

УДК 669.255

С.Б. Ломов<sup>1</sup>, Т.В. Соколова<sup>2</sup>, М.Ю. Малькова<sup>2</sup>, А.Н. Задиранов<sup>3</sup>**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-3-3

*Рассмотрено влияние термической обработки на магнитные и механические свойства аморфного быстрозакаленного магнитомягкого сплава на основе кобальта. Показаны экспериментальные результаты зависимости микротвердости, удельного электросопротивления, начальной магнитной проницаемости, максимальной магнитной проницаемости, магнитной индукции насыщения и коэрцитивной силы в зависимости от температуры. Представлены результаты исследования влияния термической обработки на эффективную магнитную проницаемость в переменном магнитном поле. На основании проведенных исследований сделано заключение об оптимальном режиме термической обработки. Проведенные исследования позволяют установить область применения данного материала и оптимизировать магнитные свойства. Полученные результаты анализируются с позиций современных представлений.*

**Ключевые слова:** быстрозакаленный сплав, термическая обработка, структура, коэрцитивная сила, магнитная индукция, начальная магнитная проницаемость, максимальная магнитная проницаемость, микротвердость, рентгеноструктурный анализ.

*Influence of thermal processing on magnetic and mechanical properties of the amorphous fast-quenched soft magnetic alloy on the basis of cobalt is considered. In work experimental results of dependence of microhardness, specific electroresistance, initial magnetic conductivity, the maximum magnetic conductivity, magnetic induction of saturation and coercive force depending on temperature are shown. Results of research of influence of thermal processing on effective magnetic conductivity in alternating magnetic field are provided. On the basis of the carried-out researches the conclusion about optimum mode of thermal processing is made. The conducted researches will allow to establish scope of this material and to optimize magnetic properties. The received results are analyzed from positions of modern representations.*

**Keywords:** fast-quenched alloy, heat treatment, thermal analysis, structure, coercive force, magnetic flux density, initial magnetic permeability, maximum permeability, microhardness, x-ray analysis.

<sup>1</sup> Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup> Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов» [Federal state autonomic institution of high professional education «RUDN University»]; e-mail: rector@rudn.university

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное военное образовательное учреждение высшего образования «Академия гражданской защиты Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий» [“Federal State Educational Institute of Higher Professional Education Civil Defence Academy EMERCOM of Russia”]; e-mail: agz@amchs.ru

**Введение**

Аморфные металлические материалы представляют одну из последних инноваций XX в. Аморфные сплавы на основе кобальта с близкой к нулю магнитоотрицательностью являются современными магнитомягкими материалами для электронной техники. Использование этих сплавов в радиоэлектронной промышленности в качестве магнито-

проводов обеспечивает создание устройств нового поколения, параметры которых основываются на уникальности свойств кобальтовых аморфных магнитомягких сплавов [1–4].

Для сплавов этой группы (как и для других аморфных ферромагнетиков) характерна температурная нестабильность магнитных, электрических и механических свойств, которая обусловлена протеканием обратимых и необратимых процессов структурной релаксации, которая в значительной степени может ухудшать эксплуатационные свойства конечных изделий [5, 6].

Важную роль в формировании магнитных свойств аморфных сплавов играет магнитоупругая анизотропия, связанная как с внутренними напряжениями, возникающими в материале в процессе закалки из жидкого состояния, так и с приложенными внешними усилиями.

В данной работе исследовали влияние термической обработки на физические и механические свойства аморфного сплава на основе кобальта, что позволило установить область применения данного материала и оптимизировать магнитные свойства.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12.1. «Металлические композиционные материалы (МКМ), армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [7].

### Материалы и методы

Аморфный сплав состава  $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_{72}(\text{SiB})_{28}$  получали методом быстрой закалки струи расплавленного металла на внешней поверхности вращающегося медного барабана при скорости охлаждения  $\sim 10^6$  К/с. Ширина полученной ленты составляла 0,015 м, толщина  $0,22 \cdot 10^{-8}$  м.

Температуру кристаллизации определяли в процессе последующего нагревания с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) при скорости нагрева 20 К/мин.

Структурные исследования проводили методом рентгеновской дифрактометрии. Для определения величин магнитной индукции насыщения и коэрцитивной силы записывали петли гистерезиса с помощью флюксметра TRF-4.

Эффективную магнитную проницаемость на частотах 1,1–10 МГц определяли с помощью высокочастотного моста ВМ-431 Е фирмы TESLA. В обоих случаях использовали тороидальные образцы.

Удельное электросопротивление определяли компенсационным методом с помощью низкоомного потенциометра и эталонной катушки сопротивления. Твердость определяли на микротвердомере ПМТ-3.

Термическую обработку проводили в вакуумированных ампулах по режиму: нагрев до температуры  $T_a$ , выдержка в течение 1800 с, охлаждение в воде. Свойства исследовали при комнатной температуре.

### Результаты

Экспериментальные результаты зависимости микротвердости  $H_c$ , удельного электросопротивления  $\rho$ , начальной магнитной проницаемости  $\mu_{\text{нач}}$ , максимальной магнитной проницаемости  $\mu_{\text{max}}$ , магнитной индукции насыщения  $B_S$  и коэрцитивной силы  $H_c$  в зависимости от температуры  $T_a$  приведены на рис. 1.

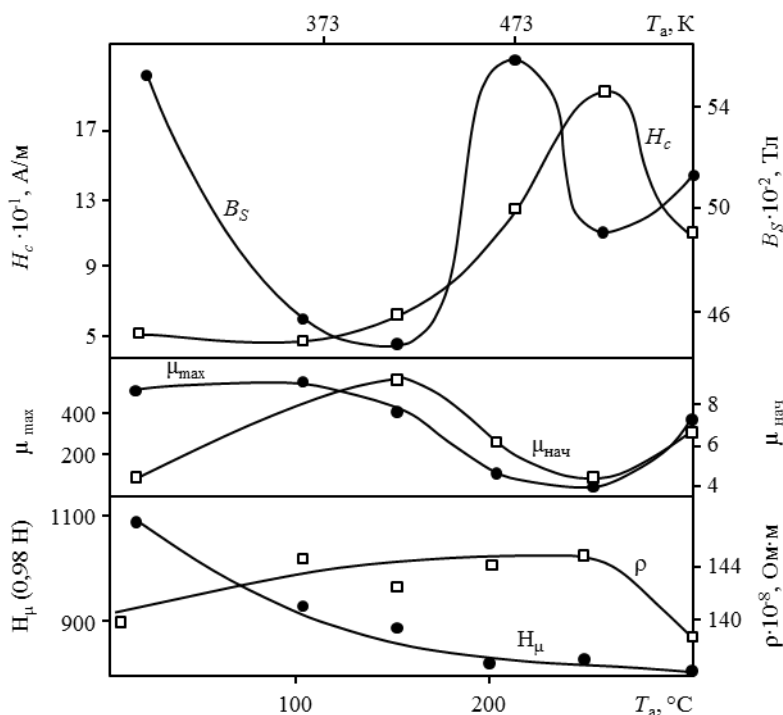


Рис. 1. Влияние термической обработки на коэрцитивную силу  $H_c$ , магнитную индукцию насыщения  $B_S$ , начальную  $\mu_{нач}$  и максимальную  $\mu_{max}$  магнитную проницаемость, удельное электросопротивление  $\rho$  и микротвердость  $H_\mu$  [9]

Измерение микротвердости затруднено из-за хрупкости сплава после термообработки и малой толщины ленты. Для предотвращения разрушения образцов при индентировании применяли малые нагрузки (0,98 Н). В результате получали отпечатки размером  $12 \times 15$  мкм, что привело к разбросу результатов измерения. Хрупкость сплава, термообработанного при  $>573$  К, не позволила измерить свойства, за исключением микротвердости. Микротвердость в закаленном состоянии составляла 1100, монотонно снижаясь с повышением температуры  $T_a$  – до 800. При последующих нагревах, начиная с 632 К, твердость постепенно возрастала, достигая первоначальных значений после термической обработки при 723–773 К. Удельное электросопротивление в исследованном интервале температур  $T_a$  составило 4–4,5 Ом·мм<sup>2</sup>/м.

Магнитные свойства ферромагнитных сплавов, как известно, чувствительны к термической обработке. Изменение магнитных свойств исследованного сплава в зависимости от температуры  $T_a$  носит сложный и неоднозначный характер. После нагрева до 373 К наблюдается снижение значений  $H_c$  и  $B_S$  и увеличение значений  $\mu_{нач}$  и  $\mu_{max}$ . Такое изменение свойств может быть связано со снятием остаточных напряжений в процессе композиционного и топологического упорядочения [8, 9]. При дальнейшем повышении температуры до 473–523 К наблюдается повышение значений  $B_S$  и  $H_c$  (в 4 раза) и снижение значений  $\mu_{нач}$  и  $\mu_{max}$ . Следует отметить, что в указанном температурном интервале величины  $B_S$  и  $H_c$  проходят через максимум, а магнитная проницаемость – через минимум. Увеличение величины  $H_c$  с повышением температуры отмечается в работах [9–13].

Как известно, коэрцитивная сила обусловлена многими факторами: вкладом от процессов движения стенок доменов и поверхностных дефектов, анизотропией вследствие появления продуктов кристаллизации. По мнению авторов работ [14–18], повышение величины  $H_c$  и снижение значений  $\mu$  в результате термической обработки представляет собой одну из разновидностей магнитного последствия. Даже при отсут-

ствии внешнего магнитного поля происходит направленное упорядочение. Оно имеет локальный характер в соответствии с распределением магнитных доменов, существующих в материале во время нагрева. В результате происходит стабилизация или закрепление доменных стенок, причем эти явления превалируют над процессом снятия напряжений во время термической обработки.

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

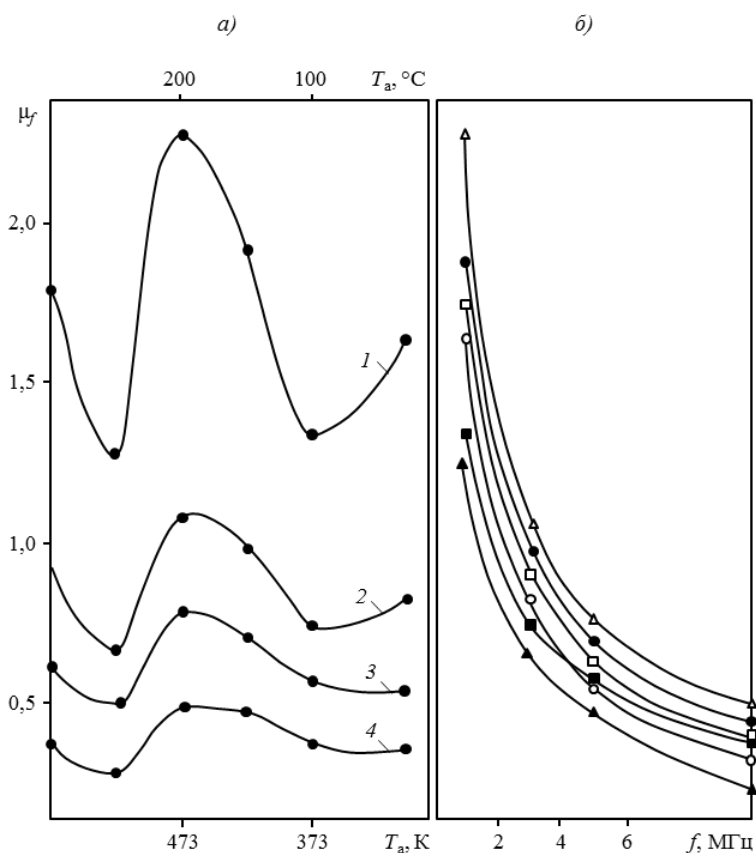


Рис. 2. Влияние термической обработки (а) и частоты переменного поля (б) на эффективную магнитную проницаемость [9] при  $f$  (а), равной 1,1 (1), 3 (2), 5 (3) и 10 МГц (4); при температуре  $T_a$  (б): 373 (■), 423 (●), 473 (△), 523 (▲) и 573 К (□), ○ – в исходном состоянии

Влияние термической обработки на эффективную магнитную проницаемость  $\mu_f$  в переменном магнитном поле показано на рис. 2. Для исследованного сплава характерно резкое падение проницаемости (в 4–5 раз) с увеличением частоты от 1 до 10 МГц, что является закономерным в соответствии с моделью затухания вихревых токов. Повышение величины магнитной проницаемости после термической обработки наиболее заметно на малых частотах, при частоте 10 МГц это различие уменьшается. Следует отметить, что после нагрева до  $T_a=573$  К наблюдается тенденция к повторному росту уровня магнитных характеристик, но это сопровождается интенсивным охрупчиванием материала.

### Обсуждение и заключения

По своим техническим показателям сплавы для магнитных головок должны иметь следующие характеристики: магнитная индукция насыщения  $B_S$  – не менее 0,85–0,9 Тл – для записи и 0,55 Тл – для воспроизведения; коэрцитивная сила  $H_c$  – не более 2 А/м; начальная магнитная проницаемость  $\mu_{нач}$  – не менее 25000 Гс/Э – для воспроизводства и 10000 Гс/Э – для записи; максимальная магнитная проницаемость  $\mu_{max}$  – не менее 150000 Гс/Э; амплитудная магнитная проницаемость на частоте 1 МГц: 2000 Гс/Э, на частоте 10 МГц: 1500 Гс/Э; удельное электросопротивление – не менее 130 мкОм·см; твердость по Виккерсу – не менее 800 ед.

Что касается магнитной индукции насыщения, то, проводя отжиг при температуре 473 К, можно значительно повысить эту величину. К сожалению, значение начальной магнитной проницаемости как в исходном состоянии, так и после отжига в исследованном температурном интервале, ниже уровня предъявляемых требований, причем с повышением температуры отжига наблюдается снижение данной характеристики. Значения максимальной магнитной проницаемости соответствуют или превышают необходимый уровень, сохраняя его и после отжига при температуре 473 К. Термообработка влияет и на частотные характеристики исследованных сплавов. Так, отжиг при температуре 473 К увеличивает магнитную проницаемость на частоте 1,1 МГц на 500–700 Гс/Э, тем самым способствуя достижению необходимого значения. Однако на высоких частотах (10 МГц) влияние отжига на магнитную проницаемость уменьшается. Таким образом, учитывая невозможность одновременного получения всего необходимого комплекса свойств, следует признать оптимальной термообработкой отжиг при 473 К.

Необходимо отметить, что повышение уровня магнитных свойств магнитомягких аморфных сплавов должно идти как путем изыскания новых композиций и использования различных термообработок, в том числе с наложением магнитных полей и напряжений и без них, так и за счет улучшения самой технологии изготовления аморфных сплавов (контроля температуры перегрева расплава, точности размеров сопла, скорости охлаждения расплава и др.). В частности, использование, например, закалки в вакууме позволит снизить величину коэрцитивной силы  $H_c$  в 2–3 раза. Более низким значениям  $H_c$  будут соответствовать более высокие значения магнитной проницаемости и меньшие потери на высоких частотах [19].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Назарова Н.В. Влияние диспрозия и кобальта на температурную зависимость намагниченности и фазовый состав материала системы Nd–Dy–Fe–Co–B // МиТОМ. 2007. №4. С. 3–10.
2. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Чабина Е.Б. Влияние церия и иттрия на магнитные свойства и фазовый состав материала системы Nd–Dy–Fe–Co–B // МиТОМ. 2005. №10. С. 25–29.

3. Давыдова Е.А., Чабина Е.Б., Моисеева Н.С. Влияние гадолиния, а также способа его введения на структуру и фазовый состав магнитотвердого спеченного материала системы Pr–Dy–Fe–Co–B // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 56–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-56-59.
4. Каблов Е.Н., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Оспенникова О.Г., Резчикова И.И. Роль бора в формировании магнитных свойств спеченных материалов Nd–Dy–Fe–Co–B с высоким содержанием кобальта // *Металлы*. 2014. №2. С. 35–36.
5. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Чабина Е.Б. Влияние празеодима на магнитные свойства и фазовый состав материала системы Nd–Pr–Dy–Fe–Co–B // *МиТОМ*. 2005. №6 (600). С. 12–16.
6. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.11.2016).
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнотермически обработанных сплавов с применением эталона // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 9–11.
9. Кекало И.Б. Аморфные магнитные материалы. М.: МИСиС, 2002. 173 с.
10. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta materialia*. 2000. Vol. 48. P. 279–306.
11. Lee M.C., Lin C.Y., Chin T.S. High permeability nano-crystalline FeSiBTaAg ribbons obtained by direct casting // *Intermetallics*. 2007. Vol. 15. No. 12. P. 1564–1567.
12. Shahri F. et al. Structural characterization and magnetoimpedance effect in amorphous and nano-crystalline AlGe-substituted FeSiBNbCu ribbons // *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2007. Vol. 312. No. 1. P. 35–42.
13. Шалыгина Е.Е., Абросимова Н.М., Комарова М.А., Молоканов В.В. Исследование магнитных свойств и микромагнитной структуры многокомпонентных Fe<sub>61.4</sub>Ni<sub>3.6</sub>Cr<sub>3.2</sub>Si<sub>2.4</sub>Nb<sub>7.8</sub>Mn<sub>3.6</sub>B<sub>18</sub> аморфных лент // *Журнал технической физики*. 2004. Т. 74. №9. С. 127–130.
14. Zhang T., Inoue A. Bulk Glassy Alloys in (Fe, Co, Ni)–Si–B System // *Materials Transactions (Japan)*. 2001. Vol. 42. No. 6. P. 1015–1018.
15. Гойхенберг Ю.Н., Рошин В.Е., Ильин С.И. Структура и магнитные свойства аморфных сплавов в зависимости от степени кристаллизации // *Вестник ЮУрГУ*. 2011. №14. С. 24–28.
16. Johnson W.L. Bulk amorphous metal – An emerging engineering material // *JOM*. 2002. Vol. 54. Issue 3. P. 40–43.
17. Воркачев К.Г., Чуева Т.Р., Мохирев И.И. и др. Дефекты аморфных металлических проводов, полученных различными методами быстрой закалки расплава // *Перспективные материалы*. 2010. №4. С. 76–82.
18. Faxiang Qin, Hua-Xin Peng. Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials // *Progress in Materials Science*. 2013. Vol. 58. P. 183–259.
19. Мохирев И.И., Чуева Т.Р., Заболотный В.Т. и др. Прочностные и пластические свойства протяженных аморфных проводов из Co-сплава, полученных с использованием различных методов быстрой закалки расплава // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. №7. С. 31–35.