уровня магнитных характеристик, но это сопровождается интенсивным охрупчиванием материала. Оптимальной термообработкой следует признать отжиг при 473 К.

Ключевые слова: аморфный быстрозакаленный магнитно-мягкий сплав, термическая обработка, рентгеноструктурный анализ, коэрцитивная сила, магнитная индукция насыщения, магнитная проницаемость

Аморфные металлические материалы представляют одну из последних инноваций XX в. Аморфные сплавы на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией являются современными магнитно-мягкими материалами для электронной техники. Использование этих сплавов в радиоэлектронной промышленности в качестве магнитопроводов обеспечивает создание устройств нового поколения, параметры которых основываются на уникальности свойств кобаль-

товых аморфных магнитно-мягких сплавов [6; 7]. Для сплавов этой группы, как и для других аморфных ферромагнетиков, характерна температурная нестабильность магнитных, электрических и механических свойств, обусловленная протеканием обратимых и необратимых процессов структурной релаксации, которые в значительной степени могут ухудшать эксплуатационные свойства конечных изделий. Важную роль в формировании магнитных свойств аморфных сплавов играет магнитоупругая анизотропия, связанная как с внутренними напряжениями, возникающими в материале в процессе закалки из жидкого состояния, так и с приложенными внешними напряжениями. В настоящей работе исследовали влияние термической обработки на физические и механические свойства аморфного сплава на основе кобальта, что позволяет определить температурную область применения данного материала и оптимизировать магнитные свойства.

Аморфный сплав состава $\text{Co}_{57}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ получали методом быстрой за-
калки струи расплавленного металла на внешней поверхности вращающегося
медного барабана со скоростью охлаждения $\sim 10^6$ К/с. Ширина полученной лен-
ты составляла 0,015 м, толщина — 22×10^{-6} м. Температуру кристаллизации опре-
деляли в процессе последующего нагревания с помощью дифференциального
термического анализа (ДТА) при скорости нагрева 20 К/мин. Структурные ис-
следования проводили методом рентгеновской дифрактометрии. Для определения
величин магнитной индукции насыщения и коэрцитивной силы записывали пет-
ли гистерезиса с помощью флюксметра TRF-4. Эффективную магнитную про-
ницаемость на частотах 1,1—10 МГц определяли с помощью высокочастотного
моста ВМ-431Е фирмы TESLA. В обоих случаях использовали тороидальные об-
разцы. Удельное электросопротивление определяли компенсационным методом
с помощью низкоомного потенциометра и эталонной катушки сопротивления.
Твердость определяли на микротвердомере ПМТ-3. Термическую обработку про-
водили в вакуумированных ампулах по режиму: нагрев до температуры T_a , вы-
держка в течение 1800 с, охлаждение в воде. Свойства исследовали при комнатной
температуре.

Экспериментальные результаты зависимости микротвердости H_c , удельного
электросопротивления ρ , начальной магнитной проницаемости $\mu_{нач}$, максималь-
ной магнитной проницаемости μ_{max} , магнитной индукции насыщения B_s и ко-
эрцитивной силы H_c в зависимости от температуры T_a приведены на рис. 1. Из-
мерение микротвердости было затруднено из-за хрупкости сплава после термо-
обработки и малой толщины ленты. Для предотвращения разрушения образцов
при индентировании применяли малые нагрузки (0,98 Н). В результате получали
отпечатки размером 12×15 мкм, что приводило к разбросу результатов измере-
ния. Хрупкость сплава, термообработанного выше 573 К, не позволила измерить
свойства, за исключением микротвердости. Микротвердость в закаленном со-
стоянии составляла 1100, монотонно снижаясь с температурой T_a до 800. При
последующих нагревах, начиная с 623 К, твердость постепенно росла, достигая
первоначальных значений после термической обработки при 723—773 К. Удель-
ное электросопротивление в исследованном интервале температур T_a составило
(4—4,5) Ом · мм²/м.

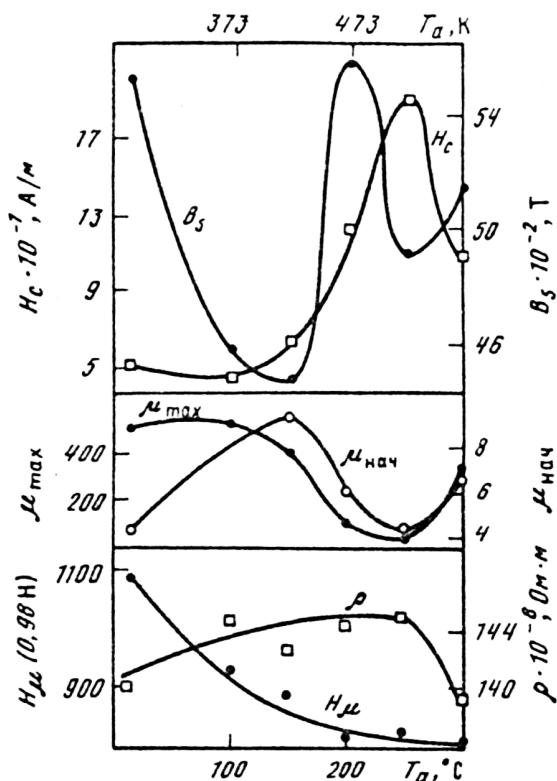


Рис. 1. Влияние термической обработки на коэрцитивную силу, магнитную индукцию насыщения, начальную и максимальную магнитную проницаемость, удельное электросопротивление и микротвердость

Магнитные свойства ферромагнитных сплавов, как известно [1; 2], чувствительны к термической обработке, и в нашем случае изменение магнитных свойств исследованного сплава в зависимости от температуры T_a носит сложный и неоднозначный характер. После нагрева до 373 К наблюдается снижение H_c и B_s и увеличение $\mu_{нач}$ и μ_{max} . Такое изменение свойств может быть связано со снятием остаточных напряжений в процессе композиционного и топологического упорядочения [1; 2]. При дальнейшем повышении температуры до 473–523 К наблюдается повышение H_c и B_s (в 4 раза), но снижение $\mu_{нач}$ и μ_{max} . Следует отметить, что в указанном температурном интервале величины H_c и B_s проходят через максимум, а магнитная проницаемость через минимум. Увеличение H_c с температурой отмечается и в работах [2; 3].

Как известно, коэрцитивная сила обусловлена многими факторами: вкладом от процессов движения стенок доменов, поверхностных дефектов, анизотропией вследствие появления продуктов кристаллизации. По мнению авторов [4; 5], повышение H_c и понижение μ в результате термической обработки представляет собой одну из разновидностей магнитного последействия. Даже в отсутствие внешнего поля происходит направленное упорядочение. Оно имеет локальный характер в соответствии с распределением магнитных доменов, существующих в материале во время нагрева. В результате происходит стабилизация или закре-

пление доменных стенок, причем эти явления преобладают над процессом снятия напряжений во время термической обработки.

Вопросы магнитного последствия тесно связаны с проблемой стабильности самой аморфной структуры. Следует отметить, что термообработка, приводящая к изменению исследованных свойств, не вызывает каких-либо структурных изменений в пределах разрешения рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы после термообработки при $T_a = 773$ и 823 К фиксируют диффузное гало. Только после термообработки при 873 К на дифрактограмме появляются характерные пики, свидетельствующие о прошедшей кристаллизации. По результатам ДТА температура кристаллизации сплава составляет 833 ± 10 К. Несоответствие температуры кристаллизации по данным рентгеноструктурного анализа и результатам ДТА связано, по-видимому, с точностью метода и с различными условиями и скоростями нагрева образцов. Анализ дифрактограмм позволяет заключить, что структурное состояние сплава после термообработки при 873 К отвечает смеси твердого раствора на основе α -Со и боридов Co_3B и $(Co, Fe)_2B$. Таким образом, процессы, происходящие в температурном интервале 373 — 473 К, очевидно, являются результатом топологического и композиционного упорядочения, а при увеличении температуры нагрева свыше 473 К к ним присоединяются процессы, приводящие к фрагментарному появлению тонкодисперсных (наноразмерных) кристаллических фаз. Последнее заключение требует дополнительных структурных подтверждений, например, с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

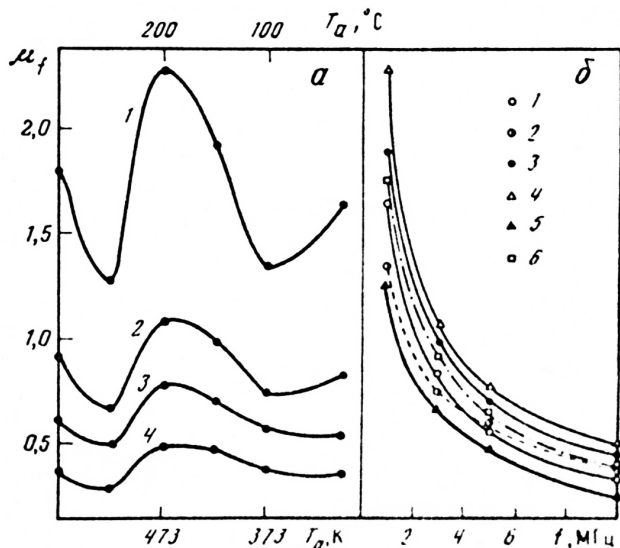


Рис. 2. Влияние термической обработки (а) и частоты переменного поля (б) на эффективную магнитную проницаемость:
 а) f , МГц: 1 — 1,1; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 10;
 б) T_a , К: 1 — исходное состояние; 2 — 373;
 3 — 423; 4 — 473; 5 — 523; 6 — 573

Влияние термической обработки на эффективную магнитную проницаемость μ_f в переменном магнитном поле показано на рис. 2. Для исследованного сплава

характерно резкое падение проницаемости (в 4—5 раз) с увеличением частоты от 1 до 10 МГц, что является закономерным в соответствии с моделью затухания вихревых токов. Повышение величины магнитной проницаемости после термической обработки наиболее заметно на малых частотах; при частоте 10 МГц это различие уменьшается. Следует отметить, что после нагрева до 573 К наблюдается тенденция к повторному росту уровня магнитных характеристик, но это сопровождается интенсивным охрупчиванием материала.

Выводы. Согласно техническому заданию сплавы для магнитных головок должны иметь следующие характеристики:

Магнитная индукция насыщения B_s — не менее 8500—9000 Гс (для записи), 5500 Гс (для воспроизводства); коэрцитивная сила H_C — не более 0,025Э; начальная магнитная проницаемость $\mu_{нач}$ — не менее 25000 Гс/Э (для воспроизводства) и 10000 Гс/Э (для записи); максимальная магнитная проницаемость μ_{max} — не менее 150000 Гс/Э; амплитудная магнитная проницаемость на частоте 1 МГц — 2000 Гс/Э, на частоте 10 МГц — 1500 Гс/Э; удельное электросопротивление — не менее 130 мкОм × см; твердость по Виккерсу — не менее 800 единиц. Во всем исследованном интервале температур отжига уровень таких свойств, как коэрцитивная сила, удельное электросопротивление, микротвердость соответствует значениям, указанным в техническом задании, или даже превышает их. Что касается магнитной индукции насыщения, следует отметить, что отжиг при 473 К, может значительно повысить эту величину, приближая ее или даже превосходя требуемое значение 5500 Гс. К сожалению, начальная магнитная проницаемость как в исходном состоянии, так и после отжига в исследованном температурном интервале ниже уровня предъявляемых требований, причем, с повышением температуры отжига наблюдается снижение данной характеристики. Значения максимальной магнитной проницаемости соответствуют или превышают необходимый уровень, сохраняя его и после отжига 473 К. Термообработка влияет и на частотные характеристики исследованных сплавов. Так, отжиг при 473 К увеличивает магнитную проницаемость при частоте 1,1 МГц на 500—700 Гс/Э, тем самым способствуя достижению необходимого значения. Однако, на высоких частотах (10 МГц) влияние отжига на указанную характеристику уменьшается.

Таким образом, учитывая невозможность одновременного получения всего необходимого комплекса свойств, следует признать оптимальной термообработкой отжиг при 473 К.

Необходимо отметить, что повышение уровня магнитных свойств магнитно-мягких аморфных сплавов возможно, как путем изыскания новых композиций, использования различных термообработок, в том числе с наложением магнитных полей и напряжений и без них, так и за счет улучшения самой технологии изготовления аморфных сплавов (контроля температуры перегрева расплава, точности размеров сопла, скорости охлаждения расплава и др.). В частности, использование, например, закалки в вакууме позволит снизить величину коэрцитивной силы H_C в 2—3 раза. Более низким значениям H_C будут соответствовать более высокие значения магнитной проницаемости и меньшие потери на высоких частотах [6].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кекало И.Б. Аморфные магнитные материалы. М.: МИСИС, 2002. 173 с.
- [2] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta materialia*. 2000. V. 48. P. 279—306.
- [3] Zhang T., Inoue A. Bulk Glassy Alloys in (Fe, Co, Ni)-Si-B System // *Materials Transactions (Japan)*. 2001. T. 42. № 6. С. 1015—1018.
- [4] Гойхенберг Ю.Н. Структура и магнитные свойства аморфных сплавов в зависимости от степени кристаллизации // *Вестник ЮУрГУ*. 2011. № 14. С. 24—28.
- [5] Шальгина Е.Е., Абросимова Н.М., Комарова М.А., Молоканов В.В. Исследование магнитных свойств и микромагнитной структуры многокомпонентных Fe_{61.4}Ni_{3.6}Cr_{3.2}Si_{2.4}Nb_{7.8}Mn_{3.6}B₁₈ аморфных лент // *Журнал технической физики*. 2004. Т. 74. № 9. С. 127—130.
- [6] Воркачев К.Г., Чуева Т.Р., Мохирев И.И., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В., Заболотный В.Т. Дефекты аморфных металлических проводов, полученных различными методами быстрой закалки расплава // *Перспективные материалы*. 2010. № 4. С. 76—82.
- [7] Faxiang Qin, Hua-Xin Peng. Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials // *Progress in Materials Science*. 2013. V. 58. P. 183—259.

THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE AMORPHOUS COBALT-BASED ALLOY

T.V. Sokolova¹, A.N. Zadiranov²

¹ Peoples' Friendship University of Russia

Miklukho-Maklaya str., 6, Moscow, Russia, 117198

² «GIPROCVETMET»

Akademika Koroleva str., 13, Moscow, Russia, 129515

As the title implies the article describes effect of heat treatment on magnetic and mechanic properties amorphous soft magnetic cobalt-based alloy Co₅₇Fe₅Ni₁₀Si₁₁B₁₇ obtained quenching from the melt. As you known, for amorphous ferromagnets are characterized by temperature instability of the magnetic and mechanical properties, which can largely degrade operation properties. To study the effect of annealing on the magnetic and physical-mechanical properties amorphous ferromagnet materials is of both scientific and practical interest, as it allows to determine the temperature application limits of the material and to optimize the magnetic properties under the influence of this factor. It is shown that heat treatment can lead to changes in the magnetic properties, and it does not cause structural changes within the resolution of x-ray diffraction. Noted the impossibility of the simultaneous receipt of all the necessary magnetic properties. After the annealing at 773 K and 823 K x-ray diffraction analysis shows a diffuse halo. Only after heat treatment at 873 K displays characteristic peaks that are the result of the last crystallization. Analysis of diffraction patterns allows us to conclude that the structural state of the alloy after heat treatment at 873 K allows us of the is responsible mixture of a solid solution based on α-cobalt and borides Co₃B and (Co, Fe)₂B. The crystallization temperature of the alloy according to thermal analysis is 833 K. Thus, the processes occurring in the temperature interval 373—473 are the result of topological and compositional streamlining, while increasing the annealing temperature above 473 joined by processes, resulting in fragmented appearance of fine crystalline phases. For the investigated alloy is characterized by intensive (4-5 times) reduction of permeability with frequency, which is natural

in accordance with the model of damping of eddy currents. There was a trend to the re-growth of level of magnetic characteristics after annealing at 573 K. This effect is accompanied by intense embrittlement of the material.

Appropriate heat treatment should recognize the annealing temperature of 473 K.

Key words: heat treatment, thermal analysis, structure, coercive force, flux density, the initial magnetic permeability, relative permeability, maximum permeability, microhardness, X-ray diffraction

REFERENCES

- [1] Kekalo I.B. Amorfnye magnitnye materialy [Amorphous magnet materials]. M.: MISIS, 2002. 173 p.
- [2] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta materialia*. 2000. V. 48. pp. 279–306.
- [3] Zhang T., Inoue A. Bulk Glassy Alloys in (Fe, Co, Ni)-Si-B System — *Materials Transactions (Japan)*. 2001. T. 42. № 6. pp. 1015–1018.
- [4] Goyhenberg U.N. Struktura i magnitnyy svoystva amorfnykh splavov v zavisimosti the degree of crystallization [Structure and magnetic properties of amorphous alloys depending on the degree of crystallization]. *Vestnik YuUrGU*. 2011. N 14. pp. 24–28.
- [5] Shalygina E.E., Abrosimova N.M., Komarova M.A., Molokanov V.V. Issledovanie magnitnykh svoystv i mikromagnitnoy struktury mnogokomponentnykh Fe_{61.4}Ni_{3.6}Cr_{3.2}Si_{2.4}Nb_{7.8}Mn_{3.6}B_{1.8} amorfnykh lent [Study of magnetic properties and micromagnetic structure of multicomponent Fe_{61.4}Ni_{3.6}Cr_{3.2}Si_{2.4}Nb_{7.8}Mn_{3.6}B_{1.8} amorphous ribbons]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2004. T. 74. N 9. S. 127–130.
- [6] Vorkachev K.G., Chueva T.R., Mohirev I.I., Umnov P.P., Umnova N.V., Molokanov V.V., Zabolotny V.T. Defekty amorfnykh metallicheskih provodov, poluchennykh razlichnyimi metodami bystroy zakalki rasplava [Defects amorphous metal wire obtained using different methods of rapid quenching from the melt]. *Perspektivnye materialy*. 2010. N 4. S. 76–82.
- [7] Faxiang Qin, Hua-Xin Peng. Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials. *Progress in Materials Science*. 2013. V. 58. P. 183–259.