

# СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ю.Н. Гойхенберг, В.Е. Рощин, С.И. Ильин

## STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF AMORPHOUS ALLOYS AS A FUNCTION OF DEGREE OF CRYSTALLINITY

Yu.N. Goykhenberg, V.E. Roschin, S.I. Ilyin

Показано, что определяющую роль в формировании наилучшего комплекса магнитных характеристик аморфно-кристаллических материалов выполняет не только степень кристалличности, но и размеры возникающих нанокристаллитов. Установлены температурные интервалы кристаллизации аморфных сплавов на железной и кобальтовой основах и определен их фазовый состав.

*Ключевые слова:* аморфные, нанокристаллические, магнитные свойства, фазовый состав, степень кристалличности.

It has been demonstrated that the size of formed nanocrystallites contributes to the best magnetic properties in amorphous-crystalline materials as well as degree of crystallinity. Temperature intervals for crystallization of amorphous alloys on the basis of iron and cobalt are established and their phase composition is determined.

*Keywords:* amorphous, nanocrystalline, magnetic properties, phases, degree of crystallinity.

Аморфные сплавы обладают уникальным комплексом физических, механических и коррозионных свойств, что обуславливает их использование в качестве перспективных материалов, в том числе и магнитомягких [1]. Магнитные свойства магнитомягких материалов зависят от их структурного состояния, особенностей доменной структуры, степени стабилизации доменных границ [2]. Изменяя структуру ферромагнитных материалов можно управлять их магнитными свойствами.

В данной работе изучены структура и комплекс магнитных характеристик магнитопроводов, изготовленных из подвергаемых нагреву при различных температурах промышленных аморфных

сплавов на железной и кобальтовой основах 2НСР, 10НСР, 5БДСР, 82КЗХСР и 84КХСР. Аморфная лента этих сплавов была изготовлена на Ашинском металлургическом заводе методом литья плоской струи жидкого металла на поверхность вращающегося охлаждаемого барабана. Она применяется в аморфном или аморфно-нанокристаллическом состоянии в виде готовых изделий – магнитопроводов различного типа и назначения.

Лента всех изученных сплавов имеет толщину 25...30 мкм и находится в рентгеноаморфном состоянии, о чем свидетельствуют присутствующие на дифрактограммах два размытых гало – более интенсивное первое и слабое второе (рис. 1).

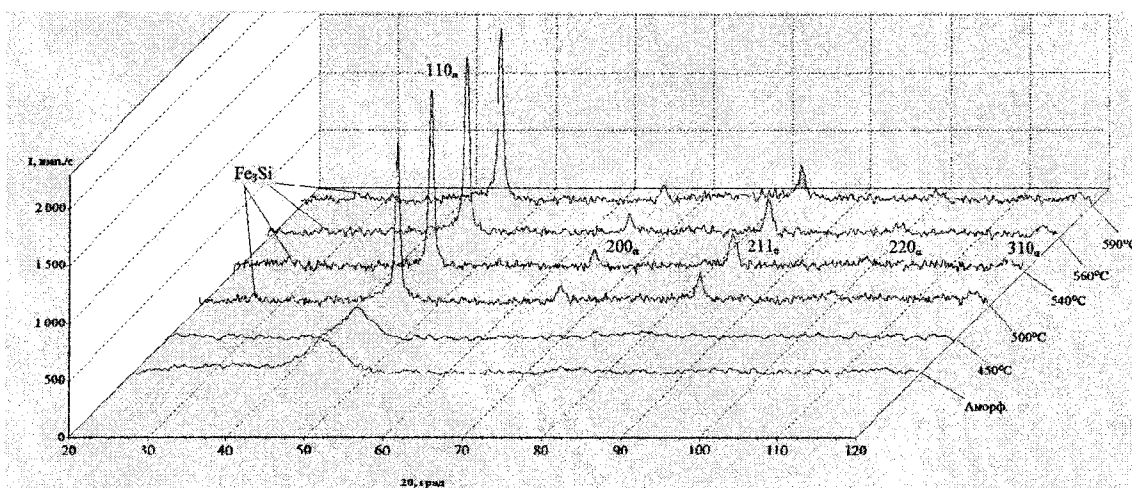


Рис. 1. Дифрактограммы ленты сплава 5БДСР в аморфном и отожженном при различных температурах состояниях (съемка в медном излучении)

На микроэлектроннограммах исходной ленты наблюдается значительно большее число диффузных гало, с увеличением радиуса которых интенсивность также уменьшается (рис. 2). При электронно-микроскопическом исследовании на просвет тонкой фольги исходной ленты на микроскопе JEM 2100 наблюдается характерный для аморфного состояния однородный контраст (см. рис. 2). Однако уже в этом исходном состоянии в сплаве 5БДСР наблюдаются более плотные (темные) наночастицы размером 6...10 нм.

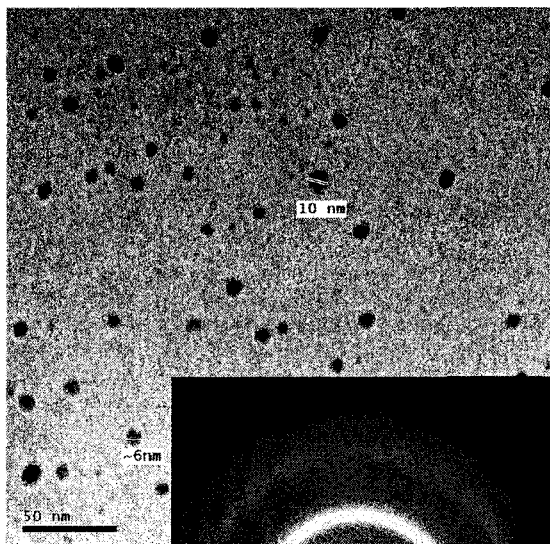


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок и картина микродифракции исходной аморфной ленты 5БДСР

Процесс кристаллизации в случае непрерывного нагрева всех аморфных сплавов по данным

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) протекает в две стадии в близких температурных интервалах 500...600 и 650...750 °С (см. таблицу, рис. 3). Увеличение скорости нагрева от 10 до 20 К/мин приводит к повышению температурных интервалов кристаллизации. Отметим, что кристаллизация в первом температурном интервале происходит с более высоким экзотермическим тепловым эффектом, чем во втором. Нагрев тороидов из аморфной ленты размером 25×15×10 мм в первый температурный интервал кристаллизации сопровождается разогревом их до температуры, которая может превышать заданную температуру печи на 40...90 °С. Применение теплопроводящих медных пластин в качестве термокомпенсаторов уменьшает величину перегрева и позволяет проводить кристаллизацию тороидов при заданной температуре.

Влияние отжига в первом температурном интервале кристаллизации на структуру и свойства изучали на аморфной ленте сплава 5БДСР, который находит применение в нанокристаллическом состоянии и известен как аналог сплава FINEMET [3].

Рентгеноструктурные исследования после отжига сплава 5БДСР на дифрактометре ДРОН-4, снабженном аппаратно-программным комплексом для автоматического управления дифрактометром и регистрации результатов измерений, свидетельствуют о том, что начало кристаллизации при изотермическом отжиге происходит при более низкой температуре, чем при непрерывном нагреве. Часовой отжиг при температуре 450 °С приводит к появлению 7...10 % кристаллитов. При этом на дифрактограмме на фоне первого гало появляется острый пик 110<sub>α</sub>, а также возникают другие сла-

Тепловые эффекты, температура начала и конца кристаллизации аморфных сплавов на железной и кобальтовой основах (скорость нагрева 10 град/мин)

Марка сплава	1-й интервал кристаллизации			2-й интервал кристаллизации		
	$t_{нач}$ , °С	$t_{кон}$ , °С	Тепловой эффект, Дж/г	$t_{нач}$ , °С	$t_{кон}$ , °С	Тепловой эффект, Дж/г
2НСР	497	571	119,9	700	732	3,1
10НСР	528	583	178,5	—	—	—
5БДСР	496	599	68,8	672	711	11,8
82КЗХСР	521	563	71,3	655	716	22,2
84КХСР	508	574	76,1	646	713	16,8

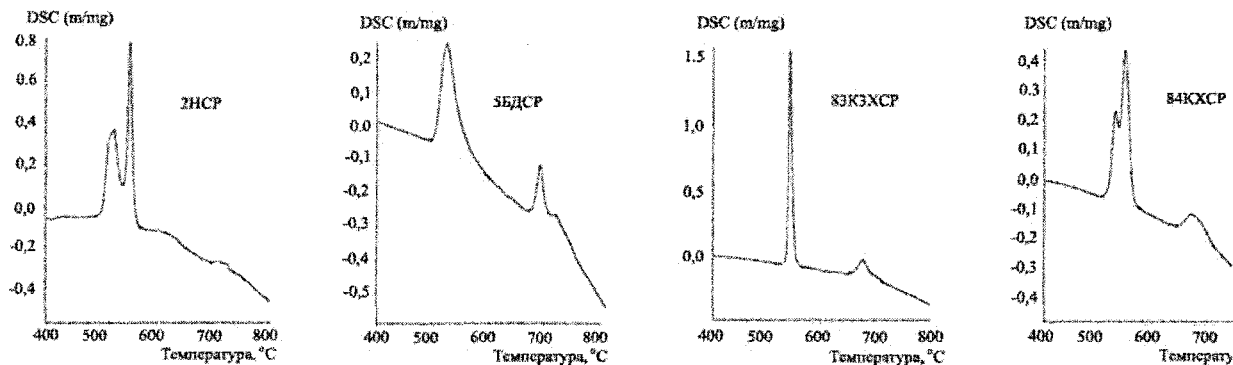


Рис. 3. Кривые ДСК различных аморфных сплавов, полученные при нагреве в атмосфере аргона со скоростью 10 К/мин

бые отражения  $200_{\alpha}$  и  $211_{\alpha}$  кристаллической ОЦК-фазы (см. рис. 1). Повышение температуры изотермического отжига до  $500...560^{\circ}\text{C}$  сопровождается увеличением степени кристалличности до  $30...40\%$  (рис. 4), а нагрев в вакууме в конце первого температурного интервала кристаллизации ( $600^{\circ}\text{C}$ ) вызывает увеличение степени кристалличности до  $55\%$ , т. е. не приводит к полному завершению кристаллизации. Только выдержка в конце второго температурного интервала ( $770^{\circ}\text{C}$ ) сопровождается уже через 15 минут практически полным завершением кристаллизации с образованием  $90\%$  кристаллической фазы.

Заметим, что степень кристалличности определяли рентгеноструктурным методом с помощью программы «кристалличность», основанной на сравнении интерференционной картины в широком интервале углов отражения аморфной ленты, сплава имеющего  $100\%$ -ную кристалличность после отжига в вакууме ленты при температуре  $800^{\circ}\text{C}$ , и исследуемого образца с учетом рассеяния рентгеновских лучей воздухом в том же интервале углов.

Незавершенность кристаллизации в первом температурном интервале связана с малой растворимостью Nb, V и Si в растворе  $\alpha\text{-Fe}$ . Как показано в работе [4], происходит переход этих элементов из зоны кристаллизации  $\alpha$ -твердого раствора кремния в железе в зону остаточной аморфной фазы. При этом происходит возрастание и стабилизация устойчивости аморфной фазы к кристаллизации, а процесс роста возникающих нанокристаллов затормаживает присутствующий в сплаве 5БДСР ниобий.

Комплексные исследования, включающие рентгеноструктурный фазовый анализ в различном излучении, анализ микроэлектроннограмм, полученных при съемке тонких фольг на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100, и определение химического состава в микрообъемах на растровом электронном микроскопе JEOL,

снабженном энергодисперсионным анализатором JSM-6460LV, позволили установить фазовый состав и картину распределения химических элементов. Установлено, что при кристаллизации аморфной ленты сплава 5БДСР формируются два  $\alpha$ -твердых раствора с ОЦК-решеткой, один из которых представляет собой твердый раствор преимущественно кремния ( $15...18$  ат. %) в железе (основная матрица), а второй, располагающийся на границах матричного – ниобия ( $16...18$  ат. %) и кремния в железе. Обнаружены также силициды  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , промежуточные твердые растворы с меньшей концентрацией ниобия ( $6...10$  ат. %), двойная эвтектика, бориды переменного состава, медь и нерастворенные при плавке частицы Nb или NbC.

Показано, что уже образование незначительного количества кристаллической фазы ( $5...10\%$ ) путем отжига аморфной ленты в температурном интервале  $450...480^{\circ}\text{C}$  улучшает комплекс магнитных характеристик по сравнению с исходным аморфным состоянием (рис. 5).

Более высокие магнитные свойства (коэрцитивная сила  $H_C$  намного ниже, индукция насыщения  $B_M$  и магнитная проницаемость  $\mu_{\text{max}}$  выше, а степень прямоугольности петли гистерезиса  $B_r/B_M$  меньше) формируются в магнитопроводах в результате отжига в середине первого температурного интервала кристаллизации  $520...560^{\circ}\text{C}$ , когда образуется примерно одинаковое количество ( $35...40\%$ ) кристаллической фазы (см. рис. 4). Изотермические выдержки магнитопроводов при температуре конца первого интервала кристаллизации ( $590...600^{\circ}\text{C}$ ), вызывающие сравнительно небольшой дополнительный прирост степени кристалличности до  $50...55\%$ , сопровождаются катастрофическим ухудшением магнитных характеристик, уровень которых становится намного ниже требуемых по техническим условиям.

Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что определяющую роль в формировании наилучшего комплекса магнитных характеристик

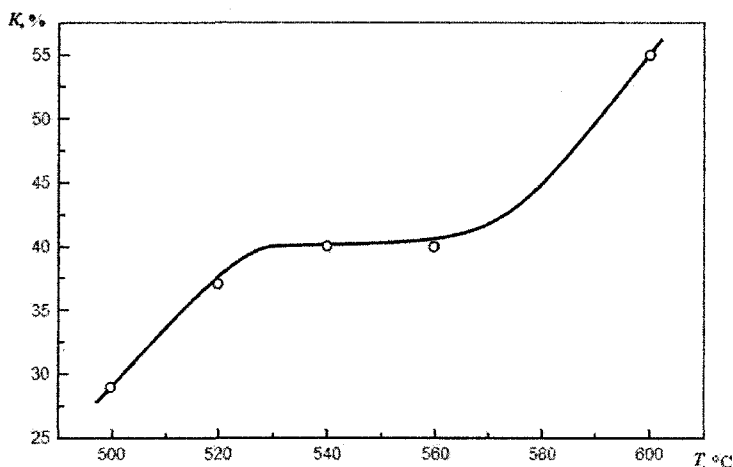


Рис. 4. Изменение степени кристалличности ленты сплава 5БДСР в зависимости от температуры отжига ( $\tau = 0,5$  ч)

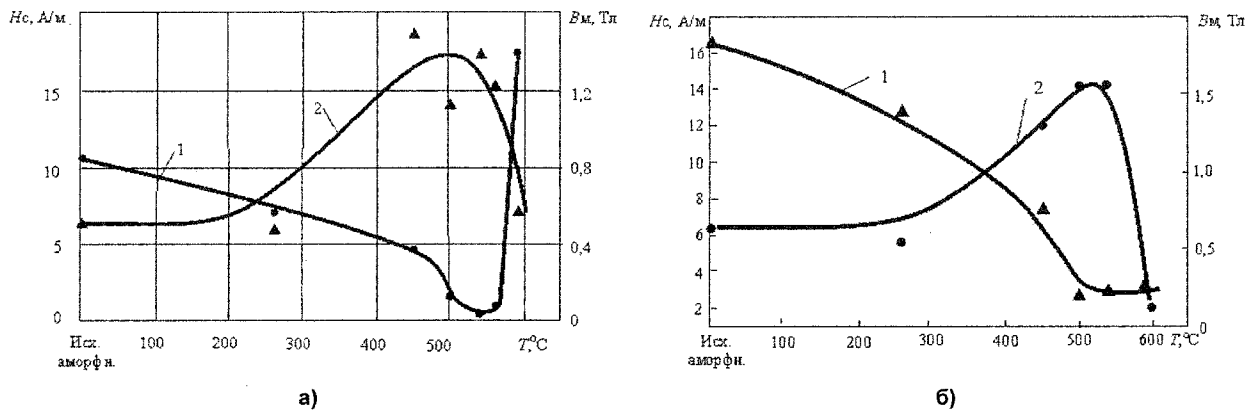


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  (1) и индукция насыщения  $B_m$  (2), измеренных в постоянном поле (а) и при частоте 50 Гц (б), от температуры отжига магнитопроводов из сплава 5БДСР

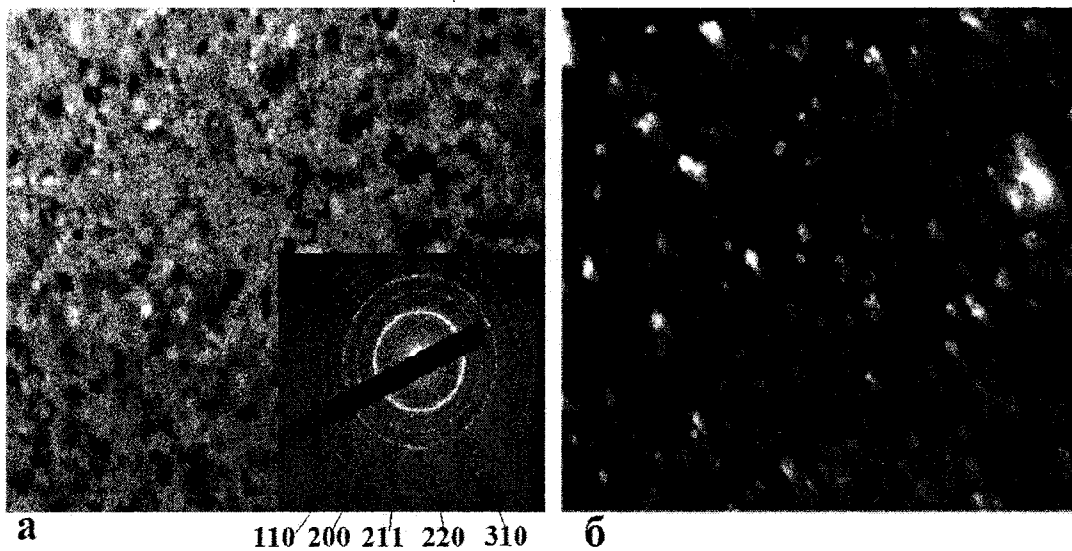


Рис. 6. Микроэлектронограмма, светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения структуры аморфной ленты 5БДСР, подвергнутой отжигу в течение 30 мин при 540 °С

магнитопроводов при кристаллизации аморфной ленты в районе 540 °С, когда образуется около 40 % кристаллической фазы с ОЦК-решеткой и незначительное количество силицидов  $Fe_3Si$ , играет не только количество кристаллической фазы, но и, по-видимому, размеры возникающих нанокристаллитов.

При электронно-микроскопических исследованиях фольг отожженной при температуре 540 °С аморфной ленты сплава 5БДСР наблюдается аморфно-нанокристаллическое состояние (рис. 6). Возникшие нанокристаллиты имеют различную ориентировку, о чем свидетельствует разный контраст их изображения, хотя на темнопольном снимке (рис. 6, б) видны дисперсные нанокристаллиты, выстроенные в цепочки.

При этом на микроэлектронограммах присутствует менее размытое, чем в исходном аморфном состоянии, первое интенсивное гало, на фоне которого можно различить рефлексы от отдельных зерен, и большое число менее интенсивных интерференционных колец, включающих точечные реф-

лексы зерен (рис. 6, а). Интерференционные кольца идентифицируют ОЦК-фазу, а одиночные рефлексы, расположенные вне колец, являются отражениями от других фаз. Как показано в работе [5], отжиг в течение одного часа при температуре 530 °С переводил ленту 5БДСР в аморфно-нанокристаллическое состояние с наиболее часто встречающимся размером зерен 8 нм, но не превышающим 15 нм, в то время как отжиг при температуре 580 °С и выше вызывал резкое укрупнение зерен и катастрофическое ухудшение магнитных характеристик.

Эти результаты подтверждаются определением среднего размера кристаллитов по уширению интерференционных линий [6], на основе которых построен график зависимости размера зерен от температуры отжига аморфной ленты. Показано, что минимальный размер кристаллитов составлял 10...20 нм после отжига при температуре 520 °С. Отжиг в интервале 580...710 °С приводил к росту зерен до 25...30 нм, а начиная с температуры 740 °С размер кристаллитов становился более 150 нм.

Заметим, что наиболее важную роль в формировании нанокристаллической структуры в сплаве 5БДСР играет медь, которая, как установлено в работе [4], уменьшает критический размер зародыша образования кристаллической фазы примерно до 4 нм, что почти в два раза меньше, чем для подобных сплавов без меди.

Таким образом, наиболее низкая коэрцитивная сила и наибольшие значения индукции насыщения и магнитной проницаемости при минимальной степени прямоугольности петли гистерезиса магнитопроводов из сплава 5БДСР формируются при отжиге в середине первого температурного интервала кристаллизации, в результате которого возникает аморфно-нанокристаллическое состояние с содержанием примерно 40 % кристаллической фазы и размерами кристаллитов не превышающими 10...15 нм.

#### **Литература**

1. *Аморфные металлические сплавы* / под ред. Ф.Е. Люборского. – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.
2. *Особенности структуры и магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа и*

*кобальта в зависимости от условий нанокристаллизации* / Н.И. Носкова, В.В. Шулика, А.Г. Лаврентьев и др. // *Журнал технической физики*. – 2005. – Т. 75. – Вып. 10. – С. 61–65.

3. Ohnuma, M. *Small-angle neutron scattering and differential scanning calorimetry studies on the copper clustering stage of Fe–Si–B–Nb–Cu nanocrystalline alloys* / M. Ohnuma, K. Hono, S. Linderoth, J.S. Pedersen, Y. Yoshizawa, H. Onodera // *Acta materialia*. – 2000. – Vol. 48. – P. 4783–4790.

4. Кекало, И.Б. *Нанокристаллические магнитно-мягкие материалы: курс лекций* / И.Б. Кекало. – М.: МИСиС. – 2000. – 227 с.

5. *Электронномикроскопическое и мессбауэровское исследование структуры и строения  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$  в нанокристаллическом состоянии* / Н.И. Носкова, В.В. Сериков, А.А. Глазер и др. // *Физика металлов и металловедение*. – 1992. – № 7. – С. 80–86.

6. Назипов, Р.А. *Процессы нанокристаллизации в аморфных сплавах системы Fe–Cu–Nb–Si–B* / Р.А. Назипов, А.В. Митин, Н.А. Зюзин // *Ученые записки Казанского государственного университета*. – 2005. – Т. 147. – С. 80–96.

**Поступила в редакцию 14 марта 2011 г.**