

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

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва - 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 материалы 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 $(\alpha\text{-(Fe,Co)+Fe}_3\text{B})$ 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 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 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 научно-квалификационной работе, 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 научно-квалификационной работы были изложены на следующих научно-технических конференциях и конкурсах: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024» (Москва, 2024), XI Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2024 (Екатеринбург, 2024), лауреат конкурса в рамках выставки «Молодые ученые» на международной выставке «Металл-Экспо 2023» (Москва, 2023), Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023» (Москва, 2023).

Публикации

Основное содержание научно-квалификационной работы отображено в 2 печатных работах, входящих в международные базы данных Web of Science, Scopus, получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введение сформулирована актуальность научной работы и ее практическая значимость.

В первой главе были изучены и структурированы данные о металлических стеклах и их способах получения. Были обобщены данные о влиянии состава материала, его термообработки на конечный комплекс свойств. Это позволило определить необходимость проведения исследовательской работы по разработке аморфных магнитомягких сплавов на железо-кобальтовой и железо-никелевой основах с повышенным содержанием металлов с целью получения высокой индукции насыщения более 1,8 Тл и 0,7 Тл и коэрцитивной силы менее 30 А/м и 2 А/м, соответственно.

Во второй главе описаны методики исследования материалов, составы которых представлены в таблицах с 1 по 2.

Таблица 1 – Составы сплавов системы (FeNi)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 2 – Составы сплавов системы FeCoBSi(C,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	-	-
6		0,8	0,2	65,6	16,4	17	1	-	-
7	83	0,6	0,4	49,8	33,2	16	1	-	-
8		0,7	0,3	58,1	24,9	16	1	-	-
9		0,8	0,2	66,4	16,6	16	1	-	-
10	84	0,6	0,4	50,4	33,6	15	1	-	-
11		0,7	0,3	58,8	25,2	15	1	-	-
12		0,8	0,2	67,2	16,8	15	1	-	-
13	85	0,6	0,4	51	34	14	1	-	-
14		0,7	0,3	59,5	25,5	14	1	-	-
15		0,8	0,2	68	17	14	1	-	-

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

Металлические ленты исследуемых составов были получены из заранее подготовленных лигатур методом спиннингования расплава. Рентгеноструктурный анализ образцов в исходном состоянии и после термической обработки проводили с помощью дифрактометра «Bruker D8 Advance» с использованием Cu-K_α излучения. Термические свойства материалов были изучены с помощью ДСК со скоростью нагрева 0,67 К/с. На вибрационном магнитометре «VSM-130» были построены термомагнитные кривые сплавов и измерена намагниченность насыщения (M_s). Определение M_s у образцов осуществляли в поле 800 кА/м с точностью 0,01 Тл. Термическую обработку исследуемых образцов осуществляли в муфельной термической печи с точностью поддержания температуры (±2)°С. Коэрцитивная сила (H_c) была измерена на тороидальных образцах при постоянном токе и максимальной напряженности поля 800 А/м с помощью гистерезисографа «АМН-1М Permeameter». На гистерезисографе были также определены потери (P) в диапазоне частот от 50 до 200 кГц при максимальной индукции 0,1 и 0,2 Тл. На анализаторе «E7-28» проводили измерение начальной магнитной проницаемости (μ). Расчет параметра μ осуществляли по формуле: $\mu = A \cdot \frac{S_0}{S_x} \cdot \left(\frac{L_x}{L_0} - 1 \right)$, где А – калибровочный коэффициент; S₀, S_x – площадь поперечного сечения соленоида и образца; L₀, L_x – индуктивность (Гн) соленоида без образца и с образцом. Методом двойного моста

было определено электросопротивление исследуемых лент длиной 68,3 мм. Для расчета удельного электросопротивления была использована формула: $R = \frac{\rho \cdot l}{S}$, где R - электросопротивление, Ом; ρ - удельное сопротивление, Ом·м; S - площадь поперечного сечения, м²; l - длина образца, м. Поляризационные и потенциостатические кривые сплавов были сняты с помощью электронного потенциостата «РС-Pro» и трехэлектродной ячейкой с разделенным электронным пространством. В качестве электролита использовали 3 масс. % NaCl.

В третьей главе рассмотрены закономерности влияния ниобия в сплавах на железоникелевой основе $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}\text{Cu}_{0-1}$ на магнитные свойства.

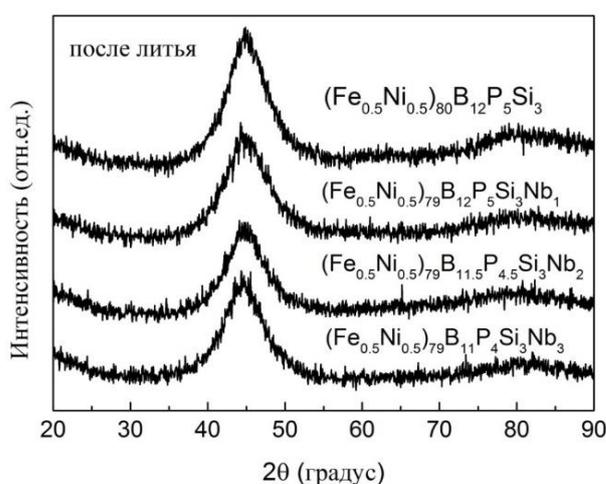
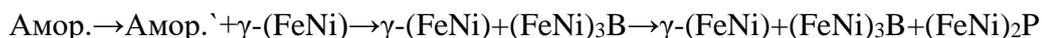


Рисунок 1 - Дифрактограммы сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ после литья

В литом состоянии исследуемые ленты $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ полностью аморфные (рисунок 1), наблюдается размытый диффузный максимум в диапазоне 2θ от 40° до 50° . По результатам ДСК анализа была определено, что исследуемые составы обладают температурой расстеклования, что говорит о высокой термической стабильности аморфной фазы. 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.%.

Исследования методом рентгеноструктурного анализа образцов, нагретых до температур экзотермических реакций, показали, что добавление ниобия не приводит к изменению этапов кристаллизации и для сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$ характерна кристаллизация по схеме:



С целью определения влияния добавки ниобия на термическую стабильность намагниченности насыщения были измерены термомагнитные кривые. 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). В диапазоне температур 300-450 К сплав $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{11}\text{P}_4\text{Si}_3\text{Nb}_3$ 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. Следовательно, в рассматриваемой системе сплавов наиболее оптимальное количество 0-2 ат.% Nb, более высокое содержание Nb в сплаве приводит к ухудшению термической стабильности намагниченности насыщения.

С целью снятия закалочных напряжений и прохождению структурной релаксации была проведена докристаллизационная термообработка при T_g у рассматриваемых материалов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79-80}\text{B}_{11-12}\text{P}_{4-5}\text{Si}_3\text{Nb}_{0-3}$. Режимы термообработки и основные магнитные свойства для составов представлены в таблице 3. 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 материалах 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. Следовательно, содержание Nb в составе рассматриваемой системы не должно превышать более 2 ат.% из-за резкого снижения уровня M_s . Малая добавка ниобия эффективна с целью снижения коэрцитивной силы и сохранения высокой начальной магнитной проницаемости согласно таблице 3.

Таблица 3 - 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	$2 \pm 0,5$	$0,86 \pm 0,02$	$10 \cdot 10^3$

По результатам рентгеноструктурного анализа было определено, что составы после отжига при T_g с временем выдержки согласно таблице 3 аморфные, не наблюдается кристаллических отражений на дифрактограммах. Отжиг образцов при более длительном времени приводит к плавному повышению коэрцитивной силы. С целью объяснения

изменения свойств были сняты дифрактограммы образцов после отжига с максимально рассматриваемой выдержкой при T_g . Рост коэрцитивной силы при максимально рассматриваемой выдержке образцов связан с перестройкой атомов, об этом свидетельствует уменьшение полуширины пика с увеличением времени отжига образцов. Следовательно, происходит медленный переход из аморфного состояния в кристаллическое. Кристаллизация исследуемых составов сопровождается первичной кристаллизацией ГЦК-(Fe,Ni), однако кристаллизация данной фазы затруднена из-за низкой скорости диффузии фосфора и ниобия.

В литературных источниках отмечается [1], 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 $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ комплекс магнитных свойств выше, чем в аморфном состоянии. Благодаря нанокристаллической структуре удается получить высокую начальную магнитную проницаемость, низкие потери на перемагничивание. В результате был рассмотрен состав $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{76}B_{12}P_5Si_3Nb_3Cu_1$. По результатам рентгеноструктурного анализа образцов, нагретых до температур экзотермических реакций, было выявлено, что первично начинает формироваться фаза ГЦК-(Fe,Ni).

В литом состоянии аморфные металлические ленты сплава $(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{76}B_{12}P_5Si_3Nb_3Cu_1$ 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.

При сравнении изменений коэрцитивной силы при двух температурных режимах отжига было выявлено, что отжиг вблизи температуры расстекловывания лучше, чем вблизи температуры начала кристаллизации. При низкотемпературном режиме отжига (T_g-20) 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 ($T_{x1}-10$) рост коэрцитивной силы наблюдается уже после 0,3 кс.

У отожженных образцов при двух режимах была измерена начальная магнитная проницаемость в диапазоне частот 1–1000 кГц, зависимости представлены на рисунке 2. 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 низкотемпературном

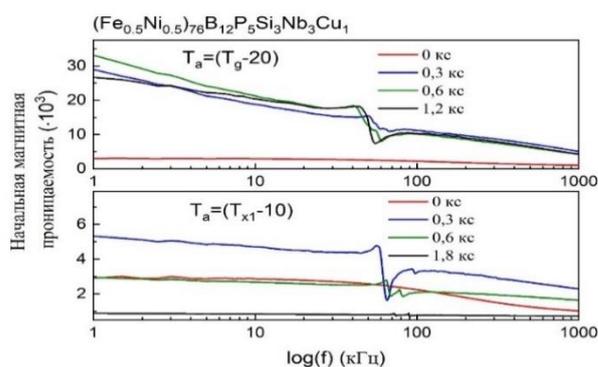


Рисунок 2 - Зависимость начальной магнитной проницаемости от частоты сплава $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ при двух температурных режимах и разном времени

данных частотах.

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 3 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 3 г-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.

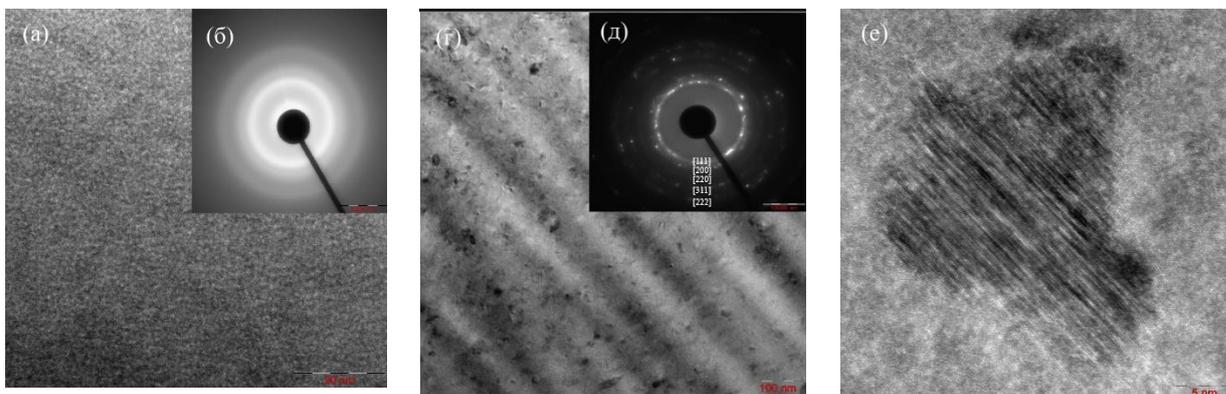


Рисунок 3 – (а) Микроструктура ПЭМ и (б) картина микродифракции выбранной области $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ отожженного при T_g-20 в течение 1,2 кс; (г, е) микроструктура ПЭМ и (д) картина микродифракции выбранной области $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{76}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3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

При изучении сплавов 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 [1,2]. 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 2).

В четвертой главе рассмотрены 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.

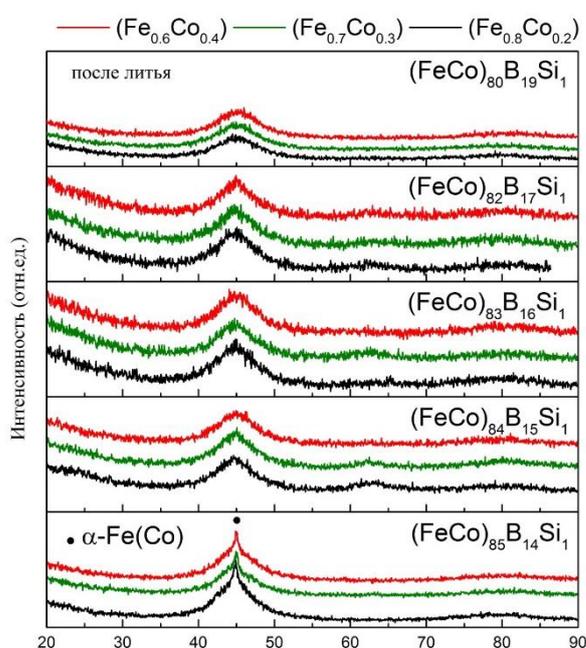


Рисунок 4 - Дифрактограммы сплавов системы $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$ в исходном состоянии

После литья у образцов металлических лент составов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$, где x соответствует 0,2; 0,3; 0,4, был проведен рентгеноструктурный анализ. Полностью аморфной структурой обладают материалы $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$, на дифрактограммах рисунка 4 наблюдается широкий диффузионный максимум в интервале углов $40-50^\circ$. Из-за малого количества металлоидов у сплавов с общим содержанием металлов 85 ат.% не удается получить полностью аморфную структуру, наблюдается дифракционный максимум,

свидетельствующий о наличии кристаллических частиц $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ в аморфной матрице. Следовательно, предельная концентрация металлов в системе $(\text{FeCo})\text{BSi}_1$, при которой удается получить сплавы с полностью аморфной структурой, составляет 84 ат.%.

На рисунке 5 приведены ДСК-кривые исследуемых материалов. 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 металлов в сплаве.

По ДСК-кривым были определены характеристические температуры сплавов. 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 температурам при уменьшении доли кобальта. С увеличением доли металлов от 82 до 85 ат.% у сплавов при одних соотношениях Fe/Co наблюдается увеличение интервала ($T_{x2}-T_{x1}$) за счет смещения первой стадии кристаллизации к более низким температурам. Состав сплава оказывает влияние на температуры фазовых превращений.

С целью определения фазовых превращений у сплавов с разным типом кристаллизации был проведен рентгеноструктурный анализ образцов $((Fe_{0,6}Co_{0,4})_{84}B_{15}Si_1, (Fe_{0,6}Co_{0,4})_{84}B_{15}Si_1)$ после нагрева до пиков экзотермических превращений (T_{p1} и T_{p2}). В результате было определено, что у сплавов $(FeCo)_{80}B_{19}Si_1$ процесс кристаллизации идет путем образования эвтектики ($\alpha-(Fe,Co)+Fe_3B$) с последующим распадом метастабильной фазы Fe_3B на Fe_2B и $\alpha-(Fe,Co)$. У сплавов $(FeCo)_{82-85}B_{14-17}Si_1$ на первом этапе происходит формирование $\alpha-(Fe,Co)$ в аморфной матрице, а на втором – выделение борида Fe_2B из остаточной аморфной матрицы. Следовательно, для материалов $(FeCo)_{80}B_{19}Si_1$ характерен эвтектический тип кристаллизации, а для $(FeCo)_{82-85}B_{14-17}Si_1$ – первичный тип кристаллизации.

Для определения температуры Кюри (T_c) были измерены температурные зависимости магнитной индукции сплавов $(FeCo)_{80-84}B_{15-19}Si_1$ (рисунок б). 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. В зависимости от типа кристаллизации сплава перегибы M_s соответствуют стадиям кристаллизации.

Согласно рисунку б, температура Кюри сплавов превышает температуры начала кристаллизации ($T_c > T_{x1}$). Добавление кобальта к железосодержащим аморфным материалам приводит к увеличению T_c из-за высокого взаимодействия между магнитными парами Fe-Co в сравнении с Fe-Fe. Видно, что 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.

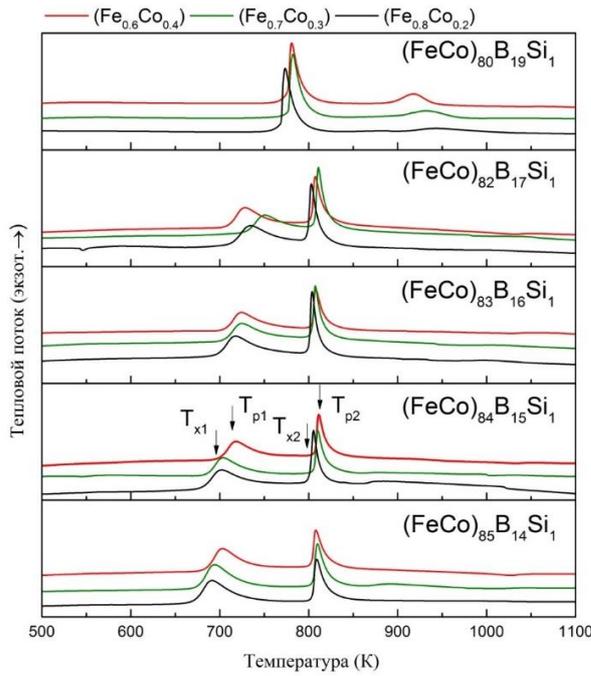


Рисунок 5 - ДСК-кривые сплавов $(\text{FeCo})_{80-85}\text{B}_{14-19}\text{Si}_1$

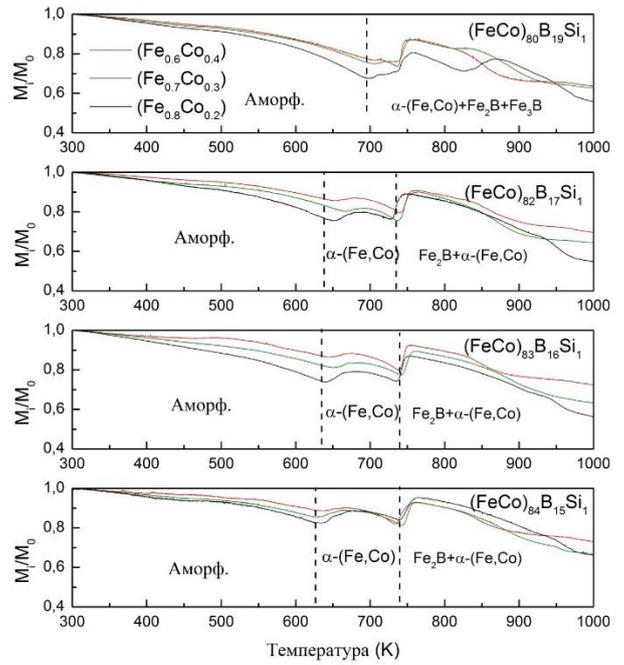


Рисунок 6 - Термомагнитные кривые сплавов $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$

На рисунке 7 продемонстрировано влияние химического состава сплава на стабильность магнитных свойств в интервале температур 300–500 К. У составов

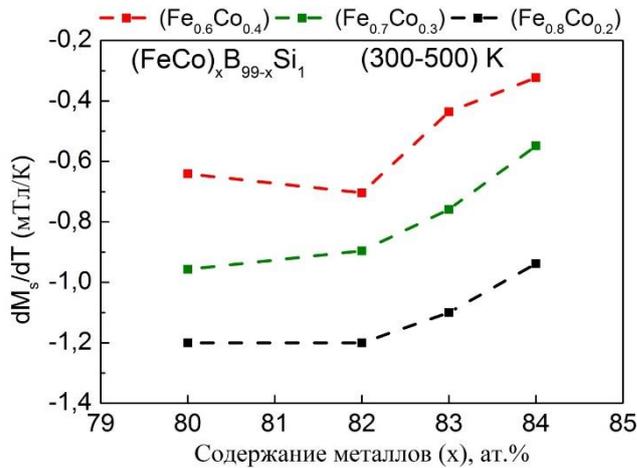


Рисунок 7 - Зависимость dM_s/dT от содержания ферромагнитных элементов в сплавах при температурах (300–500) К

$(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ 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 $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ и $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, причем скорость отличается в два раза.

Следовательно, для получения аморфных материалов с высокой стабильностью свойств M_s необходимо сократить содержание металлоидов и повысить содержание кобальта за счет частичной замены железа. В исследуемой системе $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ наиболее термически стабильным в интервале температур 300-500 К является состав $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$, скорость снижения M_s составляет $3 \cdot 10^{-4}$ Тл/К.

В исходном состоянии после закалки у исследуемых металлических лент достаточно высокая коэрцитивная сила из-за закалочных напряжений, свободного объема и H_c составляет примерно 25–30 А/м, при этом намагниченность насыщения варьируется от 1,74 Тл до 1,98 Тл в зависимости от соотношения железа и кобальта в составе.

С целью снятия закалочных напряжений и протекания процессов структурной релаксации к исследуемым сплавам применялось термическая обработка. Термообработку сплавов с эвтектическим типом кристаллизации $(FeCo)_{80}B_{19}Si_1$ проводили при температурах $(T_{x1}-100)$ и $(T_{x1}-120)$. Сплавы с первичным типом кристаллизации $(FeCo)_{82-84}B_{15-17}Si_1$ отжигали при температурах $(T_{x1}-60)$ и $(T_{x1}-80)$. Для составов $(FeCo)_{85}B_{14}Si_1$ 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 $\alpha-Fe(Co)$.

При сравнении комплекса свойств при двух температурных режимах от времени выдержки было выявлено, что более низкотемпературный отжиг образцов эффективнее из-за сохранения высокого комплекса магнитных свойств в более широком интервале выдержки. Термообработка $(FeCo)_{80}B_{19}Si_1$ при температуре $(T_{x1}-120)$ с длительностью от 0,12 кс до 1,5 кс позволяет получить H_c 7-11 А/м, M_s 1,75-1,86 Тл. Отжиг $(FeCo)_{82-84}B_{14-15}Si_1$ при $(T_{x1}-80)$ с выдержкой от 0,12 кс до 0,9 кс позволяет получить H_c 7-13 А/м, M_s 1,86-2,00 Тл.

Термообработка сплавов $(FeCo)_{80}B_{19}Si_1$ при температуре $(T_{x1}-120)$ с длительностью от 0,12 кс до 1,5 кс, а также сплавов $(FeCo)_{82-84}B_{14-15}Si_1$ при $(T_{x1}-80)$ с выдержкой от 0,12 кс до 0,9 кс позволяет сохранить аморфную структуру, на дифрактограммах наблюдается размытый диффузный максимум. На примере состава $(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{84}B_{15}Si_1$ 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. Было обнаружено, после литья сплав обладает однородной аморфной структурой, однако на картине микродифракции выбранной области наблюдаются слабые отражения $\alpha-Fe(Co)$. По темнопольному изображению ПЭМ и изображению ПЭМ высокого разрешения наблюдаются кристаллические области $\alpha-(Fe,Co)$ примерно 3 нм. Структура отожженных лент подобна структуре в исходном состоянии, причем отжиг не вызывает рост кристаллических областей $\alpha-(Fe,Co)$.

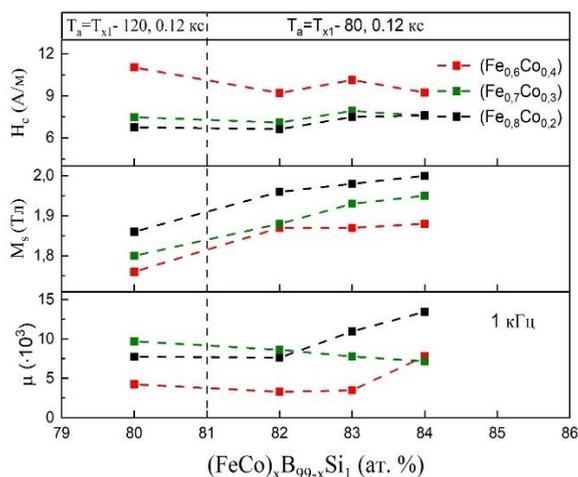


Рисунок 8 - Магнитные свойства сплавов $(\text{FeCo})_x\text{B}_{99-x}\text{Si}_1$ после термообработки при $T_{x1}-120$ и $T_{x1}-80$ с выдержкой 0,12 кс

На рисунке 8 представлены свойства сплавов после применения термообработки. 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 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 обменного взаимодействия магнитных пар Fe-Co и Fe-Fe. При исследовании кристаллических двойных сплавов FeCo в работе [3] 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.%,

Исследуемые составы $(\text{FeCo})_{80-84}\text{B}_{15-19}\text{Si}_1$ после применения термообработки при $(T_{x1}-120)$ и $(T_{x1}-80)$ 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 10 кГц. Однако наилучшим комплексом свойств обладает состав $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}\text{B}_{15}\text{Si}_1$, его намагниченность насыщения как у кремнистых сталей около 2 Тл, коэрцитивная сила 7 А/м и магнитная проницаемость около $13 \cdot 10^3$ при 1 кГц, что сопоставимо с уровнем проницаемости сплавов на основе железа [4,5]. Предположительно получение высоких магнитных свойств связано с наличием в структуре исследуемых материалов предзародышевых частиц α -(Fe,Co) с размером 3 нм.

В таблице 4 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 рассматриваемыми

промышленными материалами с аморфной структурой, в то время как у кремнистых сталей 3421-3424 составляет 0,5 мкОм·м. Высокое электросопротивление необходимо для снижения потерь на вихревые токи. Аморфный сплав АМАГ 321 производится на основе FeCo, благодаря чему материал обладает высокой термической стабильностью M_s , как и исследуемые составы FeCoBSi. Материалы на основе железа 1CP и METGLAS 2605SA1 обладают более низкой термической стабильностью, их температура Кюри ниже начала кристаллизации. По уровню магнитных свойств исследуемые материалы превосходят промышленные аморфные сплавы и кремнистые стали. У металлических лент $(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{84}B_{15}Si_1$ и $(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{84}B_{15}Si_1$ 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 4 – Сравнение основных свойств магнитомягких материалов между исследуемыми и промышленными сплавами

Сплав	Структура	T_{x1} (К)	T_c (К)	M_s (Тл)	P (Вт/кг)	ρ (мкОм·м)
$(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{84}B_{15}Si_1$	Аморф.	685	$T_c > T_{x1}$	1,95	4,5	1,3
$(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{84}B_{15}Si_1$	Аморф.	682	$T_c > T_{x1}$	2	5,5	1,4
АМАГ 321 [6]	Аморф.	673	$T_c > T_{x1}$	1,8	-	1,3
1CP [7]	Аморф.	803	693	1,6	-	1,3
METGLAS 2605SA1 $Fe_{80}Si_9B_{11}$ [8]	Аморф.	798	672	1,56	4	1,3

Исследуемые составы $(FeCo)_{82-84}B_{15-17}Si_1$ 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.

В пятой главе рассмотрены закономерности влияния малой добавки углерода и фосфора на стеклообразующую способность сплавов $(FeCo)_{83-85}B_{13-15}Si_1(P,C)_1$, характеристические температуры и магнитные свойства, определены режимы термообработки исследуемых материалов.

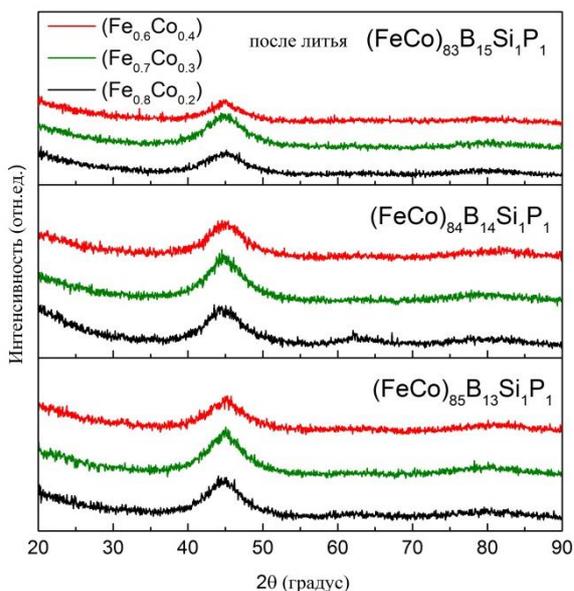


Рисунок 9 - Дифрактограммы сплавов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ в исходном состоянии

В литом состоянии металлические ленты $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ аморфные (рисунок 9), это подтверждается отсутствием дифракционных максимумов на дифрактограмме. У сплавов с углеродом $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{C}_1$ стеклообразующая способность хуже, в аморфном состоянии удалось получить только составы с содержанием металлов 83-84 ат.%, а также $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{85}\text{B}_{13}\text{Si}_1\text{C}_1$. Следовательно, добавление малой добавки фосфора в железокобальтовых сплавах с высоким соотношением металлоидов $(\text{B}+\text{P})/\text{Si}$ 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 $\text{FeCoBSi}(\text{C})$.

С целью определения влияния добавления углерода и фосфора к железокобальтовым составам FeCoBSi на процесс кристаллизации и величину характеристических температур был проведен ДСК анализ. 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.

По результатам ДСК анализа на примере сплавов с содержанием металлов $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{84}$ было выявлено, что при частичной замене бора на C , P 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 небольшому сдвигу к более высоким температурам. 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.

Для определения фазовых превращений, происходящих в исследуемых аморфных материалах, был проведен рентгеноструктурный анализ образцов после нагрева до температур первого и второго пиков кристаллизации. Было выявлено, что составам $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ характерен первичный тип кристаллизации Аморф. \rightarrow Аморф. $\rightarrow \alpha - (\text{Fe,Co}) \rightarrow \alpha - (\text{Fe,Co}) + \text{Fe}_2\text{B}$, что сходится с кристаллизацией составов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{14-16}\text{Si}_1$. Следовательно, малые добавки углерода и фосфора не меняют стадии кристаллизации железокобальтовых составов с содержанием металлов 83–85 ат. %.

Для определения температуры Кюри сплавов системы $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ были сняты термомагнитные кривые. 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 обменного взаимодействия магнитных пар. При нагреве образцов от комнатной температуры до 600 К значения намагниченности насыщения плавно снижаются, при повышенных температурах наблюдается два последовательных перегиба, температуры перегибов соотносятся со стадиями кристаллизации.

Все сплавы $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C,P})_1$ обладают высокой термической стабильностью M_s . Намагниченность насыщения в интервале температур 300–500 К линейно снижается на 10–20 % от первоначальных значений. 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 с $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ 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 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 $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$.

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 при температуре (T_{x1-80}). При более высоких температурах отжига переход из аморфного состояния в кристаллическое идет слишком быстро, что оказывает прямое влияние на ухудшение магнитных свойств материалов. Сплавы $(FeCo)_{83-85}B_{13-15}Si_1(C,P)_1$ отжигались при температуре (T_{x1-80}) с выдержкой до 3,9 кс. Термическая обработка необходима для снятия закалочных напряжений и прохождения структурной релаксации.

На примере термообработки сплавов $(FeCo)_{84}B_{14}Si_1P_1$ показано влияние времени отжига при температуре (T_{x1-80}) на магнитные свойства (рисунок 10а). 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 10б. При аналогичной термообработке при температуре (T_{x1-80}) сплавов $(FeCo)_{84}B_{15}Si_1$ временной интервал отжига с сохранением низкого уровня H_c короче и составляет от 0,12 кс до 0,9 кс.

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 [9]. Однако для аморфных материалов зависимость коэффициента диффузии от размера атома сопоставима с кристаллическими материалами.

В результате был проведен расчет коэффициентов диффузии С, Р и В при температурах термообработки исследуемых сплавов (T_{x1-80}) по уравнению Аррениуса. Значения А и Q для элементов использовали расчетные, полученные при изучении диффузии С, Р и В в кристаллических материалах на основе железа [9, 10]. По формуле Аррениуса коэффициенты диффузии составили $D_P=6,8 \cdot 10^{-25}$ см²/с, $D_C=3,1 \cdot 10^{-14}$ см²/с и $D_B=6,3 \cdot 10^{-17}$ см²/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.

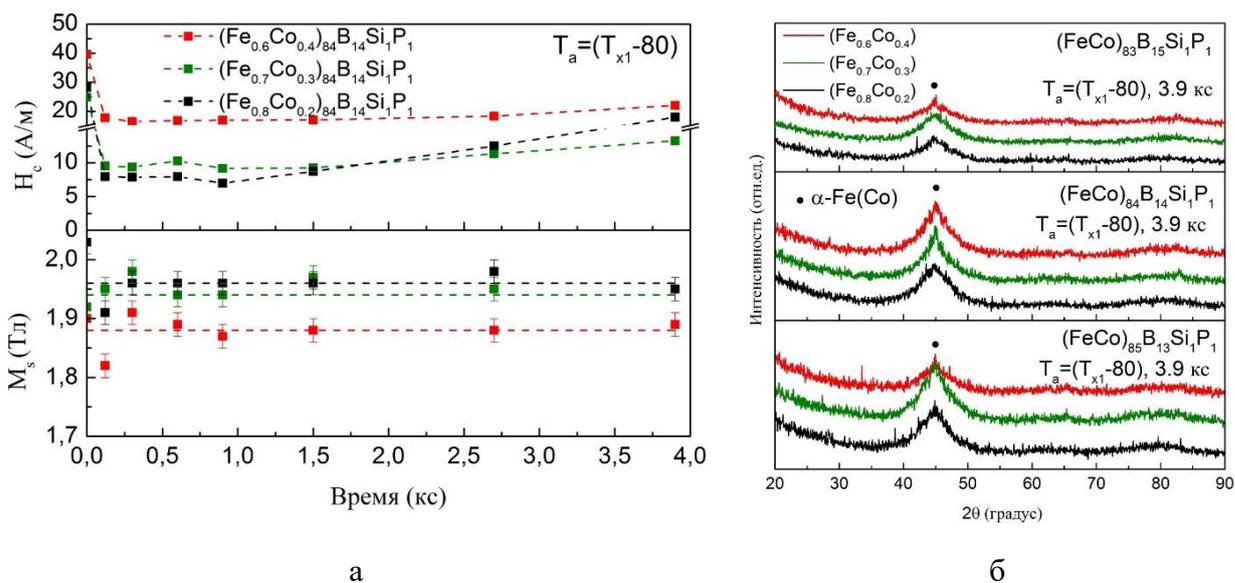


Рисунок 10 – (а) Магнитные свойства после термообработки сплавов $(\text{FeCo})_{84}\text{B}_{14}\text{Si}_1\text{P}_1$, (б) Дифрактограммы сплавов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1\text{P}_1$ после термообработки с максимальным временем выдержки

Введение углерода и фосфора не приводит к сильным изменениям уровня магнитных свойств. После отжига составов $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{C},\text{P})_1$ при $(T_{x1}-80)$ с выдержкой от 0,12 до 1,5 кс удастся получить H_c 6-17 А/м, M_s 1,79-1,99 Тл, что сопоставимо с составами $(\text{FeCo})\text{BSi}$. Применение термообработки $(T_{x1}-80)$ с выдержкой 0,12-1,5 кс к сплавам $(\text{FeCo})_{83-85}\text{B}_{13-15}\text{Si}_1(\text{P},\text{C})_1$ позволяет сохранить аморфную структуру, на дифрактограммах наблюдается размытый диффузный максимум.

С целью изучения влияния доли Fe/Co и малых добавок С и Р на коррозионное поведение материалов были проведены электрохимические испытания сплавов трех систем с содержанием ферромагнитных элементов 84 ат.% при соотношениях $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ и $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$. Были 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 $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$, чем у сплавов с соотношением $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$. Причем у материалов с равной долей ферромагнитных элементов малые добавки углерода и фосфора не оказывают сильного эффекта на характер потенциала коррозии. Следовательно, добавление кобальта носит положительный эффект на повышение коррозионной стойкости магнитомягких аморфных и нанокристаллических материалов. При построении поляризационных кривых у образцов после отжига образцов при температуре $(T_{x1}-80)$ с выдержкой 0,3 кс было также выявлено, что коррозионная стойкость сплавов $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ выше, чем у $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$, а введение малых добавок и углерода, и фосфора приводит к легкому повышению плотности тока.

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 α - (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 опубликованных работ:

- 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.; Опубл. 21.03.2024;
- 2 **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>;
- 3 **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, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 609, 1 June 2023, 122234. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122234>.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] 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>.
- [2] F. Kong, A. Wang, X. Fan, H. Men, B. Shen, G. Xie, A. Makino, A. Inoue, High Bs Fe_{84-x}Si₄B₈P₄Cu_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>.
- [3] 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>.
- [4] 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>.
- [5] 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>.
- [6] Аморфные и нанокристаллические магнитомягкие материалы URL: <https://www.mstator.ru/ru/products/amag> (Дата обращения: 01.06.2024), (n.d.).
- [7] ТУ 14-123-149-2009 “Лента быстрзакаленная из магнитомягких аморфных сплавов и магнитомягкого композиционного материала (нанокристаллического сплава)”, ПАО “Ашинский метзавод,” 2023.
- [8] N. Energy, METGLAS ® 2605-SA1 core, (2018) 1–8.
- [9] E.A. Brandes, G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*. Seventh Edition. 1992
- [10] 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>.