

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Милькова Дария Александровна

Разработка аморфных магнитомягких материалов на основе железа с высоким содержанием металлов

Специальность 2.6.1 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
к.т.н., доцент Базлов А.И.

Москва - 2025

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1 Магнитные материалы	10
1.2 Магнитомягкие аморфные материалы.....	13
1.3 Технология получения АМ.....	20
1.4 Отечественные производители магнитомягкой аморфной продукции	22
Выводы из аналитического обзора литературы.....	25
Глава 2. Методика исследований.....	26
2.1 Составы исследуемых лент и методика их получений	26
2.2 Рентгеноструктурный анализ	28
2.3 Просвечивающая электронная микроскопия	28
2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	28
2.5 Термическая обработка	29
2.6 Измерение магнитных свойств.....	29
2.7 Измерение удельного сопротивления.....	30
2.8 Методика проведения коррозионных испытаний	30
Глава 3. Исследования влияния малой добавки ниобия на структуру и магнитные свойства аморфных сплавов системы Fe-Ni-B-P-Si-Nb-Cu.....	32
Выводы по главе	48
Глава 4. Исследования сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$	49
4.1 Свойства сплавов в исходном состоянии	49
4.2 Определение характеристических температур материалов	52
4.3 Магнитные свойства после литья и термической обработки.....	57
Выводы по главе	73
Глава 5. Исследования сплавов системы $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C}, \text{P})_1$	74
5.1 Свойства сплавов в исходном состоянии	74
5.2 Определение характеристических температур материалов	76

5.3 Магнитные свойства после литья и термической обработки	83
5.4 Коррозионные свойства материалов.....	94
Выводы по главе	98
Выводы по работе.....	99
Список использованных источников.....	101

Список используемых сокращений

АМ – аморфные материалы;

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка;

МС – металлические стекла;

ОЦК – объемно–центрированная кубическая решетка;

ТО – термическая обработка;

T_g – температура расстекловывания;

T_x – температура начала кристаллизации сплава;

T_p – температура пика кристаллизации;

T_c – температура Кюри;

T_a – температура отжига;

H_c – коэрцитивная сила;

M_s – намагниченность насыщения;

P –потери на перемагничивание;

μ – начальная магнитная проницаемость;

ρ – плотность;

E_{corr} – потенциал коррозии,

I_{corr} – плотность тока.

Введение

Актуальность работы

Магнитомягкие материалы широко применяют в электротехнической сфере в качестве энергоэффективных деталей (сердечники трансформаторов, магнитопроводы). К данным материалам можно отнести кремнистые стали, ферриты, пермаллои, аморфные и нанокристаллические сплавы, обладающие низкими потерями на перемагничивание, высокой намагниченностью насыщения.

Отличительной особенностью традиционных кремнистых сталей является высокая намагниченность насыщения около 2 Тл, что позволяет уменьшить габаритные размеры изделий при проектировании, при этом значения коэрцитивной силы составляют 30-50 А/м. Кремнистые стали предназначены для низкочастотного использования до 1 кГц, при повышенных частотах уровень потерь на перемагничивание высокий.

Аморфные и нанокристаллические сплавы, содержащие в качестве основного компонента Ni, Fe и Co, в сравнении с кремнистыми сталями обладают рядом преимуществ. Благодаря химическому составу материала и применяемой к нему термической обработки удается регулировать в широких пределах уровень магнитных свойств, форму петли гистерезиса. Аморфные материалы обладают более низкими значениями коэрцитивной силы, малыми потерям на перемагничивание, высокой магнитной проницаемостью в широком диапазоне частот. Следовательно, применение данных материалов в электротехнической сфере приводит к минимизации затрат электроэнергии в процессе работы устройств при повышенных частотах. Однако у аморфных и нанокристаллических сплавов намагниченность насыщения ниже, чем у кремнистых сталях из-за присутствия в составе около 20-30 ат.% металлоидов (B, Si, C, P и других). Металлоиды в аморфных сплавах необходимы для увеличения стеклообразующей способности сплавов, но их добавление приводит к снижению термической стабильности и магнитных параметров.

На сегодняшний день аморфные и нанокристаллические составы на основе FeNi используют для высокочастотного применения, при этом обладают намагниченностью насыщения до 1 Тл. Составы на основе FeCo обладают более высокими значениями M_s до 1,8 Тл, они благоприятны для низкочастотного применения. С целью повышения уровня M_s для уменьшения габаритных размеров электротехнических изделий необходимо оптимизировать составы аморфных сплавов путем увеличения количества металлов. Однако, при повышении доли металлов в аморфных сплавах происходит уменьшение количества металлоидов, что приводит к снижению стеклообразующей способности.

Следовательно, сохранение высокой технологичности аморфных материалов с высоким содержанием металлов является актуальной темой исследования.

Цель и задачи работы

Основная цель научного исследования – разработка аморфных магнитомягких сплавов на железо-кобальтовой и железо-никелевой основах с повышенным содержанием металлов, высокой индукцией насыщения более 1,8 Тл и 0,7 Тл и коэрцитивной силой менее 30 А/м и 2 А/м, соответственно.

В соответствии с целью научно-исследовательской работы необходимо было решить следующие задачи:

- 1 Проанализировать влияние ниобия в системе сплавов Fe-Ni-B-P-Si-Nb-Cu на магнитные свойства, термическую стабильность;
- 2 Проанализировать влияние соотношения железа и кобальта в системе сплавов FeCoBSi на стеклообразующую способность, термическую стабильность и магнитные свойства;
- 3 Проанализировать влияние соотношения металлоидов (P, C) на стеклообразующую способность сплавов, термическую стабильность и магнитные свойства.

Научная новизна работы

В научно-исследовательской работе:

1) Установлено, что в сплавах $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}\text{Cu}_{0-1}$ легирование ниобием до 2 ат.% эффективно с целью снижения коэрцитивной силы и сохранения высокой намагниченности насыщения около 0,98 Тл. Добавка ниобия повышает термическую стабильность сплавов при первичной кристаллизации ГЦК фазы, что обусловлено низкой скоростью диффузии и малой растворимостью ниобия в ГЦК фазе. Установлено, что формированием наноразмерной ГЦК фазы (FeNi) снижает уровень магнитных свойств, из-за малой объемной доли этой фазы и высокой плотности двойников в ее структуре;

2) Установлены концентрационные зависимости стеклообразующей способности сплавов $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ и $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$. Предельное содержание металлов в составах FeCoBSi и с малой добавкой углерода, до которого обеспечивается формирование полностью аморфной структуры, составляет 84 ат.%. Малая добавка фосфора вместо бора

в составе сплавов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ приводит к увеличению стеклообразующей способности материалов, аморфное состояние достижимо в сплавах при содержании металлов до 85 ат.% включительно;

3) Установлены закономерности процессов кристаллизации. Кристаллизация эвтектического типа характерна материалам $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$. Процесс кристаллизации сопровождается формированием эвтектики $(\alpha-(\text{Fe},\text{Co})+\text{Fe}_3\text{B})$ с последующим распадом метастабильного борида (Fe_3B) на стабильный (Fe_2B) . У материалов трех систем при содержании металлов 82-85 ат.% происходит изменение типа кристаллизации с эвтектического на первичный. При температурах первой экзотермической реакции наблюдается формирование твердого раствора $\alpha-(\text{Fe},\text{Co})$ из аморфной фазы, в диапазоне температур второго превращения происходит формирование стабильного борида Fe_2B ;

4) Установлено, что добавление фосфора вместо бора в сплавах $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ способствует повышению термической стабильности к кристаллизации при температуре отжига $(T_{x1}-80)$, что связано с низкой растворимостью фосфора в $\alpha-(\text{FeCo})$ и низкой скоростью диффузии в аморфной матрице по сравнению с бором, обусловленной большим размером атома фосфора.

Практическая значимость работы

1 Разработаны сплавы $(\text{FeCo})_{82-84}\text{B}_{15-17}\text{Si}_1$ с режимами термической обработки $(T_{x1}-80)$ с выдержкой $(0,12-0,9) \cdot 10^3$ с и сплавы $(\text{FeCo})_{83-84}\text{B}_{14-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ с режимами термической обработки $(T_{x1}-80)$ с выдержкой $(0,12-1,5) \cdot 10^3$ с, обеспечивающие комплекс магнитных свойств: коэрцитивная сила (H_c) 6-17 А/м, намагниченность насыщения (M_s) 1,8-2,0 Тл, начальная магнитная проницаемость (μ) при 1 кГц $(3-13) \cdot 10^3$, при этом введение фосфора увеличивает стойкость сплавов к кристаллизации, что повышает технологичность получения;

2 Определены концентрационные зависимости содержания металлов в сплавах на магнитные свойства исследуемых материалов после термообработки. Максимум M_s наблюдается при соотношении основных элементов $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ у всех составов с общей долей металлов 80-84 ат.%, с повышением доли металлов M_s увеличивается. Показано, что введение 1 ат. % углерода и фосфора вместо бора приводит к незначительному снижению намагниченности насыщения сплавов, не более 5%;

3 Установлено, что железокобальтовые составы $(\text{FeCo})_{82-84}\text{B}_{15-17}\text{Si}_1$ обладают высокой термической стабильностью M_s до 500 К. Скорость снижения M_s составляет $(3-12) \cdot 10^{-4}$ Тл/К в интервале температур 300–500 К. При частичной замене бора на фосфор

и углерод dM_s/dT увеличивается и составляет $(8-13) \cdot 10^{-4}$ Тл/К и $(13-15) \cdot 10^{-4}$ Тл/К, соответственно.

Положения, выносимые на защиту

1) Закономерности влияния легирования ниобием железоникелевых аморфных материалов и режимы их термической обработки на магнитные свойства, термическую стабильность;

2) Закономерности влияния соотношения железа и кобальта, общего содержания ферромагнитных элементов FeCo в составе аморфных сплавов и режимов их термической обработки на характер кристаллизации и магнитные свойства;

3) Закономерности влияния малой добавки углерода и фосфора на стеклообразующую способность сплавов (FeCo)BSi, характеристические температуры и на зависимость магнитных характеристик после термообработки.

Личный вклад

Основные результаты, представленные в данной диссертации, были получены автором. Автор непосредственно участвовал в постановке цели научного исследования, разработке плана испытаний, проведении экспериментов и анализе полученных данных, формировании гипотез и выводов, написании тезисов и статей.

Апробация работы

Основные результаты диссертации были изложены на следующих научно-технических конференциях и конкурсах:

1 Милькова Д.А., Базлов А.И. Разработка магнитомягких материалов с высокой намагниченностью насыщения. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2024». Сборник докладов конференции. 2024.

2 Милькова Д.А. Разработка магнитомягких аморфных материалов на основе FeCo для электротехнической сферы. XI Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ–2024. Сборник докладов конференции. 2024. С.528-529.

3 Милькова Д.А. Создание энергоэффективного аморфного материала с высокой магнитной индукцией около 2 Тл. Международная выставка «Металл–Экспо 2023». Лауреат конкурса в рамках выставки «Молодые ученые», г. Москва, 2023.

4 Милькова Д.А., Базлов А.И. Магнитомягкий аморфный сплав системы (Fe-Ni) с малой добавкой Nb и Cu. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023». Сборник докладов конференции. 2023.

Публикации

Основное содержание диссертации отображено в 2 печатных работах, входящих в международные базы данных Web of Science, Scopus, получен 1 патент РФ:

1 Магнитомягкий аморфный сплав на основе Fe–Co с высокой намагниченностью насыщения: пат. 2815774 С1 Рос. Федерация: С22С 45/02, H01F 1/153 / Милькова Д.А., Занаева Э.Н., Базлов А.И., Чурюмов А.Ю., Солонин А.Н., Иноуэ А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» – № 2023133157; заявл. 14.12.2023. Опубл. 21.03.2024;

2 D.A. Milkova, A.I. Bazlov, E.N. Zanaeva, A.Y. Churyumov, I.V.Strochko, E.V.Ubyivovk, A. Inoue, (Fe–Ni)–based glassy alloy containing Nb and Cu with excellent soft magnetic properties, Journal of Non–Crystalline Solids, Volume 609, 1 June 2023, 122234. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122234>;

3 Andrey.I. Bazlov, Daria A.Milkova, Erzhen N. Zanaeva, Ilia V.Strochko, Natalia Yu.Tabachkova, Akihisa Inoue, Formation, thermal stability and soft magnetic properties of Fe–Co–B–Si amorphous alloys with ultrahigh saturation magnetic induction of 2.0 T, Journal of Alloys and Compounds, Volume 1006, 2024, 176247. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176247>.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и изложена на 111 страницах. Работа содержит 54 рисунка, 17 таблиц и 132 наименований использованных источников.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Магнитные материалы

Условно принято подразделять все материалы по магнитному поведению на несколько групп: парамагнетизм, диамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм, ферримагнетизм [1]. Атомный магнитный момент отличается у разных материалов данных групп и зависит от напряженности магнитного поля. Магнитная восприимчивость материала описывает данную зависимость и имеет следующее соотношение [2]:

$$\chi = \frac{M}{H},$$

где M – магнитный момент;

H – напряженность магнитного поля;

χ – магнитная восприимчивость.

Парамагнетики и диамагнетики обладают очень низкой намагниченностью, их магнитная восприимчивость близка к нулю (таблица 1). Парамагнитные материалы обладают постоянным магнитным моментом, но векторные направления моментов хаотично ориентированы. Приложение магнитного поля к парамагнетикам позволяет развернуть и выстроить магнитные моменты по направлению приложенного поля (рисунок 1). Диамагнетики не обладают постоянными магнитными моментами, и только приложение магнитного поля к ним способствует появлению моментов, которые располагаются в направлении противоположном прикладываемому полю [1]. Следовательно, у диамагнетиков магнитный момент электронных оболочек равен нулю, а у парамагнетиков не равен нулю.

Таблица 1 – Интерпретация значений магнитной восприимчивости

Значение χ	Физический смысл
$\chi \sim 0$	Слабая намагниченность магнитных моментов.
$\chi < 0$	Намагниченность магнитных моментов в материале противодействует прикладываемому магнитному полю.
$\chi > 0$	Намагниченность магнитных доменов в материале имеет одинаковое направление с прикладываемым магнитным полем.

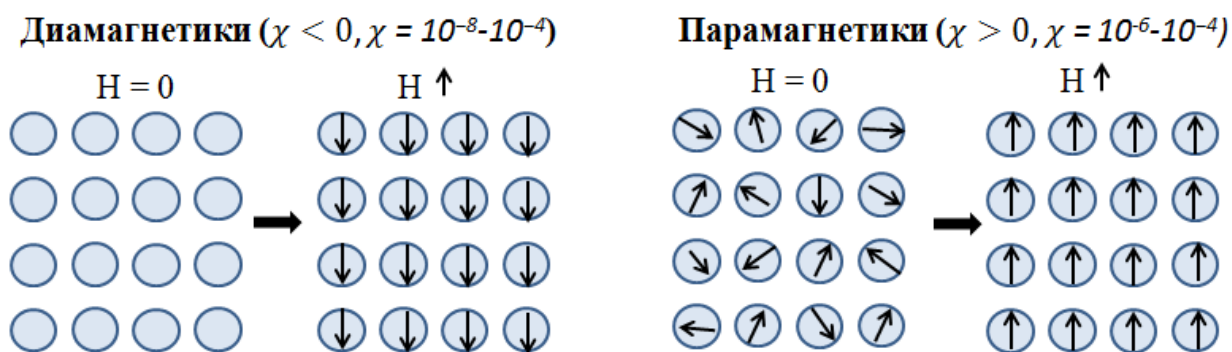


Рисунок 1 – Схема намагничивания диамагнетиков и парамагнетиков

Ферромагнитные, антиферромагнитные и ферримагнитные материалы обладают самопроизвольной намагниченностью магнитных моментов, при этом моменты упорядочены, однако характер упорядочения отличается. В антиферромагнитном и ферримагнитном состояниях магнитные моменты антипараллельны, но при ферримагнетизме они не только антипараллельны, но еще и не скомпенсированы (рисунок 2).

Скомпенсированные магнитные моменты ферромагнитных материалов выстраиваются в одном направлении. Основными ферромагнитными элементами являются Fe, Ni и Co. При нагревании ферромагнетиков происходит переход в парамагнитное состояние. Температура данного перехода называется температурой Кюри. С повышением температуры магнитная восприимчивость снижается по закону Кюри–Вейса:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c},$$

где C – постоянная Кюри материала;

T – абсолютная температура (К);

T_c – температура Кюри (К).



Рисунок 2 – Магнитное поведение материалов

Согласно современной теории магнетизма, структура материалов разбита на области (домены), состоящие из магнитных моментов, при этом домены между собой ориентированы в разных направлениях. Основной причиной образования доменов является минимизация внутренней энергии. Если бы в материале наблюдалась только одна область с постоянной намагниченностью, то требовалось бы большое количество магнитостатической энергии. Так как домены намагничены в разных направлениях, то сумма векторов намагниченности всех доменов в материале будет равна нулю [3].

В отсутствии поля домены ферромагнетика разноориентированы (рисунок 3а). Приложение слабого магнитного поля приводит к постепенному смещению границ доменов. Это вызывает рост определенных доменов, чей угол к прикладываемому полю минимальный. При повышенных полях домены разворачиваются для сокращения потенциальной энергии. Следовательно, по мере увеличения поля происходит повышение намагниченности, эту взаимосвязь можно описать формулой:

$$B = \mu_0 \cdot (H + M),$$

где B – магнитная индукция;

μ_0 – магнитная проницаемость;

H – магнитное поле;

M – намагниченность насыщения.

Максимальная намагниченность достигается, когда домены полностью развернулись и выстроились вдоль приложенного поля. После достижения точки насыщения происходит снятие магнитного поля. Однако система не возвращается в исходное состояние с суммарной нулевой намагниченностью. Не у всех доменов происходит изменение ориентации при снятии поля. Следовательно, остается некоторая величина остаточной намагниченности. С целью устранения остаточной намагниченности необходимо к материалу приложить некоторое отрицательное поле, которое принято называть коэрцитивной силой. Значения параметра коэрцитивной силы уникальны для каждого материала и сильно зависят от структуры сплава. Приложение отрицательного поля приведет к аналогичным изменениям в материале, как и при положительном поле. Последовательное приложение и снятие разного рода полей формирует петлю гистерезиса, характеризующую процесс намагничивания материала.

Коэрцитивная сила является важным структурно чувствительным параметром материала. Данная характеристика дает понимание о потерях на перемагничивание при работе. Чем ниже значение коэрцитивной силы, тем меньше потерь энергии.

В зависимости от значений коэрцитивной силы магнитные материалы делят на магнитомягкие и магнитотвердые (рисунок 3б). Основная разница между двумя видами состоит в процессе намагничивания материала. Намагничивание в магнитомягких материалах происходит с помощью сдвига границ доменов. В магнитотвердых материалах основной механизм намагничивания является вращение векторов намагничивания [4].

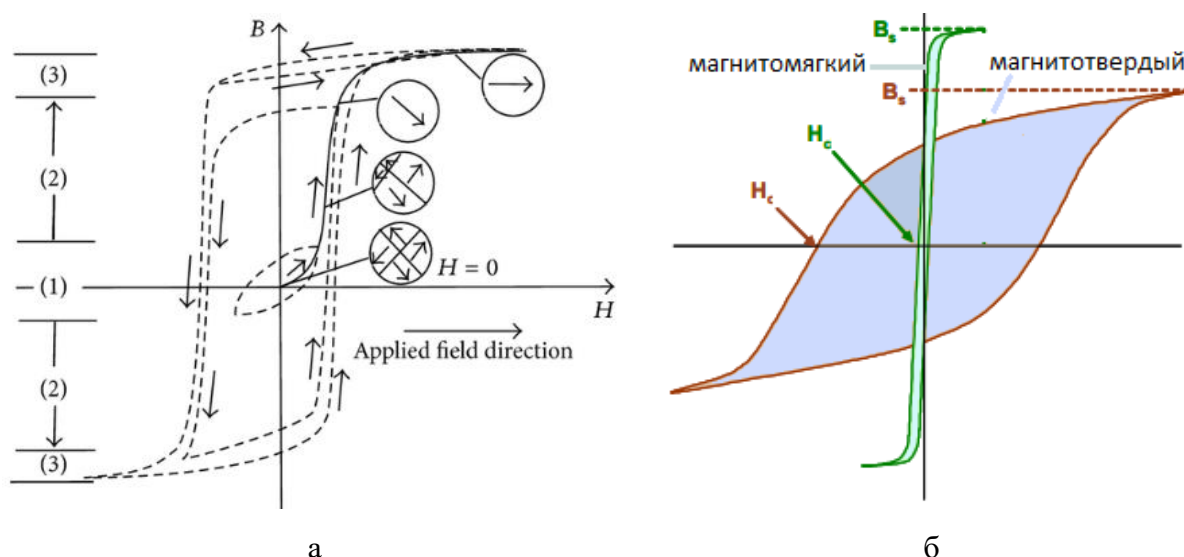


Рисунок 3 – Процесс намагничивания ферромагнитных материалов (а) и сравнение формы петли гистерезиса между магнитотвердыми и магнитомягкими материалами (б)

Магнитомягким материалам характерна узкая петля гистерезиса с коэрцитивной силой менее 4 кА/м. Магнитомягкие материалы используются в качестве сердечников малогабаритных и крупногабаритных трансформаторов, магнитных экранов, головок устройств для магнитной записи и других устройствах, где реализуется эффект магнитной индукции.

Магнитотвердые материалы достаточно сложно намагнитить и размагнитить. Следовательно, им характерны широкие петли с высокими значениями коэрцитивной силой более 4 кА/м. Благодаря данным свойствам они идеально подходят для изготовления постоянных магнитов.

1.2 Магнитомягкие аморфные материалы

Аморфные материалы (металлические стекла) – класс материалов, отличающийся отсутствием дальнего порядка в расположении атомов. Аморфные материалы получают с помощью сверхбыстрой закалки расплава, благодаря чему удается получить структуру подобную замороженной жидкости [5–7]. Металлические стекла обладают уникальным

набором магнитных, физических свойств и находят широкое применение в электротехнической сфере в виде магнитопроводов и сердечников трансформаторов [8–12].

Интерес к изучению аморфных материалов предзнаменовал ряд научных открытий. Считается, что аморфные материалы появились в начале 20 века. Йоханнес Крамер получил впервые МС методом химического осаждения сплава из газовой фазы [13]. Немного позднее в 1960 г. Поль Дювез, используя новую технологию получения металлических стекол (метод закалки расплава), получил аморфную фазу сплава $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ с толщиной всего лишь несколько десятков мкм [14], [15], [16]. Последующие годы научной деятельности Дювез посвятил разработке и улучшению устройств для осуществления быстрого затвердевания материалов. Только ближе к концу 1960–х был представлен окончательный вариант устройства метода спиннингования (сверхбыстрая закалка расплава). Суть разработанного метода заключается в сверхбыстром охлаждении расплавов за счет вращающегося медного диска. Разработка метода стала основополагающей для дальнейших исследований аморфных материалов.

Достаточно большое количество работ посвящено получению и изучению особенностей объемных металлических стекол на основе Ti, Zr, Fe. Их отличительной особенностью является высокая механическая прочность, износостойкость. Были сформулированы критерии получения объемных металлических стекол с высокой стеклообразующей способностью. Однако данные критерии также применяются для оценки и расчета возможности получения аморфной структуры не только у объемных образцов, но и у металлических лент, порошков. Критерии Иноуэ [17], [18],[19], [20]:

- 1 Система должна быть многокомпонентной и состоять как минимум из 3 компонентов. Это необходимо для повышения стеклообразующей способности сплавов и получения материалов с полностью аморфной структурой;
- 2 Разница в размерах атомов основных элементов сплава должна быть около 12 %;
- 3 Основные элементы сплава должны обладать отрицательной теплотой смешения [21,22].

Помимо разработки объемных стекол с высокой прочностью большое внимание уделяется исследованию магнитомягких аморфных материалов. Аморфные материалы на основе железа, кобальта и никеля демонстрируют высокую магнитную проницаемость в широком диапазоне частот, при этом обладают низкими потерями на перемагничивание. Им также характерна высокая коррозионная стойкость [23], благодаря химическому составу и формированию оксидной пленки на поверхности материала после применения отжига, которая способствует замедлению коррозионных процессов [24,25].

Стандартные магнитомягкие аморфные материалы состоят из ферромагнитных элементов (Fe, Co, Ni) и около 20–30 ат.% металлоидов (C, P, Si, B и другие). Ферромагнитные элементы необходимы для получения высокого уровня магнитных свойств (H_c , M_s , R и μ), а металлоиды – для облегчения процесса получения сплавов с полностью аморфной структурой, а именно высокой стеклообразующей способности материалов [26].

С точки зрения объемов производства и работ по разработке новых составов аморфные материалы на основе железа занимают лидирующие позиции из-за хорошего соотношения цены и качества (комплекса свойств). С момента открытия аморфных материалов было изучено большое количество систем на основе железа Fe–B[27], Fe–Si–B[28], Fe–B–Si–P–C [29,30] и других. Основные коммерческие магнитные свойства аморфных и нанокристаллических материалов на основе железа с разными легирующими элементами представлены в таблице 2.

Сплав Finemet $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ широко известный нанокристаллический состав, его отличительная особенность – малые потери в широком диапазоне частот, высокая начальная магнитная проницаемость 100000 при 1 кГц (таблица 2). Данные свойства удается получить из-за химического состава и правильно подобранной термической обработки. Совместное введение Cu и Nb способствует формированию наноразмерных кластеров α -Fe(Si) в процессе отжига материала в интервале температур 500–570 °C (диапазон температур между первым пиком кристаллизации и началом кристаллизации второго пика) с выдержкой 0,5–3 ч. Медь является в сплаве центром зародышеобразования, а ниобий необходим для подавления роста зерен α -Fe(Si) и торможения появления и роста боридов железа. При отжиге подвижность атомов меди достаточно увеличивается и происходит формирование в аморфной матрице кластеров Cu, вокруг которых образуются мелкие зерна α -Fe(Si). Медь и ниобий практически не растворяются в твердом растворе α -Fe(Si), поэтому на первом этапе отжига происходит зарождение кластеров меди, а ниобий остается в остаточной аморфной матрице. Кластеры меди становятся центром образования α -Fe(Si), при этом ниобий в остаточной аморфной матрице тормозит рост зерен α -Fe(Si). Благодаря формированию равномерно распределенных частиц α -Fe(Si) в аморфной матрице сплав Finemet обладает уникальным набором магнитных свойств [31–38].

Железкокобальтовые сплавы Nanoperm (Fe, Co)–MB (M=Zr, Hf, Nb)) и Hitperm (Fe,Co)ZrBCu были открыты примерно в одно время в 90–х годах. При изучении данных систем наблюдалось, что частичная замена железа на кобальт благоприятно влияет на повышение температуры Кюри, тем самым происходит улучшение термической стабильности сплавов. Введение кобальта повышает намагниченность насыщения до

1,6–1,63 Тл, в то время как у сплавов без кобальта Finemet и Metglas – 1,24 Тл и 1,56 Тл, соответственно (таблица 2). Однако по мере повышения доли кобальта происходил рост значений коэрцитивной силы и рост цены материала из-за дороговизны кобальта.

Аморфный сплав Metglas (FeBSi) известен уже несколько десятков лет. Он обладает хорошей стеклообразующей способностью, и намагниченность насыщения достигает 1,56 Тл. Высокий комплекс свойств для сплавов типа Metglas характерен в аморфном состоянии после термообработки (таблица 2). Оптимальная термообработка - отжиг при 370 °С, что на 140 °С ниже температуры начала кристаллизации материала, длительность отжига составляет 2 часа[39].

Относительно недавно российской компанией ПАО «МСТАТОР» удалось разработать аморфный железокобальтовый состав АМАГ 321, обладающий после термомангнитной термообработки повышенной намагниченностью насыщения 1,8 Тл. Для сплава характерна высокая температура Кюри (выше начала кристаллизации состава), что говорит о повышенной термической стабильности M_s материала (таблица 2).

Таблица 2 – Основные свойства аморфных и нанокристаллических материалов на основе железа

Сплав	M_s	H_c	T_c (K)	Начальная магнитная проницаемость (1 кГц)
Finemet $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ [40]	1,24	0,5	–	100000
Nanoperm (Fe, Co)–MB (M=Zr, Hf, Nb)) [41]	1,63	5,8	–	20000
Hitperm (Fe, Co)ZrBCu [41]	1,6	9,1	$>T_x$	10000
Metglas 2605 SA1 ($Fe_{80}B_{11}Si_9$) [42]	1,56	–	672	10000
АМАГ 321 [43]	1,8	30	$>T_x$	-

Наблюдается повышенный спрос в разработках новых магнитомягких аморфных материалов с намагниченностью насыщения более 1,8 Тл для работ в широком диапазоне частот в электротехнической сфере. На сегодняшний день кремнистые стали занимают лидирующую позицию по объемам производства магнитомягких деталей. Кремнистые стали обладают превосходной намагниченностью насыщения около 2 Тл, что не удается получить у аморфных составов. Однако уровень коэрцитивной силы достаточно высокий около 10^3 А/м при 1 кГц, что ограничивает рабочие частоты. Следовательно, кремнистые

стали нецелесообразно применять при средних и высоких частотах из-за больших потерь на перемагничивание (рисунок 4).

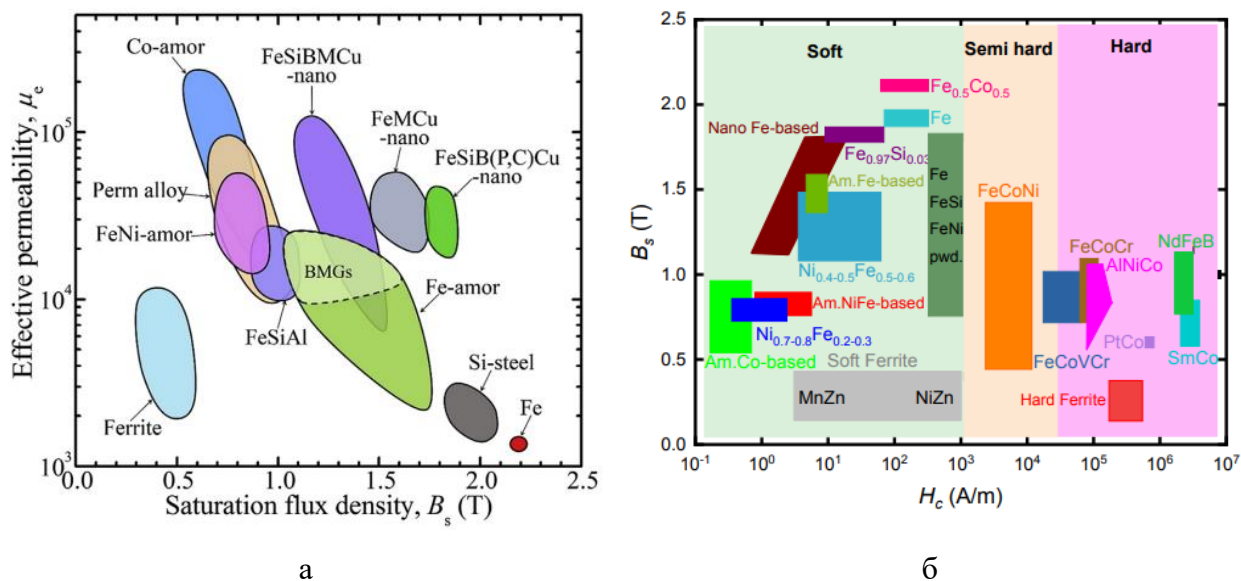


Рисунок 4 – Магнитные свойства сплавов:

- Взаимосвязь магнитной проницаемости при 1 кГц с намагниченностью насыщения магнитомягких материалов [44,45];
- Общее представление о значениях намагниченности насыщения и коэрцитивной силы аморфных и кристаллических материалов [17,46]

При разработке аморфных составов на основе железа с высокой намагниченностью насыщения важную роль играют легирующие элементы и их доли в составе [47]. Добавление металлоидов (кремний, бор, углерод и фосфор) к аморфным сплавам на основе железа оказывает благоприятное влияние на повышение стеклообразующей способности [48–53], при этом комплекс магнитных свойств сильно зависит от соотношения металлоидов в составе. При больших концентрациях металлоидов в составе происходит ухудшение магнитных свойств из-за уменьшения количества ферромагнитных элементов, снижается температура Кюри и намагниченность насыщения. В ряде работ отмечается, что высокое соотношение B/Si, B/(Si+C), B/(Si+P) эффективно для повышения намагниченности насыщения, при этом удастся сохранить высокую термическую стабильность. В таблице 3 представлены свойства аморфных сплавов с содержанием железа 83 ат.% и разным соотношением металлоидов. При частичной замене бора на Si, Si+C и Si+P наблюдается значительное улучшение начальной магнитной проницаемости с 3400 до 8700 при 1 кГц, сужение петли гистерезиса и легкое повышение M_s . Введение большого количества фосфора или углерода более 1–3 ат.% нежелательно из-за резкого спада M_s .

Кроме того, фосфор является неблагоприятным элементом в производстве из-за повышенной термической нестабильности, поэтому содержание строго ограничивают.

Таблица 3 – Свойства аморфных сплавов с содержанием железа 83 ат.% и разным соотношением металлоидов [54–57]

Сплавы	T_{x1} (К)	T_c (К)	M_s (Тл)	H_c (А/м)	μ_e (при 1 кГц)
$Fe_{83}B_{17}$	732	598	1,65	18	3400
$Fe_{83}B_{15}Si_2$	726	600	1,68	3	8100
$Fe_{83}B_{14}Si_2C_1$	720	601	1,67	4,2	7600
$Fe_{83}B_{12}Si_2P_3$	730	595	1,66	1,9	8700
$Fe_{83}B_9Si_5P_3$	731	609	1,68	5,4	8500
$Fe_{83}B_{14}Si_2C_1$	719	644	1,66	9,7	7600
$Fe_{83,5}B_{14}Si_2C_{0,5}$	701	613	1,63	11,4	7600

Стоит отметить, что бор является одним из наиболее используемых элементов при получении аморфных сплавов, способствует повышению стеклообразующей способности. При примере двойных сплавов Fe-B было изучены особенности кристаллизации аморфных материалов. В зависимости от содержания бора наблюдается три вида кристаллизации: первичная кристаллизация ($\text{аморф.} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{аморф.}' \rightarrow \alpha\text{-Fe} + Fe_3B$), эвтектическая кристаллизация ($\text{аморф.} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + Fe_3B \rightarrow \alpha\text{-Fe} + Fe_2B$) и полиморфная кристаллизация ($\text{аморф.} \rightarrow Fe_3B$). При содержании 17-24 ат.% В в аморфных бинарных сплавах Fe-B кристаллизация идет по эвтектическому типу, а при 12-16 ат.% В – по первичному типу. У аморфных материалов с эвтектическим типом кристаллизации стеклообразующая способность выше, чем с первичным. Магнитные свойства металлических стекол Fe-B зависят от многих факторов. С увеличением содержания бора магнитный момент уменьшается. В сплавах с первичным типом кристаллизации изменение магнитного момента зависит от режима термической обработки и структуры сплавов. Как отмечалось ранее, выделение $\alpha\text{-Fe}$ в аморфной матрице эффективно для улучшения магнитных свойств [58].

Введение ферромагнитного элемента Со к сплавам на основе железа способствует повышению магнитных свойств за счет образования атомных пар Fe-Co [59]. При частичной замене железа на кобальт наблюдается увеличение намагниченности насыщения у сплавов $Fe_{68}Co_{17}P_3B_8Si_4$ до 1,76 Тл [60] и $Fe_{68}Co_{15}P_3B_{11}Si_2C_1$ до 1,73 Тл [61], что превышает максимум M_s 1,68 Тл аморфных и нанокристаллических сплавов на основе

железа. Известно, что в двойных кристаллических сплавах Fe–Co намагниченность насыщения изменяется с повышением доли кобальта, проходя через максимум, пик намагниченности наблюдается при 30 ат.% Co (рисунок 5). В аморфных и нанокристаллических железокобальтовых составах пик M_s смещается к более низким концентрациям кобальта 20 ат.% Co [62]. Благодаря оптимальному сочетанию ферромагнитных элементов и металлоидов в системе аморфных материалов $(Fe_{1-x}Co_x)_{83}B_{16}Si_1$ удается достичь M_s 1,78 Тл при доле кобальта 20 ат.%. Добавление кобальта также благоприятно влияет на повышение температуры Кюри, происходит повышение термической стабильности. Кобальт имеет более высокую температуру Кюри 1394 К, чем у железа 1043 К. Для нанокристаллических сплавов рост T_c обусловлен выделением α -(Fe,Co), у аморфной фазы ниже температура Кюри в сравнении с кристаллической фазой α -(Fe,Co). Для аморфных сплавов повышение T_c при добавлении кобальта связано с изменением атомной конфигурации, магнитный момент атомных пар Fe–Fe и Fe–Co сильнее, чем Co–Co.

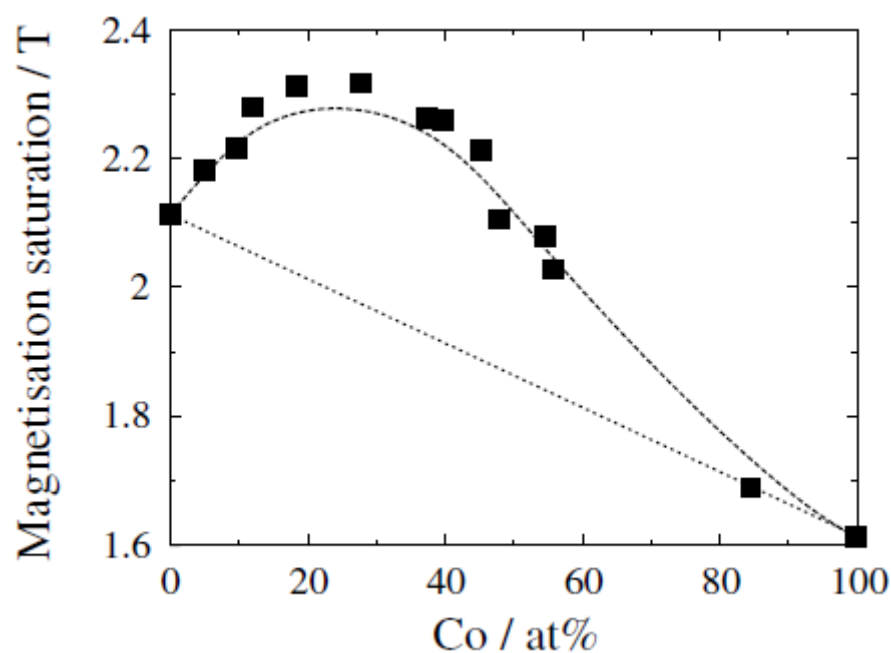


Рисунок 5 – Изменение намагниченности насыщения от доли кобальта в сплавах $Fe_{1-x}Co_x$ [63]

Добавление ферромагнитного элемента Ni к аморфным сплавам на основе железа вызывает снижение намагниченности насыщения, это объясняется разницей в магнитном моменте между элементами Fe (2,2 магнетон Бора) и Ni (0,6 магнетон Бора). Однако никель благоприятно влияет на снижение коэрцитивной силы и увеличение начальной магнитной

проницаемости, что необходимо для высокочастотного применения. Кроме того, Ni повышает коррозионную стойкость материалов, химическая стабильность у никеля гораздо выше, чем у железа. Наилучшие магнитные свойства наблюдаются у сплавов с эквивалентным содержанием Fe и Ni. Сплавы с содержанием Ni более 60 ат.% переходят в парамагнитное состояние [64–70].

Совместное введение Cu и Nb к аморфным сплавам на основе железа способствует формированию равномерно распределенных наноразмерных кластеров в аморфной матрице. Медь является в сплаве центром зародышеобразования, а ниобий необходим для подавления роста кристаллической фазы α -Fe(Si) и стабилизации остаточной аморфной матрицы. Содержание ниобия в сплаве не должно превышать 3 ат.%, повышенное содержание Nb приводит к резкому снижению M_s [71–77].

Для оптимизации магнитных свойств аморфных материалов применяют разные виды отжига: термообработка без наложения магнитных полей с последующим медленным охлаждением, отжиг при температурах выше T_c с последующим быстрым охлаждением, термомагнитная обработка в продольных и поперечных магнитных полях, высокотемпературный отжиг при температурах выше начала кристаллизации. Отжиг металлических стекол способствует гомогенизации аморфной фазы, которая является метастабильной, происходит релаксация внутренних напряжений и уменьшение свободного объема. Термомагнитная обработка вызывает перестройку доменной структуры и в зависимости от прикладываемого поля увеличивается или уменьшается удельная площадь границ доменов. Высокотемпературный отжиг применяют для улучшения высокочастотных свойств, развитие частичной кристаллизации в процессе отжига приводит к дроблению доменной структуры.

1.3 Технология получения АМ

Существует большое количество методов получения сплавов с аморфной структурой. К примеру, метод спиннингования, метод распыления, метод вакуумного напыления. Выбор способа получения аморфных материалов основывается на производственных задачах конечного продукта. Для получения пленок используют метод распыления и метод вакуумного напыления, а для лент и проволок – метод спиннингования.

Метод вакуумного напыления в основном применяют только для получения пленок. В вакууме происходит нагрев сплава необходимого состава, в процессе чего происходит испарение атомов с поверхности и осаждение их на сильно охлажденную подложку. Температура охлаждения подложки напрямую зависит от химического состава материала.

Также важный параметр при таком методе получения – скорость напыления. С помощью машинного контроля удастся поддерживать необходимую скорость.

Также для получения вакуумной пленки используют метод распыления. Метод распыления делится на высокочастотный, плазменный, магнетронный, двухэлектродный, а также асимметрическое распыление и распыление со смещением. Метод распыления чаще применяют для получения пленок, чем метод напыления из-за возможности получить более качественную пленку.

Распространённым способом получения аморфных материалов является сверхбыстрая закалка расплава на вращающийся медный диск (метод спиннингования). При такой высокой скорости охлаждения структура расплавленного материала замораживается и становится аморфной, следовательно, процесс кристаллизации расплава не успевает происходить. При реализации данного метода получают аморфные ленты, параметры которых контролируются в зависимости от производственных задач (рисунок 6).

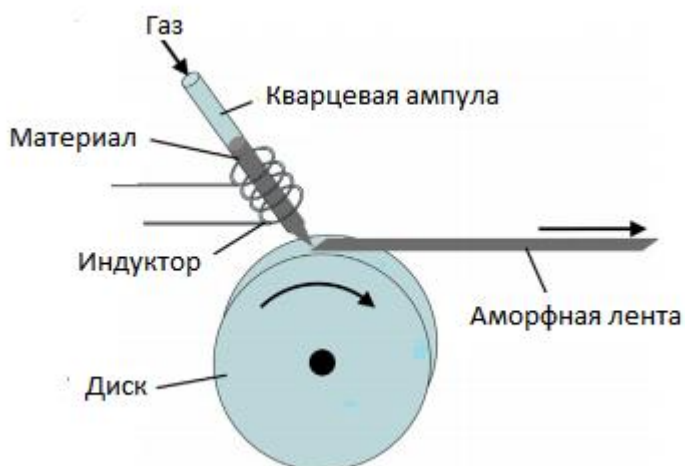


Рисунок 6 – Схема метода спиннингования [78]

Технология получения аморфных лент методом спиннингования состоит из нескольких последовательных этапов. С помощью высокочастотного индуктора происходит расплав лигатуры в ампуле с прорезью в нижней части. При подаче инертного газа в кварцевую ампулу расплавленный металл вытекает через сопло. Струя, попадая на вращающийся медный диск, затвердевает с большой скоростью в виде непрерывной металлической ленты.

Геометрические размеры и качество получаемой ленты зависят от параметров проведения процесса спиннингования. Для получения однородной аморфной ленты без

пережогов индивидуально для каждой системы подбирается оптимальный режим процесса спиннингования, и осуществляется контроль его в процессе. К основным параметрам относят скорость вращения диска, температуру расплава, скорость подачи расплава на поверхность диска и диаметр отверстия ампулы. Стеклообразующая способность сплавов также зависит от химического состава. Для производства металлических стекол из расплава требуются металлоиды (B, Si, P, C), повышающие стеклообразующую способность. Однако благодаря высокой скорости охлаждения (10^6 °C/с) установки для спиннингования становится возможным получить сплавы с аморфной структурой в широком диапазоне составов [79].

Метод спиннингования является высокоэффективным с минимальным количеством технологических этапов и используемого оборудования. На сегодняшний день аморфные ленты несоответствующие по качеству поверхности используют для получения магнитных порошков с целью сокращения отходов производства. Применение таких порошков в производстве позволяет расширить область применения из-за возможности получения разногабаритных объемных образцов с помощью прессования или SPS-технологий. SPS-технология – электроискровое спекание, применяемое для получения композитных материалов. Данная технология основывается на методе горячего прессования, при котором ток направляется напрямую на заготовку и пресс-форму, а не на внешний нагреватель. Благодаря такой методике спекания удается достаточно быстро реализовать процесс нагрева.

1.4 Отечественные производители магнитомягкой аморфной продукции

Согласно Федеральному закону N 261–ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» были поставлены задачи для разработки этапов и способов перехода к более энергосберегающим технологиям [80]. Следовательно, внедрение в производство аморфных магнитомягких материалов является основополагающим этапом развития промышленности. Продукция из такого рода материала позволит увеличить работоспособность деталей в электротехнической сфере путем снижения потерь энергии, снизить издержки предприятия и перейти к более экологически чистому производству [81].

На сегодняшний день подавляющее большинство магнитомягкой продукции производится из кристаллических материалов, а не из аморфных из-за возможности получения деталей различных размеров. На данный момент аморфные сплавы используют только в качестве малогабаритных деталей. Однако ученые пытаются решить данную

проблему путем размола лент в порошок с последующим прессованием в детали различной конфигурации.

В России существует несколько заводов, занимающиеся производством и продажей аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов. К ним можно отнести ПАО «Ашинский метзавод», ПАО «МСТАТОР», ООО НПП «Гаммамет». Однако данное направление в России не особо широко развито. Аморфные материалы относятся к достаточно новому классу материалов. Для разработки новых технологий и способов получения продукции в промышленных масштабах необходимо затратить продолжительный период времени и большие финансы. Производственный цикл аморфных материалов значительно отличается от стандартных кристаллических материалов [82].

Продукцию из магнитомягких аморфных сплавов широко выпускают в Японии, США и Германии. Наиболее крупными компаниями являются компании «Toshiba» (Япония), «Vacuumschmelze» (Германия), «Allied Chemical» (США). Однако отечественным производителям сложно конкурировать с зарубежными производителями в связи с пониженными свойствами производимых материалов. В целях улучшения конкурентоспособности отечественных предприятий необходимо разрабатывать эффективные аморфные и нанокристаллические сплавы с повышенными магнитными свойствами. На сегодняшний день отечественные компании ориентированы на снабжение продукцией рынка России и стран СНГ.

Приведем официальные данные предприятий для оценки спроса продукции [83–85] (рисунок 7). Анализ рынка демонстрирует, что продажи растут с каждым годом, что свидетельствует о повышении спроса на магнитомягкую продукцию. Повышенный спрос требует от производителей поиска новых составов с улучшенными свойствами для удовлетворения потребности рынка, благодаря чему возможно обеспечить не только рынок СНГ энергоэффективной продукцией, но и занять лидирующие позиции на международном уровне.

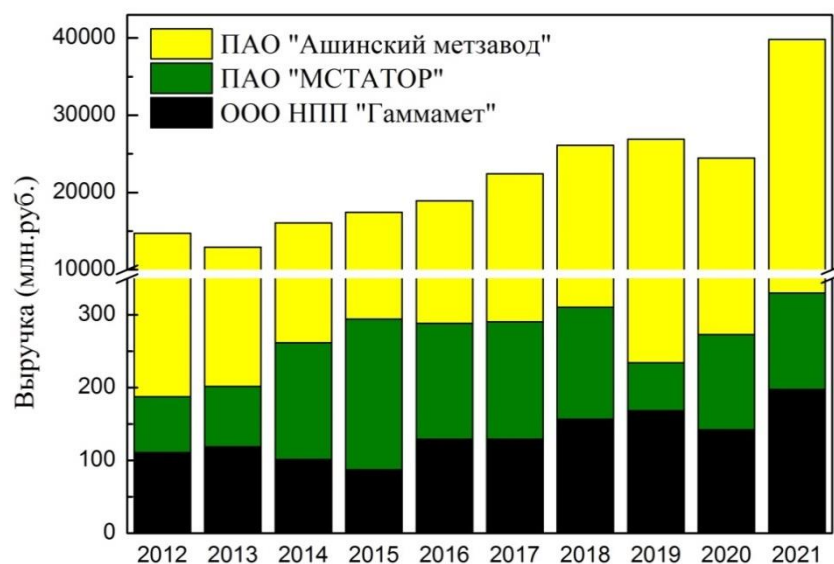


Рисунок 7 – Выручка отечественных компаний по производству продукции из аморфных сплавов

Согласно официальным данным, российской компании ПАО «Ашинский метзавод» уже удалось стать лидером по производству аморфных материалов на рынке СНГ (сплавы марки АМЕТ). Это подтверждает тот факт, что объемы производства на порядок выше, чем у компаний-конкурентов (рисунок 7).

Выводы из аналитического обзора литературы

1) Необходимый фактор для высокой стеклообразующей способности – присутствие около 20 ат. % металлоидов в составе металлических стекол. Снижение доли металлоидов и повышение ферромагнитных элементов улучшает магнитные параметры, но резко падает стеклообразующая способность. Для сохранения высоких магнитных и термических свойств при повышенном содержании металлов необходимо большое соотношение B/Si. Кроме того, наблюдается положительный эффект при частичной замене бора на С и Р;

2) У аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа максимум M_s составляет 1,68 Тл. Частичная замена железа на кобальт повышает намагниченность насыщения до 1,76 Тл, при этом сплавы обладают высокой термической стабильностью;

3) Магнитомягкие аморфные материалы являются перспективными в качестве энергоэффективных компонентов в электротехнических изделиях благодаря низким потерям на перемагничивание в широком диапазоне частот. Однако не удастся получить составы с намагниченностью около 2 Тл, как у кремнистых сталей. Следовательно, наблюдается потребность рынка в оптимизации составов аморфных материалов на основе железа для работ при повышенных частотах с малыми потерями на перемагничивание и значениями намагниченности насыщения выше 1,8 Тл.

Глава 2. Методика исследований

2.1 Составы исследуемых лент и методика их получения

Основываясь на целях научно-исследовательской работы и проведенного анализа литературы, были выбраны новые составы сплавов на основе железа. Данная научно-исследовательская работа посвящена изучению магнитных свойств сплавов и определению режимов термической обработки с целью получения высокого комплекса магнитных свойств.

У железоникелевых составов были рассмотрены сплавы системы $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}\text{Cu}_{0-1}$. У железокобальтовых составов были изучены три системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$ и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ при трех соотношениях ферромагнитных элементов $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ и $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$. Точные химические составы исследуемых сплавов представлены в таблицах 4–5.

Таблица 4 – Составы сплавов системы $(\text{FeNi})\text{BPSiNbCu}$

№ сплава	Содержание элемента, %						
	Fe	Ni	B	P	Si	Nb	Cu
1	40	40	12	5	3	-	-
2	39,5	39,5	12	5	3	1	-
3	39,5	39,5	11,5	4,5	3	2	-
4	39,5	39,5	11	4	3	3	-
5	38	38	12	5	3	3	1

Таблица 5 - Составы сплавов системы $\text{FeCoBSi}(\text{C},\text{P})$

№ сплава	Содержание ферромагнитных элементов, %	Доля элементов металлов		Содержание элемента, %					
		Fe	Co	Fe	Co	B	Si	C	P
1	80	0,6	0,4	48	32	19	1	-	-
2		0,7	0,3	56	24	19	1	-	-
3		0,8	0,2	64	16	19	1	-	-
4	82	0,6	0,4	49,2	32,8	17	1	-	-
5		0,7	0,3	57,4	24,6	17	1	-	-

№ сплава	Содержание ферромагнитных элементов, %	Доля элементов металлов		Содержание элемента, %					
		Fe	Co	Fe	Co	B	Si	C	P
6	83	0,8	0,2	65,6	16,4	17	1	-	-
7		0,6	0,4	49,8	33,2	16	1	-	-
8		0,7	0,3	58,1	24,9	16	1	-	-
9	84	0,8	0,2	66,4	16,6	16	1	-	-
10		0,6	0,4	50,4	33,6	15	1	-	-
11		0,7	0,3	58,8	25,2	15	1	-	-
12	85	0,8	0,2	67,2	16,8	15	1	-	-
13		0,6	0,4	51	34	14	1	-	-
14		0,7	0,3	59,5	25,5	14	1	-	-
15	83	0,8	0,2	68	17	14	1	-	-
16		0,6	0,4	49,8	33,2	15	1	1	-
17		0,7	0,3	58,1	24,9	15	1	1	-
18	84	0,8	0,2	66,4	16,6	15	1	1	-
19		0,6	0,4	50,4	33,6	14	1	1	-
20		0,7	0,3	58,8	25,2	14	1	1	-
21	85	0,8	0,2	67,2	16,8	14	1	1	-
22		0,6	0,4	51	34	13	1	1	-
23		0,7	0,3	59,5	25,5	13	1	1	-
24	83	0,8	0,2	68	17	13	1	1	-
25		0,6	0,4	49,8	33,2	15	1	-	1
26		0,7	0,3	58,1	24,9	15	1	-	1
27	84	0,8	0,2	66,4	16,6	15	1	-	1
28		0,6	0,4	50,4	33,6	14	1	-	1
29		0,7	0,3	58,8	25,2	14	1	-	1
30	85	0,8	0,2	67,2	16,8	14	1	-	1
31		0,6	0,4	51	34	13	1	-	1
32		0,7	0,3	59,5	25,5	13	1	-	1
33		0,8	0,2	68	17	13	1	-	1

Сплавы были получены путем переплавки навески чистых элементов с заранее подготовленной лигатурой Fe–8,4 мас.%. В электродуговой вакуумной печи «Arc 200» в атмосфере аргона. Для обеспечения химической однородности заготовок переплавку производили 5 раз.

С помощью установки для спиннингования расплава «DX-II» были получены аморфные ленты. Кварцевую ампулу с лигатурой располагали в индуктор для расплавления навески. Предварительно в ампуле было сделано отверстие диаметром 1 мм. В результате быстрого охлаждения расплава на вращающемся медном диске были получены исследуемые ленты. Линейная скорость вращения поверхности диска составляла 40 м/с.

Методом гидростатического взвешивания была определена плотность исследуемых сплавов на аналитических весах «Vibra AF». Полученные материалы после электродуговой плавки взвешивали последовательно на воздухе и в дистиллированной воде. Для точности эксперимента измерения проводили для каждого сплава по 5 раз.

2.2 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ был проведен на дифрактометре «Bruker D8 Advance». Съемка спектров осуществлялась с использованием монохроматического Cu-K_α излучения (длина волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) в интервале углов 2θ от 20° до 90° . Шаг сканирования составил $0,02^\circ$, выдержка – 5 с. В качестве подложки для образцов использовался монокристалл Si, не обладающий собственными отражениями в исследуемом интервале углов 2θ . Рентгеноструктурный анализ аморфных лент проводили после литья и после термической обработки.

2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Определение структуры исследуемых составов в исходном и термообработанном состояниях проводилось с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Образцы для измерения были подготовлены методом ионного травления. При проведении просвечивающей электронной микроскопии ускоряющее напряжение составляло 200 кВ.

2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Определение характеристических температур сплавов осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре «Setaram Labsys

DSC–1600» со скоростью нагрева 0,67 K/с в атмосфере аргона. В качестве сравнения использовали пустой тигель. Для контроля температуры применяли термопару S–типа (платинородий–платина) с рабочей температурой до 1600 °С. Для ДСК анализа использовали мелконарезанную ленту в исходном состоянии. Масса образцов для съемки составляла примерно 15–20 мг.

По дифрактограммам происходил расчет среднего размера областей когерентного рассеяния по формуле Селякова-Шеррера [86]:

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cdot \cos(\theta)},$$

где λ – длина волны, нм;

β – ширина рефлекса на полувывоте, радиан;

θ – угол дифракции, радиан;

D – средний размер области когерентного рассеяния, нм.

2.5 Термическая обработка

Термическую обработку образцов осуществляли в муфельной термической печи с точностью поддержания температуры (± 2) °С. Температурные режимы термообработки исследуемых сплавов были подобраны исходя из значений характеристических температур сплавов.

2.6 Измерение магнитных свойств

Индукция насыщения измерялась вибрационным магнитометром «VSM–130» в поле 800 кА/м с точностью 0,01 Тл. Полученные образцы располагались в магнитном поле и приводились в колебательное движение при постоянной частоте и амплитуде. В результате чего, в измерительных катушках создавалось переменное напряжение пропорциональное магнитному моменту экспериментальных образцов. Температуру Кюри измеряли по зависимости магнитного момента от температуры. Скорость нагрева образца составляла 0,1 K/с, нагрев осуществлялся до температуры 1023 K.

Измерения коэрцитивной силы и магнитных потерь проводили с помощью гистерезисографа «АМН–1М Permeameter». Значения коэрцитивной силы измеряли при постоянном токе и максимальной напряженности поля 800 А/м. Исследование проводили на тороидальных образцах с внешним диаметром 16–17 мм с 10 оборотами исследуемой ленты. Принцип работы установки заключается в одновременном замере на намагничивающей обмотке силы тока и индуцированного напряжения на измерительной

обмотке. Намагничивающую обмотку осуществляли медной проволокой диаметром 0,5 мм, измерительную обмотку – 0,3 мм. Количество намагничивающих и измерительных оборотов вокруг кольца с материалом было 25 и 150, соответственно. Магнитные потери измеряли при переменном токе в диапазоне частот 50–200 кГц с максимальной индукцией 0,1 Тл и 0,2 Тл.

Исследование начальной магнитной проницаемости проводили с помощью анализатора иммитанса широкополосного «Е7–28» в диапазоне частот от 10 до 1000 кГц. Принцип работы устройства основан на методе вольтметр–амперметр. Исследуемые ленты длиной примерно 2,8 см помещали в соленоид и измерения проводили в поле напряженностью 5 А/м. Соленоид представлял из себя капилляр длиной 2,8 см. Расчет начальной магнитной проницаемости проводили по следующей формуле [87]:

$$\mu = A \cdot \frac{S_0}{S_x} \cdot \left(\frac{L_x}{L_0} - 1 \right),$$

где А– калибровочный коэффициент прибора (А=3,1);

S_0 , S_x – площадь поперечного сечения соленоида и образца;

L_0 , L_x – индуктивность (Гн) соленоида без образца и с образцом.

2.7 Измерение удельного сопротивления

Определение электросопротивления образцов после термообработки осуществляли методом двойного моста. У всех исследуемых образцов длина измеряемого участка ленты была фиксированной и составляла 68,3 мм. На каждой ленте проводили по несколько замеров электросопротивления для повышения точности экспериментов. Для расчета удельного электросопротивления использовали формулу:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S},$$

где R – электросопротивление, Ом;

ρ – удельное сопротивление, Ом·м;

S – площадь поперечного сечения, м²;

l – длина образца, м.

2.8 Методика проведения коррозионных испытаний

Поляризационные кривые сплавов были сняты с помощью электронного потенциостата «IPC-Pro» и трехэлектродной ячейкой с разделенным электронным пространством. Методика снятия поляризационных кривых заключается в определении

зависимости тока поляризации от значений потенциала электрода. В качестве электролита использовали 3 масс. % NaCl. При подготовке коррозионной среды использовали дистиллированную воду. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Он обладает высокой стабильностью потенциала. Был использован также платиновый электрод в качестве вспомогательного электрода. При снятии поляризационных кривых использовали потенциодинамический режим с постоянным изменением потенциала от 800 мВ до –200 мВ, скорость развертки составляла 0,2 мВ/с. Испытания проводили при комнатной температуре 295 К.

Методика снятия потенциостатических кривых заключается в определении изменений значений потенциала от времени. Съемку кривых проводили 5000 с.

Глава 3. Исследования влияния малой добавки ниобия на структуру и магнитные свойства аморфных сплавов системы Fe-Ni-B-P-Si-Nb-Cu

Аморфные магнитомягкие материалы на основе FeNi способны обладать высокой проницаемостью в широком диапазоне частот, высоким удельным электросопротивлением и низкой коэрцитивной силой, благодаря чему возможно применять данные материалы в качестве индукторов, сердечников, датчиков. В научных работах [64,88] отмечается, что частичная замена железа на никель приводит к улучшению комплекса магнитных свойств, за счет изменения характера кристаллизации материалов и появления температуры расстекловывания, в результате чего повышается стабильность аморфной фазы. При изучении системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$, где x равен 0; 0,2; 0,4; 0,5 и 0,6; было выявлено, что доля железа и никеля в материале должна быть одинаковой для достижения максимального комплекса магнитных свойств после применения оптимальной термообработки [64].

В данной научно-исследовательской работе в качестве исходного материала был рассмотрен состав с равной долей металлов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{80}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3$. Также было рассмотрено влияние добавления малой добавки ниобия от 1 до 3 ат. % к исходному составу. В результате было изучены составы $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$. Из литературных источников известно, что добавление ниобия приводит к повышению стабильности аморфной фазы, вследствие чего происходит замедление кристаллизации аморфных материалов. Однако, содержание ниобия более 3 ат. % в составе сплава нецелесообразно и не рассматривалось, так как при повышенных долях Nb в материале происходит резкий спад намагниченности насыщения [89].

Согласно таблице 6, энтальпия смешения атомных пар материала $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{80}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3$ отрицательная, что с теоретической точки говорит о высокой стеклообразующей способности сплава. Введение ниобия к исходному составу должно способствовать сохранению высокой способности получения аморфной ленты, благодаря низким значениям энтальпии смешения атомных пар Nb с другими элементами состава исследуемых материалов. Кроме того, количество металлоидов в сплавах достаточно высокое, что также должно облегчать процесс формирования аморфной структуры при производстве металлических лент исследуемых составов.

Результаты рентгеноструктурного анализа металлических лент исследуемых составов подтверждают расчетные данные о высокой стеклообразующей способности материалов. На дифрактограммах рисунка 8 видно, что в литом состоянии ленты полностью аморфные, наблюдается размытый диффузный максимум в диапазоне 2θ от 40° до 50° .

Таблица 6 – Энтальпия смешения атомных пар в кДж/моль [75]

Хим. элемент	Fe	Ni	B	P	Si	Nb	Cu
Fe	-	-2	-26	-39,5	-35	-16	13
Ni	-2	-	-24	-34,5	-40	-30	4
B	-26	-24	-	0,5	-14	-54	0
P	-39,5	-34,5	0,5	-	-25,5	-89,5	-17,5
Si	-35	-40	-14	-25,5	-	-56	-19
Nb	-16	-30	-54	-89,5	-56	-	3
Cu	13	4	0	-17,5	-19	3	-

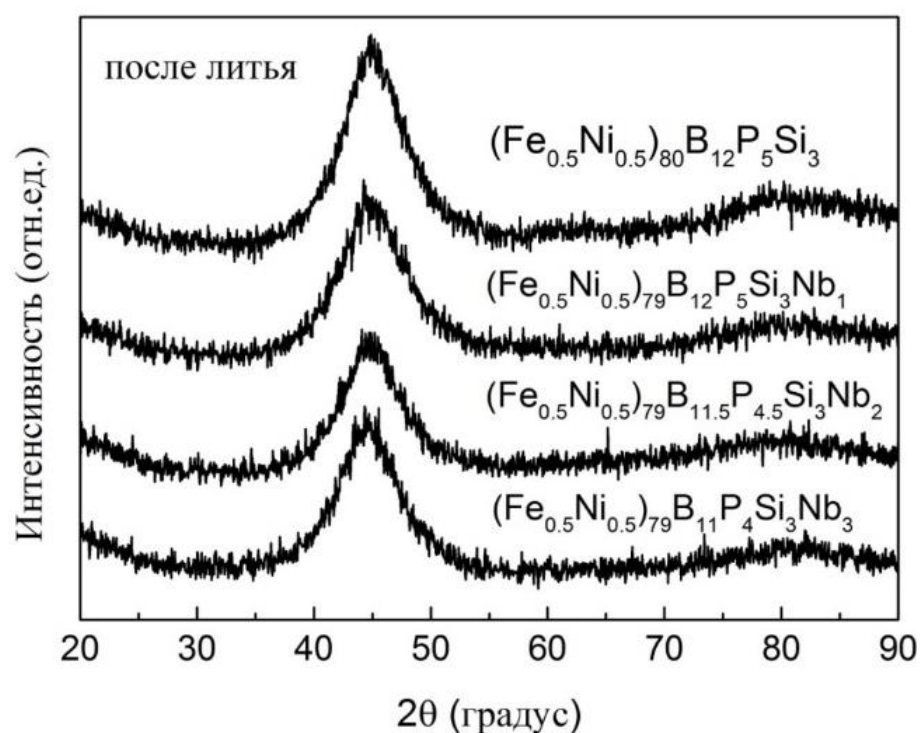
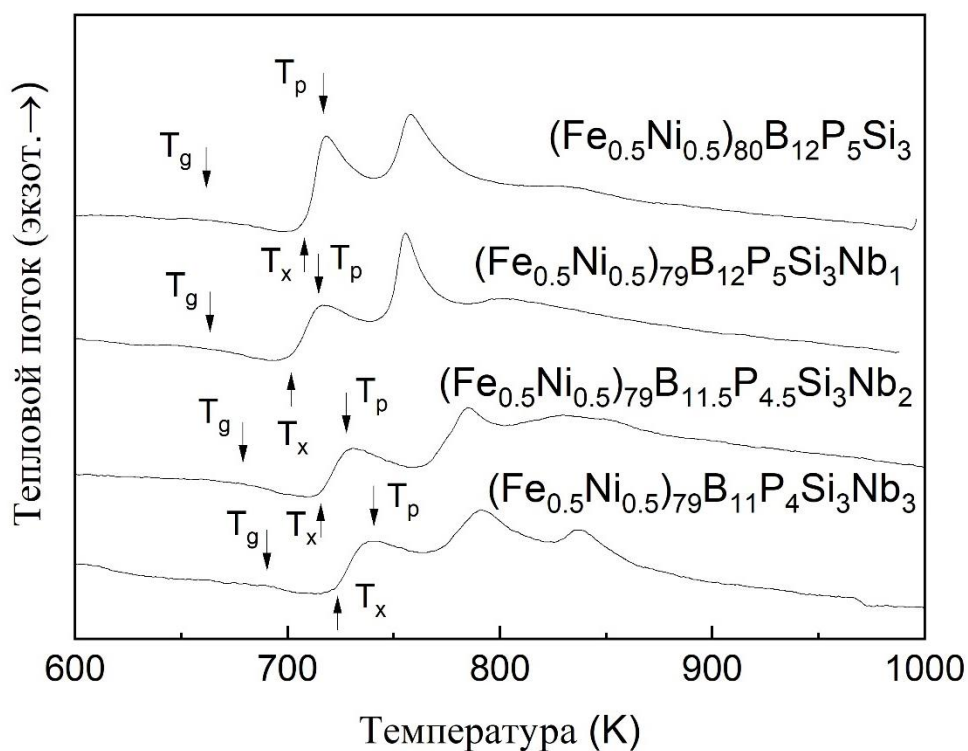
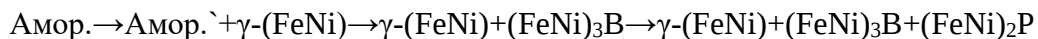


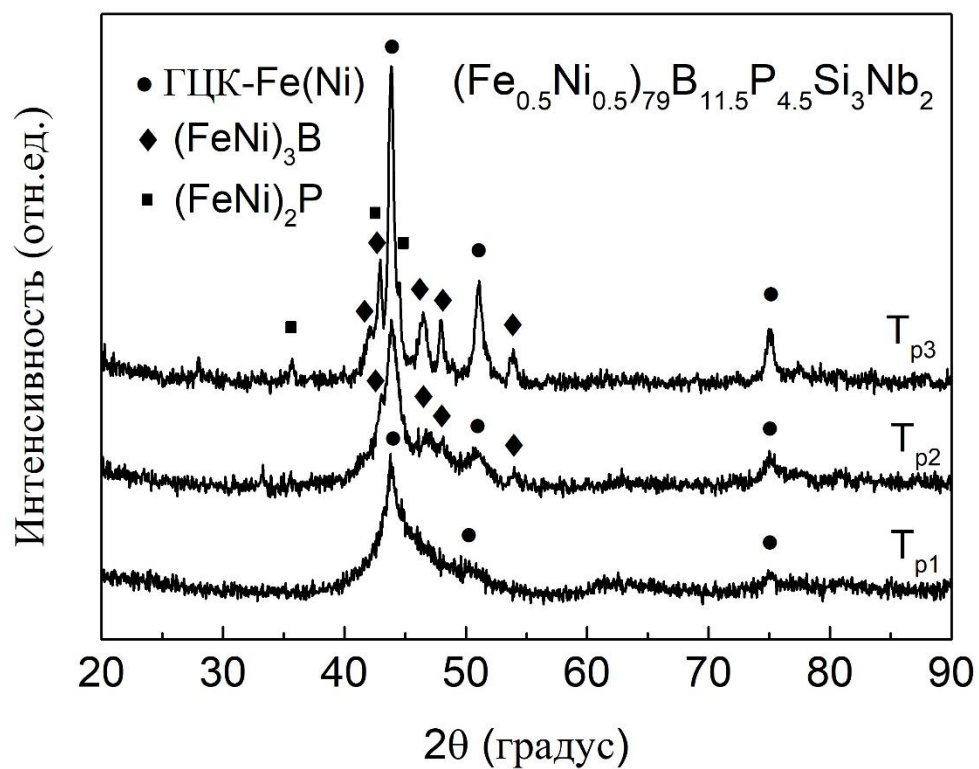
Рисунок 8 – Дифрактограммы сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ после литья

С целью изучения термических свойств были сняты ДСК-кривые металлических лент (рисунок 9а). У всех сплавов наблюдается температура расстекловывания, что говорит о высокой термической стабильности аморфной фазы. Заметно, что введение ниобия приводит к повышению термической стабильности, наблюдается повышение T_g по мере увеличения доли ниобия от 0 до 3 ат.% в рассматриваемой системе сплавов. Добавление ниобия способствует замедлению процессов кристаллизации, наблюдается сдвиг экзотермических превращений к более высоким температурам с повышением Nb от 0 до 3 ат.%.

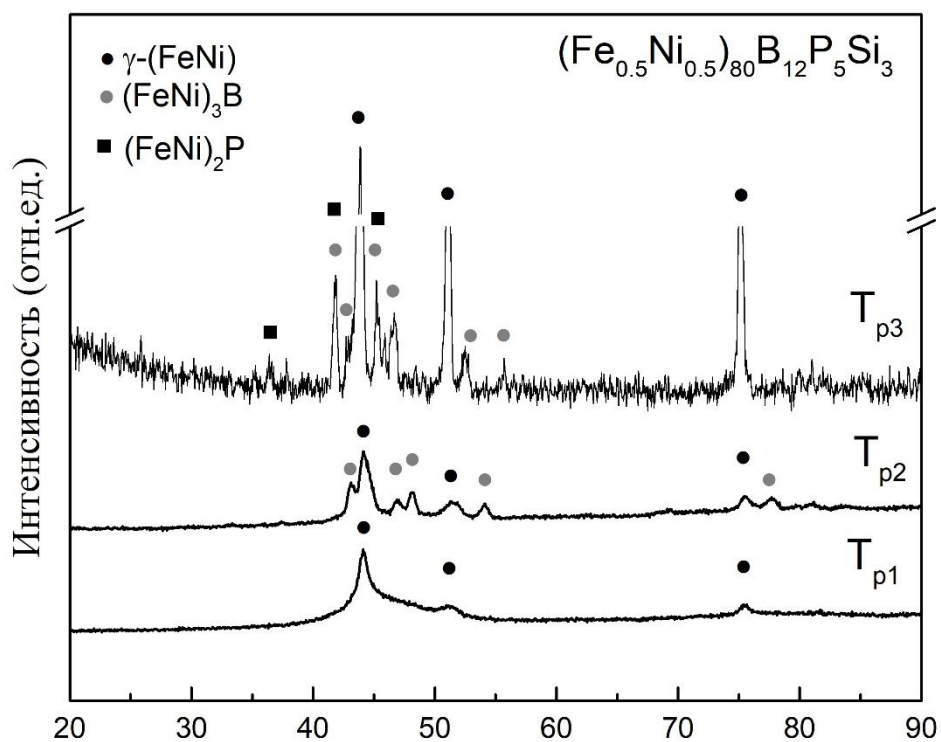
На примере сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{80}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3$, $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{11,5}\text{P}_{4,5}\text{Si}_3\text{Nb}_2$ рассмотрены этапы кристаллизации материалов. На рисунке 9б,в представлены дифрактограммы образцов сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{11,5}\text{P}_{4,5}\text{Si}_3\text{Nb}_2$ и $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{80}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3$, нагретых до температур экзотермических реакций. На основе полученных данных можно сделать вывод, что добавление ниобия не приводит к изменению этапов кристаллизации, кристаллизация сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ идет по схеме:



а)



б)



в)

Рисунок 9 – (а) ДСК-кривые сплавов $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$,
 (б) Дифрактограммы сплава $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{79}\text{B}_{11.5}\text{P}_{4.5}\text{Si}_3\text{Nb}_2$ отожженных до температур экзотермических реакции (в) Дифрактограммы сплава $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3$ отожженных до температур экзотермических реакции

С целью определения влияния добавки ниобия на термическую стабильность намагниченности насыщения были измерены термомагнитные кривые, представленные на рисунке 10. Наблюдается резкий спад намагниченности насыщения в диапазоне температур 300–650 К с последующим переходом материала в парамагнитное состояние. У всех составов наблюдается температура Кюри. Добавление ниобия к рассматриваемой железоникелевой системе сплавов приводит к снижению температуры Кюри с 636 К до 562 К, минимальное значение наблюдается у состава с максимальной долей ниобия (3 ат.% Nb). Видно, что химический состав сплавов влияет не только на значения температур Кюри, но и на dM_s/dT в интервале температур 300–400 К. От комнатной температуры до 400-450 К M_s материалов уменьшается примерно на 20 % от первоначальных значений, что также характерно для других железоникелевых аморфных материалов [90]. В рассматриваемом диапазоне температур сплав с максимальной долей ниобия $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{79}B_{11}P_4Si_3Nb_3$ обладает наивысшей dM_s/dT , которая составляет примерно $19,3 \cdot 10^{-4}$ Тл/К. Остальные составы обладают примерно одинаковой dM_s/dT $14,6 \cdot 10^{-4}$ Тл/К. Чем ниже dM_s/dT , тем более стабильная намагниченность насыщения в широком диапазоне температур. При разработке новых энергоэффективных материалов одним из важных моментов является способность сохранять высокие магнитные свойства при повышенных температурах (рабочих). Следовательно, количество ниобия в металлических лентах необходимо контролировать, в рассматриваемой системе сплавов наиболее оптимальное количество 0-2 ат.% Nb, при содержании 3 ат.% Nb в сплаве наблюдается резкое ухудшение термической стабильности намагниченности насыщения.

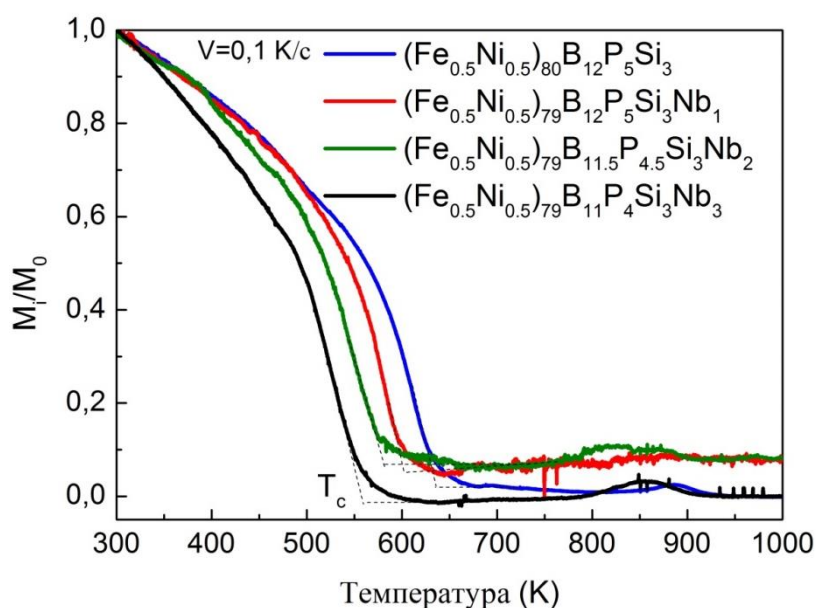


Рисунок 10 – Термомагнитные кривые сплавов $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{79-80}B_{11-12}P_{4-5}Si_3Nb_{0-3}$

Был проведен анализ влияния химического состава аморфных железоникелевых лент на магнитные свойства (H_c , M_s , μ) в литом и термообработанном состояниях. Известно, что применение термической обработки повышает уровень магнитных свойств за счет снятия закалочных напряжений и протекания процессов структурной релаксации. Из литературных источников известно [91], что чем ближе температура отжига к температуре начала кристаллизации сплава, тем быстрее происходит релаксация напряжений и последующая кристаллизация, за счет более высокой подвижности атомов. Если температура термообработки достаточно низкая, то это приводит к сильному замедлению процессов снятия напряжений и уменьшения свободного объема в аморфном материале, при этом данные процессы будут происходить не равномерно во всем объеме материала, как результат конечный комплекс магнитных свойств на разных участках металлических лент может отличаться.

В данной работе было проведено сравнение двух докристаллизационных температурных режимов отжига, а именно отжиг при T_g и (T_g+20) . Влияние температуры докристаллизационного отжига на магнитные свойства проанализировали на металлических лентах $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{80}B_{12}P_5Si_3$. В литом состоянии у материала $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{80}B_{12}P_5Si_3$ намагниченности насыщения 0,98 Тл. В процессе проведения экспериментов было выявлено, что выдержка образцов при рассматриваемых температурах не оказала влияния на исходную величину намагниченности насыщения материала, то есть M_s не изменяется и остается постоянной 0,98 Тл.

Зависимость коэрцитивной силы от времени выдержки при температурах T_g и (T_g+20) представлена на рисунке 11а. При обоих режимах наблюдается характерное снижение коэрцитивной силы с 15 А/м до 5 А/м, однако временной интервал сохранения низких значений H_c отличается. При более высокотемпературном отжиге (T_g+20) минимум H_c сохраняется до 0,12 кс, а при более низкотемпературном отжиге – от 0,12 до 0,9 кс. Слишком узкий временной интервал с сохранением на минимуме H_c нежелателен из-за невозможности термообрабатывать сердечники больших габаритов. Среди рассматриваемых режимов термообработки сплава $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{80}B_{12}P_5Si_3$ оптимальнее выдержка при температуре T_g в интервале 0,12–0,9 кс, позволяющая получить H_c 5 А/м, M_s 0,98 Тл и μ $40 \cdot 10^3$ при 1 кГц.

Термообработку исследуемых металлических лент с ниобием проводили при температуре T_g . Зависимость коэрцитивной силы от времени отжига при температуре T_g для составов $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{79-80}B_{11-12}P_{4-5}Si_3Nb_{0-3}$ представлена на рисунке 11б. Для состава с минимальной долей ниобия $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{79}B_{12}P_5Si_3Nb_1$ минимум H_c сохраняется в интервале 0,12–0,9 кс при температуре T_g , что соответствует исходному составу $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{80}B_{12}P_5Si_3$.

Однако увеличение доли ниобия в составе приводит к повышению интервала сохранения низких значений коэрцитивной силы. У составов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{11,5}\text{P}_{4,5}\text{Si}_3\text{Nb}_2$ и $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{11}\text{P}_4\text{Si}_3\text{Nb}_3$ оптимальная выдержка при температуре T_g 0,12-2,7 кс и 0,12-9,3 кс, соответственно. Атомы ниобия имеют больше размер, чем у железа и никеля, в результате добавление ниобия к железоникелевым составам приводит к замедлению подвижности атомов в процессе отжига. Следовательно, введение ниобия способствует замедлению процесса кристаллизации, поэтому релаксированное состояние материалов с Nb сохраняется более длительный промежуток времени в процессе изотермической выдержки.

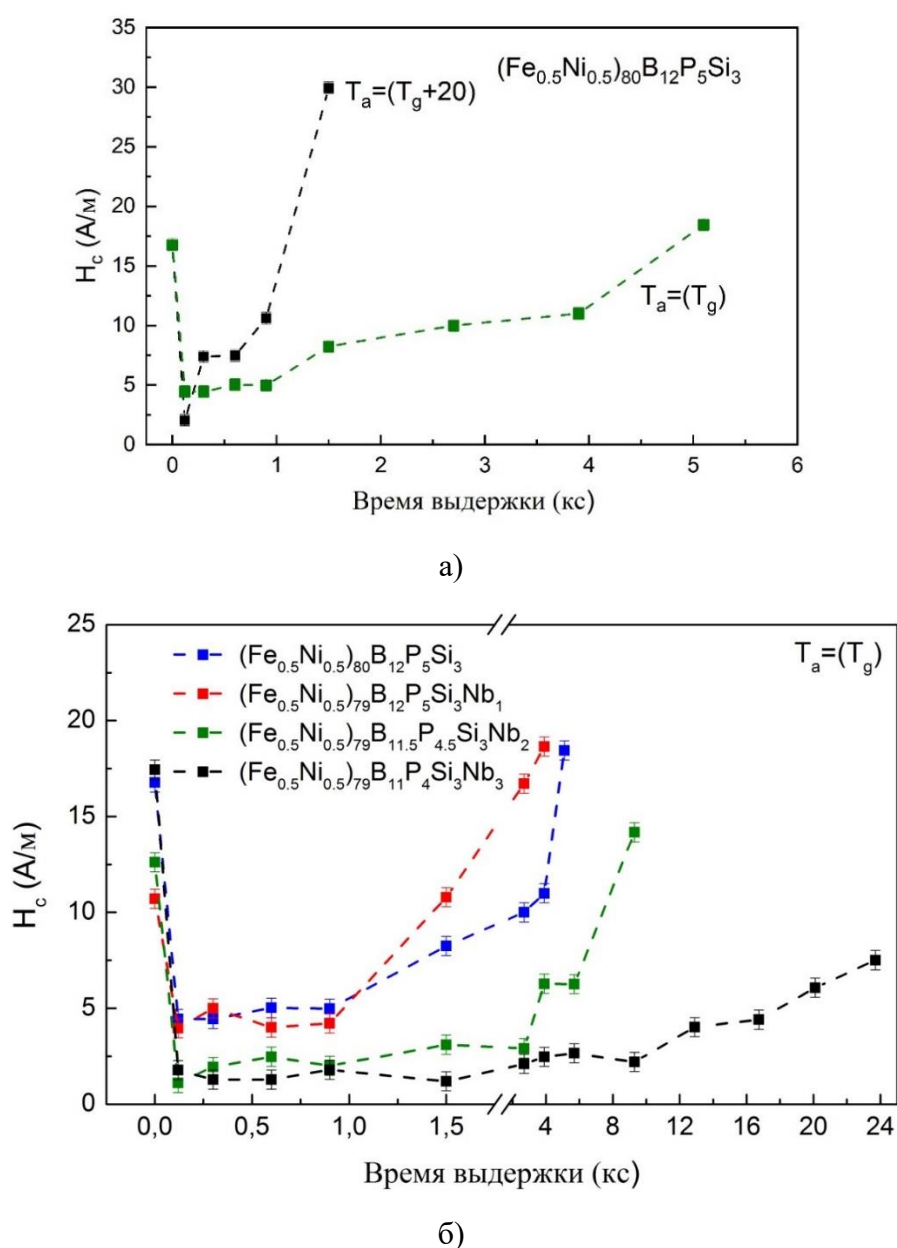


Рисунок 11 – (а) Зависимость коэрцитивной силы от времени отжига при температурах T_g и $(T_g + 20)$ сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{80}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3$; (б) Зависимость коэрцитивной силы от времени отжига при температуре T_g сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$

Режимы ТО и магнитные свойства сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ после термообработки представлены в таблице 7. В рассматриваемой системе сплавов малая добавка ниобия оказывает положительный эффект на снижение коэрцитивной силы. У состава без ниобия H_c выше в 2 раза, в сравнении с другими составами. Намагниченность насыщения для составов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11,5-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-2}$ составляет примерно 0,98 Тл. В данных составах количество ферромагнитных элементов практически не изменяется, а введение малой добавки ниобия за счет изменения соотношения металлоидов В, Р не приводит к изменению уровня намагниченности насыщения. Можно предположить, что введение ниобия до 2 ат.% в рассматриваемой системе не оказывает сильного изменения в расположении атомов, поэтому M_s не изменяется. Однако при более высоком содержании ниобия (3 ат.%Nb) в составе за счет частичного уменьшения бора и фосфора происходит резкий спад до 0,86 Тл. Ранее отмечалось, что резкое уменьшение M_s происходит в составах с долей ниобия более 3 ат% [89].

Таблица 7 – Магнитные свойства сплавов после термообработки

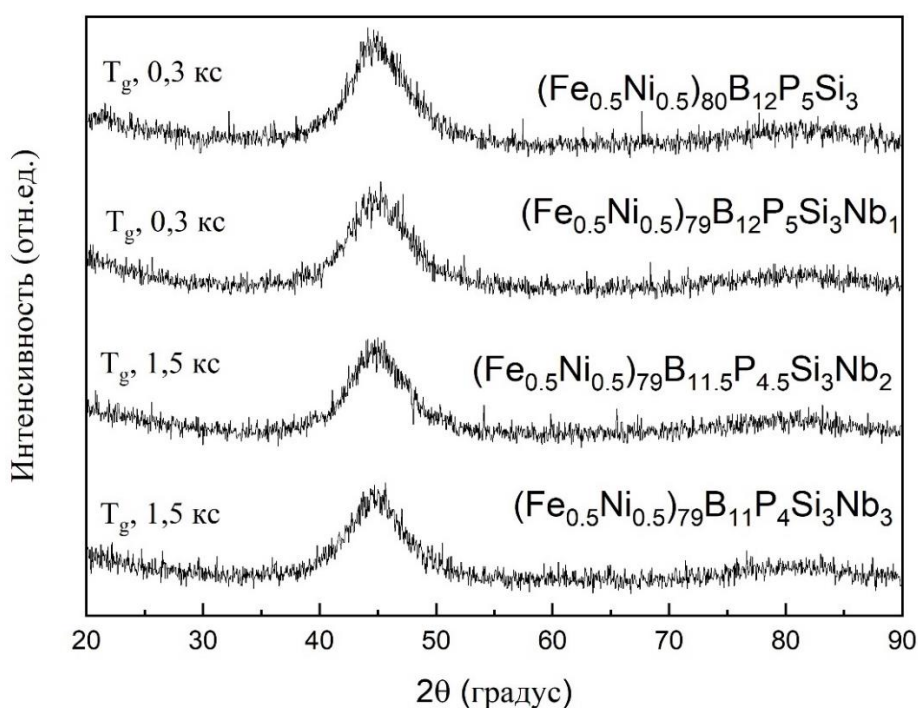
Сплав	Режим ТО	H_c (А/м)	M_s (Тл)	μ при 1 кГц
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{80}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3$	650 К, 0,12–0,9 кс	$5 \pm 0,5$	$0,98 \pm 0,02$	$40 \cdot 10^3$
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_1$	655 К, 0,12–0,9 кс	$4 \pm 0,5$	$1 \pm 0,02$	$30 \cdot 10^3$
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{11,5}\text{P}_{4,5}\text{Si}_3\text{Nb}_2$	680 К, 0,12–2,7 кс	$2 \pm 0,5$	$0,98 \pm 0,02$	$10 \cdot 10^3$
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{11}\text{P}_4\text{Si}_3\text{Nb}_3$	670 К, 0,12–9,3 кс	$2 \pm 0,5$	$0,86 \pm 0,02$	$10 \cdot 10^3$

Исходя из комплекса магнитных свойств исследуемых материалов, представленных в таблице 7, можно сделать вывод, что содержание Nb в составе рассматриваемой системы не должно превышать более 2 ат.% из-за резкого снижения уровня M_s . Малая добавка ниобия до 2 ат.% эффективна с целью снижения коэрцитивной силы и сохранения высокой начальной магнитной проницаемости.

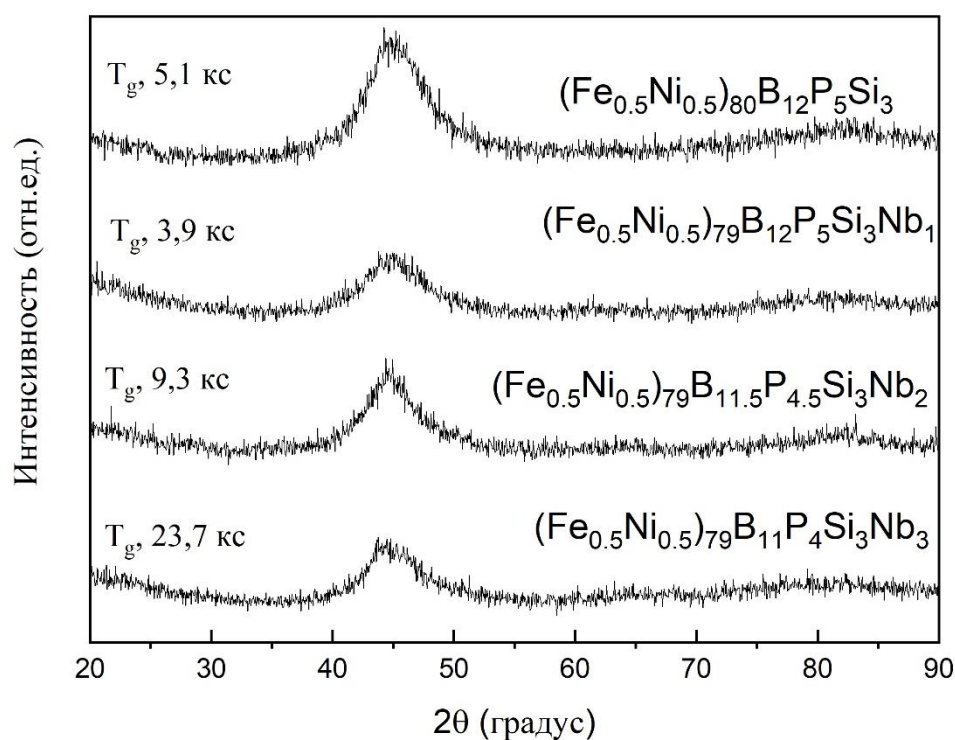
На рисунке 12а представлены дифрактограммы сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ после отжига с оптимальной выдержкой при T_g . В термообработанном виде железоникелевые составы полностью аморфные, не наблюдается кристаллических отражений. Следовательно, докристаллизационная термообработка железоникелевых материалов, не приводящая к формированию кристаллических составляющих в структуре, позволяет получить высокий комплекс магнитных свойств. Введение малой добавки ниобия оказывает эффективное воздействие на замедление начала кристаллизации и рост кристаллических включений из-за большого радиуса атома Nb,

имеющего низкую скорость диффузии в материале, что в свою очередь затрудняет атомную перестройку.

На рисунке 126 представлены дифрактограммы сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ после отжига с максимально рассматриваемой выдержкой при T_g . Плавный рост коэрцитивной силы сопровождается перестройкой атомов, об этом свидетельствует уменьшение полуширины пика с увеличением времени отжига образцов (таблица 8). Следовательно, происходит медленный переход из аморфного состояния в кристаллическое. Наблюдается снижение полуширины диффузного максимума, связанного с формированием наноразмерной ГЦК фазы (FeNi).



а)



б)

Рисунок 12 – Дифрактограммы сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ после отжига образцов при T_g . (а) с оптимальной выдержкой (б) с максимально рассматриваемой выдержкой

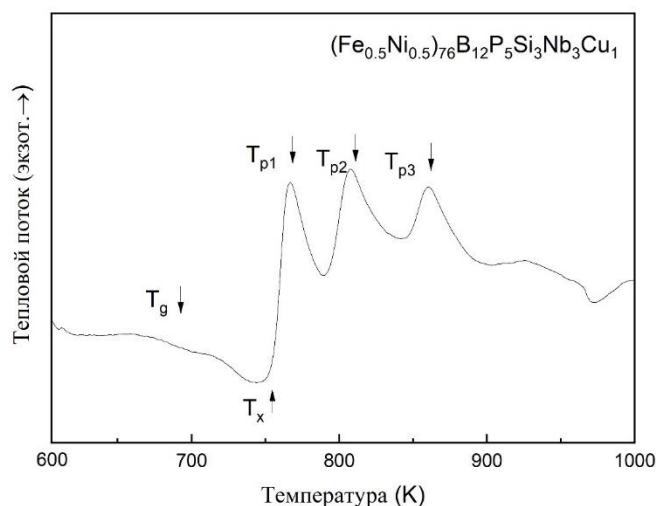
Таблица 8 – Полуширина пиков материалов после ТО с оптимальным временем выдержки и ТО с максимальным временем выдержки

Сплав	Полуширина пика	
	ТО с оптимальным временем выдержки	ТО с максимальным временем выдержки
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{80}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3$	5,8	5,5
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_1$	6	5,1
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{11,5}\text{P}_{4,5}\text{Si}_3\text{Nb}_2$	5,4	5
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{11}\text{P}_4\text{Si}_3\text{Nb}_3$	5,8	5,2

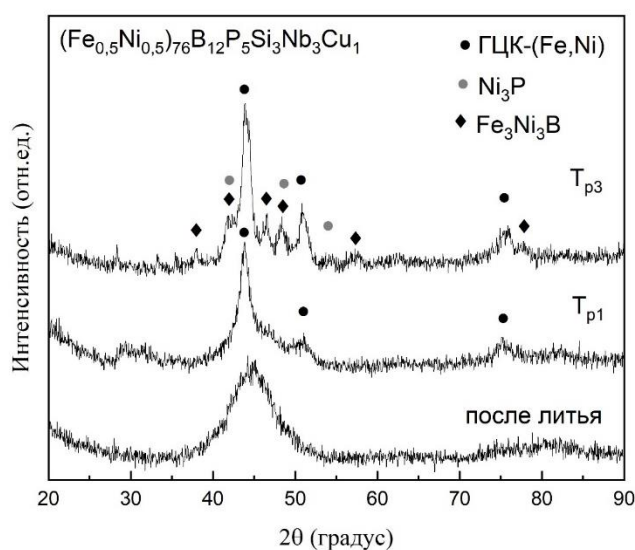
В литературных источниках отмечается [76], что совместное введение ниобия и меди оказывает положительное воздействие на магнитные свойства нанокристаллических сплавов на основе железа. Известно, что в нанокристаллическом состоянии (аморфная матрица + ОЦК-Fe(Si)) у сплава типа Finemet $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ комплекс магнитных свойств выше, чем в аморфном состоянии. Благодаря нанокристаллической структуре удастся получить высокую начальную магнитную проницаемость, низкие потери на перемагничивание. Было выявлено, что медь является центром образования

кристаллических частиц ОЦК-Fe(Si) в аморфной матрице, а введение ниобия позволяет замедлить рост кристаллических частиц. Это позволяет получить равномерные нанокристаллы ОЦК-Fe(Si) в аморфной матрице. Однако отсутствуют данные о влиянии совместного введения меди и ниобия на составы на основе FeNi. В данной работе был рассмотрен состав $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$.

По результатам рентгеноструктурного анализа образцов, нагретых до температур экзотермических реакций, было выявлено, что первично начинает формироваться фаза ГЦК-(Fe,Ni) (рисунок Рисунок 13 – (а) ДСК-кривая сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, (б) Дифрактограммы сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ в литом состоянии и полностью кристаллическом13). В полностью кристаллическом виде структура сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ состоит из смеси фаз (ГЦК-(Fe,Ni)+Ni₃P+Fe₃Ni₃B) (рисунок Рисунок 13 – (а) ДСК-кривая сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, (б) Дифрактограммы сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ в литом состоянии и полностью кристаллическом13 б).



а)



б)

Рисунок 13 – (а) ДСК-кривая сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, (б) Дифрактограммы сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ в литом состоянии и полностью кристаллическом

В литом состоянии аморфные металлические ленты сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ обладают достаточно низкими магнитными характеристиками, а именно H_c $(9,2 \pm 0,5)$ А/м, M_s $(0,86 \pm 0,02)$ Тл и начальная магнитная проницаемость $3 \cdot 10^3$ при 1 кГц. С целью повышения уровня магнитных свойств была проведена термическая обработка образцов при температурах $(T_g - 20)$ и $(T_{x1} - 10)$. Выбор исследуемых температур был подобран экспериментально, так как при более высоких температурах отжига коэрцитивная сила сразу была более 100 А/м и резко росла из-за быстрой кристаллизации. Намагниченность насыщения в литом состоянии составляет 0,86 Тл, у образцов в термообработанном состоянии уровень M_s соответствует исходному состоянию.

На рисунке 14 продемонстрировано изменение уровня коэрцитивной силы при двух режимах отжига. Отжиг вблизи температуры расстекловывания оптимальнее, чем вблизи

температуры начала кристаллизации. При низкотемпературном режиме отжига уровень коэрцитивной силы около 1 А/м наблюдается в широком временном интервале термообработки 0,3-1,2 кс, а при более высоком температурном режиме отжига рост коэрцитивной силы наблюдается уже после 0,3 кс.

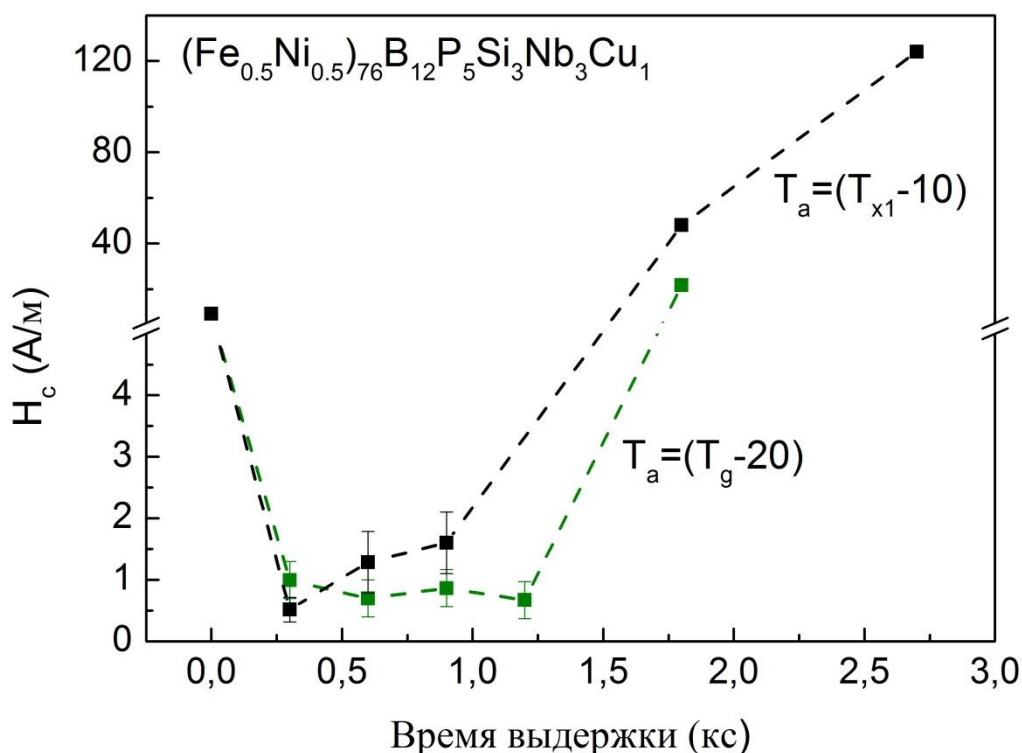


Рисунок 14 – Изменение коэрцитивной силы от времени выдержки образцов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ при двух температурных режимах

У отожженных образцов при двух режимах была измерена начальная магнитная проницаемость в диапазоне частот 1–1000 кГц, зависимости представлены на рисунке 15. По сравнению с литым состоянием из-за снятия закалочных напряжений происходит повышение начальной магнитной проницаемости при обоих режимах отжига. Однако максимальное значение начальной магнитной проницаемости при более низкотемпературном отжиге ($T_g - 20$) гораздо выше, чем при ($T_{x1} - 10$), что предположительно связано с разницей в структуре. Низкотемпературный режим отжига сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ эффективнее не только из-за сохранения более длительного времени низкого уровня H_c , но и повышенной начальной магнитной проницаемости в диапазоне частот 1-100 кГц, что необходимо для энергоэффективного применения при данных частотах.

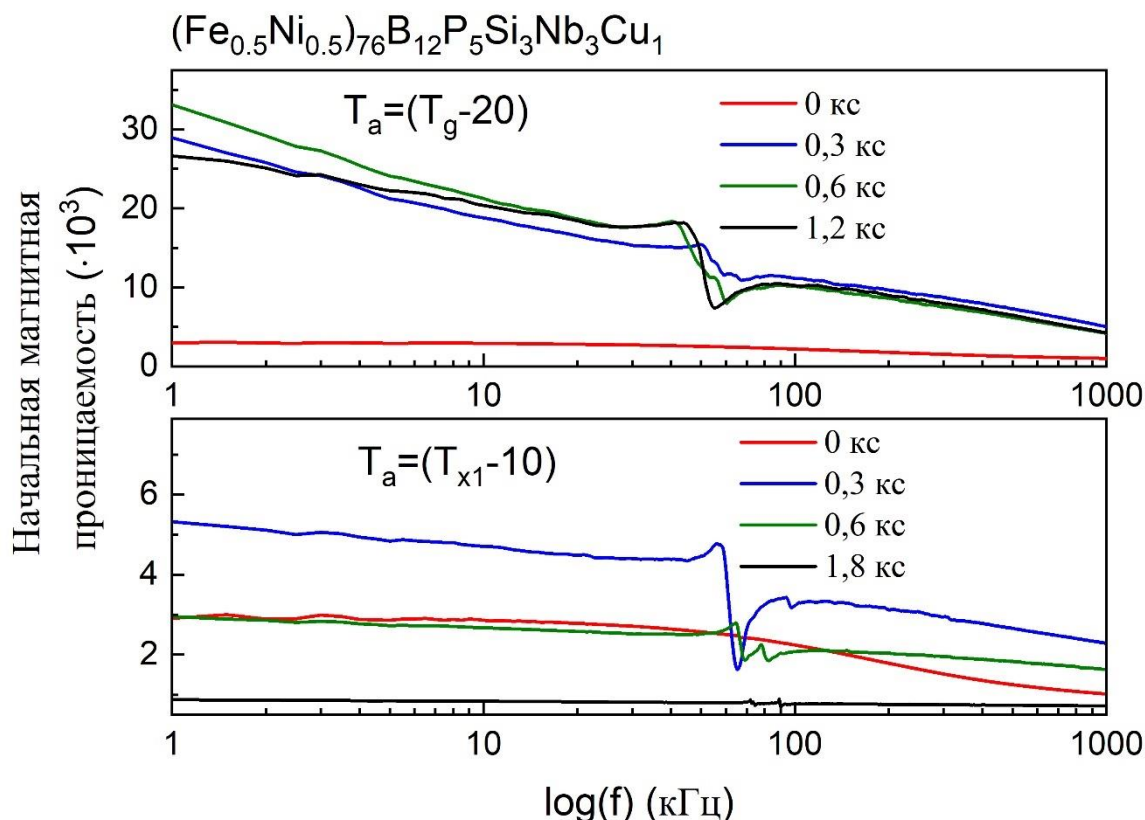


Рисунок 15 – Зависимость начальной магнитной проницаемости от частоты сплава $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ при двух температурных режимах и разном времени выдержки образцов

У образцов $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, отожженных при $(T_g - 20)$ в течение 1,2 кс, структура аморфная, об этом свидетельствуют результаты ПЭМ рисунок 16 а, б. После применения отжига к металлическим лентам при $(T_x - 10)$ в течение 0,3 кс в аморфной матрице наблюдаются кристаллические частицы ГЦК-(FeNi) с высокой плотностью плоскостных дефектов (рисунок 16 в-е). Размер кристаллических частиц варьируется от 5 до 15 нм. Из-за формирования дефектов в кристаллических частицах, нанокристаллическая структура не дает высокого комплекса магнитных свойств, в сравнении с аморфной структурой (рисунок 16).

При изучении сплава типа Finemet $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ было выявлено, что одновременное введение ниобия и меди приводит к тому, что Cu действует центром зарождения фазы ОЦК-Fe(Si). Дополнительное введение никеля изменяет роль меди в сплаве $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. Медь растворяется в фазе ГЦК-(FeNi), переставая быть центром образования твердого раствора. Предположительно именно обогащение медью ГЦК-(FeNi) приводит к появлению дефектов упаковки, присутствие которых отражается негативно на магнитных характеристиках из-за закрепления доменных стенок и затруднения перестройки магнитных доменов [71,76]. Следовательно, термическая

обработка сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, при которой происходит формирование в аморфной матрице наноразмерных частиц ГЦК-(FeNi) с высокой плотностью дефектов нежелательна из-за ухудшения комплекса магнитных свойств, что подтверждает существенное отличие в уровне начальной магнитной проницаемости (рисунок 15). Как результат для материала $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ наиболее оптимальной термической обработкой является докристаллизационный отжиг, не приводящий к формированию нанокристаллической структуры [88].

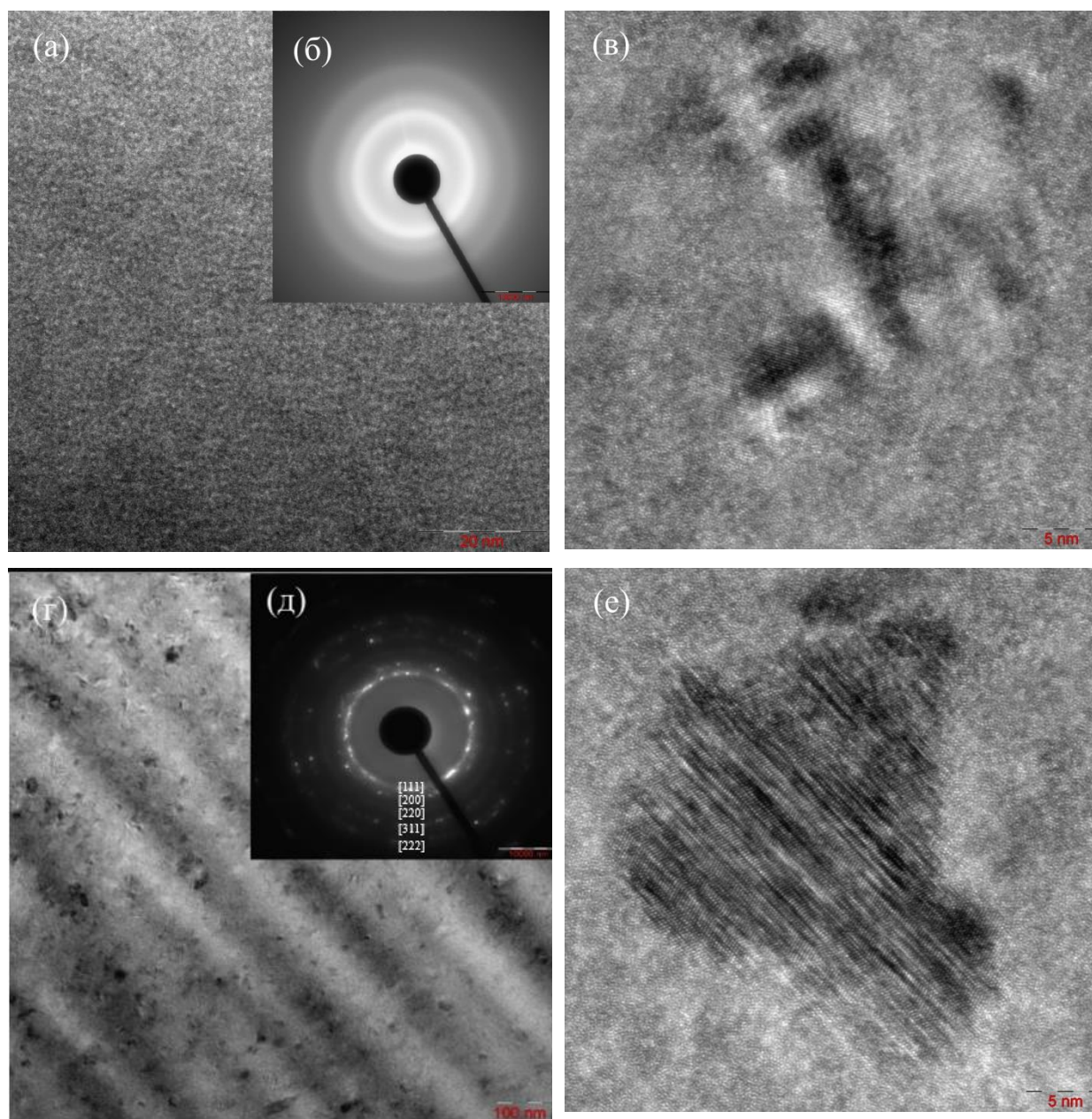


Рисунок 16 – (а) Микроструктура ПЭМ и (б) картина микродифракции выбранной области $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ отожженного при (T_g-20) в течение 1,2 кс; (в, г, е) микроструктура ПЭМ и (д) картина микродифракции выбранной области $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ отожженного при (T_x-10) в течение 0,3 кс

В таблице 9 представлено сравнение магнитных свойств железоникелевых исследуемых составов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11,5-12}\text{P}_{4,5-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-2}$ и $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ с литературными и промышленными аналогами после термообработки. Разработанные составы демонстрируют повышенный комплекс магнитных характеристик. Благодаря оптимизации железоникелевых составов путем изменения соотношения металлоидов и добавления ниобия и меди удалось повысить начальную магнитную проницаемость и индукцию материалов. В результате исследуемые составы обладают достаточно низкими потерями на перемагничивание в широком диапазоне частот (рисунок 17).

Таблица 9 – Сравнение магнитных свойств железоникелевых исследуемых составов с литературными

Материал	M_s (Тл)	H_c (А/м)	μ при 1 кГц ($\cdot 10^3$)
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11,5-12}\text{P}_{4,5-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-2}$	0,98-1	2-4	10-40
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})_{78}\text{B}_{13}\text{P}_5\text{Si}_4$	1	1	20
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$	0,86	1	30
METGLAS2826 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [92,93]	0,77	1,3	16,1
$\text{Fe}_{38,025}\text{Ni}_{38,025}\text{B}_{15,6}\text{P}_{5,85}\text{Nb}_{2,5}$ [92,93]	0,73	1	25,7
METGLAS2826MB $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ [92,93]	0,91	2,9	19,8
VITROVAC4040 F $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_4\text{Si}_6\text{B}_{12}$ [92,93]	0,83	2	19,3

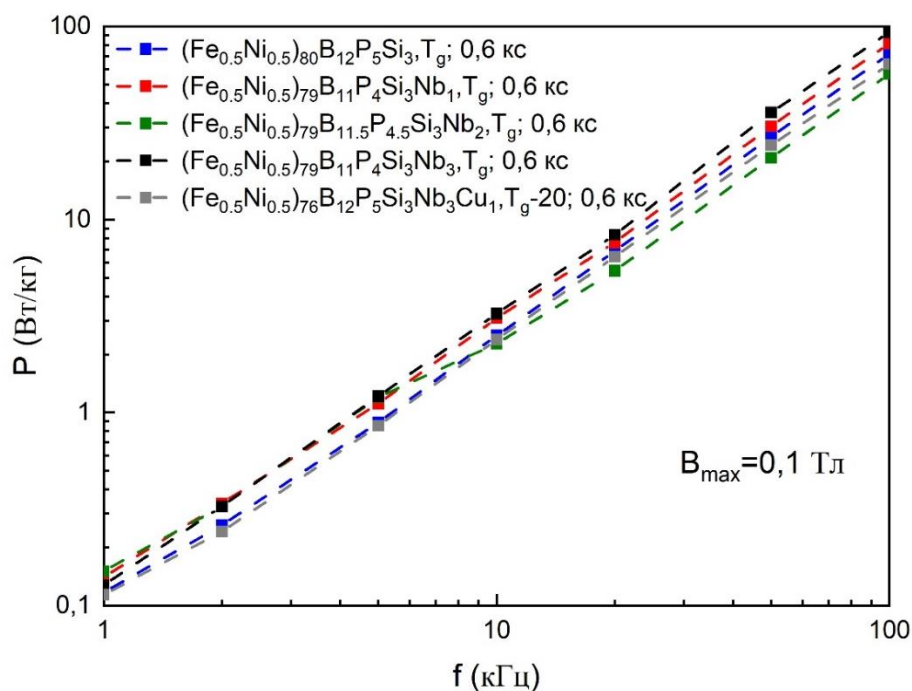


Рисунок 17 – Зависимость потерь на перемагничивание от частоты исследуемых железоникелевых сплавов

Выводы по главе

На основе проведенных исследований железоникелевых аморфных металлических лент были сформулированы следующие выводы:

1) Методом закалки на медный диск получены аморфные ленты сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ и $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. Установлено, что с увеличением доли ниобия в составе $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ происходит рост температуры кристаллизации сплавов;

2) Показано, что добавление ниобия в сплавы системы $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ приводит к снижению температуры Кюри с 636 до 562 К. При добавлении ниобия более 2 ат.% происходит резкое увеличение dM_s/dT с $14,6 \cdot 10^{-4}$ Тл/К до $19,3 \cdot 10^{-4}$ Тл/К и резкое снижение намагниченности насыщения с 0,98 Тл до 0,86 Тл, а так же начальной магнитной проницаемости с $40 \cdot 10^3$ по $10 \cdot 10^3$ при 1 кГц;

3) Добавка ниобия в системе $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ увеличивает термическую стабильность аморфной фазы при отжиге при температуре T_g , что обусловлено низкой скоростью диффузии ниобия и его низкой растворимостью в первично кристаллизующейся ГЦК фазе (FeNi);

4) Показано, что высокий комплекс магнитных свойств (H_c 1-5 А/м, M_s 0,86-1,00 Тл и μ при 1 кГц $10 \cdot 10^3$ - $40 \cdot 10^3$) у сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ и $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ удастся получить после отжига, сохраняющего аморфную структуру. В нанокристаллическом состоянии магнитные свойства ухудшаются, начальная магнитная проницаемость падает, из-за выделения достаточно крупной 5-15 нм ГЦК-(Fe,Ni) с большим количеством двойников.

Глава 4. Исследования сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$

4.1 Свойства сплавов в исходном состоянии

Для проведения научно–исследовательской работы была подобрана система сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$, где x составляет 0,2; 0,3; 0,4. На рисунке 18 продемонстрирована зависимость плотности исследуемых материалов от содержания металлов. Наблюдается закономерное повышение плотности по мере замены железа на кобальт. Характерное изменение происходит из-за разницы в плотности металлов. Плотность кобальта ($\rho(\text{Co})=8,9 \text{ г/см}^3$) в 1,13 раз выше плотности железа ($\rho(\text{Fe})=7,874 \text{ г/см}^3$). Кроме того, происходит закономерное снижение значений плотности с повышением доли металлоидов в составе. Плотность чистых элементов бора и кремния примерно одинаковая и составляет около $2,3 \text{ г/см}^3$, что значительно ниже, чем у ферромагнитных элементов.

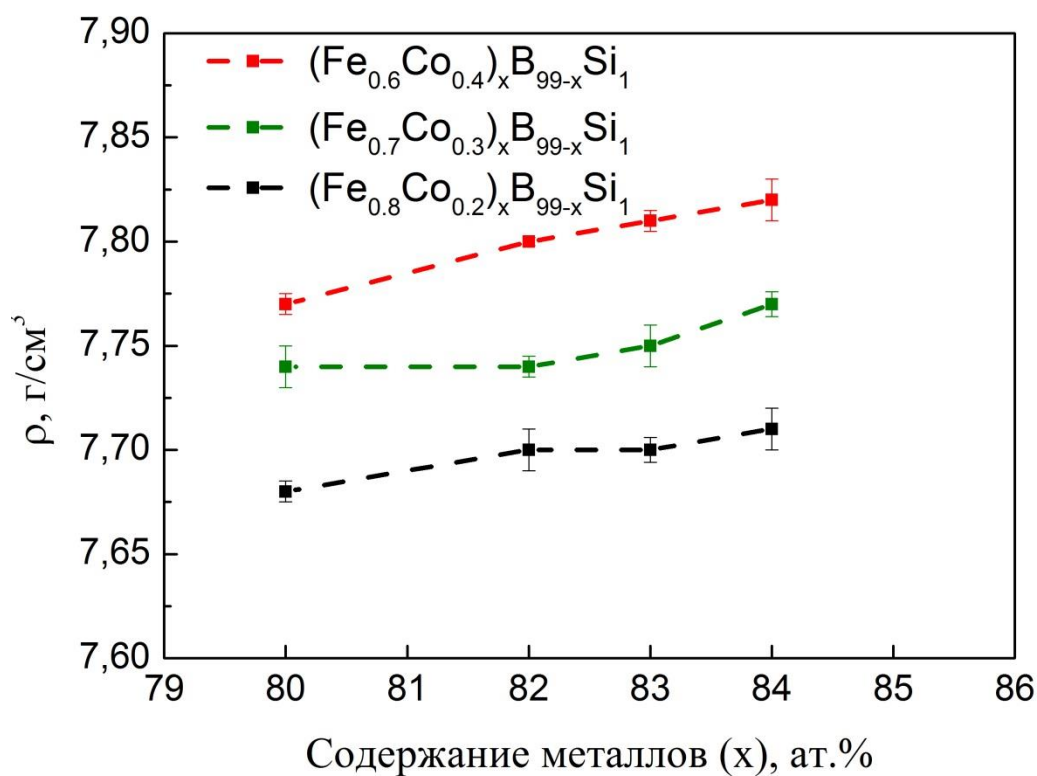


Рисунок 18 – Плотность сплавов системы $(\text{FeCo})\text{BSi}$

Теоретическая оценка возможности получения металлических лент исследуемых составов с аморфной структурой $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$, где x составляет 0,2; 0,3; 0,4, была проведена с помощью критериев Иноуэ. Известно, что в соответствии с критериями Иноуэ для получения аморфной структуры должно присутствовать более трех элементов в составе

сплавов с атомным различием более 12 %, и элементы должны обладать отрицательной энтальпией смешения. Согласно данным из таблицы 10, энтальпия смешения атомных пар химических элементов, входящих в исследуемые составы, отрицательная. Кроме того, наблюдается значительное различие в радиусах атомов элементов в составе. Для железа и кобальта радиусы атомов составляют 126 пм и 125 пм, соответственно. У металлоидов бора и кремния – 98 пм и 132 пм, соответственно. Следовательно, в исследуемой системе сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ наблюдается выполнение критериев Иноуэ.

Таблица 10 – Энтальпия смешения атомных пар в кДж/моль [75]

Элемент	Fe	Co	B	Si
Fe	–	–1	–26	–35
Co	–1	–	–24	–38
B	–26	–24	–	–14
Si	–35	–38	–14	–

Не только выполнение критериев Иноуэ необходимо для получения материала с высокой стеклообразующей способностью. Обычно для получения аморфной структуры к сплавам на основе железа добавляют около 20 % металлоидов. Чем меньше доля металлоидов в составе материала, тем сложнее получить аморфную структуру. Однако с повышением доли металлоидов в металлических лентах происходит значительное ухудшение магнитных свойств. С целью определения оптимального соотношения металлоидов и ферромагнитных элементов в составе исследуемой системы были изучены материалы, где доля металлоидов варьируется от 15 до 20 ат. %.

Методом спиннингования были получены исследуемые металлические ленты системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$, где x составляет 0,2; 0,3; 0,4. На рисунке 19 продемонстрированы результаты рентгеноструктурного анализа исследуемых материалов в состоянии после литья. Широкий диффузный максимум в интервале углов от 40° до 50° наблюдается у сплавов с содержанием ферромагнитных элементов FeCo от 80 до 84 ат. %, что соответствует аморфному состоянию.

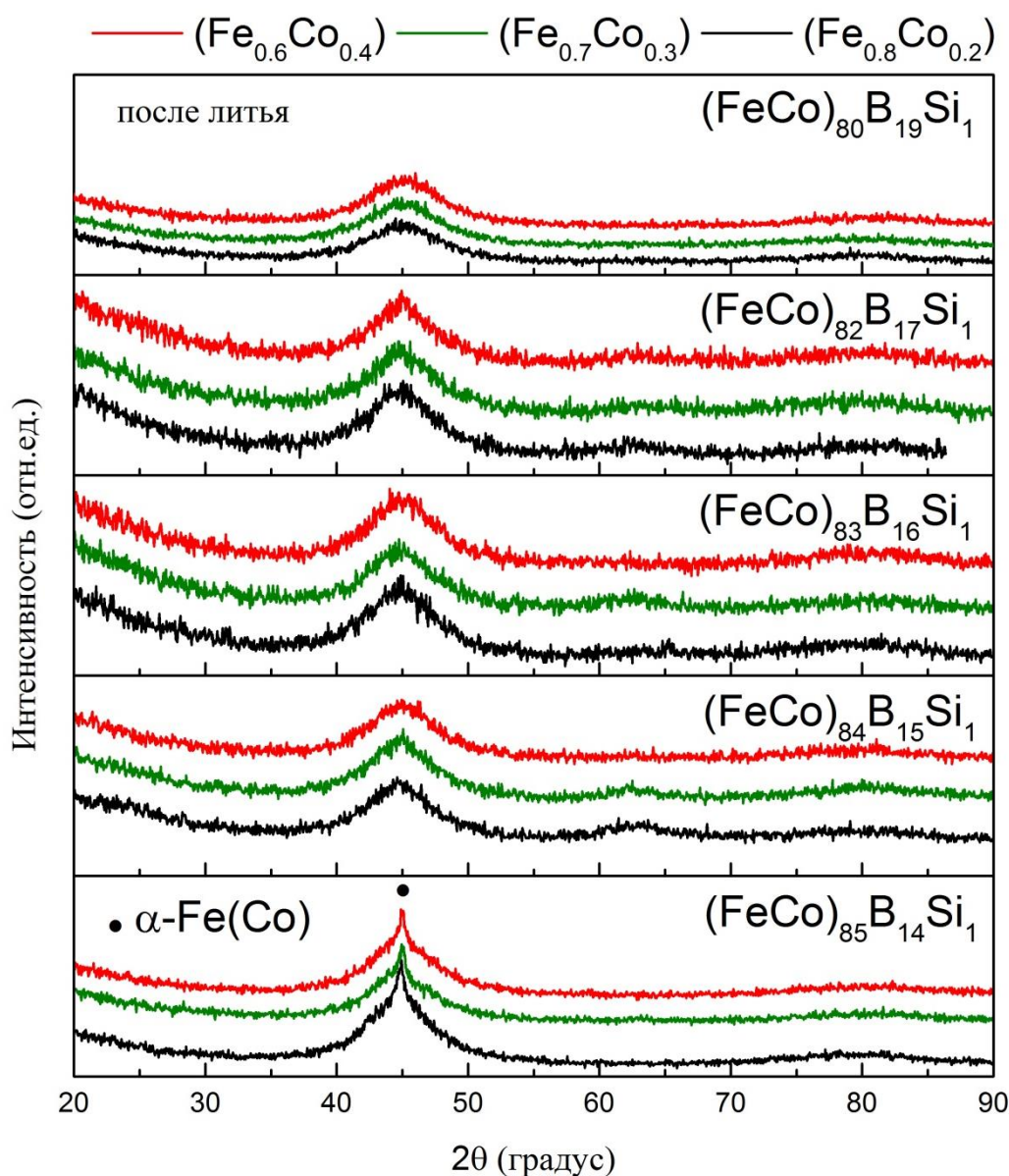


Рисунок 19 – Дифрактограммы сплавов системы $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ в исходном состоянии

После литья сплавы с общим содержанием FeCo 85 ат.% не полностью аморфные, согласно рисунку 19. На дифрактограммах наблюдается острый кристаллический пик, свидетельствующий о наличии кристаллических частиц $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ в аморфной матрице. Кристаллизацию не удастся подавить у данных составов в процессе сверхбыстрой закалки из-за малого суммарного количества металлоидов 15 ат.%.

По результатам рентгеноструктурного анализа металлических лент системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ выявлено, что на стеклообразующую способность материалов влияет доля металлоидов в составе материала. Содержание менее 15 ат.% металлоидов в составе исследуемых лент делает невозможным процесс получения полностью аморфного

состояния. Следовательно, предельная концентрация FeCo, при которой удастся получить сплавы с полностью аморфной структурой, составляет 84 ат. %.

4.2 Определение характеристических температур материалов

На рисунке 20 представлены результаты ДСК анализа сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$, где x составляет 0,2; 0,3; 0,4. У всех сплавов отсутствует температура T_g , не наблюдается интервала переохлажденной жидкости. Следовательно, кристаллизация проходит из аморфного состояния, что говорит о низкой термической стабильности аморфной фазы металлических лент.

Согласно ДСК-кривым, наблюдается отличие в процессе кристаллизации у сплавов с минимальным количеством ферромагнитных элементов 80 ат. % и повышенным содержанием от 82 до 85 ат. %. Тип кристаллизации не зависит от соотношения железа и кобальта, вклад вносит в изменение типа только суммарное содержание ферромагнитных элементов.

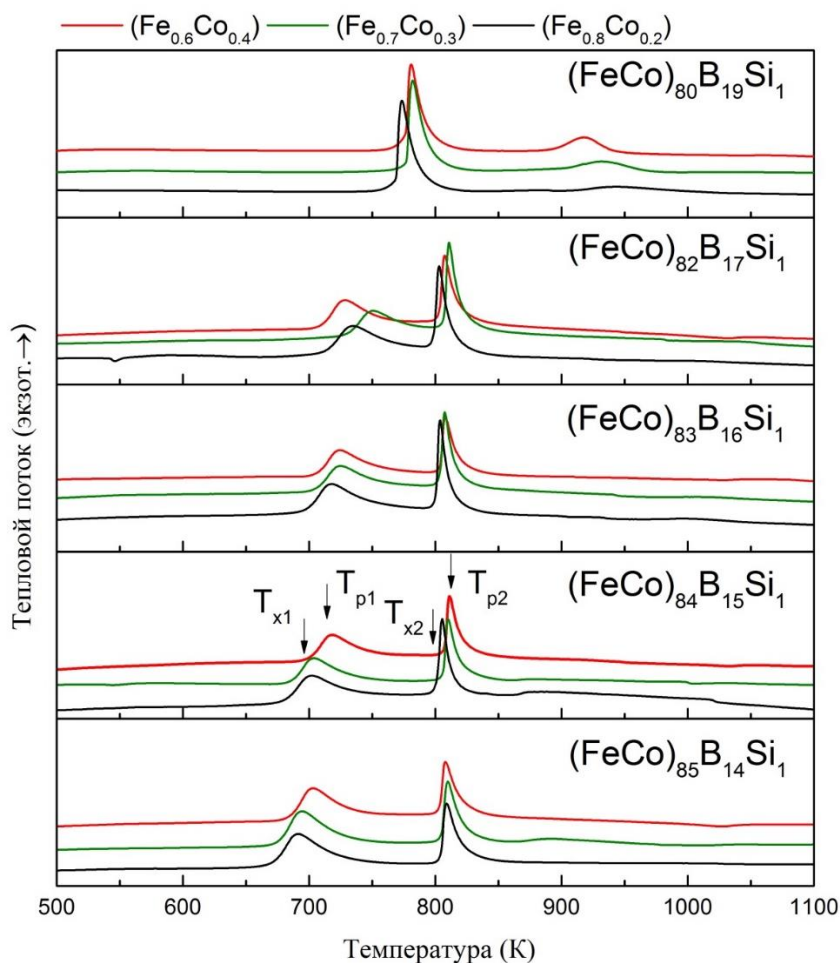


Рисунок 20 – ДСК-кривые сплавов системы $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$

По ДСК–кривым были определены характеристические температуры сплавов: температуры начала первого и второго превращений, температуры пиков превращений. На примере сплавов при соотношении $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ продемонстрировано изменение характеристических температур от содержания ферромагнитных элементов 80–85 ат.% на рисунке 21. При других соотношениях Fe/Co наблюдаются аналогичные зависимости. Согласно рисункам 20 и 21, изменение соотношения Fe/Co при равной доле металлов в составе сплавов не оказывает сильного влияния на значения характеристических температур, происходит легкий сдвиг экзотермических превращений к более низким температур при уменьшении доли кобальта.

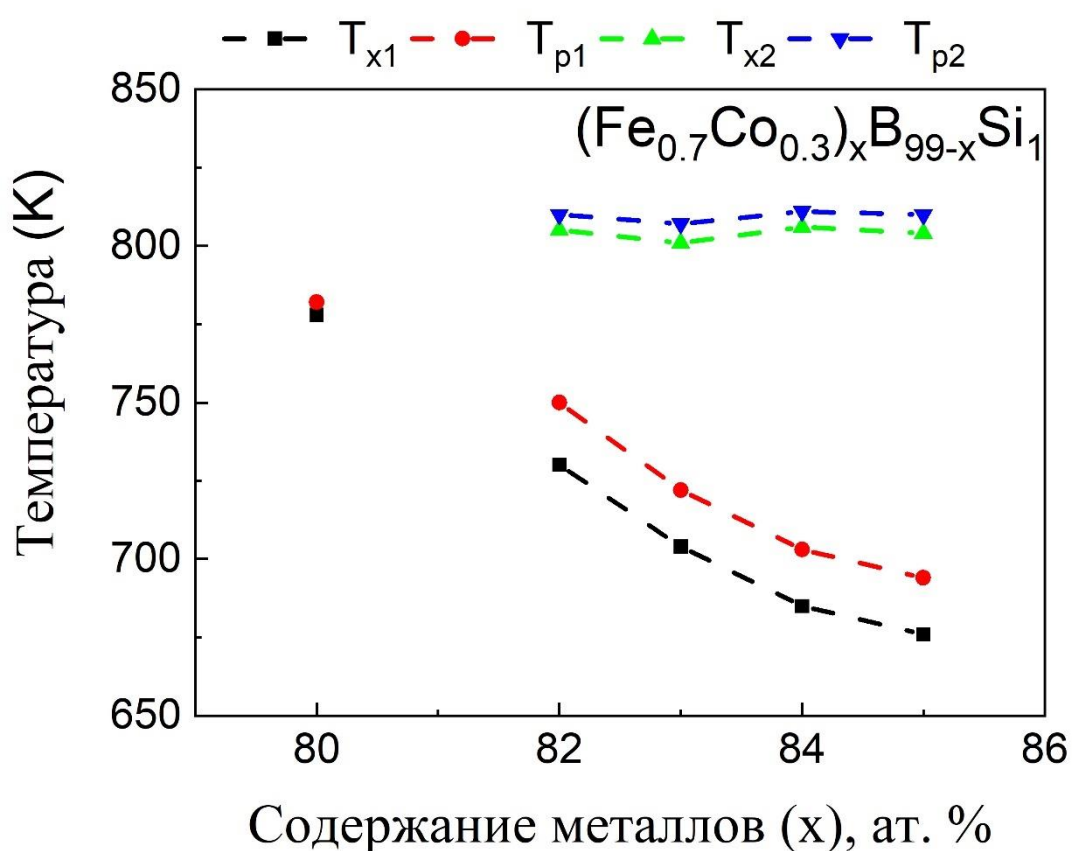


Рисунок 21 – Изменение значений характеристических температур от содержания FeCo в составе сплавов системы $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$

При одном соотношении Fe/Co и изменении доли ферромагнитных элементов от 82 до 85 ат.% в составе сплавов наблюдается значительный сдвиг только первого экзотермического пика к более низким температурам. Практически отсутствие сдвига второго экзотермического превращения у сплавов с содержанием металлов от 82 до 85 ат.% связано с тем, что характеристические температуры второй реакции зависят от доли аморфной матрицы, которая остается после первого этапа кристаллизации. Следовательно,

температуры второго превращения слабо изменяются, так как объем аморфной матрицы примерно равный для всех сплавов данного типа кристаллизации. В связи с этим, происходит расширение температурного интервала между двумя экзотермическими превращениями ΔT ($T_{x2}-T_{x1}$). Широкий интервал ΔT необходим для возможной разработки высокотемпературного отжига, при температурах между двумя экзотермическими реакциями, с целью получения равномерно распределенных в аморфной матрице наноразмерных частиц. Однако в данной научно–исследовательской работе исследуются температурные режимы отжига ниже начала кристаллизации сплавов.

С целью определения фазовых превращений у сплавов с разным типом кристаллизации был проведен рентгеноструктурный анализ образцов после нагрева металлических лент до пиков экзотермических реакций (T_{p1} и T_{p2}). На рисунке 22 продемонстрировано сравнение дифрактограмм образцов между $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ и $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$.

У сплава $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ процесс кристаллизации идет путем образования эвтектики в виде $(\alpha-(\text{Fe},\text{Co})+\text{Fe}_3\text{B})$ с последующим распадом метастабильной фазы Fe_3B на Fe_2B и $\alpha-(\text{Fe},\text{Co})$. У состава $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ на первом этапе происходит формирование $\alpha-(\text{Fe},\text{Co})$ в аморфной матрице, а на втором – выделение борида Fe_2B из остаточной аморфной матрицы.

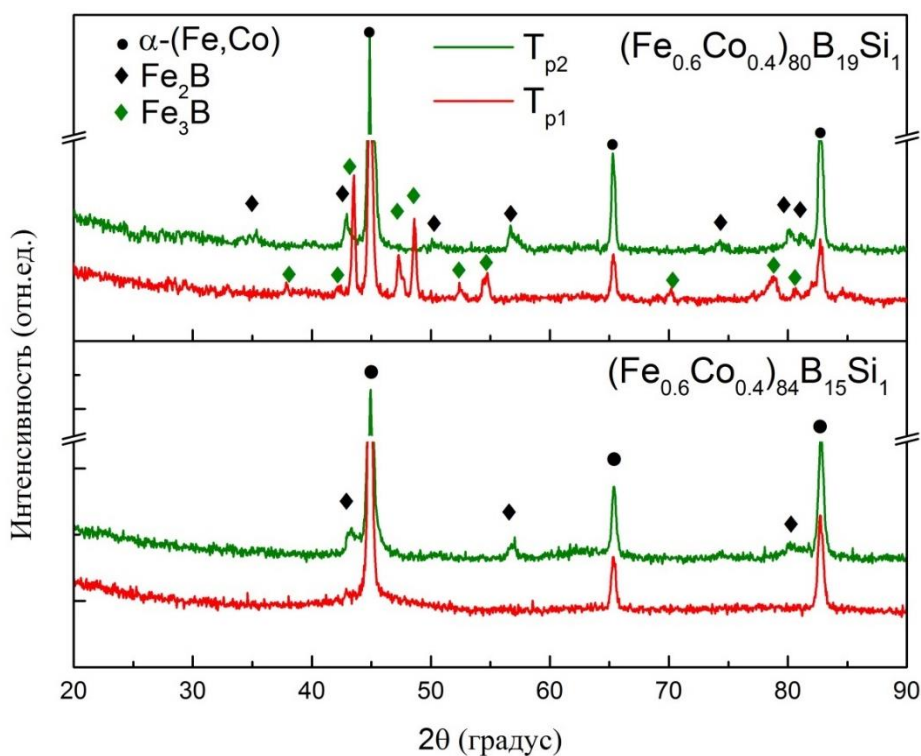


Рисунок 22 – Дифрактограммы сплавов $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ и $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ после нагрева до температур T_{p1} и T_{p2}

Следовательно, составам $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ характерен эвтектический тип кристаллизации, а $(\text{FeCo})_{82-85}\text{B}_{14-17}\text{Si}_1$ – первичный тип кристаллизации. Схематично в таблице 11 представлены стадии кристаллизации для всех исследуемых составов системы $(\text{FeCo})\text{BSi}$.

Таблица 11 – Процесс кристаллизации исследуемых сплавов системы $(\text{FeCo})\text{BSi}$

Сплавы	Стадии кристаллизации
$(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$	Аморф. $\rightarrow \alpha\text{-(Fe,Co)} + \text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \alpha\text{-(Fe,Co)} + \text{Fe}_2\text{B}$
$(\text{FeCo})_{82-85}\text{B}_{14-17}\text{Si}_1$	Аморф. $\rightarrow$ Аморф. $\rightarrow \alpha\text{-(Fe,Co)} \rightarrow \alpha\text{-(Fe,Co)} + \text{Fe}_2\text{B}$

Для определения температуры Кюри были измерены температурные зависимости магнитной индукции сплавов $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$, результаты представлены на рисунке 23. При нагреве образцов с постоянной скоростью происходит изменение намагниченности насыщения, от комнатной температуры до температур экзотермических превращений значения M_s постепенно уменьшаются. При температурах экзотермических превращений у каждой термомагнитной кривой наблюдается два последовательных перегиба в уровне намагниченности насыщения. У сплавов с эвтектическим типом кристаллизации $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ два последовательных перегиба связаны с формированием эвтектики $(\alpha\text{-(Fe,Co)} + \text{Fe}_3\text{B})$ в аморфной матрице и распадом метастабильного борида на стабильный Fe_2B и твердый раствор. Для сплавов с первичным типом кристаллизации $(\text{FeCo})_{82-84}\text{B}_{15-17}\text{Si}_1$ первый перегиб связан с формированием твердого раствора $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ в аморфной матрице, а второй – с образованием стабильного борида Fe_2B .

По термомагнитным кривым на рисунке 23 заметно, что у всех исследуемых металлических лент процесс кристаллизации происходит из ферромагнитного состояния. Температура Кюри превышает температуры начала кристаллизации ($T_c > T_{x1}$). Добавление кобальта к железосодержащим аморфным материалам приводит к увеличению T_c . Аналогичный эффект отмечается также в следующих работах [61,94–98]. Данную зависимость можно объяснить тем, что температура Кюри чистых ферромагнитных элементов Co и Fe разная и составляет 1393 К и 1028 К, соответственно [99–101]. При добавлении кобальта к сплавам на основе железа точка Кюри повышается. Однако обменное взаимодействие между магнитными парами Fe–Co, Fe–Fe и Co–Co также оказывает влияние на температуру Кюри. В некоторых работах уже рассматривался механизм повышения температуры Кюри в аморфных сплавах на основе железа при добавлении кобальта [102]. Было доказано, что обменное взаимодействие между магнитными парами Fe–Co сильнее, чем между Fe–Fe и Co–Co.

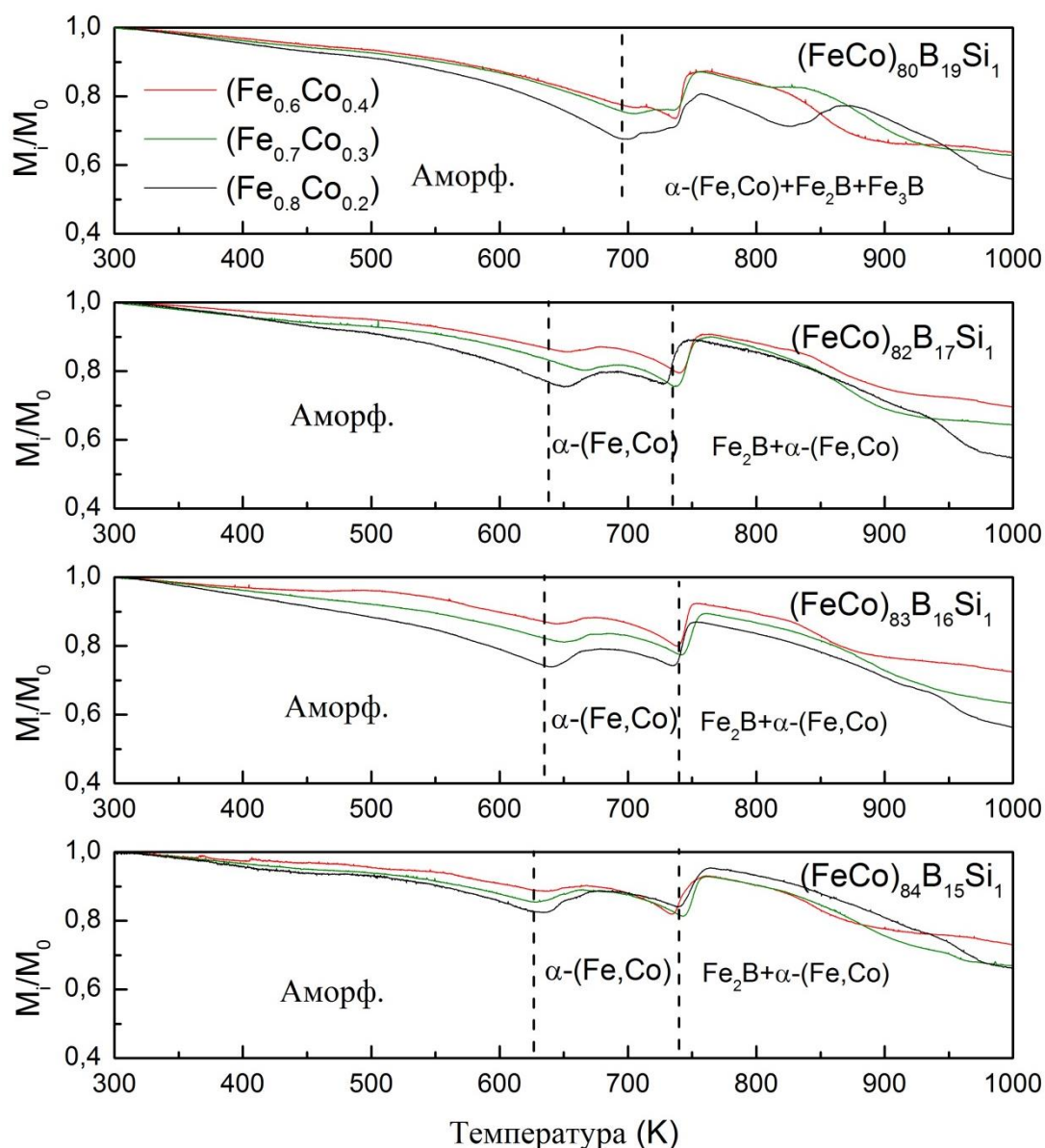


Рисунок 23 – Термомагнитные кривые сплавов системы (FeCo)BSi

Благодаря тому, что температура Кюри выше температур начала кристаллизации, все исследуемые составы обладают высокой термической стабильностью M_s . В интервале температур 300–500 К намагниченность насыщения уменьшается линейно примерно на 15–20 % от первоначальных значений.

На рисунке 24 продемонстрировано влияние химического состава сплава на стабильность магнитных свойств в интервале температур 300–500 К. У составов $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ скорость снижения M_s в рассматриваемом интервале температур менее $12 \cdot 10^{-4}$ Тл/К. Чем выше доля металлов в составе материала, тем ниже скорость снижения M_s . Кроме того, на стабильность свойств оказывает благоприятное действие частичная замена железа на кобальт. Сплавы, обогащенные кобальтом, $\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ демонстрируют

наименьшую скорость снижения M_s в сравнении с $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ и $Fe_{0,8}Co_{0,2}$, причем скорость отличается в два раза. Следовательно, для получения аморфных материалов с высокой стабильностью свойств необходимо сократить содержание металлоидов и повысить содержание кобальта за счет частичной замены железа. В исследуемой системе $(FeCo)_{80-84}B_{15-19}Si_1$ наиболее термически стабильным в интервале температур 300-500 К является состав $(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{84}B_{15}Si_1$, скорость снижения M_s составляет $3 \cdot 10^{-4}$ Тл/К.

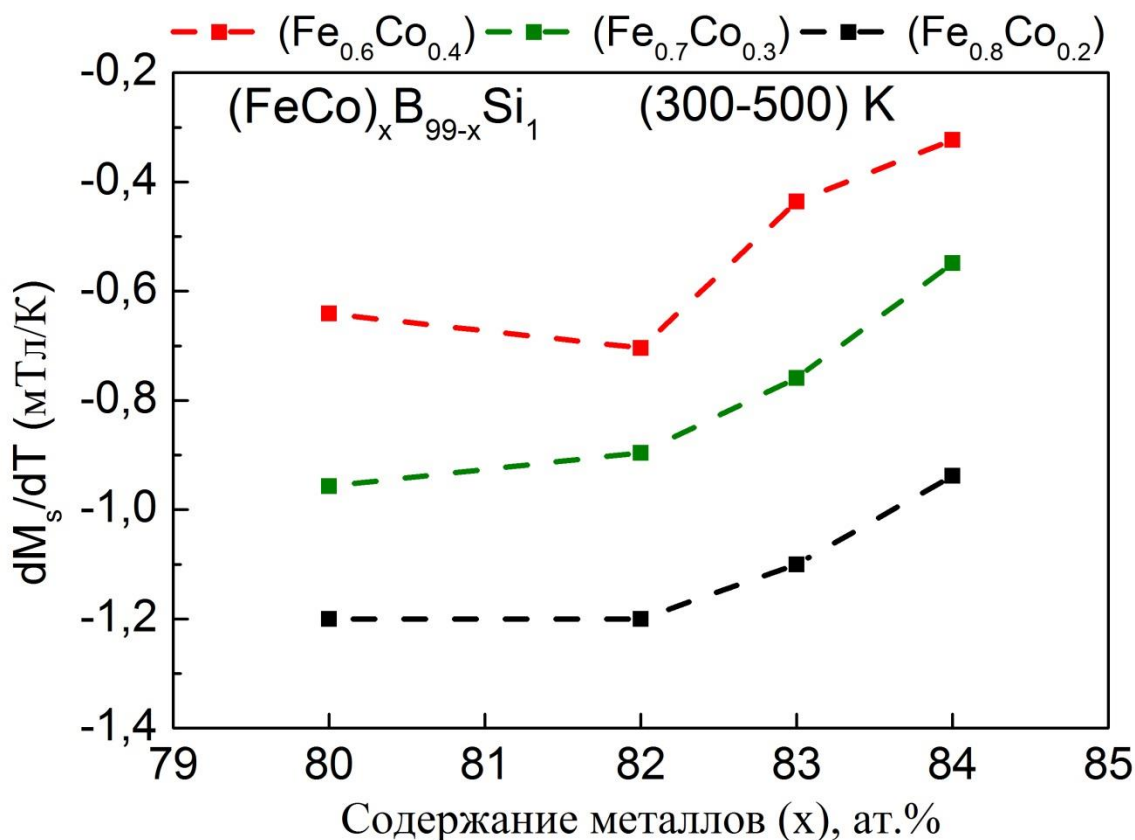


Рисунок 24 – Зависимость dM_s/dT от содержания ферромагнитных элементов в сплавах при температурах (300–500) К

4.3 Магнитные свойства после литья и термической обработки

В исходном состоянии после закалки расплавов у всех исследуемых составов $(Fe_{1-x}Co_x)_{80-84}B_{15-19}Si_1$, где x составляет 0,2; 0,3; 0,4, были изучены магнитные характеристики M_s и H_c . На рисунке 25 продемонстрированы изменения намагниченности насыщения от химического состава сплавов. Металлические ленты обладают высокими значениями намагниченности насыщения, в зависимости от соотношения железа и кобальта их значения варьируются от 1,74 Тл до 1,98 Тл. Наблюдается постепенное увеличение

намагниченности насыщения с увеличением суммарного содержания ферромагнитных элементов FeCo, при этом оптимальное соотношение между элементами $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$.

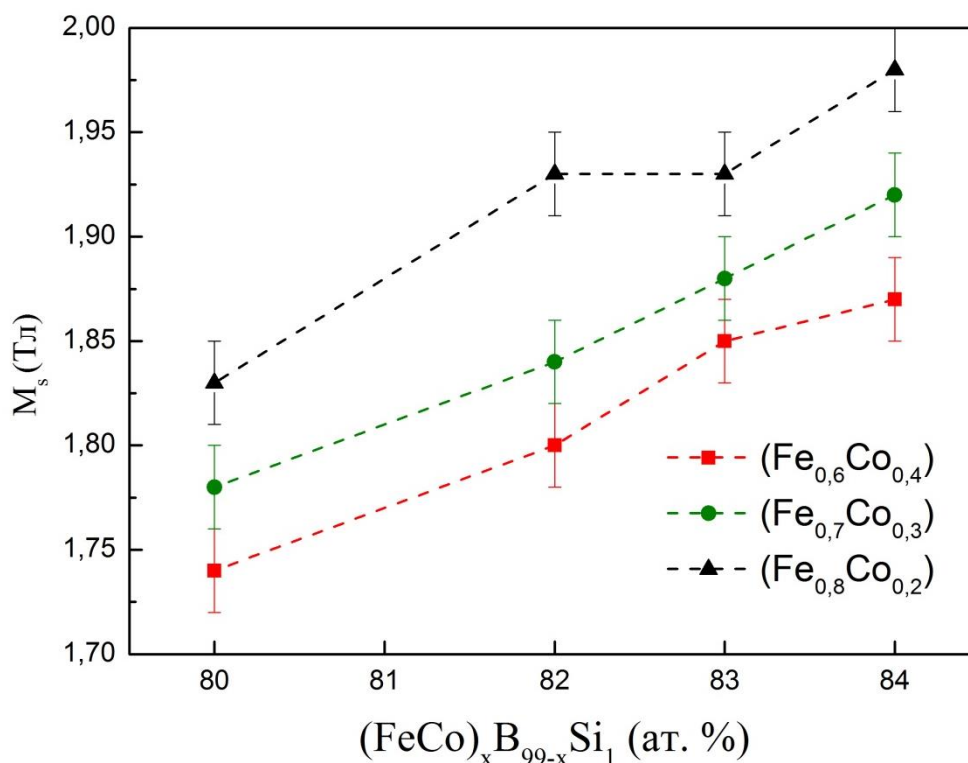


Рисунок 25 – Значения намагниченности насыщения металлических лент сплавов системы $(\text{FeCo})\text{BSi}$ после литья

В исходном состоянии после закалки у исследуемых металлических лент достаточно высокая коэрцитивная сила 25–30 А/м из-за закалочных напряжений и свободного объема. Закалочные напряжения в материале образуются в процессе получения лент методом спиннингования. После литья в аморфных лентах магнитные домены распределены неупорядоченно, что усложняет процесс намагничивания. Это подтверждается высокими значениями коэрцитивной силы в литом состоянии. Известно, что отжиг позволяет снизить напряжения, а также избавиться от избыточного свободного объема в материале, благодаря повышенной подвижности атомов [103–105].

С целью снятия закалочных напряжений и протекания процессов структурной релаксации к исследуемым сплавам применялось термическая обработка. Термообработку сплавов с эвтектическим типом кристаллизации $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ проводили при температурах $(T_{x1}-100)$ и $(T_{x1}-120)$. Сплавы с первичным типом кристаллизации $(\text{FeCo})_{82-85}\text{B}_{14-17}\text{Si}_1$ отжигали при температурах $(T_{x1}-60)$ и $(T_{x1}-80)$. Разница в температурных режимах отжига для сплавов с разным типом кристаллизации связана с тем,

что процесс кристаллизации аморфных лент $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ происходит достаточно быстро, следовательно, сложно контролировать структуру и свойства в процессе отжига при температурах $(T_{x1}-60)$ и $(T_{x1}-80)$. Результаты исследования магнитных свойств в исходном состоянии и после двух режимов термообработки для исследуемых материалов представлены на рисунках 26–29.

На рисунке 26 продемонстрированы зависимости изменения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от длительности отжига при температурах $(T_{x1}-100)$ и $(T_{x1}-120)$ для сплавов $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$. При двух режимах термообработки наблюдается быстрое снижение коэрцитивной силы из-за низкой термической стабильности аморфной фазы и минимум H_c 7–11 А/м достигается уже после выдержки 0,12 кс, причем значения отличаются на 50–70 % по сравнению с состоянием после закалки. После отжига образцов при $(T_{x1}-120)$ с выдержкой 0,12 кс на дифрактограммах наблюдается размытый диффузный максимум (рисунок 30). Увеличение продолжительности выдержки образцов при $(T_{x1}-100)$ вызывает постепенное повышение H_c , а при $(T_{x1}-120)$ наблюдается сохранение низкого уровня коэрцитивной силы 7–11 А/м до 1,5 кс, постепенный рост H_c наблюдается только при продолжительности отжига более 1,5 кс. Дифрактограммы после отжига с максимальным временем выдержки 6,3 кс объясняют ухудшение H_c появлением в аморфной матрице области когерентного рассеяния $\alpha-(\text{Fe,Co})$ размером около 3 нм (рисунок 31). При сравнении двух температурных режимов термической обработки наблюдается, что по мере понижения температуры отжига сплавов $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ процессы структурной релаксации и активации кристаллизации проходят медленнее, что подтверждается разницей в изменении H_c от времени отжига материалов.

Также на рисунке 26 заметно, что у каждого состава системы $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ значения намагниченности насыщения остаются постоянными вне зависимости от температуры отжига и продолжительности выдержки образцов при данной температуре, их значения соответствуют состоянию после закалки.

При исследовании магнитных свойств при двух режимах термообработки у сплавов $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ было выявлено, что оптимальной термообработкой является отжиг материалов при температуре $(T_{x1}-120)$ с длительностью от 0,12 кс до 1,5 кс. Термообработанным материалам характерна H_c 7–11 А/м, M_s 1,75–1,86 Тл.

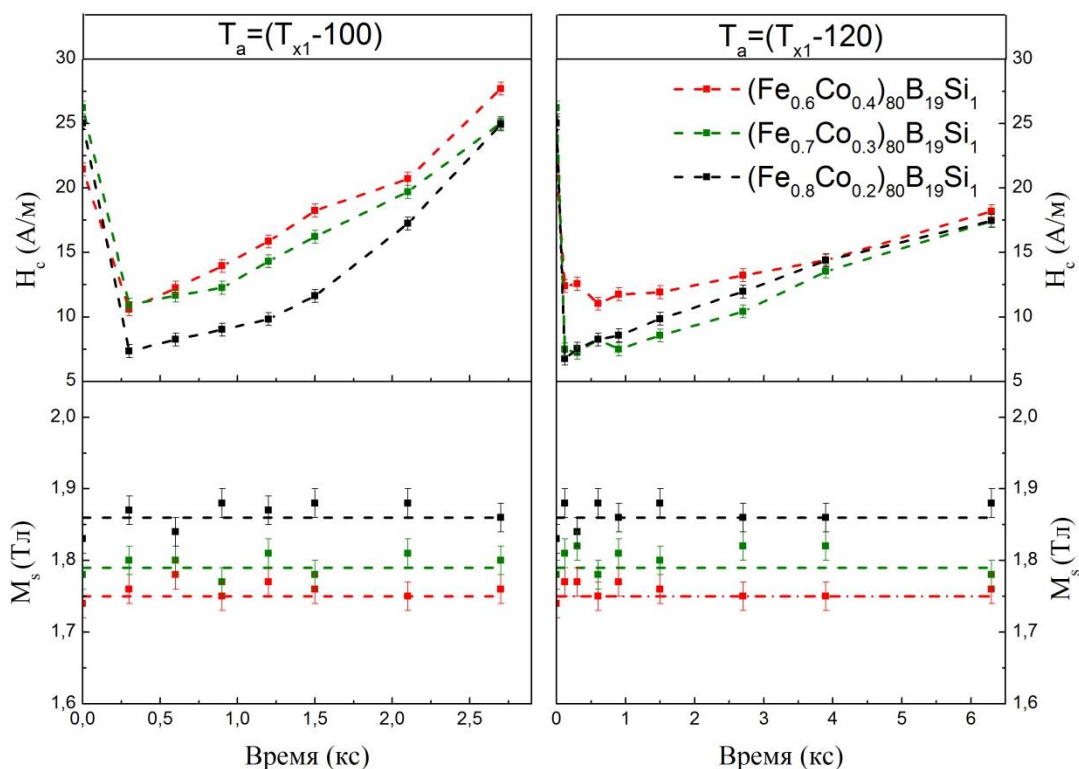


Рисунок 26– Магнитные свойства после двух режимов термообработки сплавов $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$

На рисунке 27 продемонстрированы зависимости изменения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от длительности отжига при температурах $(T_{x1}-60)$ и $(T_{x1}-80)$ для сплавов $(\text{FeCo})_{82}\text{B}_{17}\text{Si}_1$. Коэрцитивная сила является структурно чувствительным свойством, поэтому она значительно уменьшается при релаксационном отжиге. Характер кривых при двух режимах термообработки аналогичен для всех сплавов с различным соотношением железа и кобальта в составе. Наблюдается резкое снижение коэрцитивной силы в процессе отжига по сравнению с литым состоянием, значения уменьшаются в 2–3 раза и составляют 7–9 А/м, а затем наблюдается рост H_c . При отжиге $(T_{x1}-60)$ после прохождения релаксации происходит увеличение H_c с большой скоростью, при выдержке 0,9 кс H_c составляет более 35 А/м. При отжиге $(T_{x1}-80)$ минимум H_c сохраняется продолжительное время от 0,12 кс до 0,9 кс, дальнейший рост коэрцитивной силы происходит плавно, при максимальной выдержке 2,7 кс образцов значения составляют 17–29 А/м. Дифрактограммы на рисунке 31 подтверждают, что в аморфной матрице зарождаются и растут кристаллы $\alpha\text{-(Fe,Co)}$. По формуле Селякова-Шеррера размер ОКР составил 3 нм. На рисунке 27 также наблюдается отсутствие влияния температуры и продолжительности отжига на намагниченность насыщения образцов $(\text{FeCo})_{82}\text{B}_{17}\text{Si}_1$. Только соотношение железа и кобальта в составе оказывает влияние на значения M_s .

При исследовании магнитных свойств $(\text{FeCo})_{82}\text{B}_{17}\text{Si}_1$ при двух режимах термообработки было выявлено, что оптимальной термообработкой является отжиг образцов при температуре $(T_{x1}-80)$ с длительностью от 0,12 кс до 0,9 кс. В термообработанном виде составы обладают H_c 7-9 А/м, M_s 1,87-1,95 Тл.

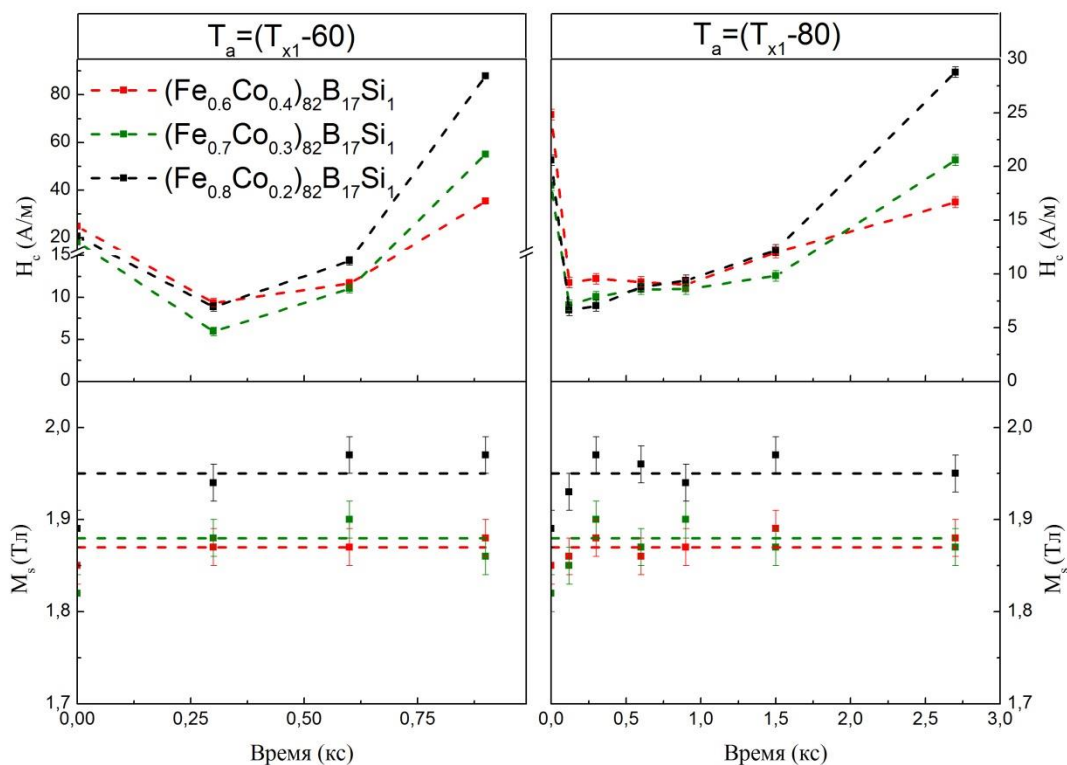


Рисунок 27– Магнитные свойства после двух режимов термообработки сплавов $(\text{FeCo})_{82}\text{B}_{17}\text{Si}_1$

На рисунке 28 продемонстрированы зависимости изменения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от длительности отжига при температурах $(T_{x1}-60)$ и $(T_{x1}-80)$ для сплавов $(\text{FeCo})_{82}\text{B}_{16}\text{Si}_1$. Отжиг при двух режимах устраняет закалочные напряжения и проходит структурная релаксация, наблюдается характерное снижение коэрцитивной силы на 55–68 % от значений H_c в литом состоянии. При более высокотемпературном отжиге наблюдается узкий временной интервал с минимумом H_c , а при термической обработке на 20 К ниже интервал увеличивается и низкие значения H_c сохраняются при продолжительности отжига от 0,12 кс до 0,9 кс. По дифрактограммам на рисунке 30 заметно, что после отжига $(T_{x1}-80)$ с выдержкой образцов 0,12 кс у всех сплавов наблюдается размытый диффузный максимум. Однако при максимальном времени выдержки образцов 3,9 кс при $(T_{x1}-80)$ у сплавов наблюдаются кристаллические максимумы α -(Fe,Co), причем относительная интенсивность кристаллических максимумов

больше у $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{83}\text{B}_{16}\text{Si}_1$, чем при соотношениях основных элементов $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ и $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, что коррелирует с долей кристаллических составляющих в аморфной матрице (рисунок 31). Повышение доли кристаллов $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ в аморфной матрице $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{83}\text{B}_{16}\text{Si}_1$ негативно влияет на значения коэрцитивной силы, H_c увеличивается до 90 А/м. При сравнении значений намагниченности насыщения при двух режимах отжига на рисунке 28 наблюдается отсутствие влияния продолжительности отжига на уровень M_s . По мере повышения доли железа и снижения кобальта в составе сплавов $(\text{FeCo})_{83}\text{B}_{16}\text{Si}_1$ происходит увеличение M_s от 1,86 Тл до 1,97 Тл.

По результатам исследования двух режимов отжига металлических лент $(\text{FeCo})_{83}\text{B}_{16}\text{Si}_1$ была определена оптимальная термообработка, заключающаяся в отжиге образцов при температуре $(T_{x1}-80)$ с выдержкой от 0,12 кс до 0,9 кс. В термообработанном виде составы обладают H_c 8-10 А/м, M_s 1,86-1,97 Тл.

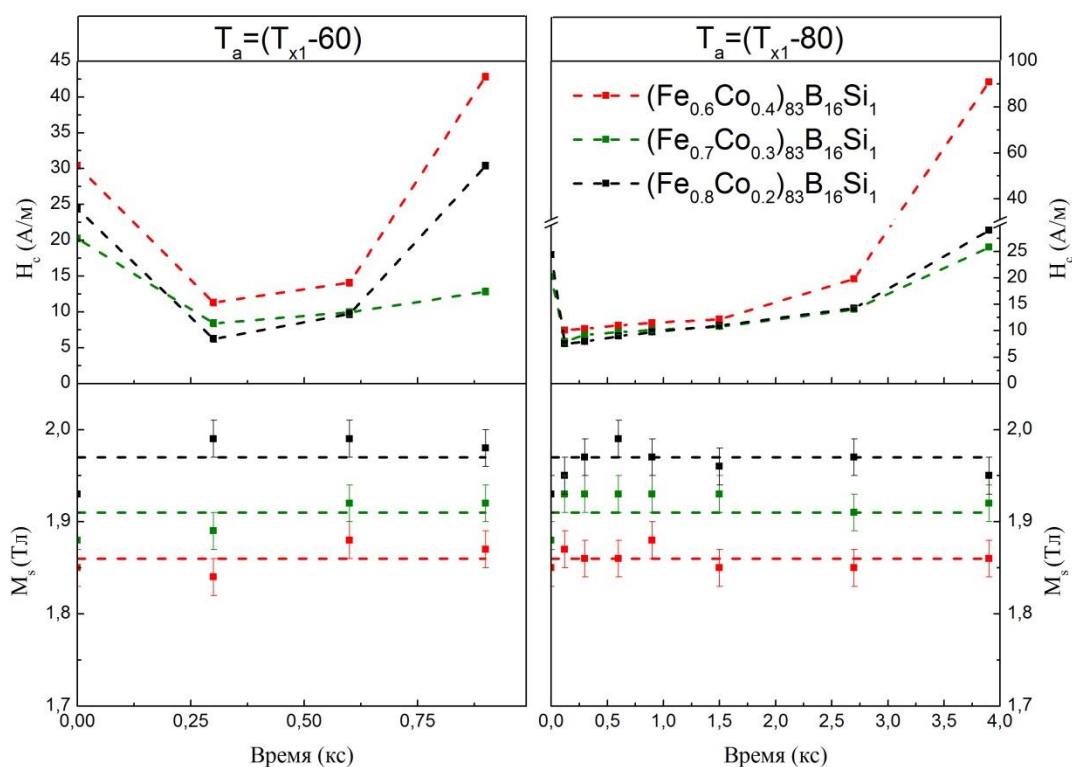


Рисунок 28– Магнитные свойства после двух режимов термообработки сплавов $(\text{FeCo})_{83}\text{B}_{16}\text{Si}_1$

На рисунке 29 продемонстрированы зависимости изменения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от длительности отжига при температурах $(T_{x1}-60)$ и $(T_{x1}-80)$ для сплавов $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$. В исходном состоянии после закалки металлические ленты обладали H_c 22–30 А/м, применение релаксационного отжига при выбранных

температурах сужает петлю гистерезиса, и коэрцитивная сила после выдержки образцов 0,12 кс составляет 9–13 А/м, что в 2–3 раза ниже первоначальных значений. Однако увеличение продолжительности отжига образцов при температуре ($T_{x1}-60$) негативно сказывается на H_c из-за быстрой диффузионной подвижности атомов, приводящей к зарождению и росту кристаллов α -(Fe,Co). При термообработке ($T_{x1}-80$) наблюдается интервал от 0,12 кс до 0,9 кс, сохраняющий низкий уровень H_c . Дальнейший отжиг образцов до 3,9 кс плавно повышает коэрцитивную силу до 25–50 А/м. Рентгеноструктурный анализ образцов после отжига ($T_{x1}-80$) с максимальным временем выдержки 3,9 кс демонстрирует присутствие в аморфной матрице кристаллов α -(Fe,Co) (рисунок 31), размер ОКР составил 3 нм.

По результатам исследования двух режимов отжига металлических лент $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ была определена оптимальная термообработка, заключающаяся в отжиге образцов при температуре ($T_{x1}-80$) с выдержкой от 0,12 кс до 0,9 кс. В термообработанном виде составы обладают H_c 10-13 А/м, M_s 1,87-2 Тл.

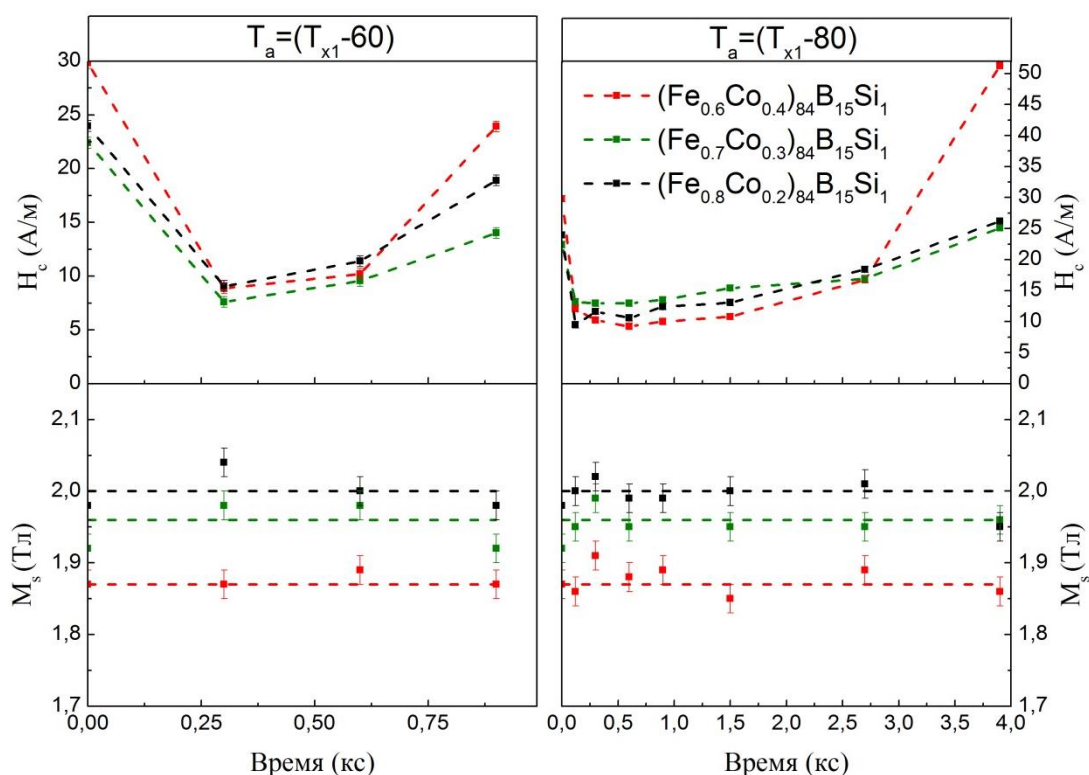


Рисунок 29 – Магнитные свойства после двух режимов термообработки сплавов $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$

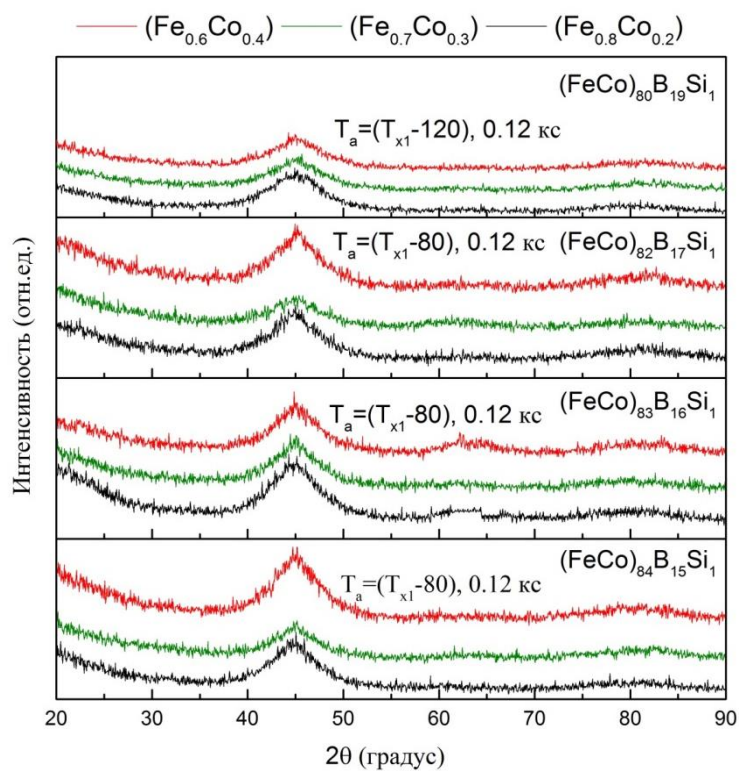


Рисунок 30 – Дифрактограммы сплавов $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ после термообработки с оптимальным временем выдержки

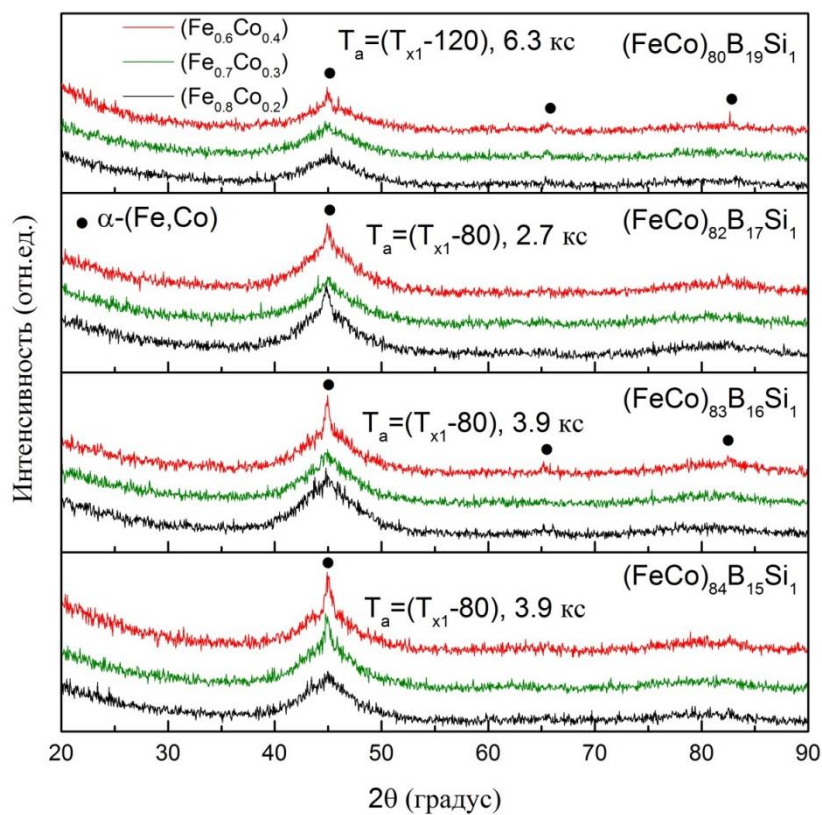


Рисунок 31 – Дифрактограммы сплавов $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ после термообработки с максимальным временем выдержки

Для составов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{85}\text{B}_{14}\text{Si}_1$, где x составляет 0,2; 0,3 и 0,4, определение режимов термической обработки не рассматривалось в данной работе, так как сплавы из-за малого количества металлоидов обладают низкой стеклообразующей способностью и после закалки у всех составов присутствуют в аморфной матрице кристаллические частицы $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, об этом свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа на рисунке 19.

По результатам рентгеноструктурного анализа образцов после отжига сплавов $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ при температуре $(T_{x1}-120)$ с длительностью от 0,12 кс до 1,5 кс и сплавов $(\text{FeCo})_{82-84}\text{B}_{14-15}\text{Si}_1$ при $(T_{x1}-80)$ с выдержкой от 0,12 кс до 0,9 кс было выявлено, что сплавы сохраняют аморфную структуру (рисунок 30).

На примере состава $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ была также проанализирована структура исследуемых составов с помощью ПЭМ в литом состоянии и после термообработки при $(T_{x1}-80)$ с временем выдержки 0,12 кс. На рисунке 32 показаны изображения ПЭМ сплава $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ в исходном состоянии и после термообработки при $(T_{x1}-80)$ с временем выдержки 0,12 кс. Согласно светлопольному изображению ПЭМ (рисунок 32), сплав после литья обладает однородной аморфной структурой, однако на картине микродифракции выбранной области наблюдаются отражения $\alpha\text{-(Fe,Co)}$. По темнопольному изображению ПЭМ и изображению ПЭМ высокого разрешения наблюдаются кристаллические области $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ примерно 3 нм. Структура отожженных лент $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ подобна структуре в исходном состоянии, причем отжиг не вызывает рост кристаллических областей $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ (рисунок 33).

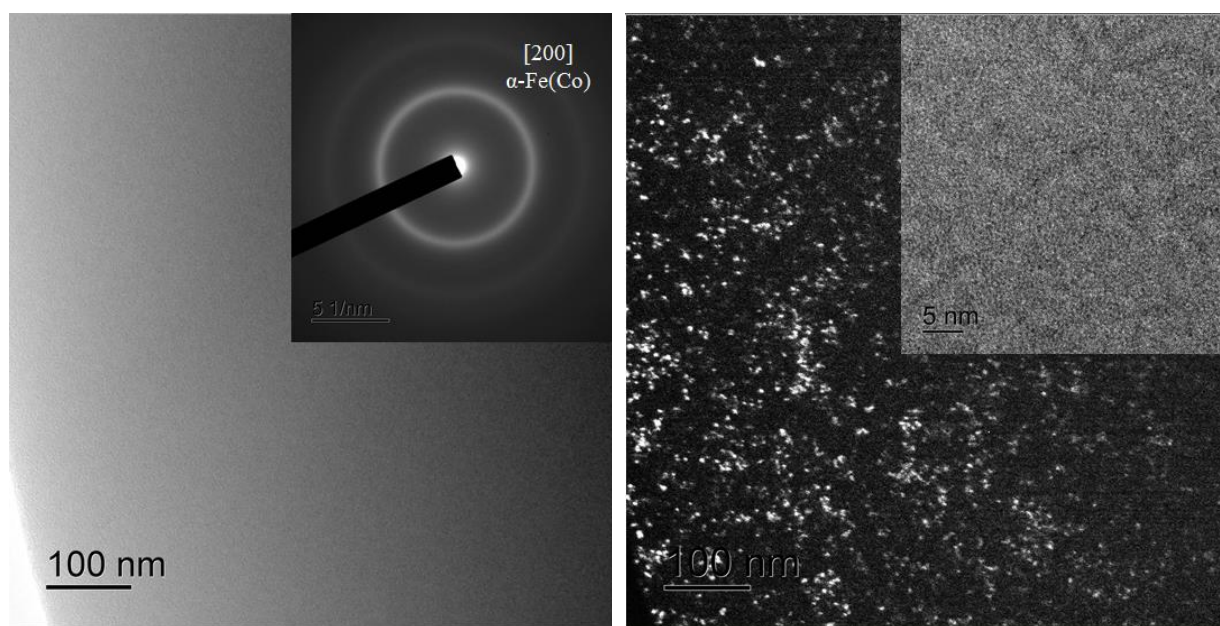


Рисунок 32 – Изображения ПЭМ сплава $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ в исходном состоянии

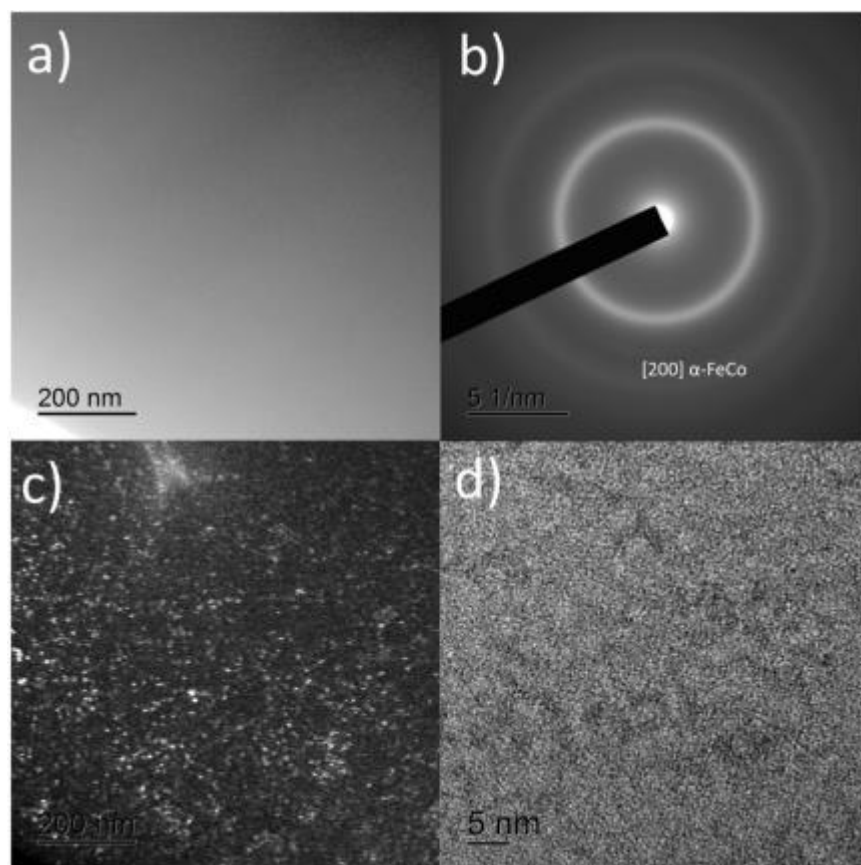


Рисунок 33 - Изображения ПЭМ сплава $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ после отжига при $T_{x1}=80$ с временем выдержки 0,12 кс

Было исследовано изменение начальной магнитной проницаемости в диапазоне частот 1–1000 кГц в исходном состоянии и после термообработки с оптимальным временем выдержки у сплавов $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ (рисунок 34). Значения начальной магнитной проницаемости и в исходном состоянии, и после термообработки варьируются от $4 \cdot 10^3$ до $12 \cdot 10^3$ при 1 кГц, что сопоставимо с уровнем проницаемости сплавов на основе железа [106,107]. В обоих состояниях наблюдается снижение проницаемости с увеличением частоты. После термообработки значения начальной магнитной проницаемости повышаются примерно на 30 % при частотах от 1 до 10 кГц, при повышенных частотах значения соответствуют данным, полученным после закалки. Как известно магнитная проницаемость состоит из действительной и мнимой части. Вклад в действительную магнитную проницаемость оказывает движение границ магнитных доменов, а в мнимую часть – вращение вектора намагниченности. На низких частотах до 10 кГц наблюдается обратимое движение магнитной стенки доменов, и обратимое вращение магнитного момента, что способствует сохранению высоких значений проницаемости. При увеличении частоты происходит постепенное затухание смещения доменных стенок, единственный вклад в проницаемость оказывает процесс вращения магнитных моментов [108–110].

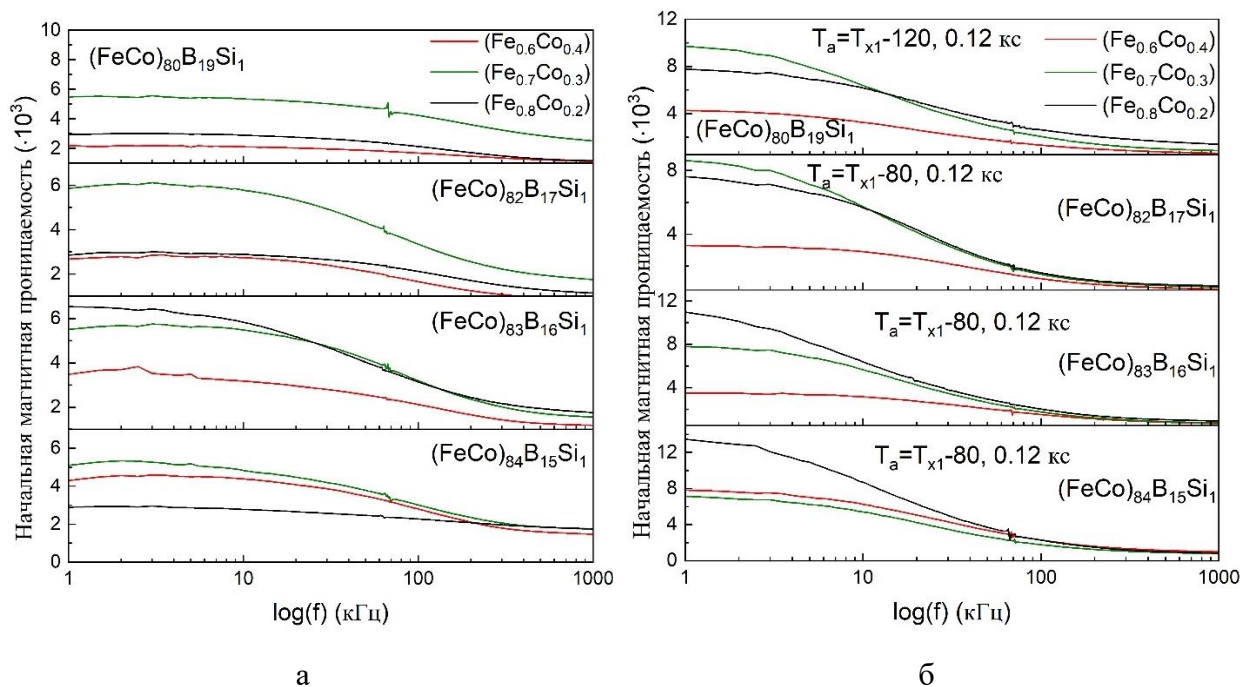


Рисунок 34 – Зависимость начальной магнитной проницаемости от частоты аморфных сплавов:

- а) в исходном состоянии;
б) после ТО с оптимальным временем выдержки

На примере металлических лент $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ после отжига при $(T_{x1}-80)$ с временем выдержки 0,12 кс рассмотрены потери на перемагничивание образцов при частотах от 50 Гц до 200 кГц, полученные зависимости при максимальной индукции насыщения 0,1 Тл и 0,2 Тл представлены на рисунке 35. Исследования показали, что металлические ленты обладают низкими потерями в широком диапазоне частот. Однако у сплава с $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ величина потерь на перемагничивание выше, чем у сплавов с пониженной долей кобальта. Это объясняется тем, что на величину потерь существенно влияют параметры H_c и M_s . У сплава $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ коэрцитивная сила более 10 А/м и намагниченность насыщения 1,85 Тл, что гораздо хуже, чем при меньших долях кобальта в составе. Уровень потерь сплавов с долей кобальта 0,2 и 0,3 примерно одинаковый в диапазоне частот от 50 Гц до 10 кГц. Однако при повышенных частотах от 10 кГц до 200 кГц при максимальной индукции 0,1 Тл и 0,2 Тл у сплава $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ потери на перемагничивание выше в два раза, чем у материала $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$. Данные результаты подтверждают, что для получения высокого комплекса магнитных свойств (H_c , M_s и P) наиболее благоприятное соотношение металлов $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ и $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$.

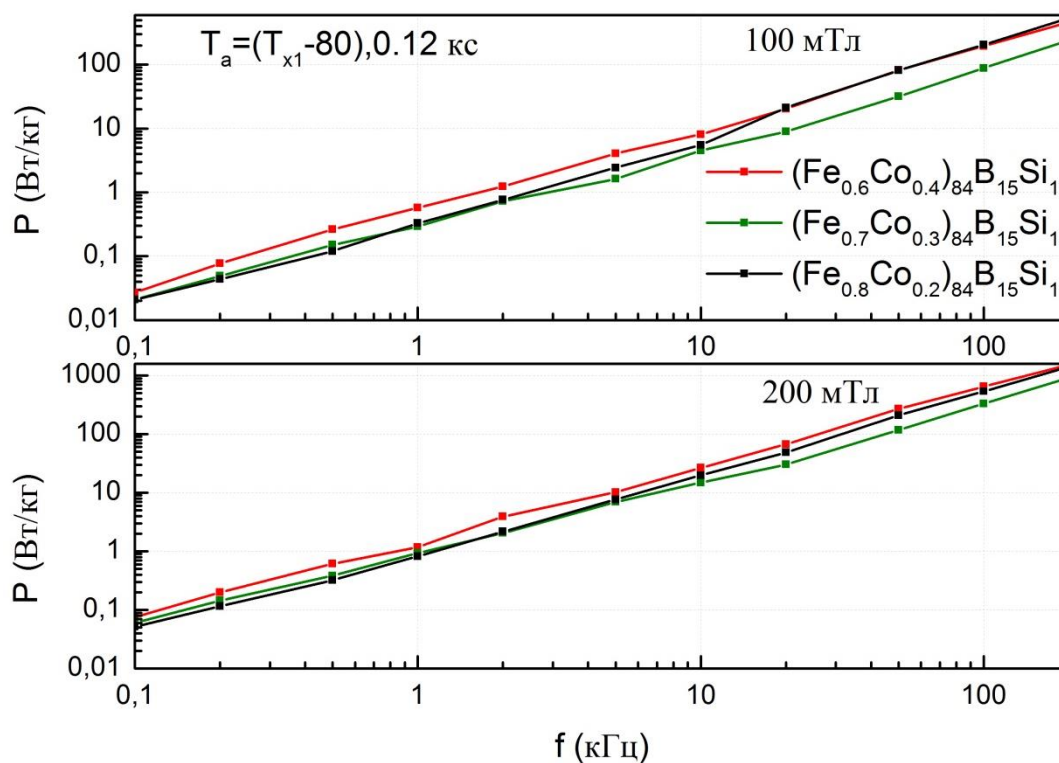


Рисунок 35 – Зависимость значений магнитных потерь от частоты для сплавов $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ при максимальной индукции насыщения 0,1 Тл и 0,2 Тл после термообработки при $(T_{x1}-80)$ с временем выдержки 0,12 кс

Сравнительный анализ величины потерь на перемагничивание образцов $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ и $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ после термообработки при $(T_{x1}-80)$ с временем выдержки 0,12 кс с промышленными аморфными, нанокристаллическими и кристаллическими материалами представлен в таблице 12. Уровень потерь на перемагничивание сплавов на основе железа типа METGLAS (METGLAS 2605SA1, METGLAS 2826MB) соотносится с уровнем исследуемых железокобальтовых составов FeCoBSi и при 1 кГц, и при 10 кГц. Железокобальтовый промышленный сплав HITPERM и кремнистая сталь демонстрируют величину потерь при 10 кГц в 2-5 раз выше в сравнении с исследуемыми составами.

На рисунке 36 продемонстрировано сравнение основных магнитных свойств сплавов системы $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ после применения термообработки. Видно, что у сплавов с эвтектическим типом кристаллизации при одном соотношении Fe/Co и разном суммарном количестве металлов гораздо ниже намагниченность насыщения, чем у сплавов с первичным типом, при этом у составов с первичным типом кристаллизации M_s отличается на (0,02–0,05) Тл. Повышение намагниченности насыщения с увеличением FeCo от 80 до 84 ат.% связано с увеличением содержания ферромагнитных элементов, а именно повышении доли магнитных пар Fe–Co и Fe–Fe. При всех исследуемых содержаниях FeCo

от 80 до 84 ат. % пик намагниченности насыщения наблюдается при соотношении основных элементов $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ из-за высокого магнитного момента атомных пар Fe–Co и Fe–Fe. При исследовании кристаллических двойных сплавов FeCo в работе [63] отмечается, что максимум M_s наблюдается при 30 ат. % Co. Следовательно, легирование металлоидами двойные железокобальтовые составы приводит к сдвигу максимума M_s к более низким концентрациям кобальта 20 ат. %.

Таблица 12 – Сравнение значений потерь мощности для магнитомягких материалов

Сплав	Потери (Вт/кг)			
	Максимальная индукция		Максимальная индукция	
	0,1 Тл		0,2 Тл	
	1 кГц	10 кГц	1 кГц	10 кГц
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$	0,29	4,5	0,94	14,8
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$	0,33	5,5	0,82	19,7
METGLAS 2605SA1 [42]	0,2	4	0,9	20
METGLAS 2826MB [111]	0,15	5	0,5	17
HITPERM [112]	–	30		80
Кремнистая сталь 10JNEX900 [113,114]	0,3	10	1	30

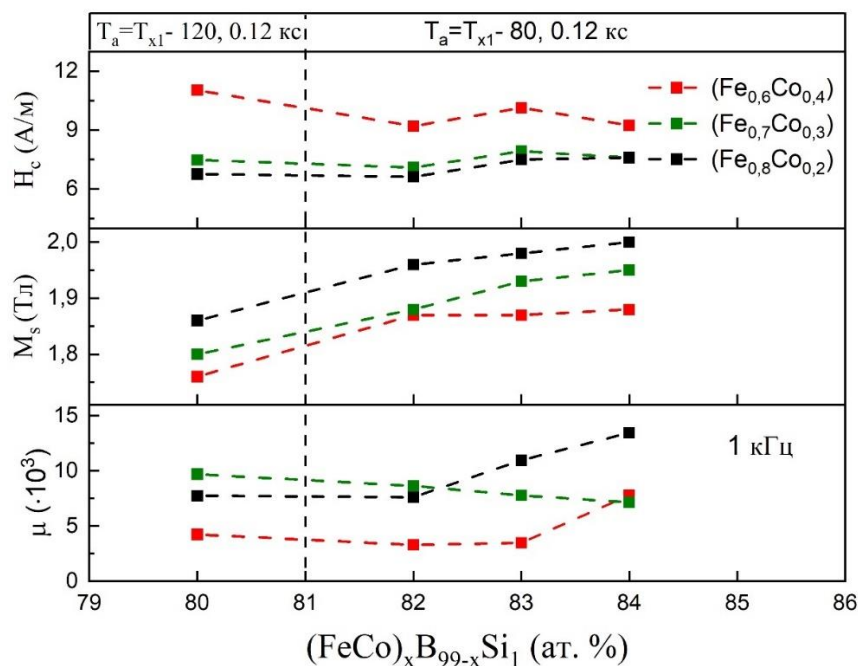


Рисунок 36 – Магнитные свойства сплавов $(\text{FeCo})_x\text{B}_{99-x}\text{Si}_1$ после термообработки при $T_{x1}-120$ и $T_{x1}-80$ с выдержкой 0,12 кс

Сплавы $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ после применения термообработки обладают высокими магнитными свойствами: H_c 7–11 А/м, M_s 1,76–2 Тл и начальная магнитная проницаемость $3 \cdot 10^3$ – $13 \cdot 10^3$ при 1 кГц. Данные составы показывают низкие потери на перемагничивание в широком диапазоне частот до 200 кГц. Однако наилучшим комплексом свойств обладает сплав $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$, его намагниченность насыщения как у кремнистых сталей около 2 Тл, коэрцитивная сила 7 А/м и начальная магнитная проницаемость около $13 \cdot 10^3$ при 1 кГц, что сопоставимо с уровнем начальной проницаемости сплавов на основе железа [106,107].

Металлические ленты $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ после применения термообработки при $(T_{x1}-120)$ и $(T_{x1}-80)$ с выдержкой 0,12 кс обладают высокой пластичностью. При изгибе лент на 180° не происходит охрупчивание. На примере составов $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ на рисунке 37 продемонстрированы ленты после изгиба. Видно, что все металлические ленты исследуемых составов не разрушаются при попытках согнуть их на 180° . Высокая пластичность магнитомягких материалов является одним из необходимых параметров для производства.

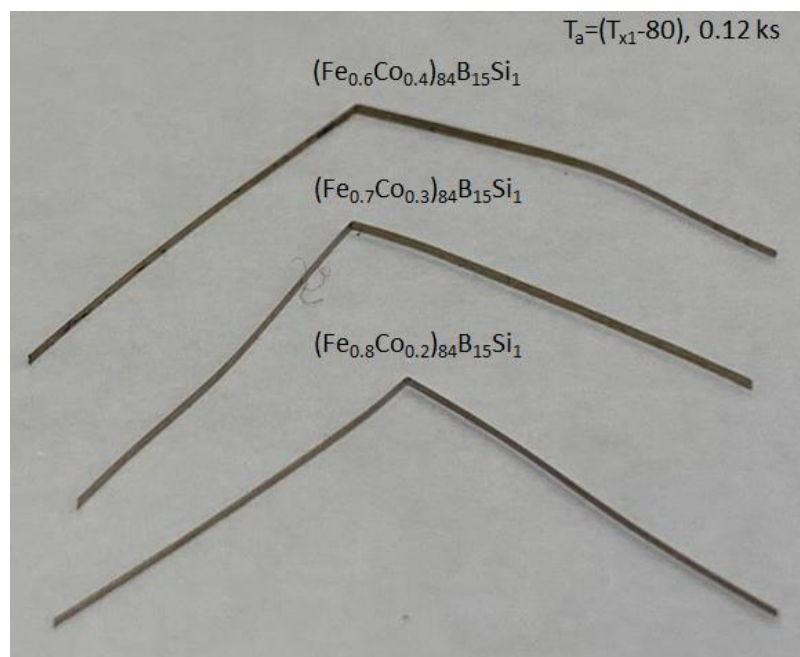


Рисунок 37 – Термообработанные ленты $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ после изгиба

В таблице 13 показано сравнение магнитных, физических и термических свойств наилучших исследуемых составов с промышленными магнитомягкими материалами. Все рассматриваемые составы в термообработанном виде обладают аморфной структурой. Исследуемые материалы $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ и $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ обладают высоким удельным сопротивлением 1,3–1,4 мкОм·м, значения согласуются с промышленными

материалами, в то время как у кремнистых сталей 3421–3424 всего 0,5 мкОм·м. Высокое электросопротивление необходимо для сокращения потерь на вихревые токи. Вихревые токи возникают в материалах в связи с изменением магнитного потока, в результате чего происходит индуцирование ЭДС. По закону Ленца вихревые токи способны противодействовать основному магнитному потоку, ослабляя его. Это приводит к дополнительным затратам электроэнергии и рассеиванию части энергии в виде тепла.

Аморфный сплав АМАГ 321 производится на основе FeCo, благодаря чему материал обладает высокой термической стабильностью магнитных свойств (M_s), как и исследуемые составы FeCoBSi. Материалы на основе железа 1CP и METGLAS 2605SA1 обладают более низкой термической стабильностью M_s , их температура Кюри ниже начала кристаллизации. По уровню магнитных свойств исследуемые материалы превосходят промышленные аморфные сплавы и кремнистые стали. У металлических лент $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ и $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ значительно выше намагниченность насыщения, значения составляют около 2 Тл, что соответствует уровню кремнистых сталей. Ранее в литературном обзоре отмечалось, что у аморфных и нанокристаллических составов не удавалось получить намагниченность насыщения выше 1,8 Тл.

Таблица 13 – Сравнение основных свойств магнитомягких материалов между исследуемыми и промышленными

Сплав	Структура	T_{x1} (К)	T_c (К)	M_s (Тл)	ρ (мкОм·м)
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$	Аморф.	685	$T_c > T_{x1}$	1,95	1,3
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$	Аморф.	682	$T_c > T_{x1}$	2	1,4
METGLAS 2605SA1 [42]	Аморф.	798	672	1,56	1,3
АМАГ 321 [43]	Аморф.	673	$T_c > T_{x1}$	1,8	1,3
1CP [115]	Аморф.	803	693	1,6	1,3

У исследуемых железокобальтовых металлических лент удалось получить высокий комплекс свойств из-за оптимизации составов за счет высокого содержания ферромагнитных элементов в сравнении с другими сплавами и при значительном преобладании В над Si. Кроме того, предположительно получение высоких магнитных свойств связано с наличием в структуре исследуемых материалов предзародышевых частиц α -(Fe,Co) с размером 3 нм.

Исследуемые составы $(\text{FeCo})_{82-84}\text{B}_{15-17}\text{Si}_1$ могут найти применения в электротехнической сфере, так как обладают в термообработанном виде высокой термической стабильностью M_s . Их коэрцитивная сила составляет 7–9 А/м,

намагниченность насыщения 1,87–2 Тл, начальная магнитная проницаемость $4 \cdot 10^3$ – $13 \cdot 10^3$ при 1 кГц. Однако составы с 84 ат.% металла обладают низкой стеклообразующей способностью из-за малого количества металлоидов, такая концентрация металлов у исследуемой системы максимальная, при которой удалось получить аморфную структуру.

Выводы по главе

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы по главе:

1) Определена концентрационная граница формирования аморфного состояния после закалки сплавов $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$. Сплавы с содержанием металлов FeCo до 84 ат.% аморфные при толщине ленты 17 мкм, при более высоком содержании металлов получение аморфного состояния затруднено;

2) Установлено влияние соотношения металлов в сплавах $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ на процессы кристаллизации. Увеличение общего содержания металлов в сплавах системы $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ приводит к смене процесса кристаллизации, сплавы $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ кристаллизуются по эвтектическому механизму $\text{Аморф.} \rightarrow \alpha\text{-(Fe,Co)} + \text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \alpha\text{-(Fe,Co)} + \text{Fe}_2\text{B}$, в сплавах $(\text{FeCo})_{82-85}\text{B}_{14-17}\text{Si}_1$ наблюдается реакция первичной кристаллизации из аморфной фазы, с последующей эвтектической кристаллизацией остаточной аморфной матрицы $\text{Аморф.} \rightarrow \text{Аморф.}' + \alpha\text{-(Fe,Co)} \rightarrow \alpha\text{-(Fe,Co)} + \text{Fe}_2\text{B}$. Изменение соотношения металлов Fe/Co в системе приводит к изменениям термических свойств. В сплавах $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ наблюдается незначительный сдвиг экзотермических превращений к более низким температурам с уменьшением доли кобальта. В сплавах $(\text{FeCo})_{82-85}\text{B}_{14-17}\text{Si}_1$ уменьшение доли кобальта приводит к сдвигу первой экзотермической реакции к более низким температурам, при этом положение второй реакции не изменяется;

3) Установлено, что сплавы $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ обладают высокой термической стабильностью M_s в интервале температур 300-500 К, при этом с повышением доли кобальта и суммарного количества металлов в сплаве dM_s/dT снижается с $12 \cdot 10^{-4}$ Тл/К до $3 \cdot 10^{-4}$ Тл/К;

4) Установлено влияние термической обработки при $(T_{x1}-120)$ и $(T_{x1}-80)$ на магнитные свойства сплавов $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$. Применение термической обработки улучшает комплекс магнитомягких свойств сплавов. После отжига по режиму $(T_{x1}-120)$ с выдержкой от 0,12 кс до 1,5 кс (2-25 мин) сплавы $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ обладают H_c 7–11 А/м и M_s 1,75–1,86 Тл, отжиг сплавов $(\text{FeCo})_{82-84}\text{B}_{15-17}\text{Si}_1$ при $(T_{x1}-80)$ с выдержкой от 0,12 кс до 0,9 кс (2-15 мин) позволяет получить H_c 7-13 А/м, M_s 1,86-2,00 Тл, при этом начальная магнитная проницаемость составляет $3 \cdot 10^3$ – $13 \cdot 10^3$ при 1 кГц. При всех исследуемых содержаниях FeCo от 80 до 84 ат.% пик намагниченности насыщения наблюдается при соотношении основных элементов $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$. По мере повышения содержания металлов в составе от 80 до 84 ат.% происходит увеличение магнитных пар Fe–Co и Fe–Fe, что приводит к росту M_s до 2 Тл.

Глава 5. Исследования сплавов системы $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C}, \text{P})_1$

5.1 Свойства сплавов в исходном состоянии

Для изучения влияния малой добавки углерода и фосфора на стеклообразующую способность, термическую стабильность и магнитные свойства были рассмотрены системы сплавов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$ и $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ при трех соотношениях ферромагнитных элементов $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ и $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$.

В таблице 14 представлена плотность исследуемых составов. Наблюдается повышение значений плотности по мере увеличения замены железа на кобальт, изменение связано с разницей в плотности чистых элементов железа и кобальта, значения которых составляет $7,874 \text{ г/см}^3$ и $8,9 \text{ г/см}^3$, соответственно. Увеличение металлов в составе от 83 до 85 ат. % повышает плотность, так как плотность у чистых элементов Fe, Co выше, чем у металлоидов. Аналогичное изменение плотности наблюдалось при исследовании составов системы FeCoBSi.

Таблица 14 – Плотность сплавов системы $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C}, \text{P})_1$

Сплав	Плотность, г/см^3		
	$\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$	$\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$	$\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$
$(\text{FeCo})_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_1\text{C}_1$	$7,79 \pm 0,01$	$7,76 \pm 0,01$	$7,72 \pm 0,01$
$(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{C}_1$	$7,83 \pm 0,01$	$7,76 \pm 0,01$	$7,72 \pm 0,01$
$(\text{FeCo})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{C}_1$	$7,88 \pm 0,01$	$7,77 \pm 0,01$	$7,73 \pm 0,03$
$(\text{FeCo})_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_1\text{P}_1$	$7,80 \pm 0,02$	$7,73 \pm 0,01$	$7,65 \pm 0,01$
$(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{P}_1$	$7,82 \pm 0,02$	$7,74 \pm 0,03$	$7,65 \pm 0,02$
$(\text{FeCo})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{P}_1$	$7,83 \pm 0,02$	$7,77 \pm 0,01$	$7,73 \pm 0,04$

Ранее в работах [48,49,51,116] было выявлено, что малая добавка углерода и фосфора в сплавах на основе железа благоприятно влияет на повышение стеклообразующей способности сплавов. Благодаря легированию данными элементами удастся получить аморфную структуру в материалах с повышенным содержанием магнитных элементов в составе. Кроме того, согласно рассчитанным значениям энтальпии смешения из таблицы 15 видно, что введение и фосфора, и углерода с теоретической точки зрения улучшает стеклообразующую способность материалов. Образующиеся атомные пары при добавлении данных элементов обладают более низкими значениями энтальпии смешения.

Таблица 15 – Энтальпия смешения атомных пар в кДж/моль [75]

Элемент	Fe	Co	B	Si	C	P
Fe	–	–1	–26	–35	–50	–39,5
Co	–1	–	–24	–38	–42	–35,5
B	–26	–24	–	–14	–10	0,5
Si	–35	–38	–14	–	–39	–25,5
C	–50	–42	–10	–39	–	–4,5
P	–39,5	–35,5	0,5	–25,5	–4,5	–

На рисунке 38 представлены дифрактограммы металлических лент сплавов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ после сверхбыстрой закалки. Всем исследуемым составам с фосфором характерна аморфная структура, об этом свидетельствуют на рисунке 38а характерные широкие диффузные максимумы в диапазоне углов от 40° до 50° с отсутствием острых кристаллических пиков. Удалось получить аморфные ленты при максимальном исследуемом количестве металлов в составе 85 ат.%, в то время как у сплавов $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ предельная концентрация металлов составляла 84 ат.%. В данной работе не исследовали материалы с концентрацией металлов более 85 ат.%. Следовательно, добавление малой добавки фосфора приводит к повышению стеклообразующей способности железокобальтовой системы FeCoBSi .

Не всем исследуемым составам с углеродом после литья характерна аморфная структура. На дифрактограммах рисунка 38б видно, что широкий диффузионный максимум в интервале углов от 40° до 50° наблюдается у сплавов с содержанием металлов 83–84 ат.%, а также у сплава $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{C}_1$. У металлических лент с максимальной рассматриваемой концентрацией металлов и при соотношениях $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ и $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ в аморфной матрице присутствуют кристаллические кластеры $\alpha\text{-(Fe,Co)}$, на дифрактограммах наблюдается кристаллический пик.

Следовательно, добавление малой добавки фосфора в железокобальтовых сплавах с высоким соотношением металлоидов $(\text{B+P})/\text{Si}$ приводит к повышению стеклообразующей способности материалов, удастся увеличить возможность получения аморфных материалов с повышенной долей металлов в составе, а именно при максимальной рассматриваемой 85 ат.%, что не удастся получить у сплавов FeCoBSi(C) .

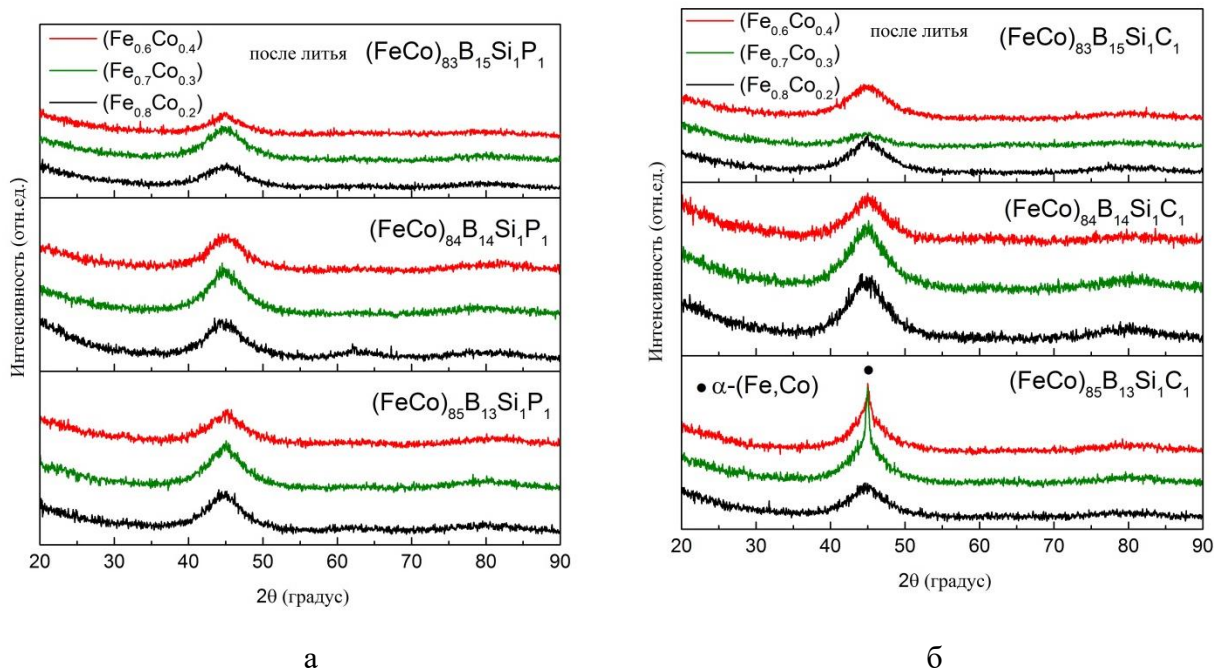


Рисунок 38 – Дифрактограммы сплавов в исходном состоянии систем:

а) $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$;

б) $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$

5.2 Определение характеристических температур материалов

С целью определения влияния добавления углерода и фосфора к железокобальтовым составам FeCoBSi на процесс кристаллизации и величину характеристических температур был проведен ДСК анализ. На рисунке 39 представлены ДСК-кривые исследуемых материалов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$. Всем составам характерна двухступенчатая кристаллизация, наблюдаются два экзотермических превращения. По мере повышения доли металлов от 83 до 85 ат.% первое экзотермическое превращение смещается к более низким температурам, при этом положение второго превращения практически не изменяется. На значения характеристических температур первого превращения влияет соотношение Fe/Co, замена железа на кобальт слегка сдвигает превращения к более высоким температурам.

Согласно рисунку 39, на ДСК-кривых исследуемых материалов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ не наблюдается температура расстекловывания, следовательно, отсутствует интервал переохлажденной жидкости, что говорит о пониженной термической стабильности аморфной фазы исследуемых металлических лент.

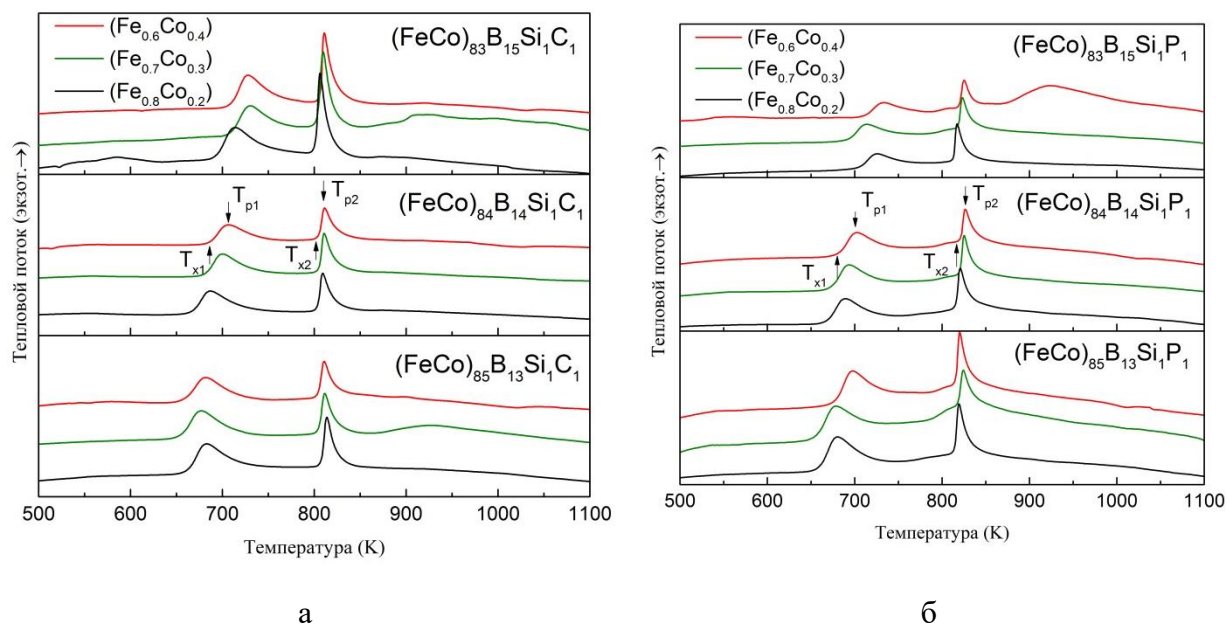


Рисунок 39 – ДСК–кривые сплавов систем:

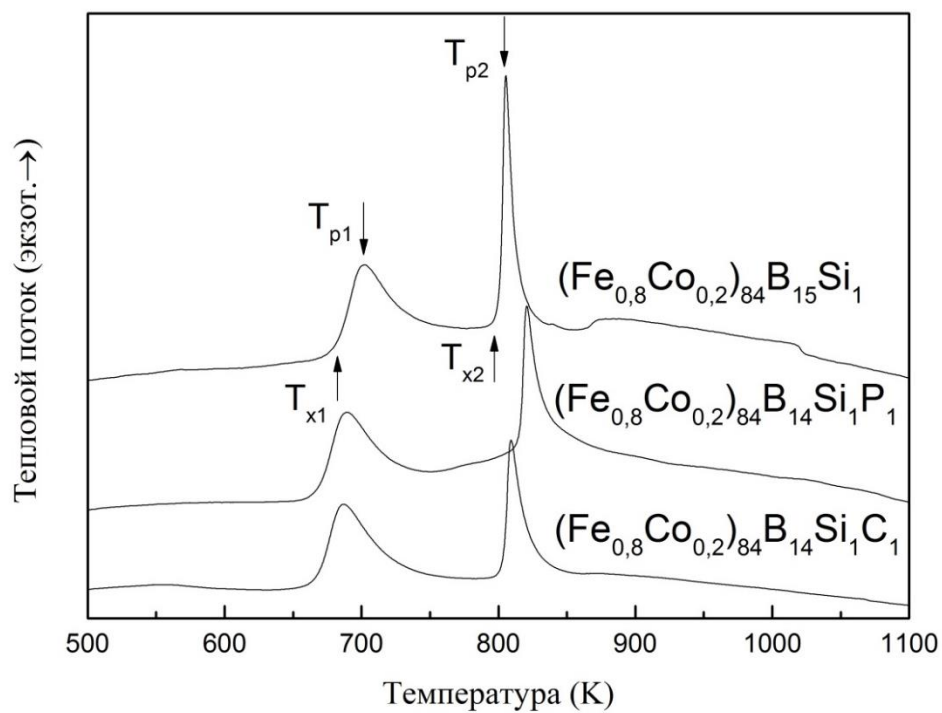
а) $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$;

б) $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$

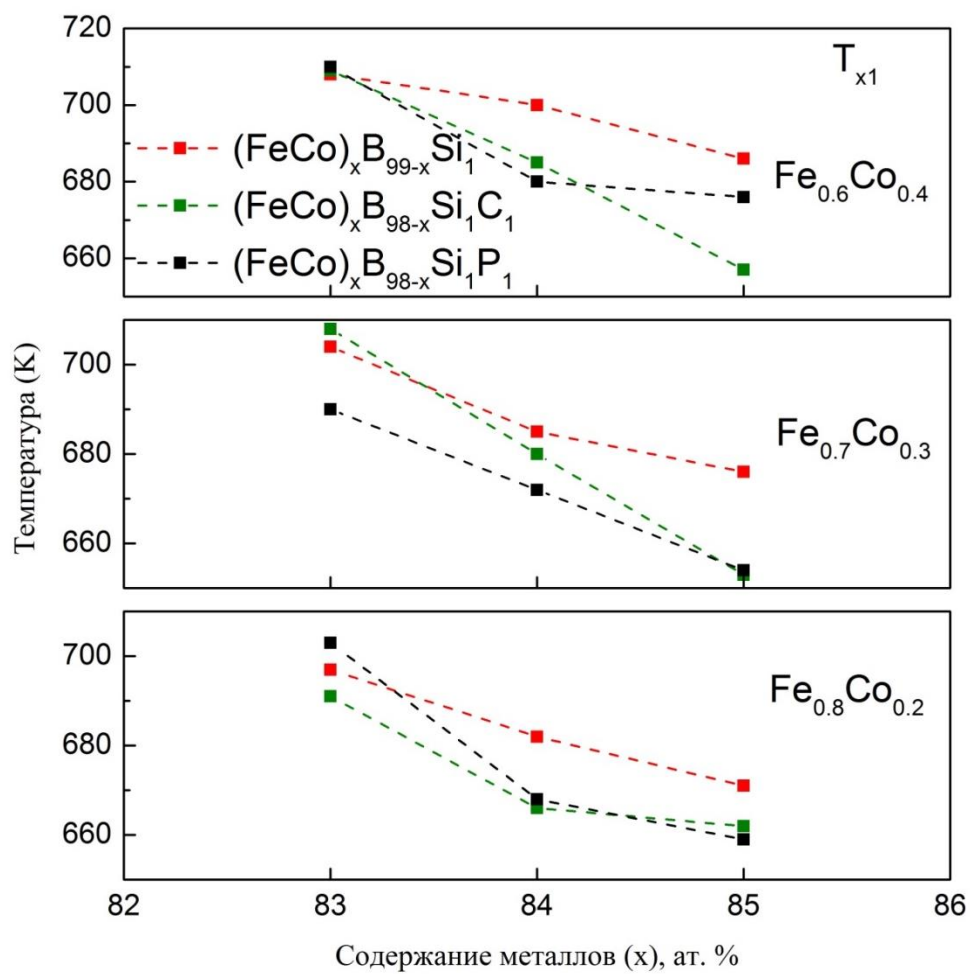
На рисунке 40 представлено влияние добавления малой добавки углерода и фосфора в системе $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ на значения характеристических температур. На примере сплавов с содержанием металлов $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}$ представлено сравнение ДСК–кривых на рисунке 40а. При частичной замене бора на С, Р в сплаве $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ происходит сдвиг первой экзотермической реакции к более низким температурам.

Температуры эвтектического превращения у сплавов $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ и $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1\text{C}_1$ одинаковые, однако легирование фосфором приводит к росту температуры кристаллизации сплава. В процессе нагрева материалов происходит диффузия атомов, зависящая от свойств химических элементов. Скорость диффузии бора и углерода примерно одинаковая из-за схожести в размере атомного радиуса, который составляет 0,098 нм и 0,07 нм, соответственно. У фосфора радиус атома больше и составляет 0,128 нм, что приводит к замедлению диффузионных процессов в материале [117,118].

На рисунке 40б представлены температуры начала кристаллизации первого превращения сплавов системы $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$. Схожее влияние наблюдается у трех систем, с повышением доли металлов от 83 до 85 ат.% значения T_{x1} снижаются.



a)



б)

Рисунок 40 – Сравнение для трех систем сплавов (а) ДСК-кривых и (б) T_{x1}

Для определения фазовых превращений, происходящих в исследуемых аморфных материалах, был проведен рентгеноструктурный анализ образцов после нагрева до температур первого и второго пиков кристаллизации. Для примера на рисунке 41 продемонстрировано сравнение дифрактограмм между сплавами $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{C}_1$ и $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{P}_1$. При частичной замене бора на углерод, фосфор на первом этапе кристаллизации происходит формирование в аморфной матрице $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, а на втором этапе происходит формирование борида Fe_2B из остаточной аморфной матрицы.

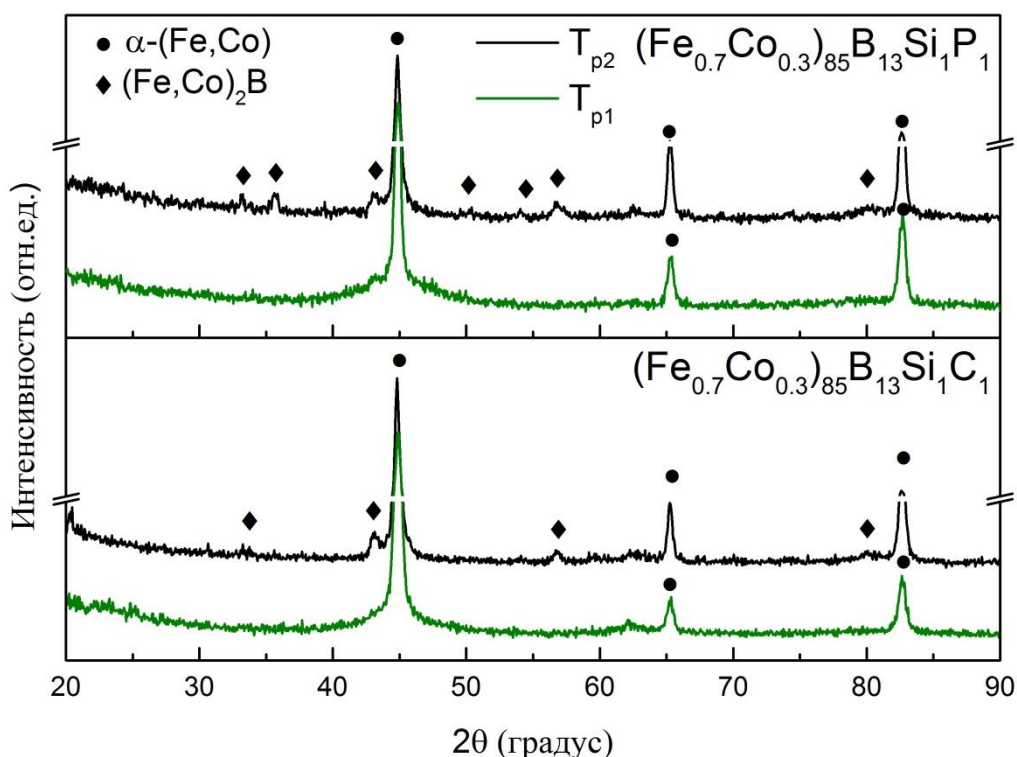


Рисунок 41 – Дифрактограммы сплавов $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{C}_1$ и $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{P}_1$ при нагреве до экзотермических пиков

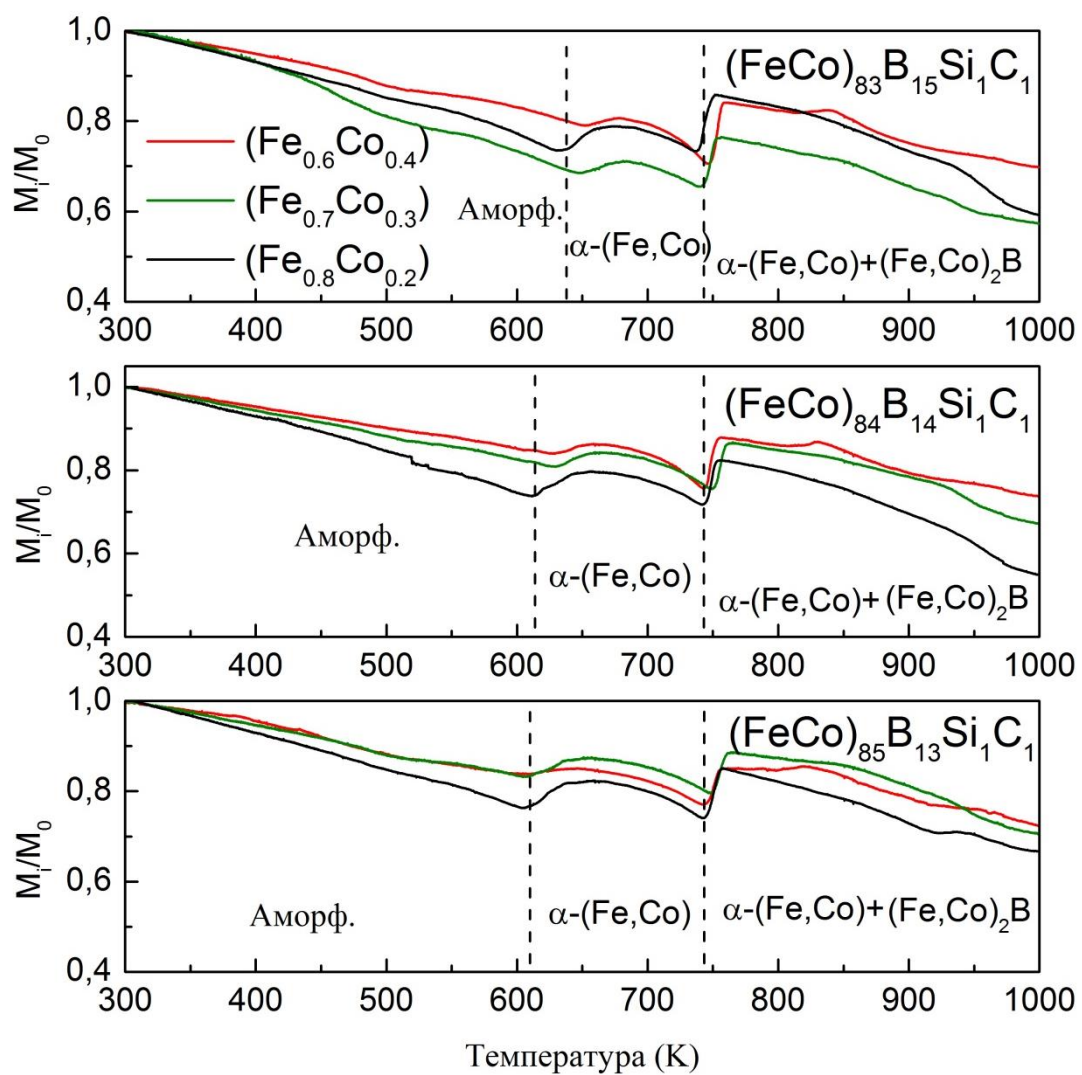
В таблице 16 схематично представлены стадии кристаллизации для всех исследуемых составов системы $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$. При сравнении процесса кристаллизации сплавов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{14-16}\text{Si}_1$ с $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ наблюдается схожесть. Таким образом, можно утверждать, что частичная замена бора на углерод и фосфор не оказывает влияние на изменение процесса кристаллизации железокобальтовых составов с содержанием металлов 83-85 ат.%, для них характерна двухступенчатая кристаллизация с формированием первичных кристаллов $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ из аморфной фазы.

Таблица 16 – Процесс кристаллизации исследуемых сплавов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$

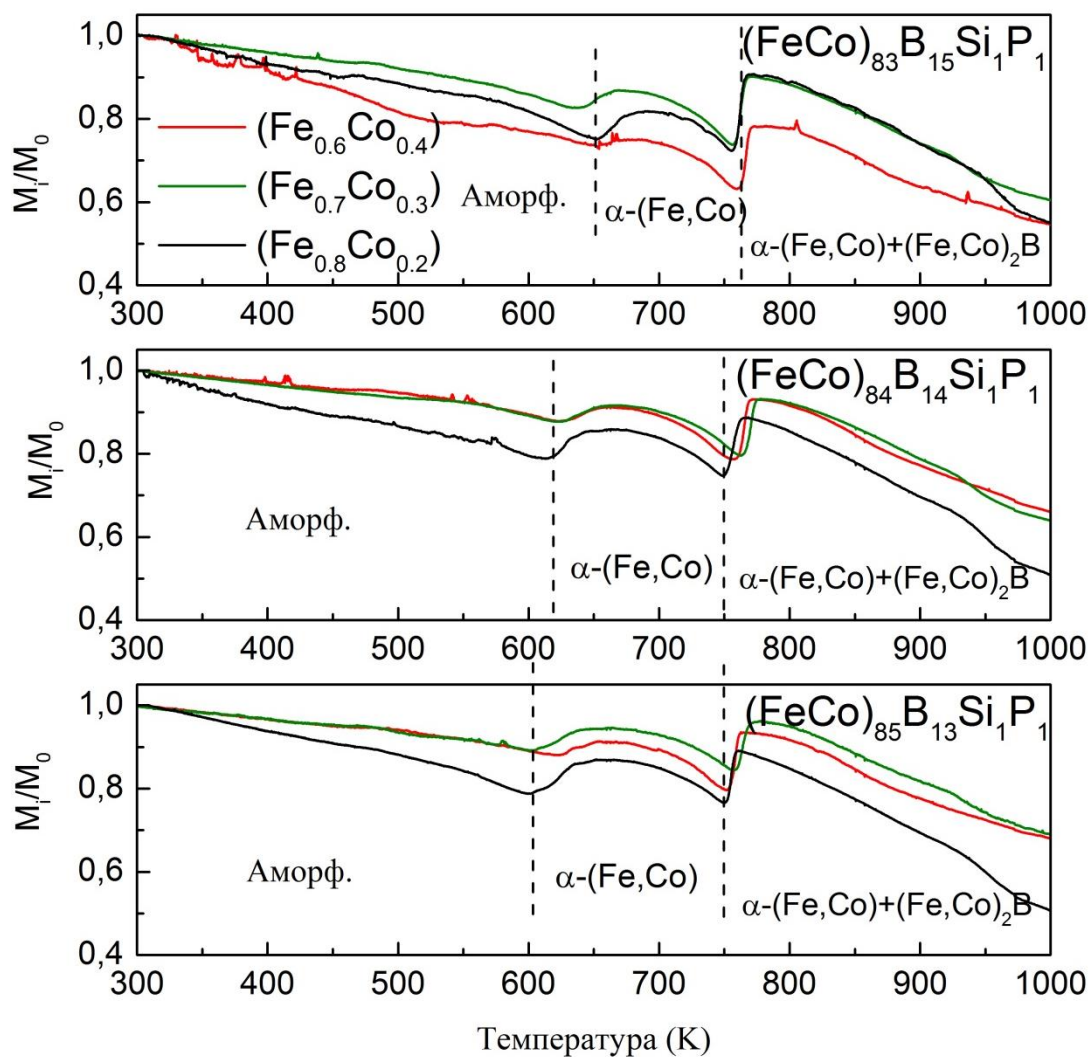
Сплавы	Стадии кристаллизации
$(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{14-16}\text{Si}_1$	Аморф. $\rightarrow$ Аморф. $\rightarrow \alpha-(\text{Fe,Co}) \rightarrow \alpha-(\text{Fe,Co}) + \text{Fe}_2\text{B}$
$(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$	Аморф. $\rightarrow$ Аморф. $\rightarrow \alpha-(\text{Fe,Co}) \rightarrow \alpha-(\text{Fe,Co}) + \text{Fe}_2\text{B}$
$(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$	Аморф. $\rightarrow$ Аморф. $\rightarrow \alpha-(\text{Fe,Co}) \rightarrow \alpha-(\text{Fe,Co}) + \text{Fe}_2\text{B}$

На рисунке 42 представлены термомагнитные кривые сплавов системы $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$, построенные для определения температуры Кюри. У всех исследуемых составов при постоянном нагреве не наблюдается переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное, то есть температура Кюри выше температур начала кристаллизации T_{x1} . Повышение температуры Кюри связано с добавлением кобальта в состав материалов, при котором происходит увеличение магнитного момента атомных пар. Известно, что между магнитными парами Fe–Co оно сильнее, чем между Fe–Fe и Co–Co. Аналогичная закономерность наблюдается в ряде научно–исследовательских работ [60,61,94,96,97,119,120].

Согласно рисунку 42, при нагреве образцов от комнатной температуры до 600 К значения намагниченности насыщения плавно снижаются, при повышенных температурах наблюдается два последовательных подъема в значениях, причем температуры перегибов соотносятся со стадиями кристаллизации. Первый пик связан с формированием в аморфной матрице $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, а второй – с выделением стабильного борида Fe_2B . Следовательно, зарождение и рост фаз $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ и боридов в аморфной матрице благоприятно для повышения уровня M_s . Однако известно, что формирование боридов в структуре нежелательно для магнитомягких материалов, уровень коэрцитивной силы резко увеличивается, и материал переходит из магнитомягкого в магнитотвердое состояние [121,122].



a



б

Рисунок 42 – Термомагнитные кривые сплавов системы (FeCo)BSi:

а) $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$;

б) $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$

По термомагнитным кривым рисунка 42 видно, что сплавы системы $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ обладают высокой термической стабильностью M_s . Намагниченность насыщения в интервале температур 300–500 К линейно снижается на 10–20 % от первоначальных значений.

На рисунке 43 рассмотрено влияние малых добавок на термическую стабильность M_s в интервале температур 300–500 К на примере материалов с содержанием $(\text{FeCo})_{84}$, при других концентрациях металлов в составе зависимости аналогичные. Частичная замена бора на углерод и фосфор в железокобальтовых сплавах приводит к снижению термической стабильности M_s . Составы $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$ демонстрируют наивысшую dM_s/dT в интервале температур 300–500 К в сравнении со сплавами $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ и $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{14-16}\text{Si}_1$. Малая добавка фосфора также приводит к снижению стабильности

магнитных свойств в рассматриваемом диапазоне температур, скорость снижения намагниченности насыщения отличается от $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{14-16}\text{Si}_1$ в 1,5–2 раза. Следовательно, в железокобальтовых системах высокое содержание бора необходимо не только для повышения стеклообразующей способности, но и для сохранения стабильности магнитных свойств в широком температурном интервале, так при замене 1 ат. % В на углерод и фосфор стабильность M_s существенно ухудшается. Кроме того, помимо металлоидов на dM_s/dT оказывает влияние Fe/Co. Заметно увеличение скорости с уменьшением доли кобальта в составе, при этом скорость у сплавов с $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ в 1,5–2 раза ниже, чем у $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$.

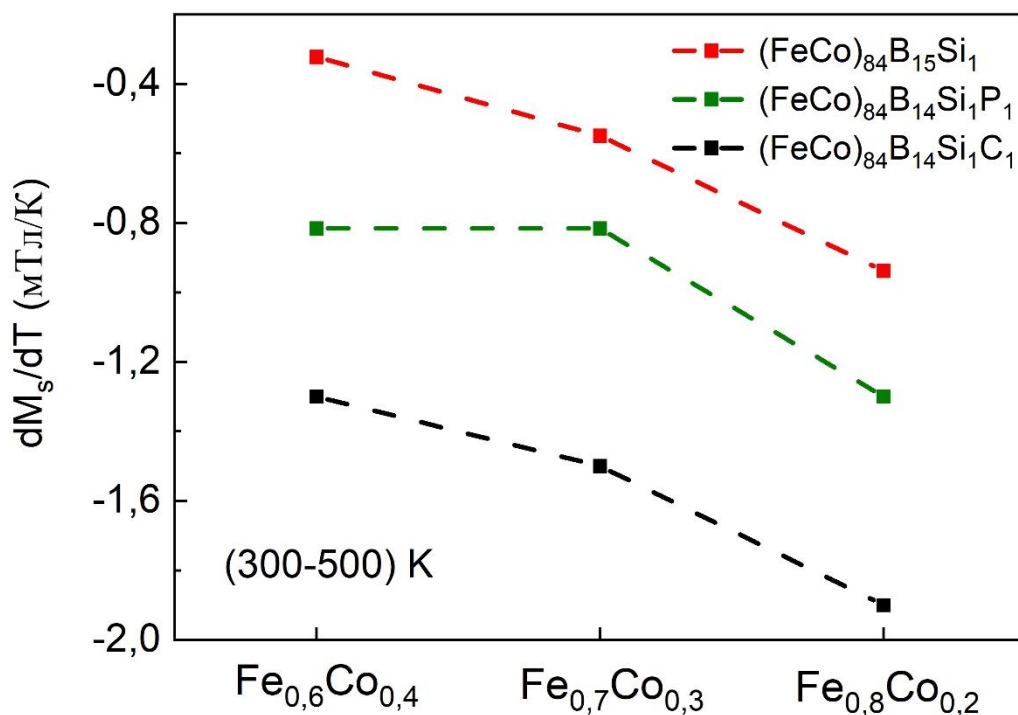


Рисунок 43 – Зависимость dM_s/dT от содержания ферромагнитных элементов в сплавах при температурах 300–500 К

5.3 Магнитные свойства после литья и термической обработки

При исследовании сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$, где x составляет 0,2; 0,3 и 0,4, было выявлено, что термическую обработку металлических лент с содержанием FeCo более 82 ат.% необходимо проводить на 80 °С ниже температуры начала кристаллизации первого пика. При более высоких температурах отжига переход из аморфного состояния в кристаллическое идет слишком быстро, что оказывает прямое влияние на ухудшение магнитных свойств материалов.

Исходя из этого результата, термическую обработку составов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ проводили при аналогичном режиме термообработки, а именно при температуре отжига $(T_{x1}-80)$. Результаты исследования магнитных свойств материалов в исходном состоянии и после термообработки при температуре $(T_{x1}-80)$ с временем выдержки образцов от 0,12 до 3,9 кс представлены на рисунках 44–49.

Согласно рисунку 44, после литья из-за закалочных напряжений у металлических лент $(\text{FeCo})_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_1\text{C}_1$ коэрцитивная сила составляет 20-30 А/м. В процессе отжига при $(T_{x1}-80)$ происходит снятие закалочных напряжений и идет структурная релаксация, как результат коэрцитивная сила снижается на 65-75 %, при этом минимум H_c наблюдается при отжиге с выдержкой образцов от 0,12 кс до 0,9 кс. Дальнейший отжиг материалов приводит к повышению уровня H_c , при максимальной выдержке 3,9 кс наблюдаются кристаллические пики на дифрактограмме рисунка 50 и H_c составляет 30-50 А/м. У $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_1\text{C}_1$ доля кристаллических частиц в составе выше, это подтверждается более высокой интенсивностью кристаллических пиков, чем при других соотношениях Fe/Co. Следовательно, чем выше доля кристаллических частиц в составе $(\text{FeCo})_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_1\text{C}_1$, тем выше H_c . Во всем рассматриваемом временном интервале выдержки образцов $(\text{FeCo})_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_1\text{C}_1$ при $(T_{x1}-80)$ намагниченность насыщения не изменяется от начальных значений, их значения в зависимости от Fe/Co варьируются от 1,8 до 1,89 Тл.

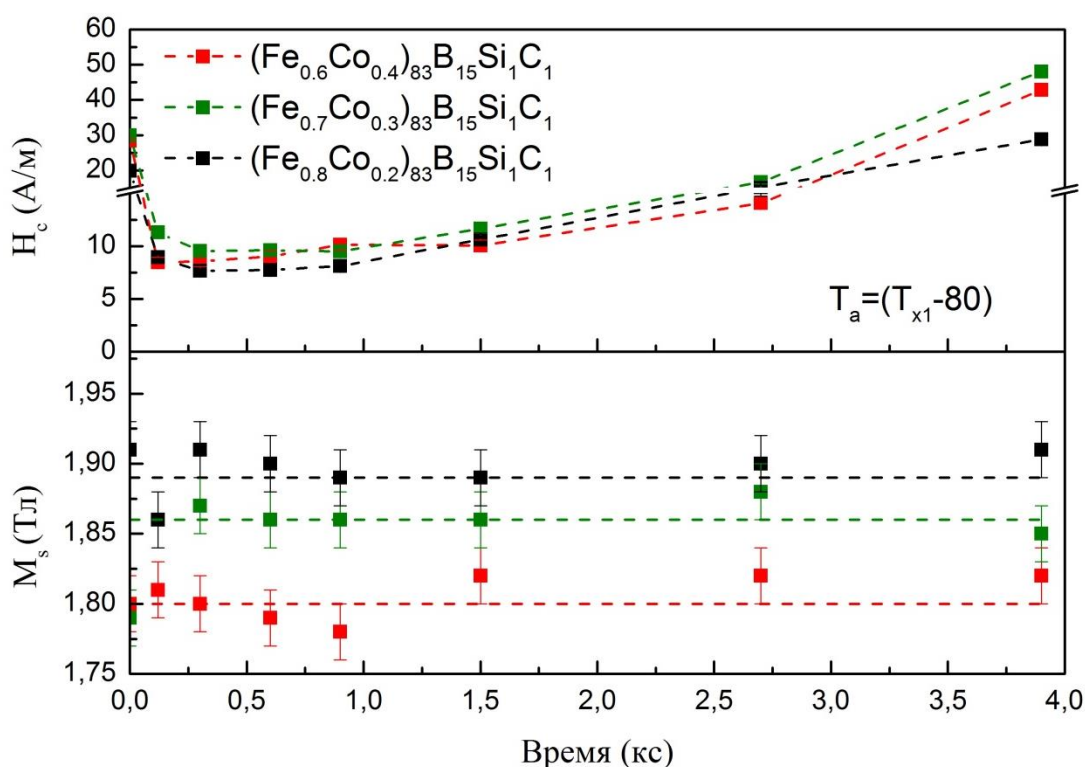


Рисунок 44 – Магнитные свойства после термообработки сплавов $(\text{FeCo})_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_1\text{C}_1$

После термообработки при $T_{x1}-80$ с выдержкой 0,12-0,9 кс сплавы $(FeCo)_{83}B_{15}Si_1C_1$ обладают коэрцитивной силой 8-10 А/м, намагниченностью насыщения 1,8-1,89 Тл.

На рисунке 45 представлено изменение магнитных свойств от времени отжига при $(T_{x1}-80)$ у $(FeCo)_{84}B_{14}Si_1C_1$. Отжиг способствует снижению коэрцитивной силы на 55-70 %. У сплава $(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{84}B_{14}Si_1C_1$ достаточно быстро начинается кристаллизация, после выдержки 1,5 кс доля кристаллических частиц в аморфной фазе такая же, как у составов с меньшей долей кобальта после максимально рассматриваемого времени отжига 3,9 кс. Об этом свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа на рисунке 50, так как интенсивность пиков одинаковая. Значения намагниченности насыщения $(FeCo)_{84}B_{14}Si_1C_1$ не изменяются в процессе отжига и значения зависят от Fe/Co. Согласно рисунку 45, отжиг $(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{84}B_{14}Si_1C_1$ при $(T_{x1}-80)$ в течении 0,12-0,6 кс позволяет получить H_c 11 А/м, M_s 1,91 Тл. При термообработке $(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{84}B_{14}Si_1C_1$ и $(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{84}B_{14}Si_1C_1$ при $(T_{x1}-80)$ в течении 0,12-1,5 кс коэрцитивная сила 8-9 А/м, M_s 1,94-1,98 Тл.

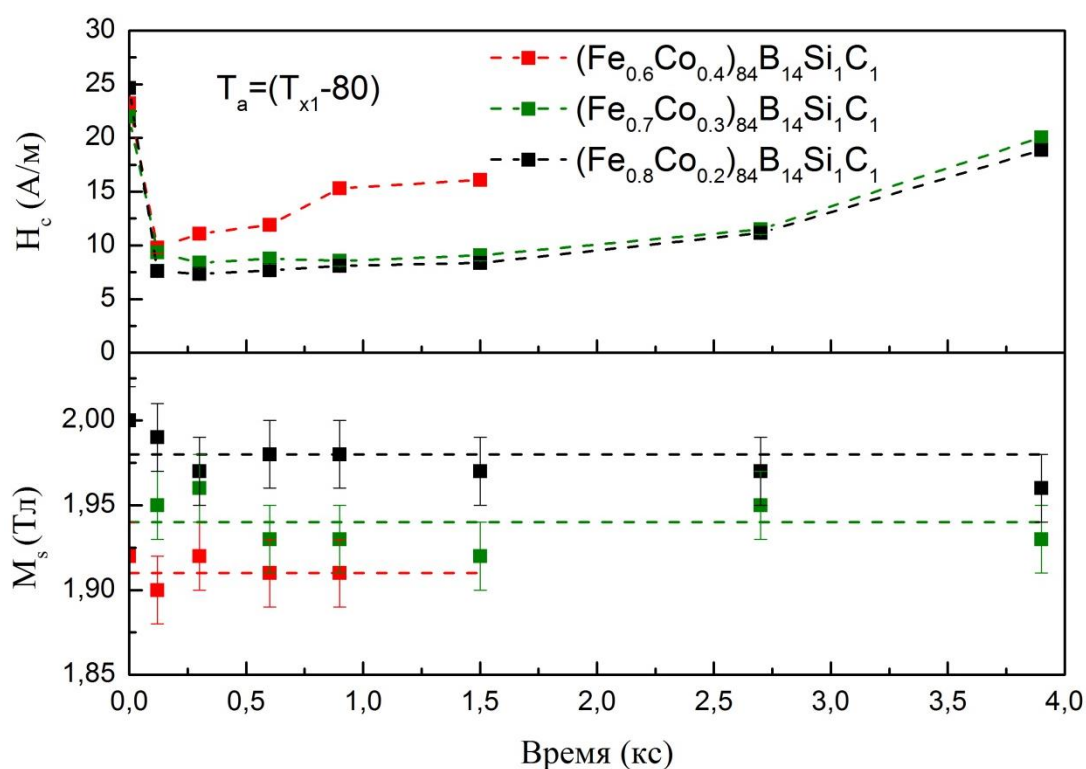


Рисунок 45 – Магнитные свойства после термообработки сплавов $(FeCo)_{84}B_{14}Si_1C_1$

На рисунке 46 представлены магнитные свойства после термообработки сплавов $(FeCo)_{85}B_{13}Si_1C_1$. После литья у составов $Fe_{0,6}Co_{0,4}$ $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ присутствовали кристаллические частицы в аморфной матрице. Отжиг снимает закалочные напряжения и

способствует прохождению структурной релаксации, улучшая H_c , при этом H_c выше 10 А/м. При максимальном рассматриваемом времени выдержки 3,9 кс у образцов $Fe_{0,6}Co_{0,4}$, $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ на дифрактограммах рисунка 50 заметно увеличение доли кристаллических частиц, что приводит к увеличению H_c . Значения M_s $(FeCo)_{85}B_{13}Si_1C_1$ при всем времени выдержки соответствует исходным значениям. Следовательно, после отжига $(FeCo)_{85}B_{13}Si_1C_1$ при $(T_{x1}-80)$ в течении 0,12-1,5 кс коэрцитивная сила 8-9 А/м, M_s 1,93-1,99 Тл.

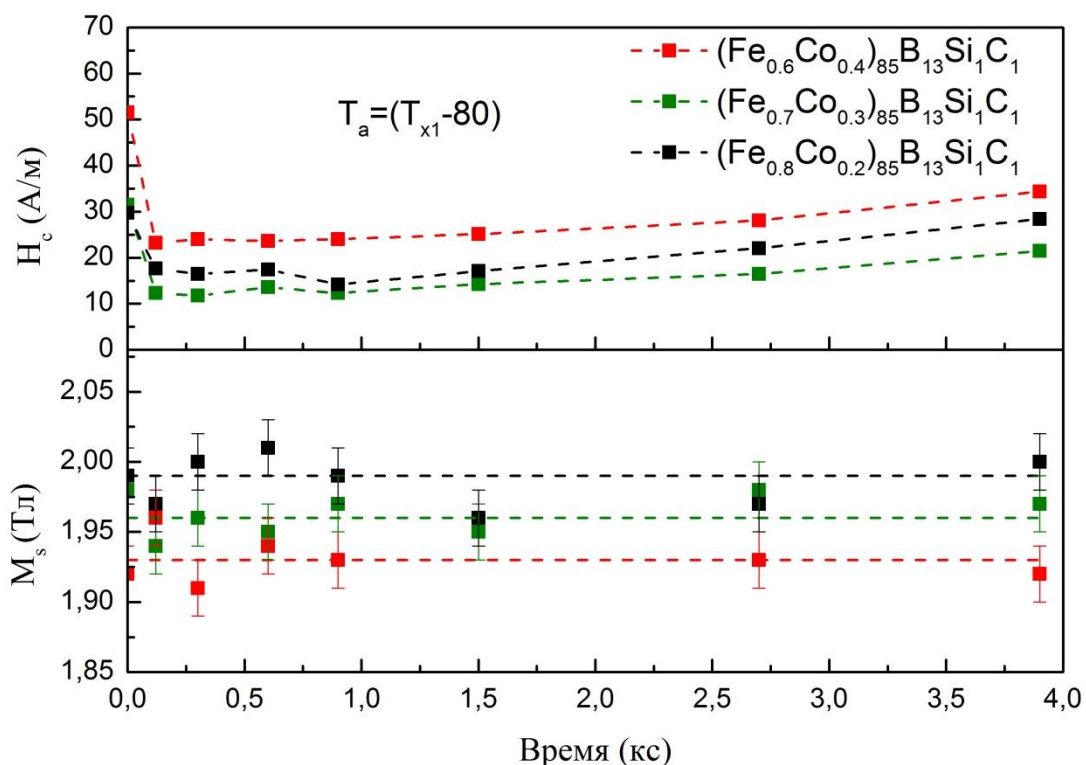


Рисунок 46 – Магнитные свойства после термообработки сплавов $(FeCo)_{85}B_{13}Si_1C_1$

На рисунке 47 представлены зависимости изменения магнитных свойств после термообработки сплавов $(FeCo)_{83}B_{15}Si_1P_1$. Применение отжига ко всем составам позволяет снять внутренние механические напряжения и провести структурную релаксацию. Наблюдается характерное снижение коэрцитивной силы в процессе отжига примерно на 65 % и сохранение их значений с выдержкой образцов до 1,5 кс. Дальнейшее увеличение времени отжига повышает H_c и при максимальном рассматриваемом времени выдержки 3,9 кс H_c составляет 10-18 А/м, на дифрактограмме присутствует кристаллический пик на рисунке 50. Значения намагниченности не меняются от времени отжига. Уровень M_s зависит от соотношения Fe/Co. Термообработка сплавов $(FeCo)_{83}B_{15}Si_1P_1$ при $(T_{x1}-80)$ в течение 0,12-1,5 кс позволяет получить H_c 6-12 А/м, M_s 1,79-1,93 Тл.

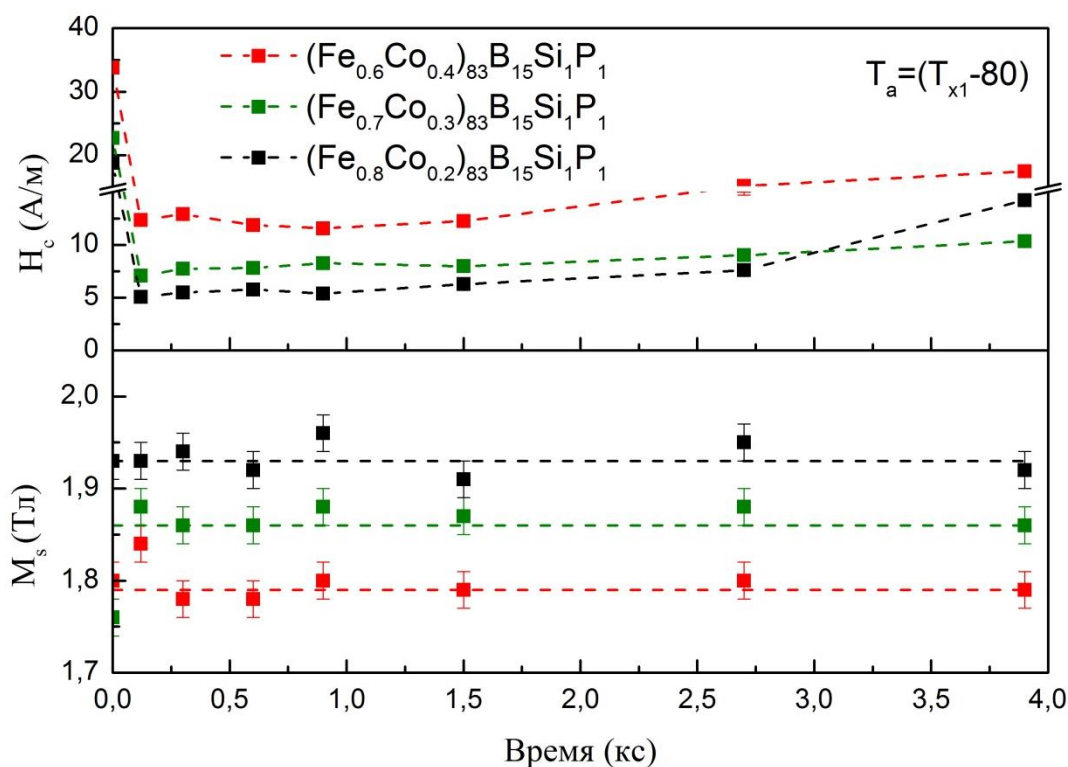


Рисунок 47 – Магнитные свойства после термообработки сплавов $(\text{FeCo})_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_1\text{P}_1$

На рисунке 48 показано влияние времени отжига сплавов $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{P}_1$ на магнитные свойства. Наблюдается характерное снижение коэрцитивной силы в процессе отжига образцов с сохранением минимума во временном интервале 0,12-1,5 кс. Дальнейшая выдержка образцов приводит к постепенному увеличению H_c , и при максимальном рассматриваемом времени отжига 3,9 кс достигает 13-22 А/м, в структуре наблюдаются кристаллические частицы, согласно рисунку 50. Уровень намагниченности насыщения зависит от химического состава сплава, и не меняется в процессе отжига образцов. Следовательно, после термообработки при температуре $(T_{x1}-80)$ в течение 0,12-1,5 кс сплавы $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{P}_1$ обладают H_c 8-17 А/м, M_s 1,88-1,96 Тл.

На рисунке 49 показано влияние времени отжига сплавов $(\text{FeCo})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{P}_1$ на магнитные свойства. Благодаря снятию закалочных напряжений и протеканию процессов структурной релаксации в процессе отжига наблюдается снижение H_c с сохранением минимума до 1,5 кс. Более длительная выдержка образцов при $(T_{x1}-80)$ нежелательна из-за постепенного роста H_c . При максимальном рассматриваемом времени выдержки 3,9 кс в структуре лент наблюдаются кристаллические включения, это подтверждается данными на рисунке 50. Термообработка при температуре $(T_{x1}-80)$ в течение 0,12-1,5 кс сплавов $(\text{FeCo})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{P}_1$ позволяет получить H_c 8-17 А/м, M_s 1,88-1,98 Тл.

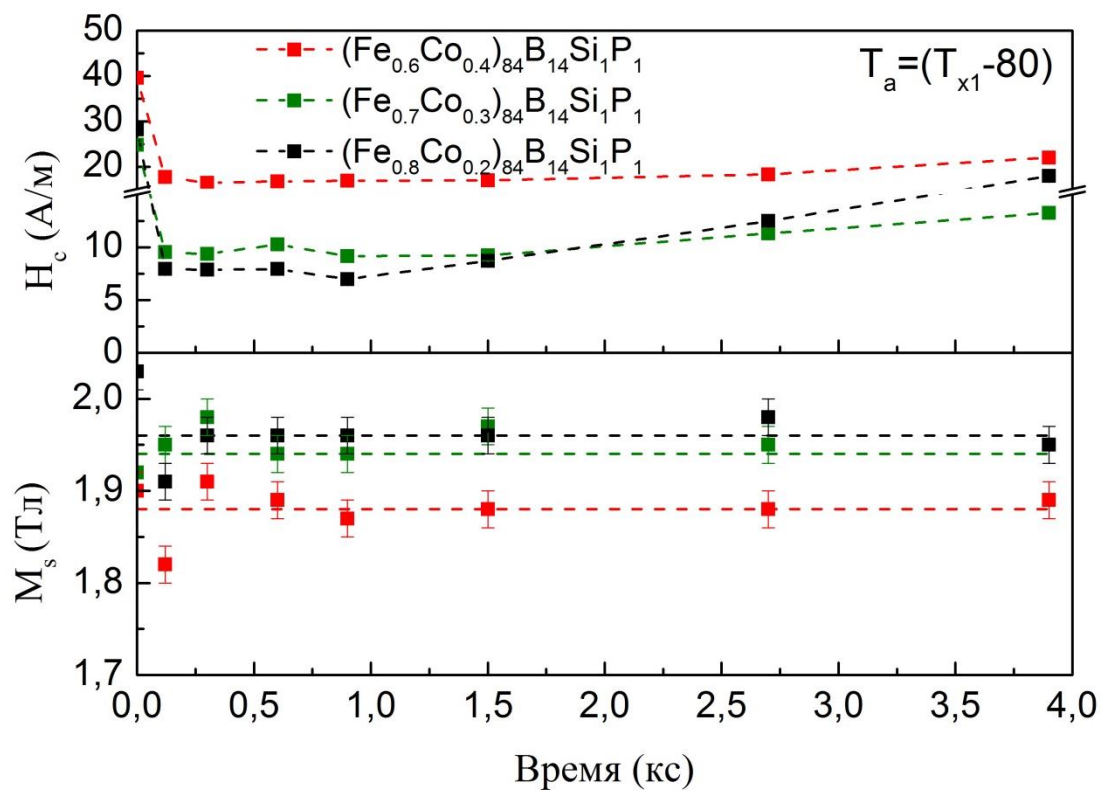


Рисунок 48 – Магнитные свойства после термообработки сплавов $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{P}_1$

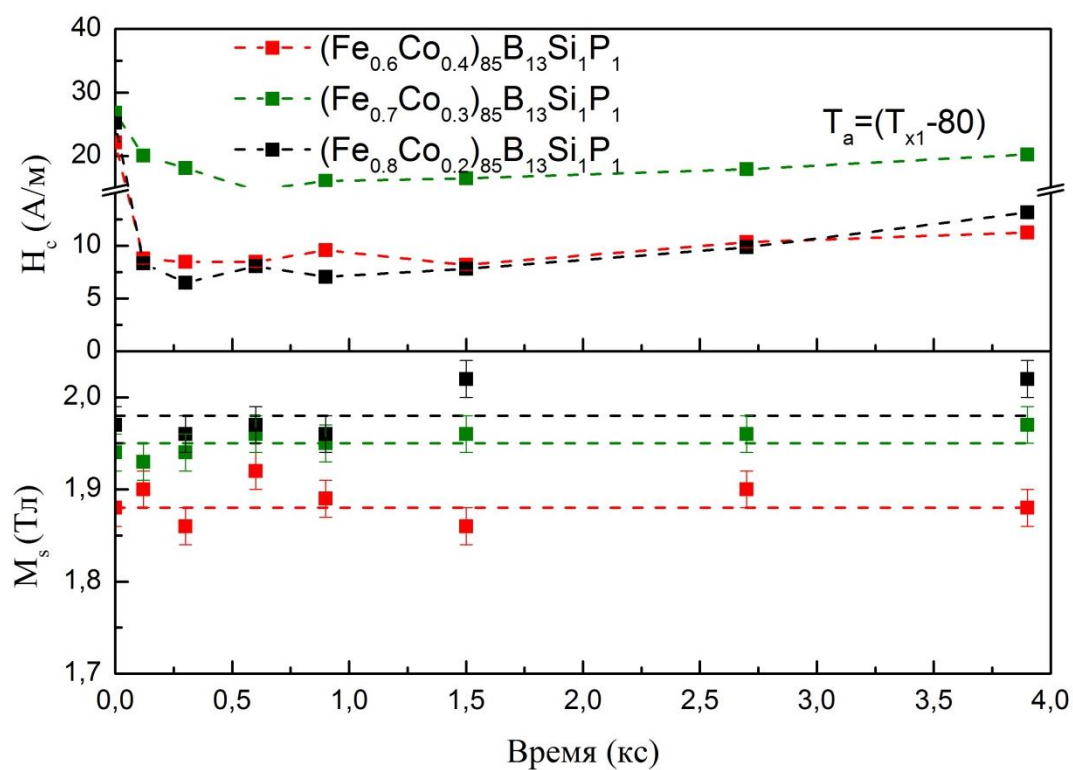


Рисунок 49 – Магнитные свойства после термообработки сплавов $(\text{FeCo})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{P}_1$

При сравнении временного интервала сохранения низкого уровня H_c у сплавов трех систем $(FeCo)_{83-84}B_{15-16}Si_1$, $(FeCo)_{83-84}B_{14-15}Si_1C_1$, $(FeCo)_{83-84}B_{14-15}Si_1P_1$ в процессе отжига при температуре $(T_{x1}-80)$ было выявлено, что добавление малой добавки фосфора приводит к повышению термической стабильности сплавов к кристаллизации, так как происходит увеличение временного интервала термической обработки с сохранением минимума H_c с диапазона 0,12-0,9 кс до 0,12-1,5 кс, при этом дальнейший рост H_c у сплавов с фосфором происходит медленнее, чем у составов $(FeCo)_{83-84}B_{15-16}Si_1$.

Повышение термической стабильности к кристаллизации сплавов при введении фосфора также подтверждается сравнением дифрактограмм (рисунки 31, 50, 51) после одинаковой ТО с максимальным временем выдержки $((T_{x1}-80), 3,9 \text{ кс})$. Интенсивность максимумом на дифрактограммах сплавов с фосфором гораздо ниже, чем у сплавов $(FeCo)_{83-84}B_{15-16}Si_1$, $(FeCo)_{83-84}B_{14-15}Si_1C_1$. Следовательно, при одинаковом режиме термообработки размер зерна меньше у материалов $(FeCo)_{83-84}B_{14-15}Si_1P_1$. Добавление углерода в сплавах $(FeCo)_{83-84}B_{14-15}Si_1C_1$ не оказывает положительное влияние на повышение термической стабильности к кристаллизации.

Следовательно, введение малого количества фосфора за счет бора эффективно с целью повышения термической стабильности к кристаллизации, что связано с разницей в коэффициенте диффузии элементов. Известно, что в аморфных материалах процесс диффузии идет не по вакансионному механизму как в кристаллических материалах, а за счет свободного объема в виде наноразмерных пор [123]. Однако для аморфных материалов зависимость коэффициента диффузии от размера атома сопоставима с кристаллическими материалами. Известно, что расчет коэффициента диффузии осуществляется по уравнению Аррениуса:

$$D = A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right),$$

где A – предэкспоненциальный множитель (фактор частоты), $\text{см}^2/\text{с}$;

Q – энергия активации (Дж/моль);

R – универсальная газовая постоянная, которая равна 8,31 Дж/(моль·К);

T – температура (К).

Был проведен расчет коэффициентов диффузии C , P и B при температурах термообработки исследуемых сплавов $(T_{x1}-80)$. Значения A и Q для элементов использовали расчетные, полученные при изучении диффузии C , P и B в кристаллических материалах на основе железа [123, 124]. По формуле Аррениуса коэффициенты диффузии составили $D_P=6,8 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_C=3,1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_B= 6,3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$. Заметно, что коэффициент диффузии элементов напрямую зависит от радиуса атома элемента. Введение малой

добавки углерода взамен бора не оказывает положительного эффекта на замедление диффузии, в то время как фосфор из-за большого радиуса атома приводит к замедлению процесса диффузии. Следовательно, введение малой добавки фосфора взамен бора к сплавам приводит к снижению диффузионной подвижности атомов, что приводит к замедлению начала и развития кристаллизации в исследуемых аморфных материалах.

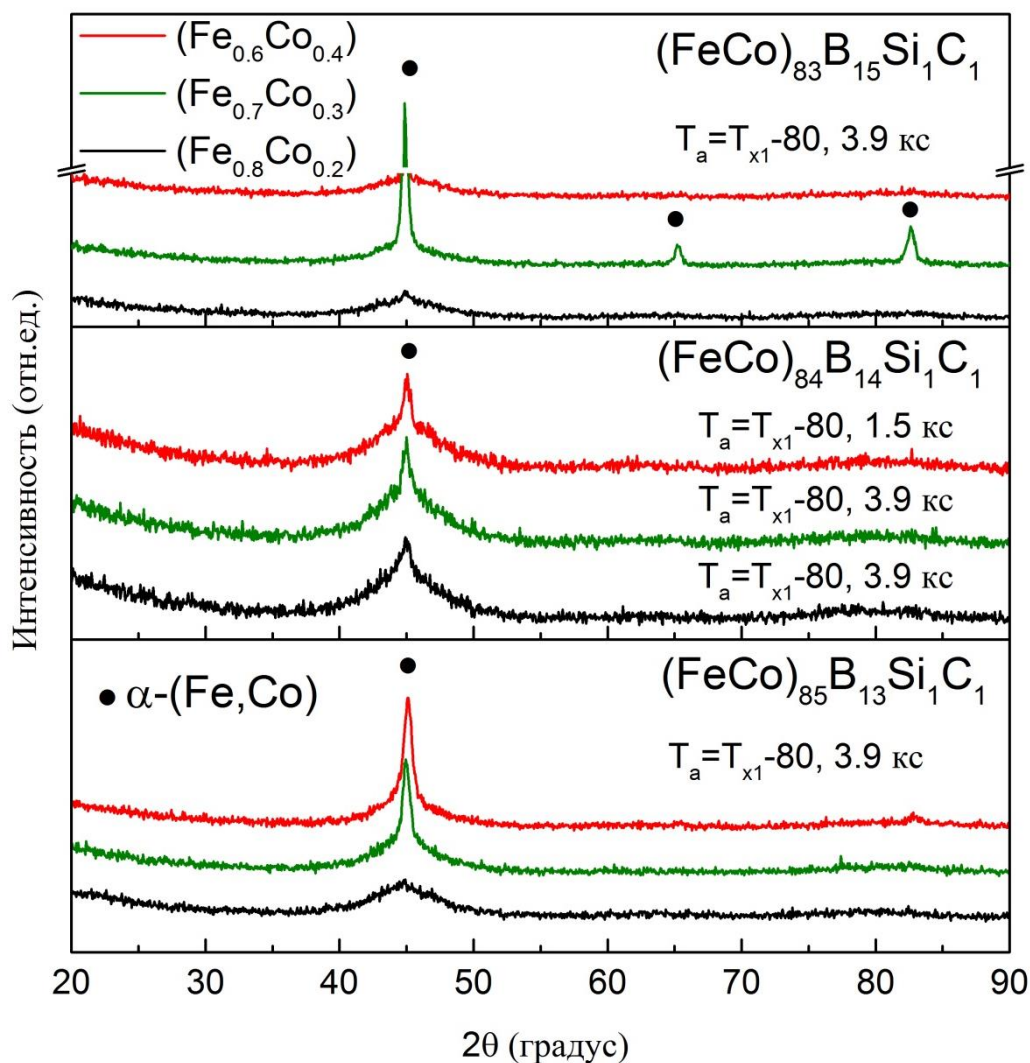


Рисунок 50 – Дифрактограммы сплавов (FeCo)_{83–85}B_{13–15}Si₁C₁ после термообработки с максимальным временем выдержки

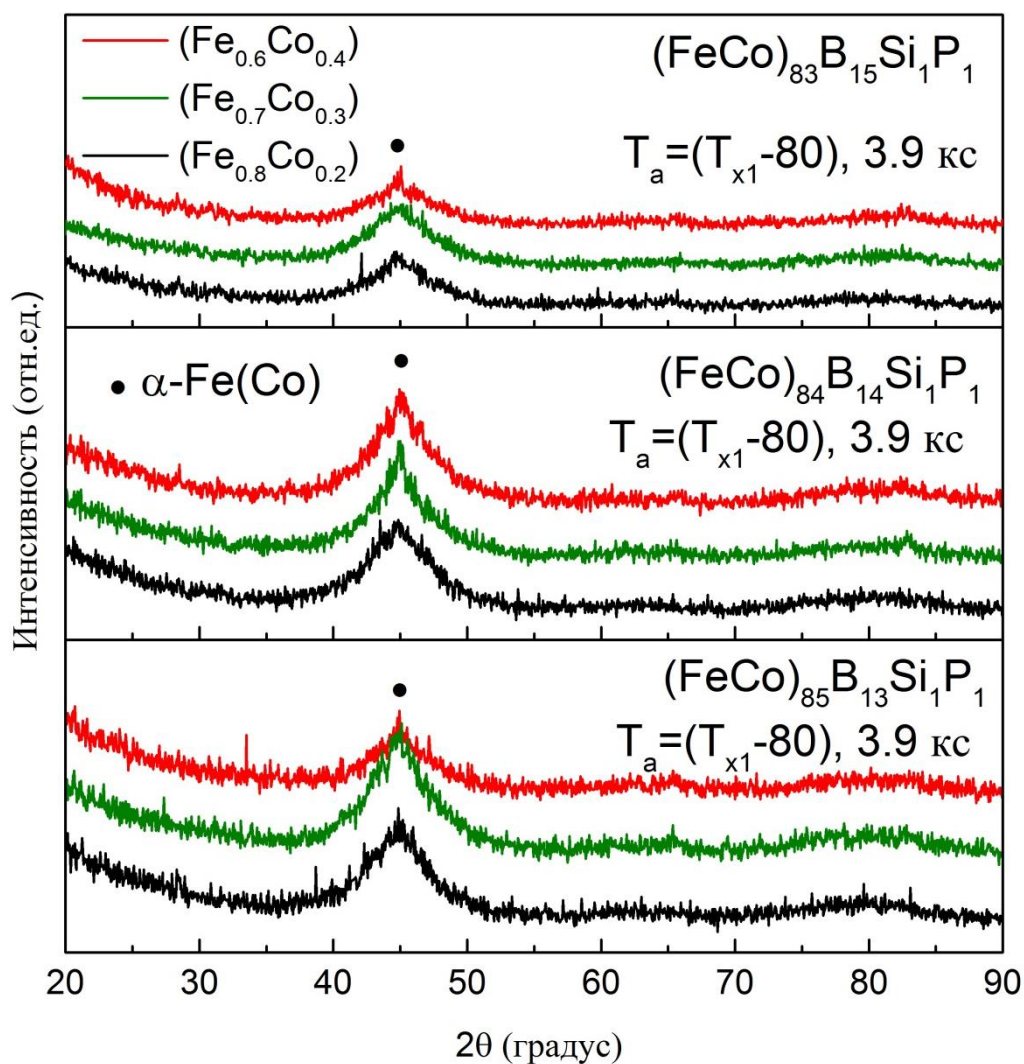
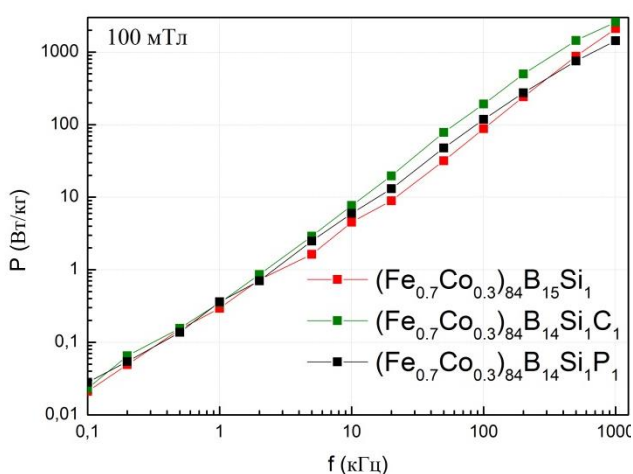


Рисунок 51 – Дифрактограммы сплавов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ после термообработки с максимальным временем выдержки

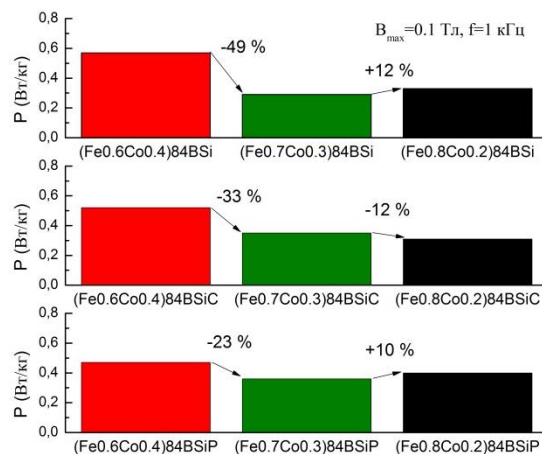
У образцов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{P,C})_1$ после отжига при $(T_{x1}-80)$ с оптимальным временем выдержки были измерены потери на перемагничивание. На рисунке 52а продемонстрированы зависимости изменения уровня потерь на гистерезис от частоты при максимальной магнитной индукции 0,1 Тл у сплавов трех систем с содержанием FeCo 84 ат.%. Наблюдается закономерное увеличение потерь у всех исследуемых составов с повышением частоты. Это связано с тем, что пропорционально квадратному корню от частоты происходит увеличение количества доменных стенок [125]. Частичная замена бора на углерод и фосфор не вызывает сильных изменений потерь при исследуемых частотах. До 2 кГц уровень потерь у сплавов трех систем с равным количеством металлов одинаковый. При повышенных частотах 2 кГц-1000 кГц величина потерь материалов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ и $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{14-16}\text{Si}_1$ ниже, чем у $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения у сплавов при равном количестве металле FeCo, но с

разным соотношением металлоидов изменяется незначительно, что согласуется с незначительными изменениями в уровне потерь у сплавов трех систем.

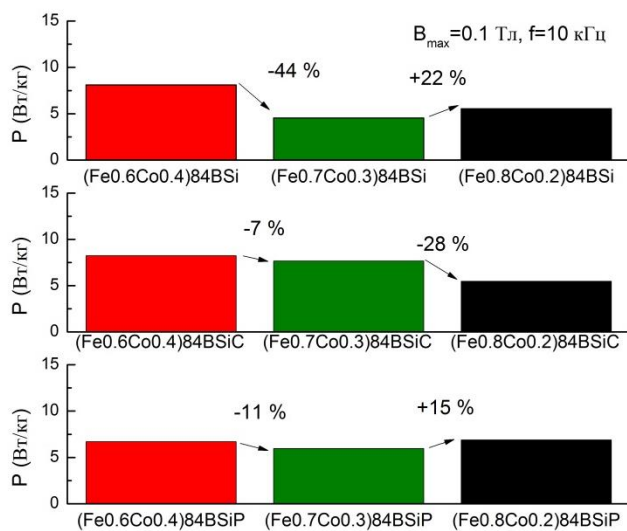
При изучении магнитных свойств в процессе отжига было выявлено, что суммарное количество ферромагнитных элементов FeCo и их соотношение между собой оказывает влияние на уровень свойств. В рассматриваемых системах $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$ пик намагниченности наблюдается при $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ из-за высокого магнитного момента атомных пар Fe–Co и Fe–Fe. Повышение доли кобальта приводит к снижению M_s и росту ширины петли гистерезиса. По мере замены металлоидов на металлы объемная доля магнитных пар увеличивается, что благоприятно влияет на повышение намагниченности насыщения. При сравнении потерь на гистерезис у сплавов трех систем с содержанием металлов 84 ат.% наблюдается аналогичная зависимость уровня потерь от соотношения Fe/Co. На рисунке 52 б,в представлено сравнение удельных потерь на гистерезис в сплавах от Fe/Co при 1 кГц и 10 кГц. У термообработанных лент трех исследуемых систем с соотношением $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ уровень потерь на гистерезис гораздо выше, чем у сплавов с меньшей долей кобальта в составе $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ и $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$.



а



б



В

Рисунок 52 – Сравнение удельных потерь на гистерезис у отожженных образцов при $(T_{x1}-80)$ с оптимальным временем выдержки сплавов трех систем с содержанием FeCo 84 ат.% при максимальной индукции 0,1 Тл и частотах:

а) 0,1-1000 кГц;

б) 1 кГц;

в) 10 кГц

На рисунке 53 продемонстрировано сравнение значений магнитных свойств от химического состава материалов после отжига по режимам, обеспечивающим наилучшее сочетание свойств. Замена малого процента бора на углерод и фосфор не сильно изменяет комплекс магнитных свойств. Однако изменение соотношения Fe/Co приводит к существенным изменениям значений. Максимум намагниченности насыщения наблюдается у $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ у всех систем, в связи с высоким взаимодействием магнитным пар Fe-Co. По мере роста доли кобальта происходит увеличение ширины петли гистерезиса и снижение M_s . Начальная магнитная проницаемость составов при 1 кГц соответствует уровню аморфных материалов на основе железа и варьируется $(4-13) \cdot 10^3$. После термообработки при $(T_{x1}-80)$ с выдержкой 0,3 кс все ленты $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{P,C})_1$ сохраняют высокую пластичность после изгиба на 180° , не наблюдается разрушение лент.

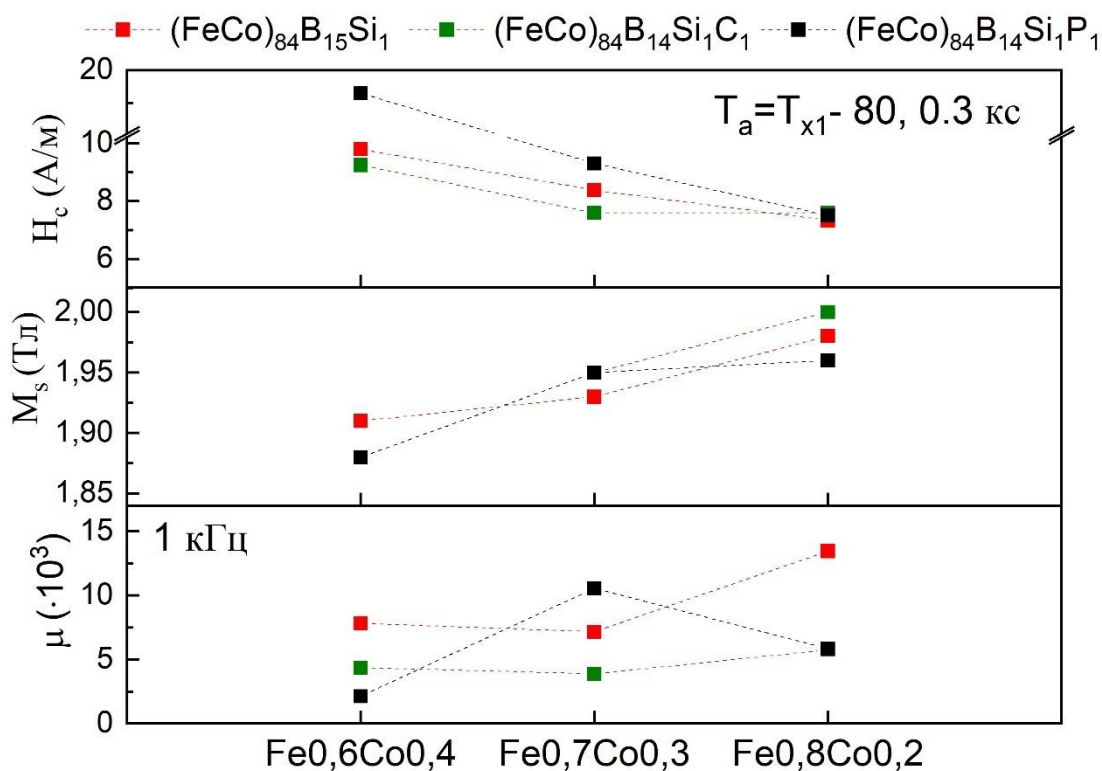


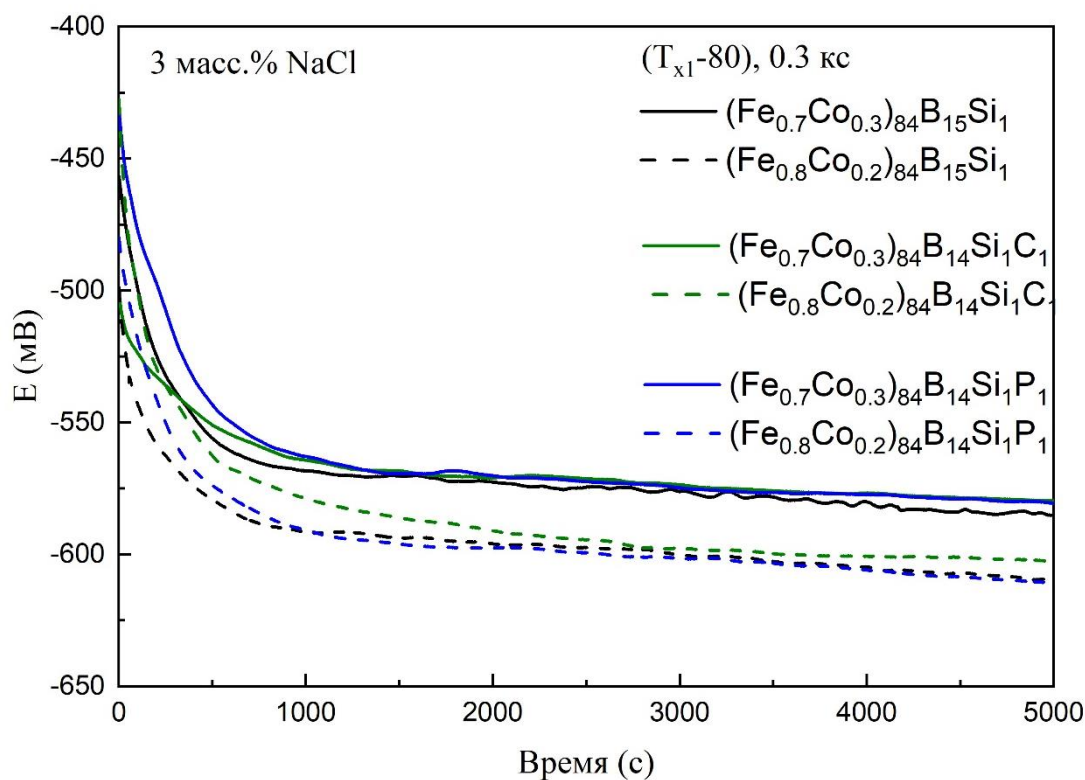
Рисунок 53 – Магнитные свойства после термообработки при $T_{x1}-80$ с выдержкой 0,3 кс сплавов систем с долей металлов 84 ат.%

5.4 Коррозионные свойства материалов

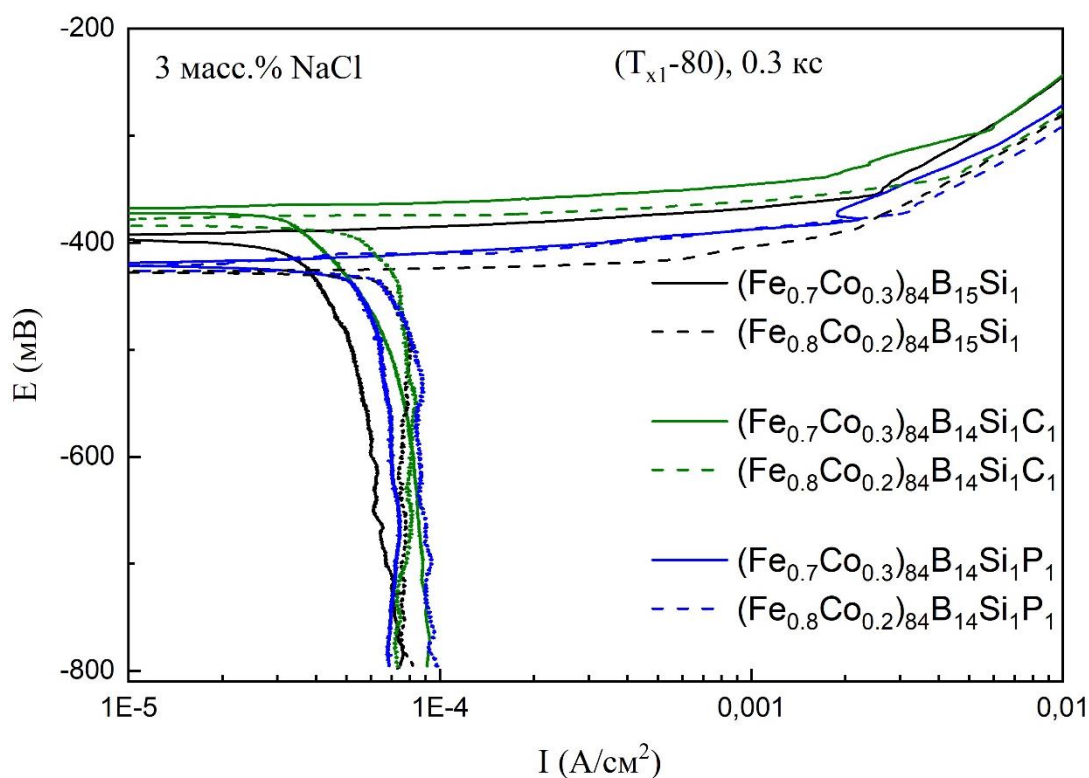
Для анализа влияния химического состава на коррозионные свойства исследуемых магнитомягких материалов был проведен ряд испытаний. Из литературы известно о влиянии металлоидов B, Si, P и C не только на повышение стеклообразующей способности сплавов, но и на повышение коррозионной стойкости материалов. Легирование металлоидами приводит к образованию на поверхности аморфных и нанокристаллических лент различных оксидов, которые оказывают защитное действие против коррозии [126]. Добавление фосфора эффективней повышает стойкость материалов к коррозии, чем бора, так как оксидная пленка формируется быстрее [127,128]. При легировании материалов углеродом происходит не только образование защитной пленки CO_2 , но также наблюдается образование газообразных продуктов на поверхности лент CH_4 . Они образуют пузыри на поверхности материала, которые способны пробивать оксидную защитную пленку [129,130].

С целью изучения влияния доли Fe/Co и малых добавок C и P на коррозионное поведение материалов были проведены электрохимические испытания сплавов трех систем с содержанием ферромагнитных элементов 84 ат.% при соотношениях $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ и $Fe_{0,8}Co_{0,2}$.

На рисунке 54 а построены потенциостатические кривые лент после отжига образцов при температуре ($T_{x1}-80$) с выдержкой 0,3 кс. Наблюдается связь между потенциалом коррозии и содержанием кобальта в составе сплавов. Сопротивление коррозии гораздо выше у сплавов с соотношением основных элементов $Fe_{0,7}Co_{0,3}$, чем у сплавов с соотношением $Fe_{0,8}Co_{0,2}$. Причем у материалов с равной долей ферромагнитных элементов малые добавки углерода и фосфора не оказывают сильного эффекта на характер потенциала коррозии.



а



б

Рисунок 54 – потенциостатические кривые (а) и поляризационные кривые (б) для лучших сплавов после термообработки при T_{x1-80} с выдержкой 0,3 кс

Потенциостатические кривые снимали с использованием насыщенного хлорсеребряного электрода. Известно, что стандартный потенциал кобальта при водородном электроде составляет -283 мВ, а железа – -400 мВ [131]. Чтобы сделать пересчет из водородной шкалы в хлорсеребряную шкалу потенциалов необходимо вычесть 200 мВ [132]. Кроме того, существенный вклад в изменение потенциала вносит элемент бор, содержание его в сплавах примерно $14\text{--}15$ ат.%. Закономерное увеличение потенциала с повышением доли кобальта связано с тем, что потенциал кобальта выше, чем у железа. У сплавов с соотношением $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ потенциал составляет примерно -566 мВ, а у лент с соотношением $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ потенциал равен всего -593 мВ. Следовательно, добавление кобальта носит положительный эффект на повышение коррозионной стойкости магнитомягких аморфных и нанокристаллических материалов [131].

На рисунке 54 б построены поляризационные кривые материалов после отжига образцов при температуре (T_{x1-80}) с выдержкой $0,3$ кс. Точные значения плотности тока и потенциала для исследуемых составов представлены в таблице 17. Видно, что плотность тока ниже у сплавов богатых кобальтом $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$, чем у $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$. Потенциал коррозии сдвигается в сторону положительных значений при увеличении доли кобальта в составе

материала, что повышает коррозионную стойкость. Следовательно, коррозионная стойкость сплавов $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ выше, чем у $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$.

Введение малых добавок и углерода, и фосфора слегка повышает плотность тока. Добавление углерода к сплавам $(\text{FeCo})\text{BSi}$ приводит к повышению скорости коррозионных процессов. Как отмечалось ранее, это может быть связано с образованием газообразного вещества CH_4 на поверхности ленты. Они способны прорывать защитную оксидную пленку.

Таблица 17 – Потенциал коррозии и плотность тока после термообработки при $(T_{x1}-80)$ с выдержкой 0,3 кс образцов

Сплав	После термообработки	
	E_{corr} (мВ)	I_{corr} (мкА/см ²)
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$	–392	48
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{C}_1$	–365	67
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{P}_1$	–413	62
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$	–424	80
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{C}_1$	–375	95
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{P}_1$	–410	81

Следовательно, базовый состав $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ обладает наилучшей коррозионной стойкостью среди исследуемых материалов, так как сплав богат кобальтом, который повышает потенциал, и нет малых добавок С и Р, повышающие плотность тока.

Выводы по главе

На основе проведенных исследований сплавов систем $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ и проведения сравнительного анализа данных составов с $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{14-16}\text{Si}_1$ можно сделать следующие выводы:

1) Определено влияние замены бора на углерод и фосфор на концентрационную границы формирования аморфного состояния после закалки у сплавов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$. Показано, что введение углерода не приводит к повышению стеклообразующей способности исходных составов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{14-16}\text{Si}_1$, концентрационная граница не изменилась и составила 84 ат.% FeCo. Добавление фосфора приводит к изменению концентрационной границы формирования аморфного состояния, при максимально рассматриваемом количестве металлов 85 ат.% ленты толщиной 12 мкм аморфные, что говорит о эффективном влиянии введения фосфора на повышение стеклообразующей способности сплавов;

2) Установлено, что введение малой добавки и углерода, и фосфора в сплавах $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ не приводит к изменению характера кристаллизации, сплавам характерна кристаллизация первичного типа по схеме $\text{Аморф.} \rightarrow \text{Аморф.} + \alpha\text{-(Fe,Co)} \rightarrow \alpha\text{-(Fe,Co)} + \text{Fe}_2\text{B}$. Введение углерода и фосфора приводит к снижению температуры кристаллизации $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ из аморфной матрицы. Добавка углерода не оказывает влияние на температуру эвтектического превращения, в то время как фосфор из-за замедления скорости диффузии повышает температуру эвтектической реакции кристаллизации;

3) Установлено, что добавки углерода и фосфора снижают термическую стабильность намагниченности сплавов. При добавлении фосфора скорость снижения M_s составляет $8 \cdot 10^{-4}$ - $13 \cdot 10^{-4}$ Тл/К, а углерода $-13 \cdot 10^{-4}$ - $15 \cdot 10^{-4}$ Тл/К;

4) Показано, что термическая обработка по режиму $(T_{x1}-80)$ с выдержкой 0,12-1,5 кс (2-25 мин) сплавов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ приводит к формированию следующего комплекса магнитных свойств: H_c 6-23 А/м, M_s 1,80-1,99 Тл. Наилучшим комплексом магнитных свойств (H_c 9 А/м, M_s 1,95, μ $11 \cdot 10^3$ при 1 кГц) обладает сплав $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{P}_1$;

5) Коррозионная стойкость составов улучшается с увеличением доли кобальта в сплавах $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{14-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$. Добавление малых добавок (С, Р) к железокобальтовой системе приводит к незначительному ухудшению коррозионной стойкости.

Выводы по работе

В данной работе рассмотрены магнитные и структурные особенности аморфных железоникелевых сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}\text{Cu}_1$ и железокобальтовых сплавов систем $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$, $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$ и $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ при трех соотношениях $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ и $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$. Исследуемые материалы были получены в виде металлических лент методом сверхбыстрой закалки.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) Установлено влияние содержания ниобия в аморфных сплавах $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}\text{Cu}_1$ на характеристические температуры, процесс кристаллизации и магнитные свойства. Процесс кристаллизации исследуемых составов идет по схеме $\text{Амор.} \rightarrow \text{Амор.} + \gamma - (\text{FeNi}) \rightarrow \gamma - (\text{FeNi}) + (\text{FeNi})_3\text{B} \rightarrow \gamma - (\text{FeNi}) + (\text{FeNi})_3\text{B} + (\text{FeNi})_2\text{P}$. С увеличением доли ниобия происходит сдвиг экзотермических превращений в сторону более высоких температур. Термическая обработка, сохраняющая аморфную структуру, способствует формированию высокого комплекса магнитных свойств H_c 1-5 А/м, M_s 0,86-1,00 Тл и μ при 1 кГц $10 \cdot 10^3$ - $40 \cdot 10^3$ у сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}\text{Cu}_1$. В исследуемой системе добавление более 2 ат.% ниобия нецелесообразно из-за резкого снижения намагниченности насыщения с 0,98 Тл до 0,86 Тл и начальной магнитной проницаемости с $40 \cdot 10^3$ по $10 \cdot 10^3$ при 1 кГц в термообработанном состоянии. Формирование нанокристаллической структуры в процессе отжига не позволяет получить высокий комплекс магнитных свойств из-за формирования в аморфной матрице крупной фазы 5-15 нм ГЦК-(Fe,Ni) с большим количеством двойников;

2) Показано, что концентрационная граница формирования аморфного состояния после закалки составляет 84 ат.% FeCo у сплавов $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ и $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$. Добавление фосфора в сплавах $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ способствует повышению стеклообразующей способности, при максимально рассматриваемом количестве металлов 85 ат.% ленты сплавов толщиной 12 мкм обладают аморфной структурой после закалки на вращающийся диск;

3) Установлено, что увеличение общего содержания металлов в сплавах системы $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ приводит к смене процесса кристаллизации, у сплавов $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ кристаллизация эвтектического типа $\text{Аморф.} \rightarrow \alpha - (\text{Fe,Co}) + \text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \alpha - (\text{Fe,Co}) + \text{Fe}_2\text{B}$, а у сплавов $(\text{FeCo})_{82-85}\text{B}_{14-17}\text{Si}_1$ – реакция первичной кристаллизации из аморфной фазы, с последующей эвтектической кристаллизацией остаточной аморфной матрицы $\text{Аморф.} \rightarrow \text{Аморф.} + \alpha - (\text{Fe,Co}) \rightarrow \alpha - (\text{Fe,Co}) + \text{Fe}_2\text{B}$. Изменение соотношения металлов Fe/Co в системе приводит к изменениям термических свойств. В сплавах $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$

наблюдается незначительный сдвиг экзотермических превращений к более низким температурам с уменьшением доли кобальта. В сплавах $(\text{FeCo})_{82-85}\text{B}_{14-17}\text{Si}_1$ уменьшение доли кобальта приводит к сдвигу первой экзотермической реакции к более низким температурам, при этом положение второй реакции не изменяется. Введение малой добавки углерода и фосфора в сплавах $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ не приводит к изменению характера кристаллизации, сплавам характерна кристаллизация первичного типа. Введение углерода и фосфора приводит к снижению температуры кристаллизации $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ из аморфной матрицы. Добавка углерода не оказывает влияние на температуру эвтектического превращения, в то время как фосфор из-за замедления скорости диффузии повышает температуру эвтектической реакции кристаллизации;

4) Показано, что сплавы $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ обладают высокой термической стабильностью M_s в интервале температур 300-500 К, при этом с повышением доли кобальта и суммарного количества металлов в сплаве dM_s/dT снижается с $12 \cdot 10^{-4}$ Тл/К до $3 \cdot 10^{-4}$ Тл/К. Введение фосфора и углерода к сплавам $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{P,C})_1$ приводит к снижению термической стабильности M_s . При добавлении фосфора скорость снижения M_s составляет $8 \cdot 10^{-4}$ - $13 \cdot 10^{-4}$ Тл/К, а углерода $-13 \cdot 10^{-4}$ - $15 \cdot 10^{-4}$ Тл/К;

5) Установлено концентрационное влияние соотношения металлов и их суммарного содержания в сплавах после отжига $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ на магнитные свойства. Отжиг, сохраняющий аморфную структуру, сплавов $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ при $(T_{x1}-120)$ и сплавов $(\text{FeCo})_{82-84}\text{B}_{15-17}\text{Si}_1$, $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ при $(T_{x1}-80)$ приводит к формированию следующего комплекса магнитных свойств: H_c 6–23 А/м, M_s 1,76–2 Тл, μ $2 \cdot 10^3$ – $13 \cdot 10^3$ при 1 кГц. При всех исследуемых содержаниях FeCo от 80 до 84 ат.% пик намагниченности насыщения наблюдается при соотношении основных элементов $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$. По мере повышения содержания металлов в составе от 80 до 84 ат.% происходит увеличение магнитных пар Fe–Co и Fe–Fe, что приводит к росту M_s до 2 Тл. Наилучшим комплексом магнитных свойств (H_c 7-9 А/м, M_s 1,95-2,00 Тл, μ $(11-13) \cdot 10^3$ при 1 кГц) обладают сплавы $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$ и $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{P}_1$. Введение малой добавки и углерода, и фосфора не приводит к сильному изменению уровня магнитных параметров H_c и M_s , при этом наблюдается незначительное ухудшение коррозионной стойкости.

Список использованных источников

- [1] Я.Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, 1955.
- [2] С. Тикадзуми, Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества, 1983.
- [3] С. Тикадзуми, Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практическое применение, (1987) 419.
- [4] Л.В. Журавлева, Электроматериаловедение, 2001.
- [5] S. Öztürk, K. İcin, M. Gençtürk, M. Göbülük, U. Topal, P. Svec, Surface and structural characterization of amorphous Fe,Co-based melt-spun ribbons subjected to heat treatment processes, J. Non. Cryst. Solids. 522 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119592>.
- [6] M. Sowjanya, T. Kishen Kumar Reddy, Cooling wheel features and amorphous ribbon formation during planar flow melt spinning process, J. Mater. Process. Technol. 214 (2014) 1861–1870. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.04.004>.
- [7] S. Madireddi, Effect of offset of the crucible center with wheel center during planar-flow-melt-spinning process, Mater. Today Proc. 38 (2020) 2532–2536. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.550>.
- [8] R. Hasegawa, Present status of amorphous soft magnetic alloys, J. Magn. Magn. Mater. 215 (2000) 240–245. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00126-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00126-8).
- [9] Y. Han, F.L. Kong, F.F. Han, A. Inoue, S.L. Zhu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, New Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization and good corrosion resistance for dust core application, Intermetallics. 76 (2016) 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.05.011>.
- [10] H. Gavrilă, V. Ionita, Crystalline and amorphous soft magnetic materials and their applications - Status of art and challenges, J. Optoelectron. Adv. Mater. 4 (2002) 173–192.
- [11] M. Hasiak, M. Miglierini, M. Łukiewski, A. Łaszczyńska, M. Bujdoš, Microstructure, soft magnetic properties and applications of amorphous Fe-Co-Si-B-Mo-P alloy, AIP Adv. 8 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5007781>.
- [12] G. Herzer, D.- Hanau, AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE SOFT MAGNETS, in: 1997: pp. 711–730.
- [13] J. Kramer, Über nichtleitende Metallmodifikationen, Ann. Phys. 411 (1934) 37–64. <https://doi.org/10.1002/andp.19344110104>.
- [14] G. Alloys, Alloys - 1960 - September 3, 1960, Nature. 187 (1960) 869–870.
- [15] F. Mazaleyrat, R. Barrué, Soft amorphous and nanocrystalline magnetic materials, 2001. <https://doi.org/10.1016/b978-012513745-4/50052-4>.

- [16] F.E. Luborsky, Amorphous metallic alloys, Butterworth & Co (Publishers) Ltd., 1983. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-11030-3.50006-6>.
- [17] P. Tiberto, M. Baricco, E. Olivetti, R. Piccin, Magnetic properties of bulk metallic glasses, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 468–474. <https://doi.org/10.1002/adem.200700050>.
- [18] A.I. C. Suryanarayana, Bulk metallic glasses, 2011.
- [19] A. Inoue, J.S. Gook, Effect of additional elements (m) on the thermal stability of supercooled liquid in fe72-xal5ga2p11c6b 4mx glassy alloys, *Mater. Trans. JIM.* 37 (1996) 32–38. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.37.32>.
- [20] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.* 48 (2000) 279–306. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6).
- [21] A. Takeuchi, A. Inoue, Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys, *Intermetallics.* 18 (2010) 1779–1789. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.06.003>.
- [22] S. Vincent, D.R. Peshwe, B.S. Murty, J. Bhatt, Thermodynamic prediction of bulk metallic glass forming alloys in ternary Zr – Cu – X (X = Ag , Al , Ti , Ga) systems, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 3495–3499. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.06.024>.
- [23] A. Honda, Average temperature transducer using amorphous magnetic tape, *IEEE Trans. Magn.* 17 (1981) 3151–3153. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061689>.
- [24] Q. Zhang, X. Hui, Z. Li, G. Zhang, J. Lin, X. Li, W. Zheng, X. Cao, S. Zhou, Effect of Pre-Oxidation Treatment on Corrosion Resistance of FeCoSiBPC Amorphous Alloy, *Materials (Basel).* 15 (2022) 1–11. <https://doi.org/10.3390/ma15093206>.
- [25] Q. Zhang, S. Zhou, Z. Li, G. Zhang, W. Zheng, X. Hui, Effects of Cr addition on the glass-forming ability and the corrosion behaviors of FeCBSiP amorphous alloys, *Mater. Corros.* 72 (2021) 1813–1818. <https://doi.org/10.1002/maco.202112514>.
- [26] B. V. Molotilov, V. V. Sadchikov, Amorphous soft magnetic materials and their application, *J. Magn. Magn. Mater.* 112 (1992) 253–257. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)91167-R](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)91167-R).
- [27] and K.W. M. MITERA, M. NAKA, T. MASUMOTO, N. KAZAMA, Effects of Metalloids on the Magnetic Properties of Iron Based Amorphous Alloys, 163 (1978) 163–166.
- [28] S. Yue, H. Zhang, R. Cheng, A. Wang, Y. Dong, A. He, H. Ni, C.T. Liu, Magnetic and thermal stabilities of FeSiB eutectic amorphous alloys: Compositional effects, *J. Alloys Compd.* 776 (2019) 833–838. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.331>.
- [29] L. Shi, X. Hu, Y. Li, G. Yuan, K. Yao, The complementary effects of Fe and metalloids on the saturation magnetization of Fe-based amorphous alloys, *Intermetallics.* 131 (2021)

107116. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107116>.
- [30] A. Wang, C. Zhao, A. He, H. Men, C. Chang, X. Wang, Composition design of high Bs Fe-based amorphous alloys with good amorphous-forming ability, *J. Alloys Compd.* 656 (2016) 729–734. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.216>.
 - [31] G. Herzer, M. Marsilius, C. Polak, Temperature dependence of creep induced anisotropy in nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys, *J. Korean Phys. Soc.* 62 (2013) 1465–1468. <https://doi.org/10.3938/jkps.62.1465>.
 - [32] N. V. Ershov, N. V. Dmitrieva, Y.P. Chernenkov, V.A. Lukshina, V.I. Fedorov, A.P. Potapov, Relaxation of the state with induced transverse magnetic anisotropy in the soft magnetic nanocrystalline alloy Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb₃B₉Cu₁, *Phys. Solid State.* 54 (2012) 1817–1826. <https://doi.org/10.1134/S1063783412090119>.
 - [33] M. Ohta, Y. Yoshizawa, Cu addition effect on soft magnetic properties in Fe-Si-B alloy system, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 5–8. <https://doi.org/10.1063/1.2829240>.
 - [34] K. Hono, D.H. Ping, M. Ohnuma, H. Onodera, Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ amorphous alloy, *Acta Mater.* 47 (1999) 997–1006. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00392-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00392-9).
 - [35] M. Müller, N. Mattern, L. Illgen, The influence of different Cu/Nb contents on the structure and on the magnetic properties in nanocrystalline FeBSi base alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 112 (1992) 263–268.
 - [36] S.H. Kim, M. Matsuura, M. Sakurai, K. Suzuki, Local structure changes around Cu atoms in the early stage of nanocrystalline formation of amorphous Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 676–678. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S2.676>.
 - [37] K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. I. T. Sakurai, Microstructures of Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ nanocrystalline soft magnetic material investigated by APFIM and HRTEM, *Surf. Sci.* 266 (1992) 385–390.
 - [38] N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto, Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, Effect of additional Cu element on structure and crystallization behavior of amorphous Fe-Nb-Si-B alloys, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L1820–L1823. <https://doi.org/10.1143/JJAP.28.L1820>.
 - [39] Metglas Inc, Amorphous alloys for Transformer cores, 2011. <http://www.metglas.com/assets/pdf/2605sa1.pdf>.
 - [40] Hitachi Metals Ltd, Nanocrystalline soft magnetic material FINEMET® Metglass, Broch. No. HL-FM10-C. (2005). <http://www.hilltech.com/pdf/hl-fm10-cFinemetIntro.pdf>.
 - [41] D. Yuting, M. Guofeng, Research Progress of Fe-based Amorphous / Nanocrystalline Alloys, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 565 (2020). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/565/1/012048>.

- [42] N. Energy, METGLAS ® 2605-SA1 core, (2018) 1–8.
- [43] Аморфные и нанокристаллические магнитомягкие материалы URL: <https://mstator.ru/ru/products/amag> (Дата обращения: 03.05.2024), (n.d.).
- [44] M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00002-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00002-X).
- [45] A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, Nanocrystalline soft magnetic fc-m-b (m = zr, hf, nb)"nanoperm," fc-m-o (m = zr, hf, rare earth)alloys and their applications, Mater. Res. Soc. Symp. - Proc. 577 (1999) 457–468. <https://doi.org/10.1557/proc-577-457>.
- [46] G. Herzer, Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials, Acta Mater. 61 (2013) 718–734. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.040>.
- [47] H.R. Lashgari, D. Chu, S. Xie, H. Sun, M. Ferry, S. Li, Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: A review study, J. Non. Cryst. Solids. 391 (2014) 61–82. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.010>.
- [48] H. Gao, R. Xiang, S. Zhou, B. Dong, Y. Wang, The influence of P on glass forming ability and clusters in melt of FeSiBP amorphous soft-magnetic alloy, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 26 (2015) 7804–7810. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3428-y>.
- [49] A.D. Wang, Q.K. Man, M.X. Zhang, H. Men, B.L. Shen, S.J. Pang, T. Zhang, Effect of B to P concentration ratio on glass-forming ability and soft-magnetic properties in [(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{0.78}B_{0.22-x}P_x]97Nb₃ glassy alloys, Intermetallics. 20 (2012) 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.08.020>.
- [50] A. Wang, C. Zhao, A. He, S. Yue, C. Chang, B. Shen, X. Wang, R.W. Li, Development of FeNiNbSiBP bulk metallic glassy alloys with excellent magnetic properties and high glass forming ability evaluated by different criteria, Intermetallics. 71 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.009>.
- [51] Z. Chen, Q. Zhu, Z. Zhu, F. Chen, Q. Hu, K. Zhang, J. Hu, Y. Jiang, Effects of P addition on the glass forming ability, crystallization behaviour and soft magnetic properties of FeNi-based amorphous alloy, Intermetallics. 144 (2022) 107533. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107533>.
- [52] Z. Chen, Q. Zhu, Z. Li, Q. Guo, K. Zhang, Y. Jiang, Effects of Si/B ratio on the isothermal crystallization behavior of FeNiSiBCuNb amorphous alloys, Thermochim. Acta. 697 (2021) 178854. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178854>.
- [53] T. Bitoh, A. Makino, A. Inoue, Origin of Low Coercivity of Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge) Bulk Glassy Alloys, Mater. Trans. 44 (2003) 2020–2024. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2020>.

- [54] C. Dong, A. Inoue, X.H. Wang, F.L. Kong, E.N. Zanaeva, F. Wang, A.I. Bazlov, S.L. Zhu, Q. Li, Soft magnetic properties of Fe₈₂-83B₁₄-15Si₂C_{0.5}-1 amorphous alloys with high saturation magnetization above 1.7 T, *J. Non. Cryst. Solids.* 500 (2018) 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.072>.
- [55] A. Wang, C. Zhao, A. He, H. Men, C. Chang, Composition design of high B_s Fe-based amorphous alloys with good amorphous-forming ability, *J. Alloys Compd.* 656 (2016) 729–734. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.216>.
- [56] Y. Han, F. Kong, C. Chang, S. Zhu, A. Inoue, E.S. Shalaan, F. Al-Marzouki, Syntheses and corrosion behaviors of Fe-based amorphous soft magnetic alloys with high-saturation magnetization near 1.7 T, *J. Mater. Res.* 30 (2015) 547–555. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.389>.
- [57] F.L. Kong, C.T. Chang, A. Inoue, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, Fe-based amorphous soft magnetic alloys with high saturation magnetization and good bending ductility, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 163–166. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.093>.
- [58] U. Köster, U. Herold, Crystallization of metallic glasses, *Mater. Sci. Chem.* (1981) 225–259. https://doi.org/10.1007/3540104402_10.
- [59] F. Wang, A. Inoue, Y. Han, S.L. Zhu, F.L. Kong, E. Zanaeva, G.D. Liu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, A. Obaid, Soft magnetic Fe-Co-based amorphous alloys with extremely high saturation magnetization exceeding 1.9 T and low coercivity of 2 A/m, *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.192>.
- [60] Y. Han, J. Ding, F.L. Kong, A. Inoue, S.L. Zhu, Z. Wang, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, FeCo-based soft magnetic alloys with high B_s approaching 1.75 T and good bending ductility, *J. Alloys Compd.* 691 (2017) 364–368. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.250>.
- [61] C. Zhao, A. Wang, A. He, S. Yue, C. Chang, X. Wang, R.W. Li, Correlation between soft-magnetic properties and T_{x1}-T_c in high B_s FeCoSiBPC amorphous alloys, *J. Alloys Compd.* 659 (2016) 193–197. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.044>.
- [62] F. Wang, A. Inoue, Y. Han, F.L. Kong, S.L. Zhu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, A. Obaid, Excellent soft magnetic Fe-Co-B-based amorphous alloys with extremely high saturation magnetization above 1.85 T and low coercivity below 3 A/m, *J. Alloys Compd.* 711 (2017) 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.341>.
- [63] T. Sourmail, Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 816–880. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.04.001>.
- [64] D.A. Milkova, E.N. Zanaeva, A.I. Bazlov, N.Y. Tabachkova, A.Y. Churyumov, A. Inoue,

- Replacement effect with Ni on high-frequency permeability and core loss characteristics for FeNiPBSiC glassy alloys, *J. Alloys Compd.* 896 (2022) 163085. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163085>.
- [65] X.B. Zhai, Y.G. Wang, L. Zhu, H. Zheng, Y.D. Dai, J.K. Chen, F.M. Pan, Influence of Ni substitution for B on crystallization behavior, microstructure and magnetic properties of FeBCu alloys, *J. Magn. Mater.* 480 (2019) 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.02.073>.
- [66] J. Pang, K. Qiu, F. Kong, A. Wang, X. Liang, C. Wang, C. Chang, X. Wang, C.T. Liu, FeNiSiBP glassy alloys with tunable and attractive magnetic performance, *J. Non. Cryst. Solids.* 471 (2017) 238–242. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.008>.
- [67] Q. Liu, H. Liu, M. Wang, Y. Zhang, Z. Ma, Y. Zhao, W. Yang, Effects of Ni substitution for Fe on magnetic properties of Fe₈₀ – xNi_xP₁₃C₇ (x = 0–30) glassy ribbons, *J. Non. Cryst. Solids.* 463 (2017) 68–71. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.005>.
- [68] J. Zhou, W. Yang, C. Yuan, B. Sun, B. Shen, Ductile FeNi-based bulk metallic glasses with high strength and excellent soft magnetic properties, *J. Alloys Compd.* 742 (2018) 318–324. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.317>.
- [69] W. Anding, Z. Mingxiao, Z. Jianhua, M.E.N. He, S. Baolong, P. Shujie, Z. Tao, Effect of Ni addition on the glass-forming ability and soft-magnetic properties of FeNiBPNb metallic glasses, *J. Alloys Compd.* 56 (2011) 3932–3936. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4757-8>.
- [70] A. Masood, L. Belova, V. Ström, On the correlation between glass forming ability (GFA) and soft magnetism of Ni-substituted Fe-based metallic glassy alloys, *J. Magn. Mater.* 504 (2020) 166667. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166667>.
- [71] F. Kong, A. Wang, X. Fan, H. Men, B. Shen, G. Xie, A. Makino, A. Inoue, High Bs Fe₈₄-xSi₄B₈P₄Cu_x (x = 0–1.5) nanocrystalline alloys with excellent magnetic softness, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 5–8. <https://doi.org/10.1063/1.3535290>.
- [72] Z.X. Dou, Y.L. Li, K. Lv, T. Wang, F.S. Li, X.D. Hui, Improving the glass formation ability and magnetic properties by Nb in Fe-Si-B-P-Cu-Nb nanocrystalline alloys, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 264 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114942>.
- [73] M. Mattern, N. Danzig, A. Muller, Effect of Cu and Nb on crystallization and magnetic properties of amorphous Fe_{77.5}Si_{15.5}B₇ alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 194 (1995) 77–85.
- [74] H.R. Lashgari, D. Chu, S. Xie, H. Sun, M. Ferry, S. Li, Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous / nanocrystalline alloys : A review study, *J. Alloys Compd.* 391 (2014) 61–82. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.010>.

- [75] A. Takeuchi, A. Inoue, Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element, *Mater. Trans.* 46 (2005) 2817–2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>.
- [76] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6044–6046. <https://doi.org/10.1063/1.342149>.
- [77] G. Herzer, Chapter 3 Nanocrystalline soft magnetic alloys, *Handb. Magn. Mater.* 10 (1997) 415–462. [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(97\)10007-5](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(97)10007-5).
- [78] J. Gubicza, Processing Methods of Nanomaterials, *Defect Struct. Prop. Nanomater.* (2017) 1–25. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101917-7.00001-3>.
- [79] Х.К. Судзуки К., Фудзимори Х., Аморфные металлы, 1987.
- [80] Федеральный закон РФ от 23 ноября 2009 года № 261-ФЗ “Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты российской федерации” // Принят Государственной Думой 11 ноября 2009 года, (n.d.).
- [81] A. Najafi, I. Iskender, Comparison of core loss and magnetic flux distribution in amorphous and silicon steel core transformers, *Electr. Eng.* 100 (2018) 1125–1131. <https://doi.org/10.1007/s00202-017-0574-7>.
- [82] С.С. Костинский, ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ОТРАСЛИ ТРАНСФОРМАТОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА И ТЕНДЕНЦИЙ РАЗВИТИЯ КОНСТРУКЦИИ СИЛОВЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ, *Проблемы Энергетики.* 20 (2018) 5–24. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2018-20->.
- [83] РБК Компании. ПАО «Ашинский метзавод» URL: <https://companies.rbc.ru/id/1027400508277-pao-publichnoe-aktsionernoe-obschestvo-ashinskij-metallurgicheskij-zavod/> (Дата обращения: 01.06.2023), (n.d.).
- [84] РБК Компании. ПАО “МСТАТОР” URL: <https://companies.rbc.ru/id/1025300988085-pao-publichnoe-aktsionernoe-obschestvo-mstator/> (Дата обращения: 01.06.2023), (n.d.).
- [85] РБК Компании. ООО НПП “ГАММАМЕТ” URL: <https://companies.rbc.ru/id/1026602325199-ooo-nauchno-proizvodstvennoe-predpriyatie-gammamet/> (Дата обращения: 01.06.2023), (n.d.).
- [86] A.L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [87] E.N. Zanaeva, A.I. Bazlov, D.A. Milkova, A.Y. Churyumov, A. Inoue, N.Y. Tabachkova, F. Wang, F.L. Kong, S.L. Zhu, High-Frequency soft magnetic properties of Fe-Si-B-P-Mo-

- Cu amorphous and nanocrystalline alloys, *J. Non. Cryst. Solids*. 526 (2019) 119702. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119702>.
- [88] D.A. Milkova, A.I. Bazlov, E.N. Zanaeva, A.Y. Churyumov, I. V. Stochko, E. V. Ubyivovk, A. Inoue, (Fe-Ni)-based glassy alloy containing Nb and Cu with excellent soft magnetic properties, *J. Non. Cryst. Solids*. 609 (2023) 122234. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122234>.
- [89] X. Li, J. Liu, C. Qu, K. Song, L. Wang, Effects of Nb on the precipitation of α -Fe, glass forming ability and magnetic properties of Fe 85 B 10 P 5 alloys, *J. Alloys Compd.* 694 (2017) 643–646. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.298>.
- [90] E.N. Zanaeva, D.A. Milkova, A.I. Bazlov, E. V. Ubyivovk, N.Y. Tabachkova, A.Y. Churyumov, A. Inoue, Crystallization and its kinetics of soft magnetic (Fe_{1-x}Ni_x)₇₉B₁₂P₅Si₃C₁ glassy alloy ribbons, *J. Alloys Compd.* 888 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161475>.
- [91] Luborsky F.E., Walter J.L., Stress relaxation in amorphous alloys, *Materials Sci. Eng.* 35 (1978) 255–261. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(78\)90127-1](https://doi.org/10.1016/0025-5416(78)90127-1).
- [92] J. Pang, K. Qiu, F. Kong, A. Wang, X. Liang, C. Wang, C. Chang, X. Wang, C.T. Liu, FeNiSiBP glassy alloys with tunable and attractive magnetic performance, *J. Non. Cryst. Solids*. 471 (2017) 238–242. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.008>.
- [93] A. Wang, M. Zhang, J. Zhang, H. Men, B. Shen, S. Pang, T. Zhang, FeNiPBNb bulk glassy alloys with good soft-magnetic properties, *J. Alloys Compd.* 536 (2012) S354–S358. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.028>.
- [94] C. Zhao, A. Wang, S. Yue, T. Liu, A. He, C. Chang, X. Wang, C.T. Liu, Significant improvement of soft magnetic properties for Fe(Co)BPSiC amorphous alloys by magnetic field annealing, *J. Alloys Compd.* 742 (2018) 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.311>.
- [95] B. Shen, A. Inoue, C. Chang, Superhigh strength and good soft-magnetic properties of (Fe,Co) -B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4911–4913. <https://doi.org/10.1063/1.1827349>.
- [96] L. Hou, M. Li, C. Jiang, X. Fan, Q. Luo, S. Chen, P. Song, W. Li, Thermal and magnetic properties of Fe(Co)BCCu amorphous alloys with high saturation magnetization of 1.77 T, *J. Alloys Compd.* 853 (2021) 157071. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157071>.
- [97] Z. Shi, R. Li, T. Zhang, Tunable magnetic properties and heat-treatable bending ductility of Fe-Co-B-P-C amorphous alloys with a high saturated magnetization up to 1.79 T, *J. Alloys Compd.* 778 (2019) 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.147>.
- [98] C. Parra, D. Perea C, F.J. Bolivar, Effect of cobalt addition on the microstructural evolution,

- thermal stability and magnetic properties of Fe-based amorphous alloys, *Vacuum*. 169 (2019) 108911. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108911>.
- [99] R.Y. Umetsu, T. Kanomata, Magnetic exchange interaction of (Fe, Co)-Si-B-Nb glassy alloys with soft-magnetic properties, *J. Magn. Soc. Japan*. 37 (2013) 137–140. <https://doi.org/10.3379/msjmag.1212r002>.
- [100] B. Chatterjee, Oxidation of iron, cobalt and nickel at the Curie temperature, *Solid State Commun.* 27 (1978) 1455–1458. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)91594-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)91594-6).
- [101] B. Chatterjee, C. Park, G. Cross, Effect of the Curie temperature on the oxidation of cobalt, 41 (1977) 227–233.
- [102] I. Orue, M.L. Fdez-Gubieda, F. Plazaola, J.M. Barandiarán, Influence of the short-range order on the magnetic properties of (FeCo)₇₅Si₁₅B₁₀ metallic glasses, *J. Phys. Condens. Matter*. 10 (1998) 3807–3822. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/17/012>.
- [103] J.P. Sinnecker, R. Grössinger, R.S. Turtelli, G. Exel, G. Greifeneder, C. Kuß, Quenched-in stresses in amorphous ribbons, *J. Magn. Mater.* 133 (1994) 20–23. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)90478-2](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)90478-2).
- [104] H. Kronmüller, W. Fernengel, The role of internal stresses in amorphous ferromagnetic alloys, *Phys. Status Solidi*. 64 (1981) 593–602. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210640224>.
- [105] G. Bertotti, E. Ferrara, F. Fiorillo, P. Tiberto, Magnetic properties of rapidly quenched soft magnetic materials, *Mater. Sci. Eng. A*. 226–228 (1997) 603–613. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(96\)10694-8](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(96)10694-8).
- [106] F.L. Kong, Y. Han, X.H. Wang, F.F. Han, S.L. Zhu, A. Inoue, SENNTIX-type amorphous alloys with high Bs and improved corrosion resistance, *J. Alloys Compd.* 707 (2017) 195–198. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.083>.
- [107] C. Liu, A. Inoue, F.L. Kong, E. Zanaeva, A. Bazlov, A. Churyumov, S.L. Zhu, F. Al Marzouki, R.D. Shull, Fe-B-Si-C-Cu amorphous and nanocrystalline alloys with ultrahigh hardness and enhanced soft magnetic properties, *J. Non. Cryst. Solids*. 554 (2021) 120606. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120606>.
- [108] I. Betancourt, Magnetization dynamics of amorphous ribbons and wires studied by inductance spectroscopy, *Materials (Basel)*. 4 (2010) 37–54. <https://doi.org/10.3390/ma4010037>.
- [109] A. He, A. Wang, S. Yue, C. Zhao, C. Chang, H. Men, X. Wang, R.W. Li, Dynamic magnetic characteristics of Fe₇₈Si₁₃B₉ amorphous alloy subjected to operating temperature, *J. Magn. Mater.* 408 (2016) 159–163. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.068>.
- [110] A. Masood, H.A. Baghbaderani, K.L. Alvarez, J.M. Blanco, Z. Pavlovic, V. Ström, P. Stamenov, C.O. Mathuna, P. McCloskey, High-frequency power loss mechanisms in ultra-

- thin amorphous ribbons, *J. Magn. Magn. Mater.* 519 (2021) 167469. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167469>.
- [111] Metglas, Metglas 2826MB Iron-Nickel Base Alloy Technical Bulletin, 2826Mb04202011. (2011) 3.
- [112] F.L. Kong, H. Men, M.X. Zhang, T.C. Liu, G.Q. Xie, B.L. Shen, Effect of Cu additions on the magnetic properties and microstructure of FeCoNbB nanocrystalline alloy, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 108 (2012) 211–215. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-6876-8>.
- [113] T. Wang, J. Yuan, Improvement on Loss Separation Method for Core Loss Calculation Under High-Frequency Sinusoidal and Nonsinusoidal Excitation, *IEEE Trans. Magn.* 58 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2022.3187206>.
- [114] J.S. Corporation, Super Core(TM) Magnetic Property Curves JNEX-CORE JNHF-CORE, (2015) 1–35.
- [115] ТУ 14-123-149-2009 “Лента быстрзакаленная из магнитомягких аморфных сплавов и магнитомягкого композиционного материала (нанокристаллического сплава)”, ПАО “Ашинский метзавод,” 2023.
- [116] E. Dastanpour, M.H. Enayati, A. Masood, V. Ström, On the glass forming ability (GFA), crystallization behavior and soft magnetic properties of nanomet-substituted alloys, *J. Non. Cryst. Solids.* 529 (2020) 119774. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119774>.
- [117] Z. Lu, H. Li, Z. Lei, C. Chang, X. Wang, Z. Lu, The effects of metalloid elements on the nanocrystallization behavior and soft magnetic properties of FeCBSiPCu amorphous alloys, *Metals (Basel)*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/met8040283>.
- [118] L. Shi, X. Qin, K. Yao, Tailoring soft magnetic properties of Fe-based amorphous alloys through C addition, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 30 (2020) 208–212. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.02.001>.
- [119] Y. Han, A. Inoue, F.L. Kong, C.T. Chang, S.L. Shu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, Softening and good ductility for nanocrystal-dispersed amorphous Fe-Co-B alloys with high saturation magnetization above 1.7 T, *J. Alloys Compd.* 657 (2016) 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.066>.
- [120] K.P. Schneider, Y. Krimer, S. Simizu, M.P. de Boer, M.E. McHenry, Investigation of Metal Amorphous Nanocomposite Soft Magnetic Alloys in the (FexNiyCo100-x-y)80B14Nb4Si2 System, *J. Alloys Compd.* 948 (2023) 169647. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169647>.
- [121] P. Gupta, T. Ganguli, A. Gupta, A.K. Sinha, S.K. Deb, P. Svec, V. Franco, Influence of isochronal annealing on the microstructure and magnetic properties of Cu-free HITPERM Fe 40.5Co 40.5Nb 7B 12 alloy, *J. Appl. Phys.* 111 (2012).

- <https://doi.org/10.1063/1.4728161>.
- [122] K.M. Kim, H.W. Kwon, J.G. Lee, J.H. Yu, Coercivity and phase evolution in mechanically milled (FeCo)₂B-type hard magnetic alloy, *IEEE Trans. Magn.* 54 (2018). <https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2842063>.
 - [123] E.A. Brandes, G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*. Seventh Edition. 1992
 - [124] T. Hamaguchi, R. Nakamura, K. Asano, T. Wada, T. Suzuki, Diffusion of boron in an amorphous iron-boron alloy, *J. Non. Cryst. Solids.* 601 (2023) 122070. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122070>.
 - [125] S. Flohrer, G. Herzer, Magnetization loss of nanocrystalline soft magnets, *J. Phys. Conf. Ser.* 144 (2009). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/144/1/012075>.
 - [126] Z. Jia, X. Duan, W. Zhang, W. Wang, H. Sun, S. Wang, L.C. Zhang, Ultra-sustainable Fe₇₈Si₉B₁₃ metallic glass as a catalyst for activation of persulfate on methylene blue degradation under UV-Vis light, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep38520>.
 - [127] K.A. K. Hashimoto, B.-P. Zhang, B.-M.Im, H.-J.Lee, E. Akiyama, H. Habazaki, A.Kawashima, The role of phosphorus in enhancing corrosion resistance of amorphous alloys, *Sci. Reports Res. Institutes Tohoku Univ.* 43 (1997) 145–151.
 - [128] B. Wei, X. Li, H. Sun, K. Song, L. Wang, Comparative study on the corrosion and self-cleaning behavior of Fe-B-C and Fe-B-P amorphous alloys in methylene blue dye solution degradation, *J. Non. Cryst. Solids.* 575 (2022) 121212. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121212>.
 - [129] C.A.C. Souza, D. V. Ribeiro, C.S. Kiminami, Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: An overview, *J. Non. Cryst. Solids.* 442 (2016) 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009>.
 - [130] P.F. Gostin, S. Oswald, L. Schultz, A. Gebert, Acid corrosion process of Fe-based bulk metallic glass, *Corros. Sci.* 62 (2012) 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.004>.
 - [131] A. Hasegawa, Y. Kajiura, M. Hosono, K. Yoshidome, H. Matsumoto, Development of novel FeCo based amorphous FeCoBPSiCr alloy with high B_{sof} 1.71 T and high corrosion resistance, *AIP Adv.* 13 (2023). <https://doi.org/10.1063/9.0000389>.
 - [132] Ю.В.К. В.Э.Касаткин, Введение в электрохимические методы анализа, n.d.