

PACS numbers: 07.55.-w, 75.50.Bb, 75.50.Kj, 75.60.Ej, 81.05.Kf, 81.07.Bc, 81.40.Rs

Вплив термооброблення на магнетом'які властивості аморфних стопів $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, легованих Ni та Mo

М. І. Захаренко, А. В. Носенко, В. К. Носенко*, М. П. Семенько,
Г. М. Зелінська*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна*

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

В роботі представлено результати дослідження впливу ізохронних відпалів на початкову магнетну проникність μ_i та коерцитивну силу H_c аморфних стопів типу Metglas на основі Fe. В якості об'єктів дослідження було обрано стопи $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, леговані ніклем (до 6 ат.%) та молібденом (до 3 ат.%). Показано, що залежність зазначених характеристик від температури відпалу є немонотонною, та встановлено домінуючі фактори, які визначають характер зміни H_c і μ_i . Для кожного стопу встановлено оптимальні температури відпалу.

Influence of the isochronal annealing on initial permeability μ_i and coercivity H_c of Fe-based Metglas-type amorphous alloys is studied. $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ alloys alloyed with nickel (up to 6 at.%) and molybdenum (up to 3 at.%) are chosen for investigation. The dependences of mentioned parameters on the annealing temperature are shown to be nonmonotonic. Key factors, which determine the behaviour of H_c and μ_i upon annealing temperature, are revealed. The optimal values of the annealing temperature are determined for each alloy.

В работе представлены результаты исследования влияния изохронных отжигов на начальную магнитную проницаемость μ_i и коэрцитивную силу H_c аморфных сплавов типа Metglas на основе Fe. В качестве объектов исследования были выбраны сплавы $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, легированные никелем (до 6 ат.%) и молибденом (до 3 ат.%). Показано, что зависимость указанных характеристик от температуры отжига является немонотонной, и установлены доминирующие факторы, определяющие характер изменения H_c и μ_i . Для каждого сплава определено оптимальное значение температуры кристал-

лизации.

Ключові слова: аморфні стопи, магнетна проникність, коерцитивна сила, відпал.

(Отримано 1 березня 2011 р.)

1. ВСТУП

Досягнення останніх років у галузі фізики конденсованого стану тісно пов'язано з розробкою нових матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками. Серед них важливе місце займають металічні системи з композиційною та топологічною неупорядкованістю, зокрема аморфні металічні стопи (АМС), які є предметом інтенсивних досліджень [1, 2]. Це зумовлено як перспективністю практичного використання таких матеріалів, так і необхідністю з'ясування фізичної природи формування їх властивостей. Багато важливих з точки зору практичного використання функціональних властивостей АМС безпосередньо залежать від їх електронної та атомової структури. Серед найбільш важливих з точки зору практичного застосування АМС варто зазначити, насамперед, характеристики магнетування (коерцитивна сила, магнетна проникність, втрати на перемагнетування) [3–5].

Серед низки магнетом'яких стопів, які вже зараз використовуються для виготовлення елементів магнетопроводів, варто особливо відмітити АМС типу Metglas на основі системи Fe–Si–B з індукцією насиченості $B_s = 1,5\text{--}1,6$ Тл, втратами на перемагнетування $W = 130\text{--}160$ Вт/кг при $B = 0,2$ Тл на частоті 100 кГц, низькою коерцитивною силою H_c та відносно високим значенням початкової магнетної проникності μ_i [6, 7]. Ці стопи засвідчили свою перевагу над багатьма традиційними кристалічними магнетом'якими матеріалами (пермалої, кременисті криці). Так, наприклад, промисловий стоп Metglas 2605S-3A ($\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$) з успіхом використовують у США при виготовленні трансформаторів для частоти 60 Гц [8]. Слід, однак, зазначити, що рівень функціональних магнетних властивостей стопів цієї системи одразу після гартування не є оптимальним і для їх поліпшення застосовують спеціальні режими термічного оброблення, які здійснюють при температурах, нижчих за температуру кристалізації T_x . Оптимальні режими термооброблення, очевидно, пов'язані з вихідним структурним станом АМС, який, в свою чергу, визначається як хемічним складом (нааявністю легувальних домішок), так і термічною передісторією аморфних стрічок. На жаль, цей взаємозв'язок у літературі висвітлений вкрай недостатньо.

Тому метою цієї роботи було встановлення закономірностей зміни таких важливих характеристик, як H_c і μ_i АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, леґо-

ваних Ni й Mo, за ізохронних відпалів при $T < T_x$ з метою визначення оптимальних режимів термооброблення зазначеного класу АМС.

Об'єктами досліджень були аморфні стрічки на основі стопу $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, леговані ніклем (до 6 ат.%) та молібденом (до 3 ат.%). Стопи виготовляли з хемічно чистих компонент гартуванням розтопу на диску з хромистої бронзи діаметром 600 мм зі швидкістю охолодження приблизно $5 \cdot 10^5$ К/с від одної температури ежекування $T_{eg} = 1340 \pm 10^\circ\text{C}$. Вимірювання магнетних характеристик стрічок (коерцитивної сили та початкової магнетної проникності) здійснювали на тороїдних осердях розміром $20 \times 25 \times h$ мм³ (внутрішній діаметр \times зовнішній діаметр \times ширина стрічки). Вимірювальна та польова обвитки (5 і 25 зв'язів відповідно) навивались на готове осердя після його розміщення в захисному боксі. Для визначення впливу термооброблення на зазначені характеристики АМС тороїдні зразки відпалювали при різних температурах в інтервалі 500–740 К протягом 30 хв. у захисній атмосфері аргону. Значення H_c визначали стандартним індукційно-неперервною методом вимірювання динамічної петлі перемагнетування з використанням вимірювального комплексу «MS-02 В-Н Аналізатор». Точність визначення напруженості магнетного поля та магнетної індукції складала, відповідно, 0,002 А/м та 0,012 Т. Початкову магнетну проникність визначали методом експрес-контролю за фактором індуктивності на частотах 50 і 100 кГц, при цьому чинне значення сили струму в польовій обвитці складало 140 мА для всіх зразків.

Характер залежностей H_c і μ_i від температури відпалу T_a виявилися подібними для всіх зразків, тому на рис. 1–3 для ілюстрації наведено залежності лише для деяких з досліджених АМС. Після відпалів при температурах, нижчих $\cong 500$ К H_c і μ_i залишаються практично незмінними для усіх стопів. При подальшому зростанні T_a значення H_c зменшуються більш, аніж удвічі, сягаючи мінімуму в інтервалі температур 650–720 К. Зазначимо, що положення мінімуму залежить від хемічної природи та вмісту легувальної домішки і корелює з температурою початку кристалізації АМС T_x , яка була визначена нами в [9]. Особливо чітко ця кореляція виявляється при легуванні АМС базового складу молібденом. Зауважимо, що температура мінімуму залишається при цьому помітно нижчою за T_x . При подальшому збільшенні температури відпалу спостерігається швидке і сильне (більш, аніж на порядок) зростання коерцитивної сили. Закономірності зміни μ_i при зростанні T_a є антибатними по відношенню до тих, що спостерігаються для коерцитивної сили, відображаючи тим самим добре відоме співвідношення [10]:

$$H_c(\mu_i - 1) = I_s \frac{\delta_H}{L}, \quad (1)$$

де I_s — магнетованість насиченості АМС; δ_H — характеристичний

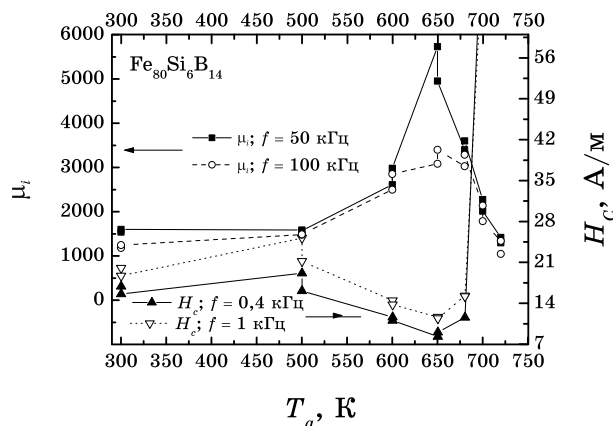


Рис. 1. Залежність коерцитивної сили H_c і початкової магнетної проникності μ_i АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ від температури ізохронного відпалу T_a .

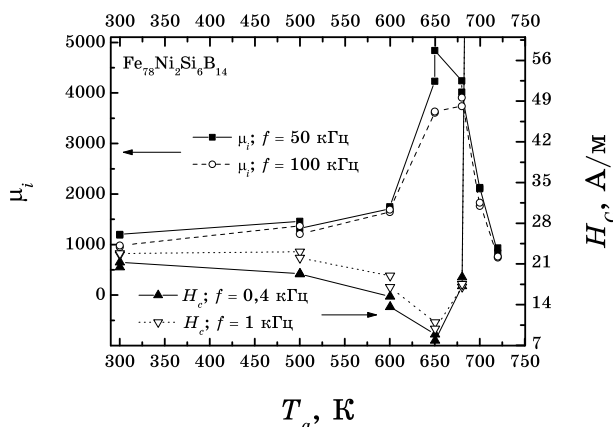


Рис. 2. Залежність коерцитивної сили H_c і початкової магнетної проникності μ_i АМС $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_2\text{Si}_6\text{B}_{14}$ від температури ізохронного відпалу T_a .

розмір домени; \bar{L} — середня віддаль між центрами піннінгу доменних меж.

Зважаючи на це співвідношення, причини зміни параметрів H_c і μ_i є ідентичними. Тому надалі ми будемо більш детально обговорювати механізми впливу термооброблення лише по відношенню до коерцитивної сили. Як відомо, величина коерцитивної сили визначається механізмами перемагнетування і є структурно-чутливою характеристикою матеріалу. Отже, природа коерцитивної сили в аморфних стопах визначається тими ж факторами, що і у звичайних кристалічних матеріалах. За класифікацією Х. Кронмюллера [11] таких факторів (у порядку зменшення їх впливу на значення

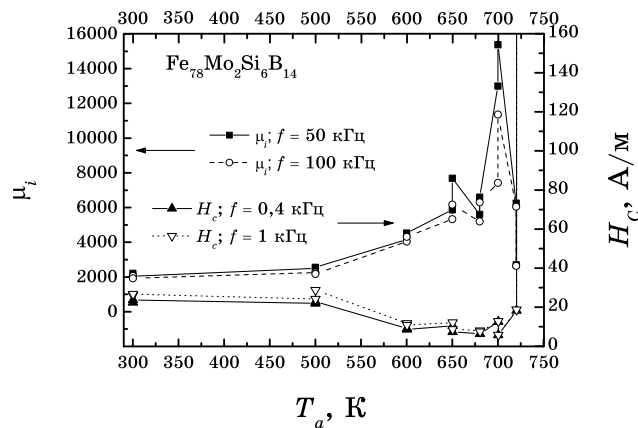


Рис. 3. Залежність коерцитивної сили H_c і початкової магнетної проникності μ_i АМС Fe₇₈Mo₂Si₆B₁₄ від температури ізохронного відпалу T_a .

H_c АМС) можна виділити п'ять:

- об'ємний піннінг доменних меж, зумовлений дефектами структури в магнетострикційних стопах ($H_{c1} \sim 10$ А/м);
- ефекти релаксації, зумовлені локальними змінами структури АМС ($H_{c2} \cong 1$ А/м);
- вплив дефектів поверхні ($H_{c3} < 0,5$ А/м);
- вплив атомових кластерів (областей з хемічним близьким порядком) ($H_{c4} < 0,1$ А/м);
- внесок, зумовлений стохастичним характером магнетної структури АМС (флюктуаціями обмінної енергії та поля анізотропії) ($H_{c5} \cong 10^{-4} - 10^{-1}$ А/м);

Зважаючи на величину спостережуваного ефекту, як основну його причину слід розглядати лише перший з перерахованих факторів. Внесок H_{c1} , зумовлений взаємодією доменних меж з дефектами структури, існує через те, що в матеріалах з відмінною від нуля магнетострикцією дефекти, що утворились при гартуванні стрічок (елементи вільного об'єму, кристалоподібні включення, тощо) породжують пружні напруження. Саме області пружно деформовані під впливом гартувальних та стрикційних напружень, слугують центрами піннінгу меж. За оцінками [11] значення H_{c1} для АМС на основі заліза складає 1–12 А/м, що є величиною порядку спостережуваного ефекту при відпалі АМС при $T < T_x$. Рухливість доменних меж залежить також від перерозподілу атомів компонент в об'ємі аморфної стрічки при її відпалі і формуванням так званої анізотропії атомових пар. В АМС такі процеси можуть відбуватися внаслідок невеликих атомових зміщень і виходу вільного об'єму і супроводжуються переорієнтацією осей локальної магнетної анізотропії, зменшенням локальних флюктуацій товщини доменної стінки D і

відпалом механічних напружень [6, 11]. Загалом величину H_c можна подати у вигляді [12]:

$$H_c = \frac{2K_{\text{еф}}}{I_s} \frac{\Delta D}{D}, \quad (2)$$

де $K_{\text{еф}}$ — ефективна (з урахуванням локальних флюктуацій) константа магнетної анізотропії; ΔD — флюктуація товщини доменної стінки. Таким чином, основними шляхами зменшення коерцитивної сили (а отже, і зростання μ_i ; див. рівн. (1)) АМС певного класу (тобто з практично сталим значенням I_s) є зменшення параметрів $K_{\text{еф}}$ і ΔD . Саме це і може бути наслідком процесів відпалу гартувальних напружень і виходу вільного об'єму, які найбільш інтенсивно протікають при відпалі аморфних стрічок у докristалізаційних режимах [3], причому положення відповідного температурного інтервалу суттєво залежить від складу АМС.

За результатами рентгенографічних досліджень впливу температури відпалу на характеристики атомової структури досліджуваних АМС встановлено, що в результаті відпалу зменшується півширина першого максимуму дифракційного гало $\Delta s_{1/2}$, причому найбільш суттєво в інтервалі температур відпалу 650–720 К. Так, для щойно-загартованого стопу $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_2\text{Si}_6\text{B}_{14}$ $\Delta s_{1/2} = 0,42 \text{ \AA}^{-1}$, а після відпалу при 680 К, 30 хв. $\Delta s_{1/2} = 0,34 \text{ \AA}^{-1}$. Для АМС $\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{Si}_6\text{B}_{14}$ значення $\Delta s_{1/2}$ складають $0,44 \text{ \AA}^{-1}$ у вихідному стані та $0,30 \text{ \AA}^{-1}$ після відпалу при 720 К, 30 хв. Спостерігається також тенденція до зростання з температурою відпалу координаційного числа метал-метал від 10,9–11,5 до 12,1–12,6. Саме такий характер еволюції структурних параметрів АМС при зростанні T_a може свідчити про перебіг зазначених вище процесів, які і визначають зменшення H_c , а відповідно, і зростання μ_i при збільшенні температури відпалу стрічок у межах існування аморфного стану.

Різка зміна магнетних характеристик (зростання H_c і зменшення μ_i) досліджених АМС при подальшому зростанні T_a зумовлена, безперечно, розвитком процесів кристалізації аморфних стопів, оскільки початок температурного інтервалу цих змін добре узгоджується з температурою початку кристалізації цих стопів [9]. Крім того, факт утворення кристалічних фаз був зафіксований нами рентгенографічно, щоправда, після відпалу при дещо вищих температурах, тобто на стадії, коли розміри кристалітів стають достатніми для формування чітких дифракційних максимумів.

Окремого розгляду потребує питання про вплив легувальних домішок Ni та Mo на магнетні характеристики АМС $\text{Fe}_{30-x}\text{PM}_x\text{Si}_6\text{B}_{14}$. На рисунку 4 представлено залежності H_c , а на рис. 5 — залежності μ_i цих стопів від вмісту легувальних домішок. Видно, що для стрічок у вихідному стані спостерігається зростання H_c при легуванні незалежно від типу домішки. Швидкість зростання коерцитивної сили

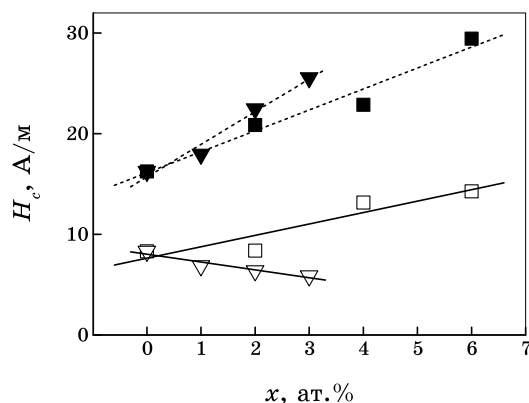


Рис. 4. Залежність H_c АМС $\text{Fe}_{80-x}\text{PM}_x\text{Si}_6\text{B}_{14}$ від вмісту легувальної домішки при кімнатній температурі (темні маркери) та температурі мінімуму (світлі маркери): ПМ = Ni (■, □) та Мо (▼, ▽).

dH_c/dx складає 2,1 і 3,1 А/(м·ат.%) для ПМ = Ni і Мо, відповідно. Величина ефекту та характер його змін при зростанні x дають підстави вважати, що він зумовлений першим з перелічених вище факторів, а саме, впливом додаткових напружень, що створюються навколо домішкових атомів завдяки різниці атомових радіусів Fe та ПМ ($r_{\text{Fe}} = 0,123$ нм, $r_{\text{Ni}} = 0,124$ нм, $r_{\text{Mo}} = 0,139$ нм). Після відпалу АМС при температурі, яка відповідає мінімальному значенню коерцитивної сили, характер зміни H_c при зростанні вмісту ПМ виявився залежним від типу легувальної домішки, а сама величина ефекту суттєво послаблюється: $dH_c/dx = 1,15$ і $-0,8$ А/(м·ат.%) для ПМ = Ni і Мо, відповідно. Зрозуміло, що гартувальні напруження після такого термооброблення значною мірою знімаються. Тому на перший план виходить наступний з перерахованих вище факторів — явище структурної релаксації, яке обумовлює локальні зміни атомової структури. Як було показано в [9], термооброблення АМС на основі $\text{Fe}_{80-x}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ супроводжується еволюцією гетерогенної структури стопів — утворенням двох типів магнетних кластерів: з ніклем (паралельна орієнтація спінів у межах кластера, великий магнетний момент) та молібденом (антипаралельна орієнтація спінів у межах кластера, близький до нуля магнетний момент).

Отже, у випадку ПМ = Ni внаслідок перерозподілу атомів компонент в об'ємі аморфної стрічки при відпалі можна очікувати формування анізотропії атомових пар. Зниження енергії взаємодії між спонтанною магнетованістю полем локальної анізотропії веде до стабілізації атомової стінки. Додаткове поле, необхідне для подолання цієї перешкоди, і є складовою коерцитивної сили H_c , зумовленою релаксаційними процесами. У випадку ПМ = Мо подібного ефекту не спостерігатиметься, оскільки ні атом Мо, ні атомовий кластер на йо-

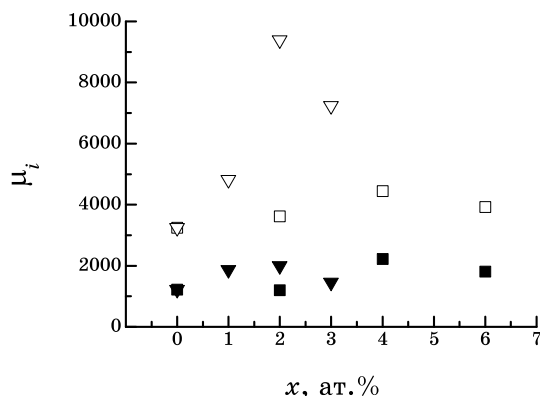


Рис. 5. Залежність μ_i АМС $\text{Fe}_{80-x}\text{ПМ}_x\text{Si}_6\text{B}_{14}$ від вмісту легувальної домішки при кімнатній температурі (темні маркери) та температурі максимуму (світлі маркери): ПМ = Ni (■, □) та Мо (▼, ▽).

го основі не несуть помітного магнетного моменту. Більше того, очевидно, що зростання вмісту Мо сприятиме зменшенню $K_{\text{эф}}$. Саме тому в цьому випадку можна очікувати зменшення коерцитивної сили, що і спостерігалось експериментально.

Що стосується поведінки μ_i при зростанні x , то тут жодних закономірностей не спостерігається. В цілому, атоми ПМ чинять вкрай малий вплив на значення μ_i , особливо для невідпалених стопів, для яких кореляційне співвідношення типу (1) не виконується, що чітко видно з рис. 6. Цей факт пов'язаний, ймовірно, з екстремально високим рівнем гартувальних напружень, який притаманний амо-

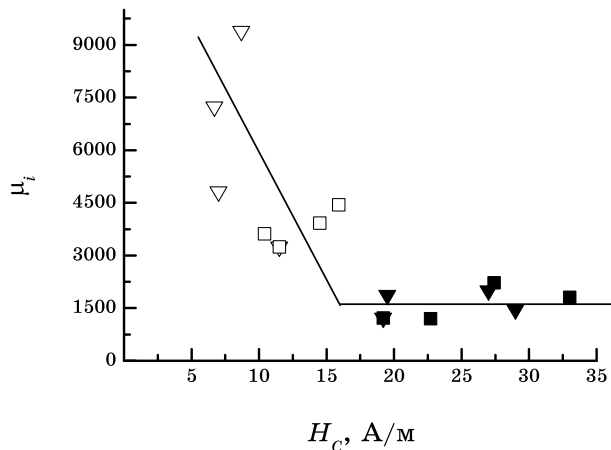


Рис. 6. Кореляційна залежність між H_c і μ_i АМС $\text{Fe}_{80-x}\text{ПМ}_x\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (позначення ті ж, що і на рис. 4 та 5).

рфним металевим стопам з кремнієм [3, 6]. Однак, слід окремо відзначити особливий характер залежності $\mu_i(x)$ для відпалених АМС Fe_{80-x}Mo_xSi₆B₁₄, на якій спостерігається різкий максимум при $x = 2$, де початкова магнетна сприйнятливість досягає значення $1,35 \cdot 10^3$. Цей факт представляє інтерес з точки зору промислового використання АМС даного типу.

2. ВИСНОВКИ

Дослідження впливу ізохронних відпалів на початкову магнетну проникність μ_i та коерцитивну силу H_c аморфних стопів Fe₈₀Si₆B₁₄, леговані ніклем (до 6 ат.%) та молібденом (до 3 ат.%), показали, що залежності вказаних характеристик від температури відпалу є немонотонними. Встановлено, що домінуючими факторами, які визначають характер зміни H_c та μ_i , є об'ємний піннінг доменних меж дефектами структури, пов'язаними з гартувальними напруженнями та ефекти релаксації, зумовлені локальними змінами структури та виходом вільного об'єму. Встановлено оптимальні для досягнення високих магнетних характеристик температури відпалу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. R. Hasegawa, *J. Magn. Magn. Mater.*, **215–216**: 240 (2000).
2. А. П. Шпак, Ю. А. Куницький, В. Л. Карбовский, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Київ: Академперіодика: 2001).
3. А. П. Шпак, Ю. А. Куницький, М. І. Захаренко та ін., *Магнетизм аморфних та нанокристалічних систем* (Київ: Академперіодика: 2003).
4. Y. Kakehashi, *Mater. Sci. Eng.*, **A179–A180**: 62 (1994).
5. K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue et al., *J. Appl. Phys.*, **74**, No. 5: 3316 (1993).
6. К. Хандрих, С. Кобе, *Аморфные ферро- и ферримагнетики* (Москва: Мир: 1982).
7. *High Performance Cores for Electronics* [Electronic resource]. Mode of access: http://www.metglas.com/products/page5_1_6.htm/. – Title from the screen.
8. W. R. Wieserman and G. L. Kusic, *IEEE Trans. Power Delivery*, **10**, No. 4: 1843 (1995).
9. А. V. Nosenko, M. G. Babich, M. P. Semen'ko et al., *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 9: 1183 (2010).
10. Г. С. Кринчик, *Физика магнитных явлений* (Москва: Изд-во МГУ: 1976).
11. *Аморфные металлические сплавы* (Ред. Ф. Е. Люборский) (Москва: Металлургия: 1987).
12. F. E. Luborsky, *Amorphous Ferromagnets/ Ferromagnetic Materials. A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances* (Ed. E. P. Wohlfarth) (Amsterdam: North-Holland Publ.: 1980), vol. 1.