

УДК 532.782:539.216.2:537.622.4

МАГНИТОМЯГКИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬЮ

Лукшина В.А., Дмитриева Н.В., Волкова Е.Г., Филиппов Б.Н.,
Потапов А.П., Шишкин Д.А.

ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: physics@imp.uran.ru

В работе исследовались нанокристаллические сплавы на основе железа и кобальта. Показано, что добавка тугоплавких элементов (Mo, W) в состав сплавов позволяет улучшать термостабильность сплавов. Так, магнитные свойства и структура сплава $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_2\text{W}_2\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{B}_4\text{Cu}_1$ стабильны при 570 °С.

Ключевые слова: нанокристаллические сплавы на основе железа и кобальта, термостабильность, магнитные свойства, структура

FE- AND CO-BASED NANOCRYSTALLINE SOFT MAGNETIC MATERIALS WITH IMPROVED THERMOSTABILITY

Lukshina V.A., Dmitrieva N.V., Volkova E.G., Filippov B.N., Potapov A.P., Shishkin D.A.

Institute of Metal Physics Ural Branch RAS, Ekaterinburg, e-mail: physics@imp.uran.ru

The Fe- and Co-based nanocrystalline alloys were investigated in the paper. It was shown that addition of refractory elements (Mo, W) in alloys composition improves thermal stability of the alloys. Thus, magnetic properties and structure of the alloy $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_2\text{W}_2\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{B}_4\text{Cu}_1$ are stable at 570 °С.

Keywords: Fe- and Co-based nanocrystalline alloys, thermal stability, magnetic properties, structure

В последнее время ведется активный поиск нанокристаллических магнитомягких сплавов с оптимальными магнитными свойствами, работающих при повышенных температурах. Для высокотемпературного применения нанокристаллическим сплавам необходимо иметь хорошие магнитомягкие свойства во всем интервале температур от комнатной до 500–600 °С и более. Это обеспечивается повышением температуры Кюри аморфной матрицы за счет введения в сплавы Со [4, 5]. Магнитные свойства и нанокристаллическая структура должны быть стабильными при указанных температурах в течение длительного времени – времени эксплуатации материала. Для решения этой задачи изучают влияние тугоплавких элементов (циркония, гафния, молибдена и т.д.) на магнитные свойства, термическую стабильность и структуру сплавов [5, 7, 9]. Так, если классический фанмет (Fe-Cu-Nb-Si-B), созданный в Японии в 1988 году [10], применим для работы при температурах не выше 200–300 °С, то разработанные впоследствии сплавы демонстрируют термостабильность при более высоких температурах. Это фанмет с кобальтом (Fe,Co)-Si-B-Cu-Nb, устойчивый до 300–350 °, наноперм-сплавы Fe-M-B-Cu (M=Zr,Nb,Hf и др.), устойчивые до 350–400 ° и, наконец, хитперм-сплавы – (Fe,Co)-M-B-Cu (M=Zr и Hf), устойчивые до 400–500 °С [4, 6]. Кроме того замечено, что присутствие в процессе нанокристаллизации сплавов таких внешних воздействий как

магнитное поле [8] и растягивающие напряжения [1, 2] также влияет на повышение термостабильности материала.

Цель исследования – показать общие закономерности влияния состава сплава и условий нанокристаллизующего отжига на магнитные свойства, их термическую стабильность и структуру сплавов для серии из четырех нанокристаллических магнитомягких сплавов на основе Fe и Co с добавками тугоплавких элементов.

Материалы и методы исследования

Сплавы (1) – $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{86}\text{Hf}_2\text{B}_6\text{Cu}_1$, (2) – $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_4\text{B}_4\text{Cu}_1$, (3) – $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_4\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{B}_4\text{Cu}_1$ и (4) – $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_2\text{W}_2\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{B}_4\text{Cu}_1$ были получены методом закалки из расплава на вращающийся барабан в виде ленты в аморфном состоянии (толщиной 20 мкм, шириной 1 мм).

Все обработки проводились на воздухе в интервале температур 520–750 °С. Продолжительность нанокристаллизующего отжига НО менялась в пределах 0–120 мин в зависимости от температуры, при которой он проводился. Нанокристаллизация проводилась как в отсутствие, так и в присутствии растягивающих нагрузок (ТМехО – нанокристаллизующий отжиг в присутствии нагрузки, или термомеханическая обработка), величина растягивающих напряжений (σ) варьировалась в диапазоне до 250 МПа.

Магнитное состояние полосовых образцов длиной 100 мм контролировалось по петлям гистерезиса, измеренным в открытой магнитной цепи с помощью гальванометрического компенсационного микроверметра. Из петель гистерезиса определялись коэрцитивная сила H_c , максимальная индукция B_m , остаточная индукция B_r и отношение B_r/B_m .

Измерение удельной намагниченности насыщения сплава (σ_s) с температурой при нагреве от 20 до 870 °С проводилось на образцах длиной 5 мм, прошедших НО при температуре 620 °С в отсутствие приложенных растягивающих напряжений, с помощью вибромагнитометра Lake Shore 7407 VSM в поле 400 кА/м.

Термическая стабильность магнитных свойств образцов, прошедших НО или ТМехО, исследовалась после дополнительных последующих отжига при температурах 500–620 °С без внешних воздействий. Термическая стабильность образцов сплава оценивалась по изменению их магнитных свойств (по сравнению с магнитными свойствами сразу после НО или ТМехО) в зависимости от температуры и продолжительности отжига.

Структура сплавов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 200СХ.

Результаты исследования и их обсуждение

Получено, что во всех четырех сплавах при нанокристаллизации в процессе ТМехО ($\sigma = 6\text{--}250$ МПа) наводится продольная магнитная анизотропия (НМА) с осью легкого намагничивания вдоль длинной стороны ленты, то есть петли гистерезиса после ТМехО становятся практически прямоугольными.

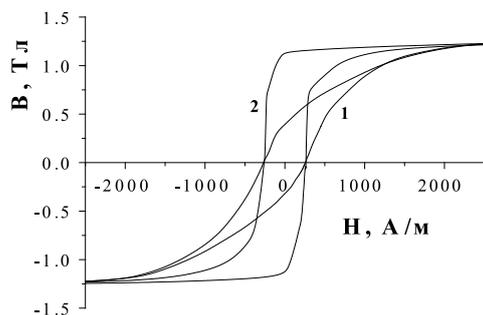


Рис. 1. Петли гистерезиса образцов сплава 4 после НО при 620 °С 20 мин (кривая 1) и ТМехО при 620 °С 20 мин с $\sigma = 250$ МПа (кривая 2)

Рис. 1 демонстрирует поведение петли гистерезиса после разных отжигов для сплава 4. Видно, что после ТМехО существенно повышается остаточная намагниченность, петля стала более прямоугольной (кривая 2) по сравнению с петлей после НО – отжига без нагрузки (кривая 1). Такое поведение петли наблюдалось для всех величин нагрузок, 6–250 МПа. Величина нагрузки влияла на значение коэрцитивной силы. Так на рис. 2, а показано, что H_c после отжига без нагрузки составляет 250 А/м; после ТМехО с небольшими нагрузками, 6–100 МПа, H_c резко уменьшается (в 3 раза). Уменьшение H_c в процессе НО с $\sigma = 6\text{--}100$ МПа связано с облегчением процессов перемагни-

чивания за счет возникновения в образцах продольной наведенной магнитной анизотропии, НМА. При дальнейшем увеличении нагрузки H_c постепенно растет и после ТМехО с $\sigma = 250$ МПа достигает своего первоначального значения 250 А/м. По всей вероятности, это связано с ростом упругих напряжений, которые возникают при нанокристаллизации с σ более 100 МПа, что и приводит к росту коэрцитивной силы. Для сплавов 1–3 значения H_c были меньше, данные по H_c будут приведены ниже. Как видно из рис. 2б, нагрузка влияет и на величину остаточной намагниченности – прямоугольность петли гистерезиса (величина отношения B_r/B_m) достигает своего максимума при нагрузке не меньше 25 МПа.

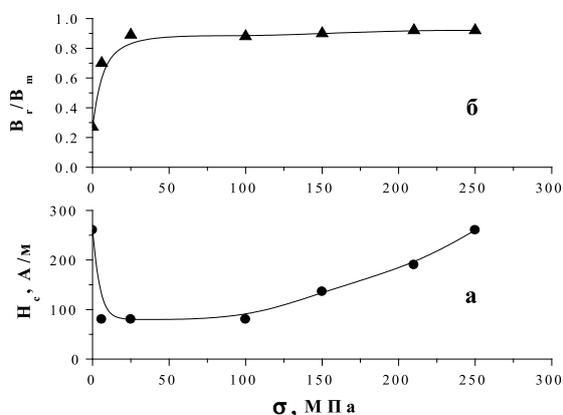


Рис. 2. Изменение H_c (а) и B_r/B_m (б) в зависимости от величины растягивающих напряжений в процессе ТМехО при 620 °С 20 мин для образцов сплава 4

Исследование структуры сплавов показало, что основными фазами во всех 4 сплавах после НО являются ОЦК фаза твердого раствора на основе Fe и Co и остаточная аморфная матрица. В сплавах 1 и 2 средний размер зерна 5 нм. Это обеспечивает при НО (520–600 °С) низкую $H_c = 20$ А/м, $B_r/B_m = 0,70\text{--}0,75$. При НО 620 °С и выше в структуре сплавов появляются оксиды (Fe_2O_3 и HfO_2), приводящие к росту H_c в 10 раз. Благодаря наличию Mo в сплавах 3 и 4 оксиды отсутствуют. Средний размер зерна в третьем сплаве 10–11 нм. Замена Hf (2%) на W уменьшает средний размер зерна в четвертом сплаве до 4 нм. В обоих сплавах появляются отдельные крупные зерна размером от 100 нм до 1–2 мкм, что приводит к увеличению H_c до 200–300 А/м и уменьшению B_r/B_m до 0,4–0,2.

На образцах всех 4 сплавов, подвергнутых НО без нагрузки, а также ТМехО, в процессе последующих отжигов без внешних воздействий при температурах до 500–620 °С было проведено исследование устойчивости магнитных свойств – B_m , B_r/B_m и H_c .

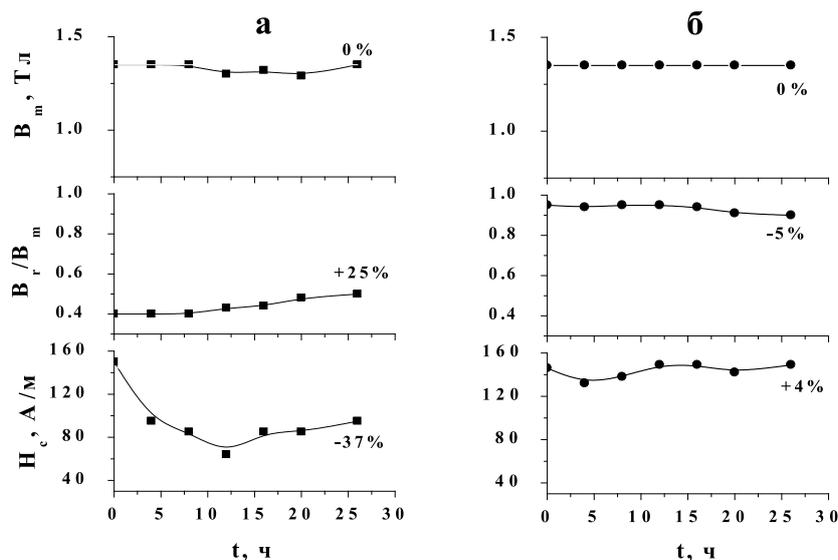


Рис. 3. Изменение магнитных свойств в зависимости от продолжительности отжига при 550 °С образцов сплава 3, прошедших НО в отсутствие растягивающих напряжений (а) и ТМехО с нагрузкой 250 МПа (б)

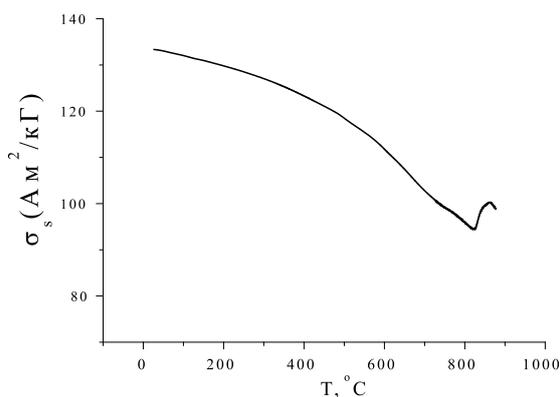


Рис. 4. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения образцов сплава 4, закристаллизованного при 620 °С в течение 20 мин

На рис. 3 приведены результаты исследования для сплава 3. Видно, что магнитные свойства образцов сплава после ТМехО обладают лучшей термической стабильностью, чем образцы этого же сплава, нанокристаллизованного в процессе НО. Так в процессе последующего отжига при 550 ° в течение 30 часов на образцах после НО B_r/B_m изменяется на 25%, а H_c на 37% (рис. 3, а). Изменения этих же свойств на образцах, прошедших предварительно ТМехО, соответственно, 5 и 4% (рис. 3, б), что не выходит за пределы погрешности измерений этих свойств. Это может быть объ-

яснено, во-первых, завершением процессов формирования состава фаз в структуре сплава, прошедшего ТМехО, и, во-вторых, присутствием НМА в образцах сплава, которая влияет не только на магнитные свойства, но и на их термическую стабильность [3].

Для остальных сплавов, 1,2 и 4, ТМехО также улучшает термическую устойчивость магнитных свойств. Но максимальная температура устойчивости различна. Получено, что магнитные свойства сплавов 1 и 2 ($(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{86}Hf_7V_6Cu_1$ и $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{88}Hf_7V_4Cu_1$) стабильны после последующих отжигов при температурах, не превышающих 500 °С, а магнитные свойства сплава 4 ($(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{88}Hf_2W_2Mo_2Zr_1V_4Cu_1$) стабильны после отжигов при температурах вплоть до 570 °С.

Для практического использования сплавов важно знать изменение намагниченности насыщения материала при нагреве его в диапазоне температур от 20 до 500–700 °С. Рис. 4 показывает, как меняется удельная намагниченность насыщения, σ_s , образца сплава 4, закристаллизованного предварительно при 620 °С 20 мин. Численная оценка показывает, что нагрев, например, до температуры 500 °С уменьшает значение σ_s по сравнению с комнатной температурой на 12–14%.

Выводы

– основными фазами в сплавах после нанокристаллизации являются ОЦК фаза

твердого раствора на основе Fe и Co и остаточная аморфная матрица;

– различие в составе сплавов приводит к различию, в магнитных свойствах, в их термической стабильности, и к особенностям в структуре нанокристаллических сплавов.

– во всех сплавах при нанокристаллизации в процессе ТМехО наводится продольная магнитная анизотропия с осью легкого намагничивания вдоль длинной стороны ленты;

– показано, что сплав $4 - (\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_2\text{W}_2\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{V}_4\text{Cu}_1$ при подобранных оптимальных условиях нанокристаллизации (620° , 20 мин, 150–170 МПа), имеет наилучшую среди изученных сплавов термическую стабильность структуры и магнитных свойств при нагреве до 570°C .

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Магнит», № 01201463328) при частичной поддержке УрО РАН (проект № 15-9-2-33).

Список литературы

1. Дмитриева Н.В. Нанокристаллические магнитомягкие материалы на основе Fe и Co, модифицированные добавками Hf, Mo и Zr: магнитные свойства, их термическая стабильность и структура. Сплавы $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ и $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_7\text{V}_4\text{Cu}_1$ / Н.В. Дмитриева, В.А. Лукшина, Е.Г. Волкова, А.П. Потапов, В.С. Гавико, Б.Н. Филиппов // ФММ. – 2013. – Т. 114. – № 2. – С. 144–152.
2. Дмитриева Н.В. Нанокристаллические магнитомягкие материалы на основе Fe и Co, модифицированные добавками Hf, Mo и Zr: магнитные свойства, их термическая стабильность и структура. Сплав $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_4\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{V}_4\text{Cu}_1$ / Н.В. Дмитриева, В.А. Лукшина, Е.Г. Волкова, А.П. Потапов, Б.Н. Филиппов // ФММ. – 2013. – Т. 114. – № 2. – С. 153–160.
3. Клейнерман Н.М. Нанокристаллический сплав $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$: структура и магнитные свойства. Ч. 1. Исследование процесса кристаллизации из аморфного состояния в присутствии различных внешних воздействий / Н.М. Клейнерман, В.В. Сериков, В.А. Лукшина, Н.В. Дмитриева, А.П. Потапов // ФММ. – 2001, Т. 91. – № 6. – С. 46–50.
4. Gercsi Zs. High temperature soft magnetic properties of Co doped nanocrystalline alloys / Zs. Gercsi, F. Mazaleyrat, L.K. Varga // JMMM. – 2006. – V. 302. – P. 454–458.
5. Kulik T. Magnetically soft nanomaterials for high temperature applications / T. Kulik, J. Ferenc, A. Kolano-Burian, X.B. Liang, M. Kowalczyk // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 434–435. – P. 623–627.
6. Kulik T. Magnetically soft nanomaterials for high temperature applications / T. Kulik, J. Ferenc, A. Kolano-Burian, X.B. Liang, M. Kowalczyk // Materials Science and Engineering. – 2007. – V. A449–451. – P. 397–400.
7. Noskova N.I. Nanocrystalline alloys with high magnetic properties and high temperature stability / N.I. Noskova, V.V. Shulika, A.P. Potapov // Funct. mater. – 2010. – V. 17. – № 2. – P. 1–6.
8. Škorvánek I. Improved soft magnetic behaviour in field annealed nanocrystalline Hitperm alloys / I. Škorvánek, J. Marcin, T. Krenický, J. Kováč, P. Švec, D. Janičkovic // JMMM. – 2006. – V. 304. – P. 203–207.
9. Willard M.A. Magnetic properties of HITPERM (Fe, Co) $_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ magnets / M.A. Willard, M.Q. Huang, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, J.O. Cross, V.G. Harris, C. Franchetti // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85. – № 8. – P. 4421–4423.
10. Yoshizawa Y. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 10. – No. 2. – P. 6044–6046.