

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА**

Физический факультет
Кафедра магнетизма

**Влияние термомагнитной обработки на свойства аморфных
сплавов.**

Дипломная работа
Студента 619 группы,
Кадышева Дмитрия Игоревича

Научный руководитель:
Профессор, д.ф.-м.н.
Перов Николай Сергеевич

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Зав.каф. магнетизма

д.ф.-м.н., профессор Перов Н.С.

Москва
2015

Оглавление

Оглавление	2
Глава 1. Литературный обзор	3
1.1 Аморфные сплавы. Свойства.....	3
1.2 Аморфные сплавы. Обработка.	6
1.3 Аморфные сплавы. Получение.....	9
1.4 Аморфные сплавы. Применение.	11
1.5. Мировые исследования влияния термообработки на свойства аморфных металлов.	13
Глава 2. Характеристика объекта исследования.....	17
Глава 3. Методика эксперимента.	20
3.1 Методика измерения намагниченности насыщения и температурных зависимостей.....	20
3.2 Методика измерения коэрцитивной силы.....	21
3.4 Методика измерения микроструктуры поверхности.	21
3.5 Методика определения температуры Кюри и температуры начала кристаллизации.....	22
Глава 4. Полученные результаты и обсуждение	24
4.1 Результаты исследования серии образцов №1.....	24
4.1.1 Исследование намагниченности насыщения.	24
4.1.2 Исследования коэрцитивной силы.....	26
4.1.3 Исследование температурных зависимостей намагниченности.	28
4.2 Результаты исследования серии образцов №2.....	32
4.2.1 Исследование намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. ...	32
4.2.2 Исследование морфологии поверхности.....	35
4.3 Результаты исследования серии образцов №3.....	36
4.3.1 Исследование намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. ...	36
4.4 Результаты исследования серии образцов №4.....	38
4.4.1 Исследование намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. ...	38
4.4.2 Исследование температурных зависимостей намагниченности.	39
Глава 5. Основные результаты и выводы.....	42
Благодарность.	44
Список литературы.....	45
Публикации по теме работы.....	47

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Аморфные сплавы. Свойства.

Аморфные сплавы - особый класс прецизионных сплавов, отличающийся от кристаллических сплавов структурой, способом изготовления, областью существования на температурно-временной диаграмме и свойствами.

В 60-х годах эксперименты по быстрому охлаждению металлических расплавов, проводимые с целью получения субмикроскопической структуры металла, показали, что в некоторых случаях по данным рентгеновской дифрактометрии кристаллическая решётка в металле отсутствует, а расположение атомов характерно для бесструктурного материала. Такое состояние получило название аморфного состояния. Оказалось, что у аморфного металла во многом другие, не сходные с кристаллическим металлом, свойства [1].

Структура аморфных сплавов характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов (рис. 1). Считается, что в аморфном металлическом сплаве элементарная ячейка, характерная для кристаллического состояния, также сохраняется. Однако при стыковке элементарных ячеек в пространстве их порядок нарушается. Поэтому некоторые свойства аморфного металла не сходны со свойствами кристаллического [2]. Аморфный сплав становится в несколько раз прочнее из-за отсутствия таких негативных эффектов, как дислокации и границы зерен, свойственные кристаллическому состоянию (рис. 2). Также повышается его стойкость к коррозии, меняются электромагнитные характеристики (табл. 1).

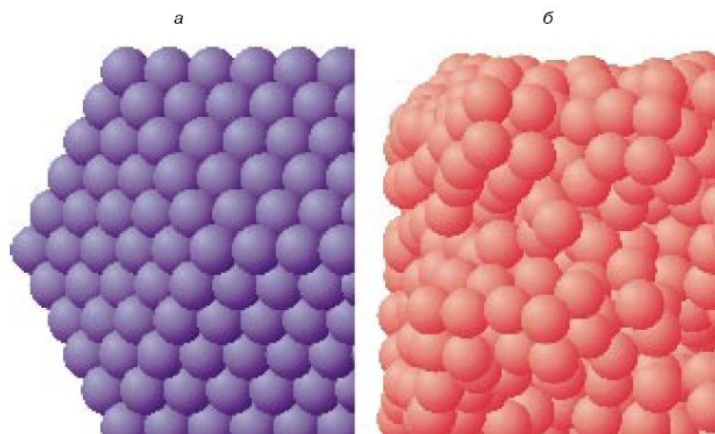


Рис. 1 Компьютерные модели структуры дальнего (а) и ближнего (б) порядка [2].

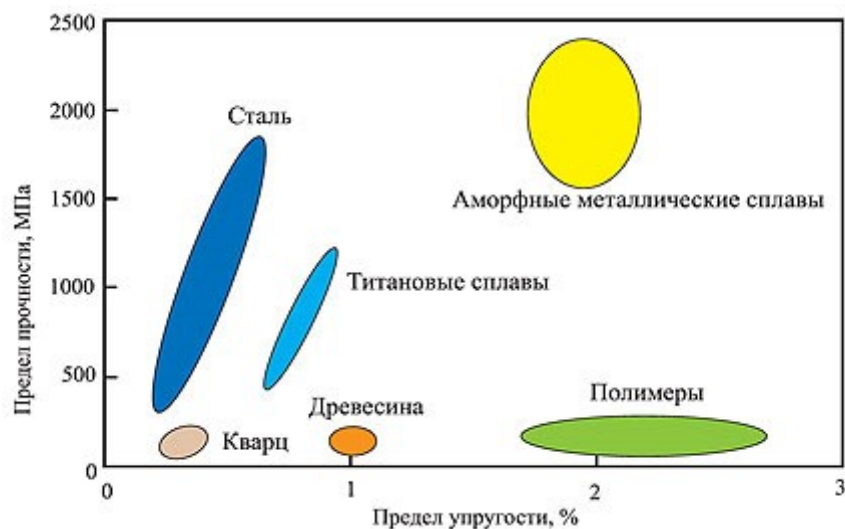


Рис. 2 Пределы прочности и упругости различных материалов.

Интерес к аморфным сплавам постоянно возрастает. Прежде всего, к сплавам на основе железа, никеля и кобальта. Магнитные сплавы на основе этих элементов обладают лучшими магнитными свойствами по сравнению с большинством других сплавов, например, пермаллоев. Отсутствие дислокаций приводит к тому, что аморфные сплавы по прочности превосходят лучшие легированные стали. Вследствие высокой твердости сильно увеличивается износостойкость. Также немаловажное свойство аморфных сплавов – их исключительная коррозионная стойкость [3]. Даже в самых агрессивных средах (соли, кислоты) скорость коррозии является наименьшей из похожих по магнитным свойствам материалов. Например, скорость коррозии аморфного сплава, содержащего железо, никель и хром, в растворе соляной кислоты практически равна нулю. Предполагается, что основной причиной такого поведения служит основная особенность аморфных сплавов – полное отсутствие в них "дефектов" кристаллов – дислокаций, и, главное, границ между зёрнами. А именно масштабное уменьшение концентрации атомов материала вблизи «дефектов» позволяет проникать в структуру посторонним «агентам» активной среды, в которую помещен материал, что вызывает коррозию последнего. Аморфные же сплавы на первых этапах коррозии оказываются с покрытой оксидной пленкой поверхностью, что препятствует последующему распространению коррозии.

В настоящее время аморфные металлические сплавы используются в качестве магнитномягких материалов по причине очень малой величины естественной кристаллической магнитной анизотропии (в отличие от кристаллических веществ), что позволяет достичь малой коэрцитивной силы и высокой магнитной проницаемости

(табл. 1), (рис. 3). В зависимости от состава, производителем ленте присваивается определенная аббревиатура, к примеру лента быстрозакаленная из магнитомягких аморфных сплавов АМЕТ на основе кобальта 84КХСР изготавливается по [4] с элементным составом В, Si, Ni, Cr, Fe, С, Ва. 86КГСР отличается от 84КХСР наличием дополнительно Mn. 9КСР имеет в своем составе В, Si, Р, С, Со, Ва.

Марка ленты АМЕТ	Магнитная индукция Вт, Тл, не менее				Коэрцитивная сила Нс, А/м, не более		Коэффициент прямоугольности Вг/Вт, не более			Магнитная проницаемость, не менее	
	При величине магнитного поля Нт, А/м										
	25	100	400	800	25	100	25	100	400	0,1	1
84КХСР	0,56	0,58	-	-	0,6	-	0,10	-	-	35000	-
86КГСР	-	-	0,55	0,94	-	4,0	-	0,05	-	-	1000
5БДСР	1,20	1,25	-	-	2,5	-	0,20	-	-	40000	-
2НСР	-	1,30	1,48	-	-	7,0	-	0,15	-	-	6000
9КСР	-	-	1,35	1,50	-	10,0	-	-	0,20	-	4000
30КСР	-	-	1,20	1,52	-	8,0	-	-	0,10	-	1500
1СР	-	0,80	1,50	-	-	5,0	-	-	0,15	-	6000

Табл. 1 Свойства некоторых аморфных лент по [4].

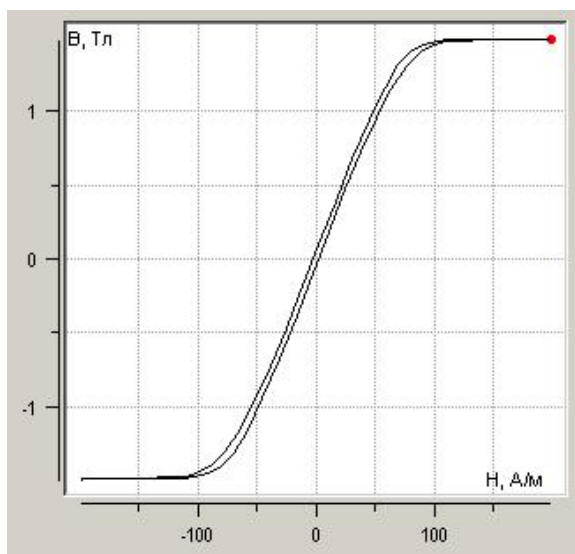


Рис. 3 Предельная петля гистерезиса сплава 2НСР по [5].

1.2 Аморфные сплавы. Обработка.

Как видно из табл. 1, аморфные сплавы по намагниченности лимитируются величиной намагниченности насыщения 1,45 – 1,5 Тл. Это ограничение сужает область их применения. Однако в [2] было показано, что эту характеристику можно улучшить, используя термомагнитную обработку (ТМО) – определенный временный цикл нагрева в постоянном или переменном внешнем магнитном поле, которому подвергают металлы для изменения их физических свойств.

Термомагнитная обработка начинается с нагревания лент в печи. Нагрев аморфных сплавов сопровождается структурными изменениями, связанными с атомными перестройками без диффузии на значительные расстояния. Такая структурная релаксация сопровождается уплотнением аморфной матрицы, обусловленной аннигиляцией избыточного свободного объема и снятием остаточных напряжений. Поэтому в результате нагревания аморфные сплавы постепенно теряют свою пластичность, то есть происходит их охрупчивание. Этот процесс у некоторых сплавов начинается уже при температуре 200 °С [6]. Температура охрупчивания существенно выше в сплавах, полученных при более высокой скорости закалки расплава.

При дальнейшем нагреве до более высоких температур аморфный сплав начинает кристаллизоваться. Температура кристаллизации зависит от химического состава сплава (для современных аморфных сплавов более 500°С). Кристаллизация аморфных сплавов характеризуется глобальным изменением большей части их физических свойств с выделением теплоты и увеличением плотности материала. Как правило, в результате кристаллизации формируются зерна размером 0,1 – 1 мкм, что приводит к серьезному изменению и магнитных свойств, при этом коэрцитивная сила может увеличиться в десятки и даже сотни раз. Сдерживание процесса начала кристаллизации (подбором состава сплава и режима термообработки) позволяет значительно уменьшить размеры кристаллитов (до 10 нм). Таким образом, после контролируемой термической обработки формируется нанокристаллическая структура.

Термомагнитная обработка продолжается с помещением нагретых в печи лент в замкнутую магнитную цепь (рис.4). Шунты Ш из магнитопровода служат для запаривания циркулирующего магнитного потока. Причем в зависимости от направления

поля различают 3 типа лент: тип **В** – с термообработкой без наложения магнитного поля, тип **Е** – с термообработкой и наложением продольного магнитного поля, тип **Т** – с термообработкой и наложением поперечного магнитного поля [4]. Тип **Т** отличается "узкой" петлей гистерезиса и чаще всего применяем в магнитопроводах.

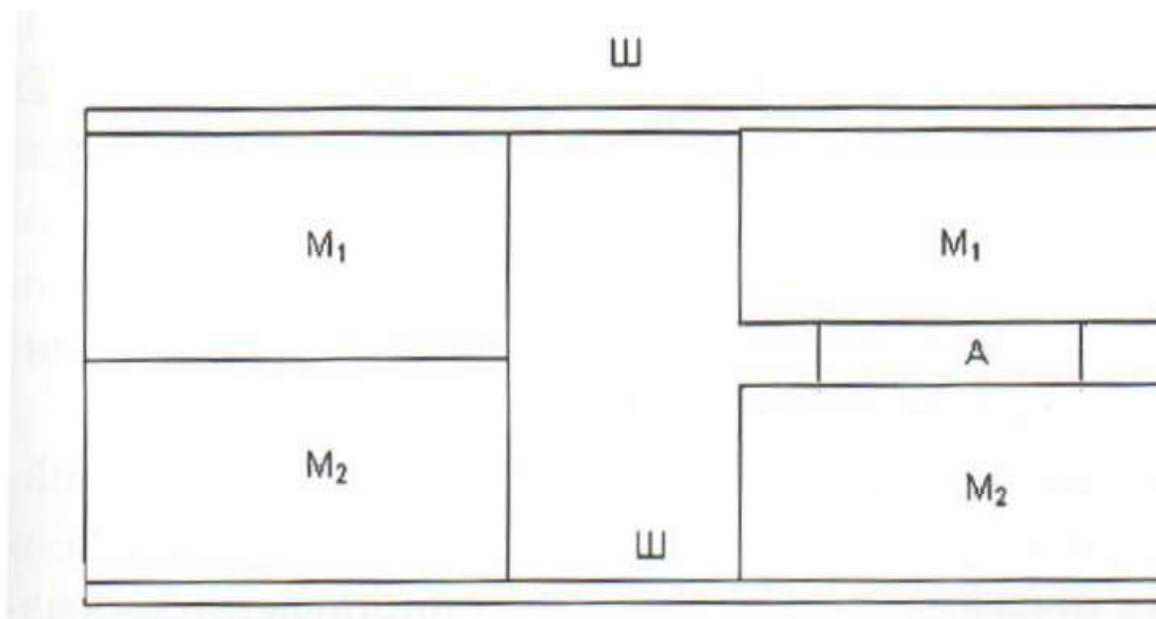


Рис. 4. Замкнутая магнитная цепь. Замкнутая магнитная цепь $M_1ШM_1AM_2ШM_2$ для тороидальных ТМО-образцов, M_1, M_2 – постоянные магниты, Ш – шунт, А – образец.

Следует отметить, что изменение структуры и соответственно свойств возможно не только под воздействием тепла, но и под влиянием других внешних факторов, например, при проведении химической, механической, радиационной, электромеханической и других видов обработки. К примеру, в последнее время для всех сталей набирает популярность метод отжига импульсным током с нагружением (**рис.5**), позволяющий усилить пластичность и приводящий к снижению различных деформаций. Такой метод стал использоваться и для аморфных лент, за исключением того, что электрический ток прикладывается к барабану закалки (**рис. 6**). Нагружение достигается прикреплением груза к ленте после изготовления и может достигать 1000 МПа.

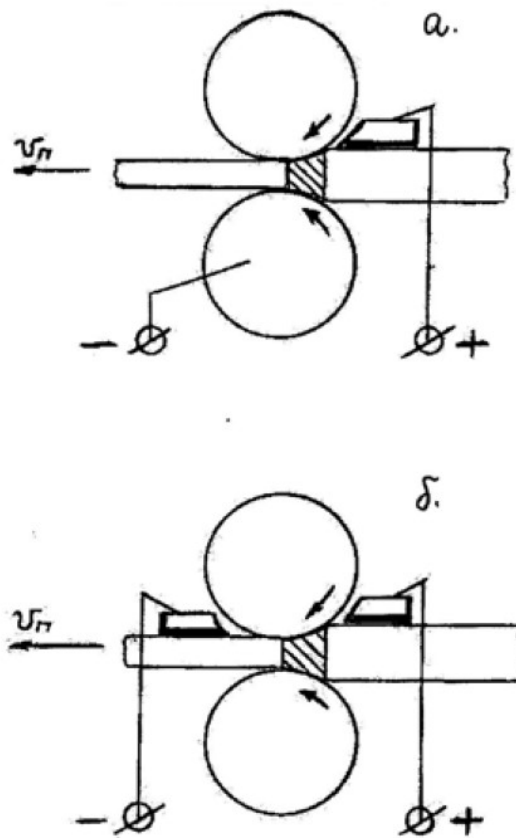


Рис. 5. Схемы подключения тока при обработке импульсным током: а) подключение импульсного тока к зоне деформации металла от переднего контакта ко всей прокатной клети в целом, v_n – скорость прокатки; б) подключение импульсного тока к зоне деформации металла от переднего к заднему контакту, исключая прокатную клеть [19].

Но, несмотря на большое число различных способов обработки, именно термомагнитная обработка чаще всего используется для улучшения свойств аморфных сплавов, являясь методом, дающим наилучший результат при одинаковых затратах производства.

1.3 Аморфные сплавы. Получение.

Достигнуть аморфного состояния можно различными способами: используя определенные концентрации элементов, а также характерные скорости и температуры закалки. Наиболее эффективными способами промышленного производства аморфной ленты являются охлаждение струи жидкого металла на внешней (закалка на диске) или внутренней (центробежная закалка) поверхностях вращающихся барабанов или прокатка расплава между холодными валками, изготовленными из материалов с высокой теплопроводностью [7].

На **рис. 6** приведены принципиальные схемы этих методов. Расплав, полученный в индукционной печи, выдавливается нейтральным газом из сопла и затвердевает при соприкосновении с поверхностью вращающегося охлаждаемого тела (холодильника). Различие состоит том, что в методах центробежной закалки и закалки на диске расплав охлаждается только с одной стороны. Основной проблемой является получение достаточной степени чистоты внешней поверхности, которая не соприкасается с холодильником. Метод прокатки расплава позволяет получить хорошее качество обеих поверхностей ленты, что особенно важно для аморфных лент, используемых для головок магнитной записи. Для каждого метода имеются свои ограничения по размерам лент, поскольку есть различия и в протекании процесса затвердевания, и в аппаратном оформлении методов.

В современных устройствах закалки раскаленный металл быстро затвердевает, соприкасаясь в движении с поверхностью тела, называемого «холодильником». При постоянной концентрации сплава скорость охлаждения зависит прежде всего от характеристик холодильника. Толщина расплава на холодильнике зависит от диаметра сопла и давления газа на расплав. Основные современные инженерные решения направлены на то, чтобы увеличить длительность контакта струи расплава с холодильником, для чего важно подобрать его скорость вращения, а также угол направления струи расплава. Скорость охлаждения зависит также от теплопроводности, теплоемкости, вязкости, плотности и других свойств расплава.

Увеличение длительности контакта затвердевающего металла с диском может быть достигнуто с помощью специальных приспособлений: газовых струй, прижимающих ленту к диску или движущегося с одинаковой скоростью с диском ремня из сплава меди с бериллием (**рис. 7**). Таким образом, максимальная толщина

аморфной ленты зависит от критической скорости охлаждения сплава и возможностей установки для закалки. Если скорость охлаждения, реализуемая в установке, меньше критической, то амортизации металла не произойдет [7].

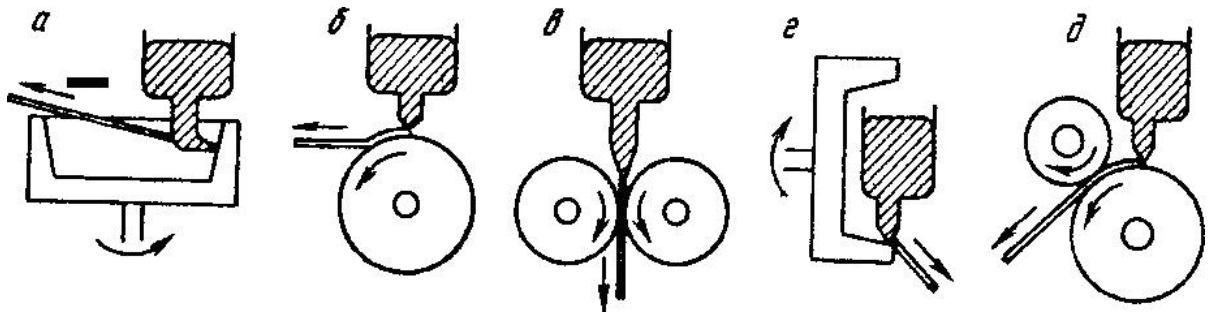


Рис. 6. Методы получения тонкой ленты путем закалки из расплава: а - центробежная закалка; б - закалка на диске; в - прокатка расплава; г - центробежная закалка; д - планетарная закалка на диске. [7]

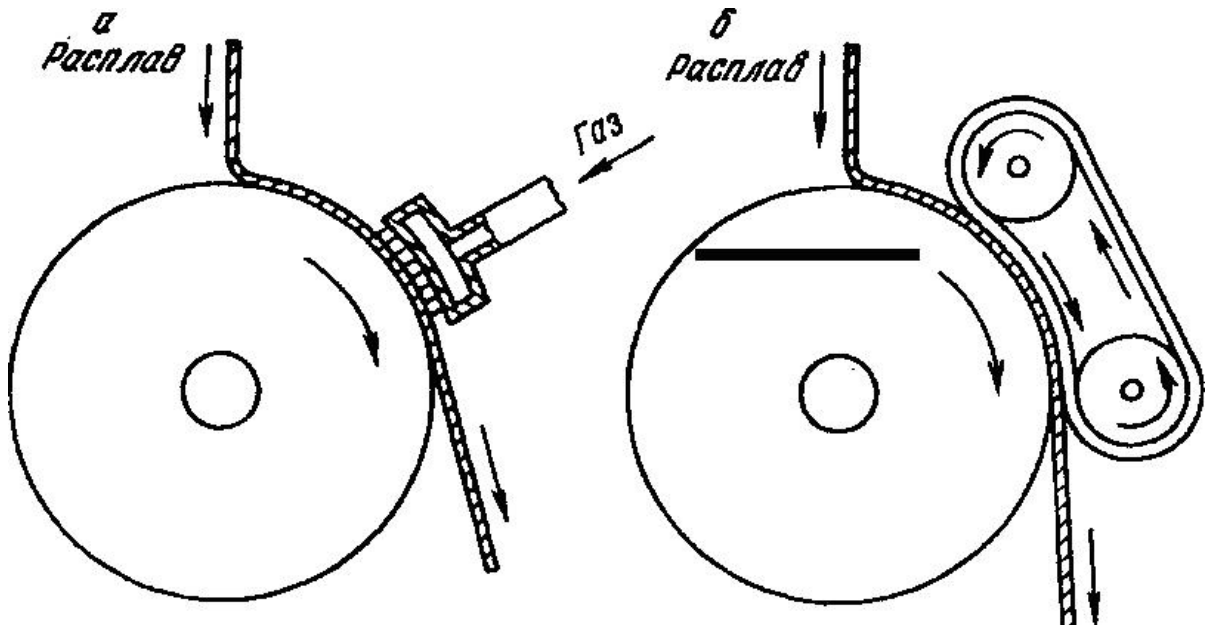


Рис. 7. Устройства для увеличения времени контакта затвердевающей ленты с диском: а - использование газовых струй; б - применение прижимного ремня. [7]

Каждый из вышперечисленных методов производства аморфных лент имеет один большой недостаток: стоимость изготовления все еще достаточно высока, и причина не только в технической сложности процесса. Способы увеличения контакта ленты с диском включают в себя использование высокого давления (к примеру, давление газовых струй), и, соответственно, к ним предъявляют более жесткие

требования. Кроме того, сплавы должны отличаться высокой чистотой, что также повышает стоимость.

1.4 Аморфные сплавы. Применение.

Широкое распространение в наше время получили аморфные сплавы из-за сочетания в себе хороших и магнитных, и механических свойств. В отличие от кристаллических сплавов, в них большая концентрация таких слабомагнитных элементов, как бор, углерод, кремний, и т.д., - они необходимы для образования и сохранения аморфной структуры. Содержание таких элементов может достигать 25%. Их наличие снижает максимальные значения индукции насыщения в аморфных сплавах, усиливает зависимость их магнитных свойств от температуры, однако эти же элементы увеличивают электросопротивление, твёрдость и прочность аморфных сплавов, а также отвечают за их коррозионную стойкость. В радио- и электротехнических изделиях с начала восьмидесятых годов стали широко применяться аморфные материалы, которые используются вместо пермаллоев, ферритов, электротехнических сталей, магнитодиэлектриков [8]. Приведенные ниже возможности применения подходят к сплавам, к рассмотренным в данной работе.

В данный момент аморфные сплавы используют:

- 1) для изготовления прецизионных устройств: сейсмодатчиков, манометров, разнообразных датчиков; часовых механизмов, весов, индикаторов, контактов и т.д.;
- 2) в автомобильном производстве для увеличения различных характеристик электронной составляющей, для армирования трубок высокого давления, изготовления металлокорда шин, маховиков для использования и аккумуляции энергии;
- 3) как материалы для сердечников высокочастотных различных трансформаторов, дросселей, усилителей. Это обусловлено уменьшением различного типа потерь, которые в лучших аморфных металлических сплавах оказываются на порядок ниже, чем у использовавшихся кремнистых электротехнических сталей. Отсутствие магнитокристаллической анизотропии в сочетании с довольно высоким электросопротивлением снижает потери на вихревые токи, в особенности на высоких частотах;
- 4) в качестве материалов для магнитных записывающих головок (широко используется в Японии) и любом видео- звукозаписывающем оборудовании. Вследствие высокой

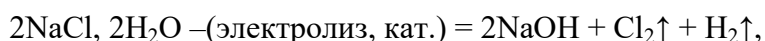
плотности магнитного потока для записи и высокой износостойкости, записывающие головки, изготовленные из такой ленты, имеют лучшие характеристики по сравнению с ферритовыми головками или с ними же из пермаллоев;

5) в других областях: в качестве индукторов в устройствах магнитной сепарации. Изделия, сплетенные из ленты, можно использовать в качестве магнитных экранов. Преимущество этих материалов в том, что их можно разрезать и изгибать для получения необходимой формы, не снижая при этом их магнитных характеристик.

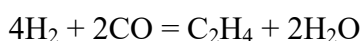
Так как структура аморфных сплавов схожа со структурой замороженной жидкости, в ней нет кристаллической анизотропии, отсутствуют дефекты структуры, характерные для поликристаллических сплавов. Поэтому такие материалы проявляют более высокую твердость и прочность, а также коррозионную стойкость. Такие ленты могут легко изгибаться, их можно подвергать штамповке и резать для получения оптимальной конфигурации. Также, вследствие постоянства внутренней структуры, такие ленты обеспечивают надежный постоянный контакт по всей своей длине. Припои имеют высокую коррозионную стойкость и используются в авиационной и космической технике.

Другой перспективой может быть изготовление сверхпроводящих проводов с помощью кристаллизации аморфной фазы.

Известно также применение аморфных сплавов в качестве катализаторов химических реакций [8]. Например, аморфный сплав Pd – Rh оказался катализатором для реакции разложения NaCl на NaOH и Cl₂:



а аморфные сплавы на основе железа обеспечивают больший выход (около 80 %) по сравнению с порошком железа (около 15 %) в реакции синтеза



Аморфные металлы часто называют материалами будущего, что обусловлено уникальностью их свойств, не встречающихся у обычных кристаллических металлов.

1.5. Мировые исследования влияния термообработки на свойства аморфных металлов.

С момента создания первых аморфных сплавов ведутся поиски способов дальнейшего улучшения их основных характеристик. Термомагнитная обработка на данный момент является общепризнанно одним из самых действенных методов достижения положительного результата. В настоящее время мировое сообщество широко исследует аморфные сплавы и изменение их физических свойств после проведения термомагнитной обработки.

1. Исследование процесса кристаллизации.

В работе [9] Y. Yoshizama, S. Oguma, K. Yamauchi, опубликованной в 1988 году, представлены результаты исследования структуры и магнитных свойств сплавов Fe-Si-B-M (M – различные добавки Cu, Nb, Mo, W), полученных однократной прокаткой. Ставилась задача повышения верхнего на тот момент порога намагниченности насыщения $1,41$ Т. Авторы добавляли несколько различных элементов, в том числе медь. Полученные составы подвергали термообработке при температурах до 923 К в атмосфере азота. Сплав назывался «FINEMET», и было обнаружено, что он имеет после отжига ультрадисперсную нанокристаллическую структуру. Исследования методами рентгеновской дифрактометрии показали, что нанокристаллиты оказались кластерами твердого раствора Fe с объемно-центрированной кубической решеткой. Помимо железа, в кристаллитах могли находиться также Si и B, что приводило к изменению (по сравнению с чистым Fe) температуры Кюри и постоянных кристаллической решетки. Добавление Cu и Nb привело к наилучшим результатам: у FINEMETa оказалась на порядок ниже магнитострикция (около $2 \cdot 10^{-6}$), выше температура Кюри ($834-843$ К по сравнению с 631 К), на порядок ниже коэрцитивная сила ($0,53$ А/м против $6,9$ А/м). Однако намагниченность насыщения оказалась на более низком уровне ($1,35$ Т). Так появилась одна из первых моделей нанокристаллической структуры. Из-за того, что Fe и Cu плохо растворимы друг с другом, области, обогащенные Fe, кластеризуются отдельно. Медь и ниобий же, находясь между нанокристаллами, с преобладанием железа, не кристаллизуются вследствие более высокой температуры кристаллизации. Поэтому они мешают Fe-кластеру продолжать свой рост, и таким образом, вызывают образование нового кластера в следующей области. Так достигается очень мелкая и случайная структура сплава.

2. Влияние температуры и состава отжига на свойства сплавов.

Позднее, в 1991 году в работе К. Suzuki, А. Makino, N. Kataoka, А Inoue представлены результаты исследований структуры аморфных сплавов Fe-Zr-B, Fe-Zr-B-Cu и Fe-Zr-B-Cu-M (M= Hf, Nb, Ta), которые подвергались термической обработке в магнитном поле 800 кА/м [10]. Авторы получили лучшие результаты, к примеру, для намагниченности насыщения: она достигала значения 1.7 Т при температуре отжига 923 К. При температуре отжига 673 К намагниченность насыщения оказалась очень мала – всего 0,2 Т. Эти результаты показывают, что для каждого материала важно индивидуально подобрать параметры термомагнитной обработки, иначе может произойти резкое ухудшение свойств аморфного сплава. Авторы данной статьи не проверяли зависимость на большом диапазоне температур отжига, так как при более высоких температурах происходило значительное снижение магнитной проницаемости материала.

Результаты исследования температурной зависимости намагниченности аморфных сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ представили в 1998 году М.А. Willard, D.E. Laughlin и др., основываясь на результатах, полученных Yoshizawa и исследованиях Inoue [11]. С помощью дифференциального термического анализа они получили 2 пика кристаллизации для различных температур для исходного материала и один пик температуры для сплава без кобальта. Такое влияние термообработки объяснялось так же, как и их предшественниками. Образование нанокристаллических зерен $\alpha\text{-FeCo}$ происходит при температуре 510 °С, и вторичная кристаллизация возникает при температуре 720 °С, соответственно. Отмечается, что для увеличения области использования аморфных сплавов, нужно прежде всего увеличить диапазон температур между первичной и вторичной кристаллизацией. На этом промежутке кристаллизуются магнитные нанокристаллиты $\alpha\text{-FeCo}$, но еще не происходит кристаллизации его неферромагнитной фазы, то есть материал сохраняет пока свои магнитномягкие свойства. Авторами высказали предположение, что добавление Cu в сплав уменьшает температуру кристаллизации, что вызывает образование кластеров меди как своеобразного «ядра» для образования уже основных нанокристаллитов.

3. Современные исследования процессов при отжиге и деформации

Переходя к современным исследованиям, следует отметить, что в последние годы, вследствие улучшения современных лабораторных приборов, научное

сообщество существенно продвинулось в изучении аморфных металлов. Сплав $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Y}_8\text{W}_1\text{B}_{20}$ подвергался отжигу до 770 К в [12], однако практически никаких изменений магнитных свойств по сравнению с исходным сплавом не было обнаружено. Сделан вывод о том, что отжиг лишь увеличил количество структурных эффектов, приведя тем самым к блокировке стенок магнитных доменов и, как результат, к увеличению коэрцитивной силы. Что примечательно, другие измерения с отжигом $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Y}_8\text{W}_1\text{B}_{20}$ при температуре ниже температуры кристаллизации, также не выявили кристаллической структуры после первого часа обработки при температуре 700 К [13]. После обработки в течение 3,5 часов у образцов повысилась намагниченность насыщения и несущественно понизилась коэрцитивная сила. В статье [14] исследователи во главе с N. Iturriza рассмотрели отжиг $\text{Fe}_{73,5-x}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_x\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ с помощью электрического тока при механическом растяжении и без него. Было исследовано положительное влияние механического растяжения на увеличение скорости роста кристаллитов, с уменьшением среднего размера кристаллитов.

4. Исследования аморфных сплавов в СССР и России.

Фундаментальными исследованиями фазовых и структурных превращений в микрокристаллических, нанокристаллических и аморфных материалах в России занимается институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова в составе ЦНИИчермет с 1944 г. Большая часть научных разработок была сделана под руководством д.ф.-м.н. А.М. Глезера. В статьях широко рассматриваются физические свойства аморфных сплавов [15], различие между аморфными и нанокристаллическими состояниями [16], однако влиянию термообработки на магнитные свойства сплавов посвящено мало работ. Основные исследования о влиянии термообработки аморфных сплавов на их свойства провел Бетехин В.И. [17]. Избыточный свободный объем (ИСО) - дефект структуры, удаление которого не ведет к изменению характера симметрии и топологических характеристик аморфного состояния. В статье полагается, что эта мобильная составляющая часть свободного объема может быть ответственной за структурные перестройки и изменение физико-механических свойств аморфного сплава в процессе структурной релаксации и, возможно, ранней стадии кристаллизации. Были сделаны выводы о том, что большая часть ИСО представляет собой поры, которые при термообработке могут затягиваться по сложному механизму конкурирующего воздействия коалиценции пор. Также было обнаружено естественное уменьшение прочности сплава с увеличением пористости. Единственная аномалия

прочности была зафиксирована автором на промежутке температур от 100 до 200 С, что может определяться эволюцией ИСО. Итоговый вывод был сделан о том, что локализованный в виде субмикропор избыточный свободный объем оказывает существенное влияние на прочностные свойства аморфных сплавов, при этом влияние пористости на прочность носит достаточно общий для широкого круга твердых тел характер. Последними исследованиями занимались ученые из МИСИС (Московский Институт Стали и Сплавов) А.Ю. Чурюмов и А.И. Базлов, разработав кинетическую модель кристаллизации аморфного металла на основе Zr в 2014 году [18], показав, что механика кристаллизации носит характер кристаллизации вокруг различных центров, именуемых ядрами кристаллизации.

Целью данной работы является исследование влияния термомагнитной обработки на свойства аморфных сплавов. Из приведенных примеров научных публикаций следует, что аморфные сплавы представляют собой важное и широкое поле для изучения, а большое количество публикаций в известных журналах подчеркивает актуальность будущих исследований.

Глава 2. Характеристика объекта исследования.

В данной работе были проведены исследования четырех серий образцов различного состава. Каждая серия образцов подвергалась производителями термообработке, отличающейся такими параметрами как время отжига, температура отжига, число импульсов тока при отжиге с прокаткой.

Все образцы каждой серии для измерений вырезались квадратами площади от 0,5-1 см² из длинных (порядка 0,5 м) лент и имели массу 0,05-0,1 г.

Были изучены аморфные сплавы следующих видов:

Серия №1.

Исследуемая серия образцов состояла из 8 образцов аморфной ленты типа 2НСР состава (в весовых %):

Ni(1,64%)-B(2,95%)-Si(5,4%)-Nd(0,78%)-Cu(0,28%)-Fe(88,95%).

Аморфная лента была получена стандартным методом закалки. Ленты подвергались отжигу в воздухе при температуре 520 °С, при временах отжига от 0 (без термообработки) до 14 минут (**табл. 2**). После нагрева тороидального образца с лентой до заданной температуры (разной для различных образцов), образец помещали между полюсами постоянного магнита замкнутой магнитной цепи в поле 12,6 Э (1кА/м). Исследуемая серия образцов была предоставлена Б.А. Корниенковым, ФГУП «ЦНИИчермет им. И. П. Бардина».

Для всех образцов, подвергшихся температурной обработке, при отрезании частей ленты для изготовления образцов наблюдалась хрупкость, которая проявлялась в том, что лента ломалась при попытке разрезания ножницами (по аналогии со сталями такую хрупкость называют «отпускной хрупкостью»). Исходный образец, не подвергавшийся обработке, пластичен, разрезается без разламывания на части.

Для всех образцов серии определялись: намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, температура Кюри, температура кристаллизации.

№ Ленты	Время отжига, мин
---------	-------------------

1	0
2	14
3	11
4	12
5	1,5
6	8
7	6
8	5

Табл. 2. Времена отжига исследуемых лент.

Серия №2.

Исследуемая серия образцов состояла из 8 образцов сплавов марки АМАГ (присутствовало 2 образца АМАГ-200, аморфный и нанокристаллический) (табл. 3,4). Ленты этого типа изготавливаются на основе Со либо Fe, с различными концентрациями Ni, Si, В, Mn, Cr, Nb, La.

Образцы марки АМАГ были изготовлены на кафедре общей физики Тамбовского университета и предоставлены Яковлевым Алексеем Владимировичем.

Все образцы этого сплава отличаются повышенной хрупкостью. В остальном физические свойства этих лент сходны со свойствами остальных аморфных сплавов: характерный стальной цвет, одна поверхность шероховатая (часть, прилегающая к барабану прокатки при изготовлении, повторяет его текстуру поверхности), другая – гладкая (от застывания расплавленного металла).

Для всех образцов данной серии определялись: намагниченность насыщения, коэрцитивная сила.

Марка	Со, %	Fe, %	Ni, %	Si, %	Mn, %	В, %	Cr, %
АМАГ 170	70,42	4,72	10,46	9	2,1	2	1,3

АМАГ 172	71,65	4,75	10,92	8,16	1,13	2	1,39
АМАГ 179	78,1	3,31	8,19	5,48	1,61	2	1,31
АМАГ 180	78,65	4,03	4,73	7,22	1,88	2	1,49
АМАГ 183	82,69	2,21	-	7,77	4,19	2	1,14
АМАГ 186	85,41	2,27	-	5,15	4,07	2	1,1

Табл. 3. Элементный состав сплавов типа АМАГ

Тип сплава	Al, %	Si, %	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Co, %	Ni, %	Cu, %	Nb, %	La, %
АМАГ-200	0,25	9,28	0,06	–	82,54	–	–	1,53	5,72	0,62

Табл. 4. Элементный состав АМАГ-200

Серия №3.

Данная серия образцов состояла из 9 образцов аморфного сплава АМАГ-180, на которые воздействовали различным количеством импульсов тока (100В, 10 мкс), с или без нагружения (табл. 5). В результате в некоторых случаях происходил разрыв ленты сплава. Для образцов данной серии определялись: намагниченность насыщения, коэрцитивная сила.

Номер образца	Характеристики
1	10 импульсов (100В) без нагружения
2	50 импульсов (100В) без нагружения
3	100 импульсов (100В) без нагружения
4	10 импульсов (100В) с нагружением, остановка после пропускания импульсов
5	21 импульс (100В) с нагружением, разорвался после 21 импульса

6	30 импульсов (100В) с нагружением, не разорвался
7	35 импульсов (100В) с нагружением, не разорвался
8	1 импульс (100В) без нагружения
9	1 импульс (100В) с нагружением до 1000 МПа

Табл. 5. Характеристики серии образцов АМАГ-180 с импульсной обработкой.

Серия №4.

Данная серия образцов состояла из 4 образцов аморфного сплава АМАГ-180, ленты которого подвергались 10-ти минутному отжигу при различной температуре (табл. 6). Для образцов данной серии определялись: намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, температура Кюри, температура кристаллизации.

Номер образца	Температура отжига, °С
1	50
2	100
3	150
4	200

Табл. 6. Температуры отжига образцов АМАГ-180 серии №4

Глава 3. Методика эксперимента.

3.1 Методика измерения намагниченности насыщения и температурных зависимостей.

Намагниченность насыщения образца определялась из петель гистерезиса. Петли снимались на вибрационном магнитометре фирмы *LakeShore модель 7407*

(США) на кафедре магнетизма физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Измерения проводились при комнатной температуре в полях до 1 кЭ, а также до 16кЭ. Максимальная чувствительность магнитометра по магнитному моменту достигает $1 \cdot 10^{-6}$ ему (Гс*см³).

Измерения высокотемпературных зависимостей намагниченности также проводились на вибрационном магнитометре фирмы *LakeShore*. Зависимости снимались в различных магнитных полях в диапазоне температур от 30 до 630 °С в атмосфере аргона. Скорость изменения температуры не превышала 2 °С/мин. Низкотемпературные измерения проводились в диапазоне температур от 80 К до 400 К.

Для измерений при комнатной температуре образец, вырезанный из ленты, закреплялся диамагнитной ФУМ-лентой параллельно линии, соединяющей центры катушек электромагнита, перпендикулярно или параллельно направлению прокатки, а при измерении температурных зависимостей образец помещался в специальную капсулу соответствующего держателя для каждого типа измерений. Магнитное поле при измерениях намагниченности насыщения было приложено в плоскости ленты вдоль ее длинной оси.

3.2 Методика измерения коэрцитивной силы.

Коэрцитивная сила образца определялась из петель гистерезиса. Петли снимались на вибрационном анизометре на кафедре магнетизма физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова при комнатной температуре в полях до 2,5 кЭ. Дискретность изменения поля на анизометре может достигать единиц миллиэрстед, что существенно при исследовании магнитномягких образцов. Магнитное поле было приложено в плоскости ленты вдоль ее длинной оси. Единицей измерения намагниченности анизометра является безразмерный код. Калибровка по магнитному моменту при этих измерениях не проводилась. Квадратные образцы прикреплялись к держателю спиртовым клеем.

3.4 Методика измерения микроструктуры поверхности.

Морфология поверхности образцов исследовалась на атомно-силовом микроскопе фирмы *NT-MDT* в Центре коллективного пользования Московского

Государственного Университета им. М.В. Ломоносова. Размер анализируемой области поверхности выбирался от 7 на 7 мкм до 70 на 70 мкм.

3.5 Методика определения температуры Кюри и температуры начала кристаллизации.

В окрестности температуры Кюри T_C резкий спад намагниченности наблюдается при любых полях. Так как внешнее магнитное поле способствует упорядочиванию магнитных моментов, то в сильных полях температура, при которой разрушается магнитный порядок, будет тем выше, чем сильнее поле. Поэтому, для определения истинной температуры Кюри вещества, необходимо провести линейную экстраполяцию на наиболее резком участке кривой зависимости намагниченности I от температуры T до пересечения с осью T . После получения экспериментальной кривой $M=f(T)$ (рис. 8), проводится ее дифференцирование для нахождения участка с наибольшей по модулю отрицательной величиной производной кривой (рис. 9).

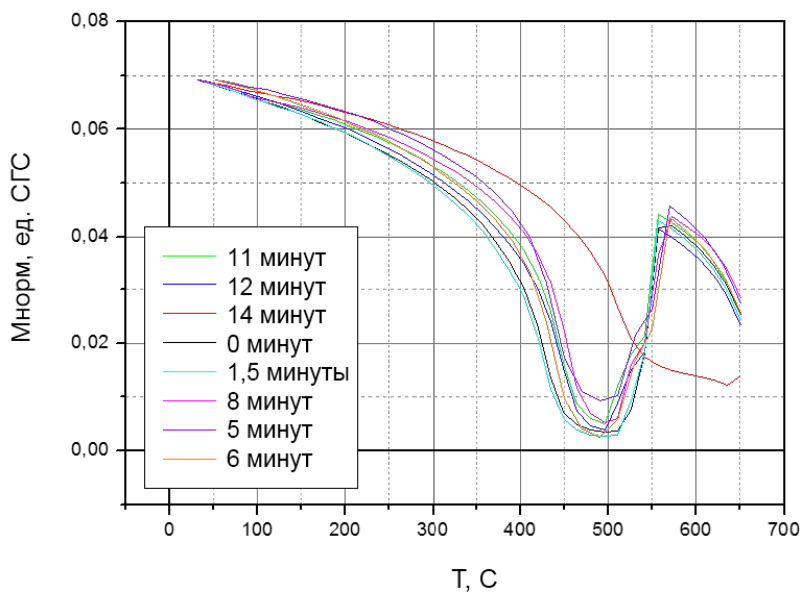


Рис. 8. Температурные зависимости магнитных моментов $M_{\text{норм}}$ образцов, нормированные на начальное значение магнитного момента образца №1 серии №1 (без термической обработки) во внешнем магнитном поле 3 кЭ.

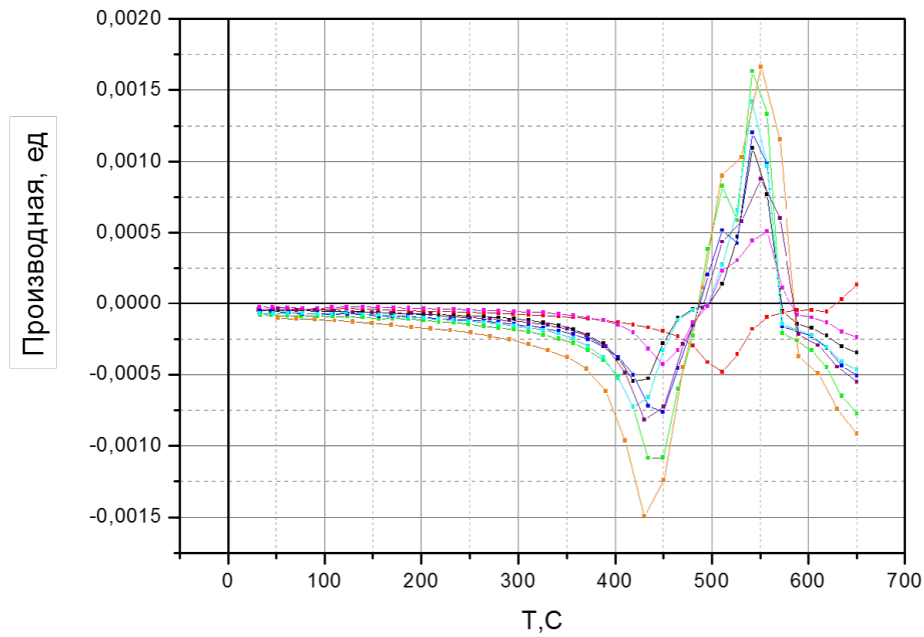


Рис. 9. Температурные зависимости производной магнитных моментов образцов, нормированных на начальное значение магнитного момента образца №1 серии №1.

Например, для оранжевой кривой область наиболее резкого спада находится в диапазоне температур от 400 до 450 К (**рис. 9**). Температура начала кристаллизации определяется по наиболее крутому росту намагниченности на графике зависимости намагниченности $M_{\text{норм}}$ от температуры. Для этого также можно использовать **рис. 9**. Относительная погрешность измерений при заданном числе точек и выбранном диапазоне температур составляла 10%.

Глава 4. Полученные результаты и обсуждение

4.1 Результаты исследования серии образцов №1.

4.1.1 Исследование намагниченности насыщения.

Типичный вид петли гистерезиса исследуемых аморфных лент представлен на **рис. 10**. Измерения проводились в поле до 1 кЭ.

В **табл. 7** приведены значения удельного магнитного момента при насыщении для всех образцов серии. Удельный магнитный момент насыщения определялся по наибольшей величине (в пределах погрешности) в максимальной петле магнитного гистерезиса с делением на массу каждого образца соответственно. Наибольшая величина магнитного момента насыщения в максимальной петле магнитного гистерезиса находилась с помощью вычета влияние парапроцесса, экстраполяцией монотонно возрастающей части петли гистерезиса в высоких полях до пересечения с осью ординат.

На **рис. 11** представлена зависимость удельного магнитного момента при насыщении от времени отжига. Намагниченность насыщения сплава изменяется с увеличением времени отжига немонотонно. До времени отжига 360 с наблюдается значительный рост намагниченности, как предполагается, связанный с уменьшением свободного объема в структуре. Затем следует резкое уменьшение намагниченности вплоть до времени отжига 660 с. Подобный характер трансформации магнитных параметров исследованного сплава может быть связан с образованием областей с измененным ближним порядком. При этом величина этих областей весьма незначительна, и составляет 15-20 атомов. Дальнейшее возрастание намагниченности можно объяснить тем, что при длительностях отжига более 600 секунд начинается кристаллизация сплава, которая сопровождается увеличением намагниченности. Таким образом, можно установить длительность оптимального отжига, приводящего к увеличению намагниченности насыщения почти на 20% по сравнению со свежеприготовленной лентой.

№ Образца	Масса образца, mg	М/т насыщения, ету/g	Время отжига, сек
1	1,64	136,4	0
5	1,4	136,8	90
6	1,86	133,3	480
3	1,64	124,3	660
4	4,61	148,1	720
2	1,21	141,2	840

Табл. 7. Значения удельного магнитного момента образцов.

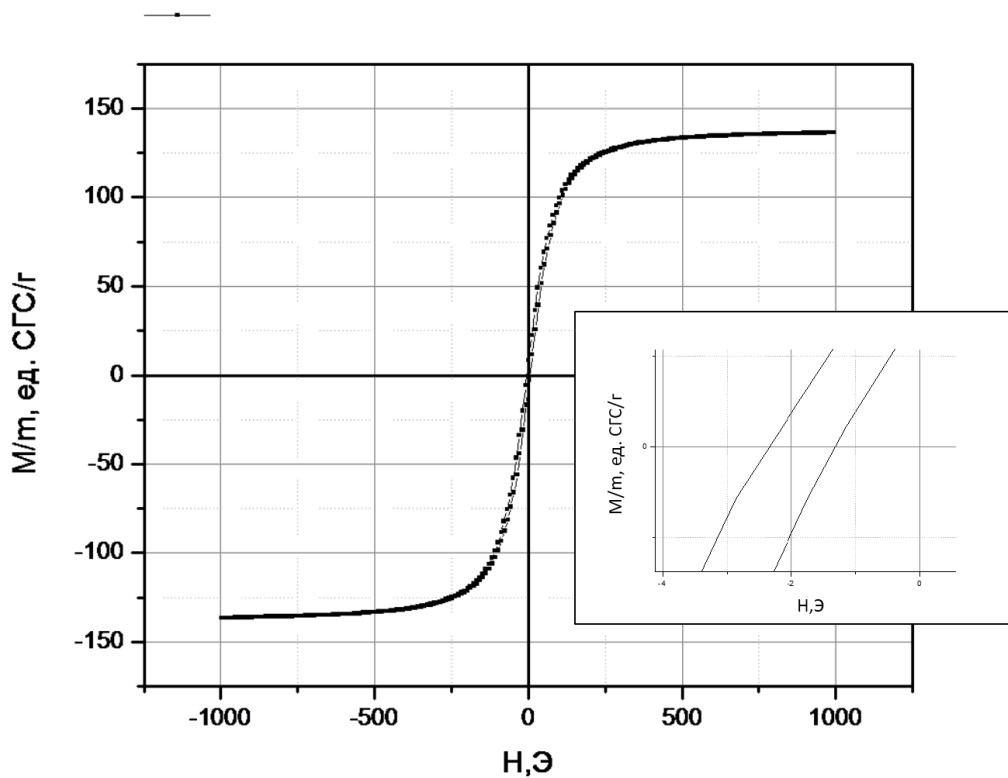


Рис. 10. Зависимость удельного магнитного момента M/m от величины магнитного поля H для образца №1 при температуре 25 °С (вставка – поведение M/m вблизи нулевого внешнего магнитного поля)

Изначально о характере поведения намагниченности на графике зависимости удельного магнитного момента от времени отжига можно было судить лишь по первым шести образцам, и были сделаны лишь предположения о том, что происходит с намагниченностью при отжиге от 300 до 400 секунд. Дальнейшие измерения показали, что на этом промежутке намагниченность насыщения достигает глобального максимума и затем снижается.

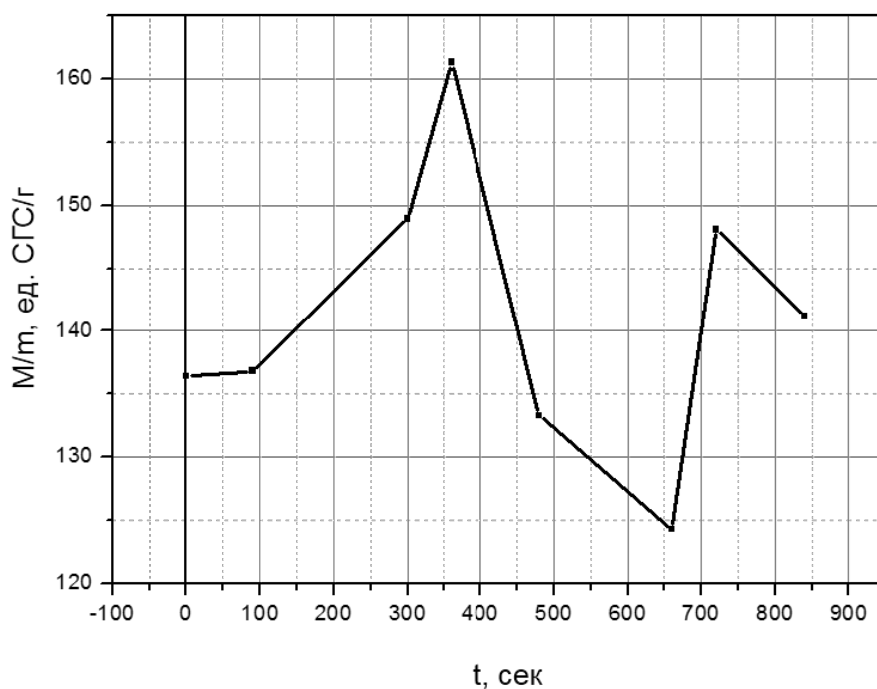


Рис. 11. Зависимость удельного магнитного момента при насыщении M/m от времени отжига t образцов серии №1.

4.1.2 Исследования коэрцитивной силы.

При помощи вибрационного анизометра были сняты петли гистерезиса для всех образцов марки 2НСР. Были проведены две независимые серии измерений, с 09.01.14 по 20.01.14 для 6-ти образцов и с 22.02.14 по 27.02.14 для 8-ми образцов (дополнительно исследовались образцы со временем отжига 300 и 360 с соотв.). Результаты показаны в **табл. 8**. Коэрцитивная сила определялась как среднее

арифметическое от модулей координат пересечения максимальной петли гистерезиса с осью абсцисс.

№ Образца	$H_{\text{коэрц}}, \text{ Э}$		Время отжига, сек
	(09.01.14-20.01.14)	(22.02.14-27.02.14)	
1	0,5	0,7	0
2	23,8	23,7	840
3	0,78	2,6	660
4	1,2	2,6	720
5	2,5	2,5	90
6	1,2	2,1	480
7	-	2,6	300
8	-	2,4	360

Табл. 8. Значения коэрцитивных сил образцов.

На **рис. 12** представлена зависимость коэрцитивных сил образцов от времени отжига. Можно отметить, что присутствует различие в результатах двух приведенных серий измерений. Однако оно не существенно: не достигает 5%, что можно отнести к незначительному влиянию коррозионных эффектов и неоднородности каждой из лент в отдельности (образцы для измерений были взяты не из одного и того же места ленты, т.к. использованные в измерениях образцы не могли быть использованы повторно в силу неизбежности причинения структуре образцов повреждений при снятии с держателя).

Почти монотонное увеличение коэрцитивной силы, а затем резкое скачкообразное ее увеличение при 700 °С, в свою очередь, показывает, что длительный отжиг изменяет внутреннюю структуру ленты и вызывает начало процесса

кристаллизации. Это предположение подтверждается и соответствующим изменением намагниченности.

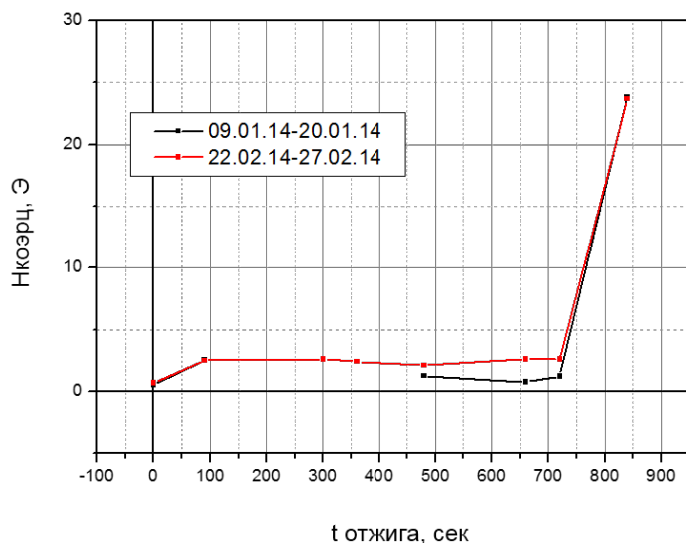


Рис. 12. Зависимость коэрцитивных сил $H_{\text{коэрц}}$ образцов от времени отжига t для образцов серии №1.

Следует заметить, что изменение величины коэрцитивной силы коррелирует с ростом намагниченности, что также подтверждает гипотезу о природе увеличения намагниченности (**рис. 8**) вследствие уменьшения свободного объема.

4.1.3 Исследование температурных зависимостей намагниченности.

Измерения температурных зависимостей намагниченности проводились на вибрационном магнитометре фирмы *LakeShore*. Зависимости снимались в диапазоне температур от 30 до 630 °С в атмосфере аргона. Скорость изменения температуры не превышала 2 °С/мин. Из полученных зависимостей (**рис. 13**) были определены величины температуры Кюри и температуры начала кристаллизации для каждой из лент (**табл. 9**).

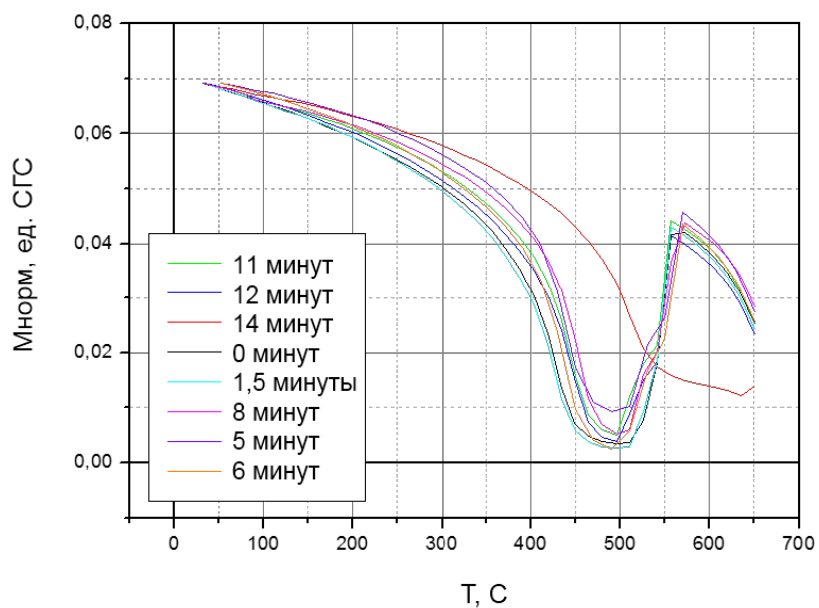


Рис. 13. Температурные зависимости магнитных моментов $M_{\text{норм}}$ образцов, нормированные на начальное значение магнитного момента образца №1 серии №1 (без термической обработки) во внешнем магнитном поле 3 кЭ.

№ Образца	$T_{\text{Кюри}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач. крист.}}, ^\circ\text{C}$	Время отжига, сек
1	424	510,8	0
2	510,9	более 630	840
3	442,7	495,8	660
4	447	495,6	720
5	424,2	510,8	90
6	449,9	496	480
7	435	493	300
8	428	490	360

Табл. 9. Значения температуры Кюри и температуры начала кристаллизации для каждого образца.

Графики зависимостей температуры Кюри и температуры начала кристаллизации представлены на **рис. 14** и **рис. 15** соответственно. Значения этих параметров изменяются при изменении времени отжига, что указывает на появление частичной кристаллизации исходного сплава. Температуры Кюри монотонно возрастают с увеличением времени отжига.

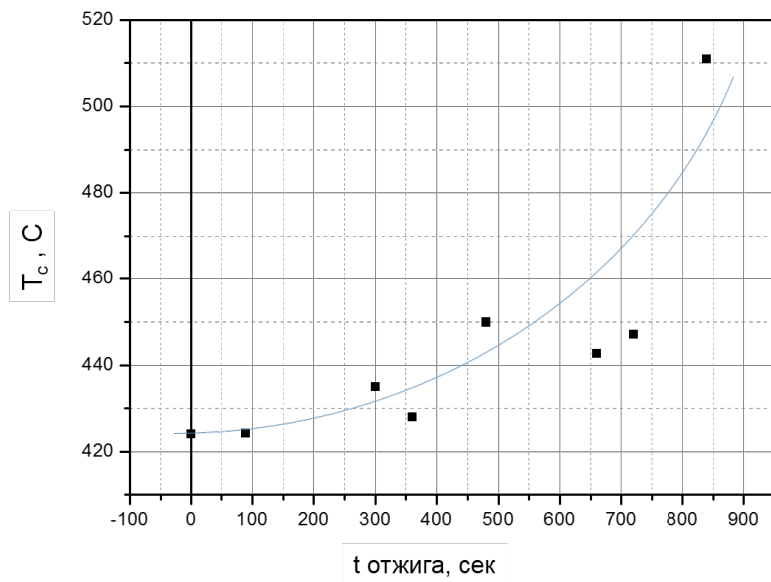


Рис. 14. Зависимость температуры Кюри T_c от времени отжига для образцов серии №1.

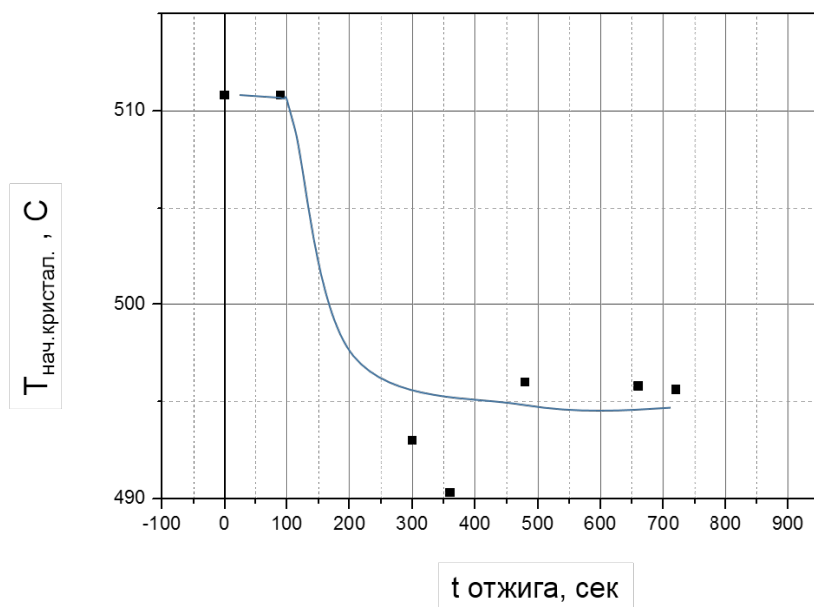


Рис. 15. Зависимость температуры начала кристаллизации образцов от времени отжига для образцов серии №1.

Температура начала кристаллизации, которую можно определить по резкому увеличению намагниченности выше температуры Кюри, резко ($0,06\text{ }^{\circ}\text{C}$ на секунду отжига) монотонно убывает с ростом времени отжига до температуры отжига $360\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температуре $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше также наблюдается монотонное спадание температуры кристаллизации, но более плавное, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 500 секунд отжига. Обращает на себя внимание тот факт, что в диапазоне измерений до $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ у образца с наибольшим временем отжига из представленных (880 сек) данной температуры выявлено не было. Впрочем, исходя только из этой информации, сделать какой-либо вывод очень трудно. Более длительная температурная обработка могла и защитить ленту от кристаллизации, но этому предположению противоречат показания сильно увеличенной коэрцитивной силы, свидетельствующей о том, что этот процесс уже частично произошел.

4.2 Результаты исследования серии образцов №2.

В данном разделе представлены результаты исследований образцов типа АМАГ (аморфные АМАГ-170, -172, -180, -183, -186, -200 и нанокристаллический АМАГ-200) (табл. 3,4).

4.2.1 Исследование намагниченности насыщения и коэрцитивной силы.

В табл. 10, полученной из графиков гистерезиса на рис. 16, приведены значения удельного магнитного момента при насыщении и коэрцитивных сил для всех образцов серии. Из полученных результатов можно заключить, что в нанокристаллических образцах на основе железа намагниченность увеличивается на 10% по сравнению с аморфными образцами того же состава при одновременном уменьшении коэрцитивной силы на 5%. Минимальное же значение коэрцитивной силы в лентах на основе кобальта достигается в сплаве АМАГ-170 с содержанием никеля около 10,4%. Но характер изменения и коэрцитивной силы (рис. 17), и намагниченности не имеет какой-либо ярко выраженной зависимости от концентрации (рис. 18): изменение содержания никеля и железа в аморфных лентах на основе кобальта приводит к немонотонному изменению основных магнитных параметров. Оптимальный состав, скорее всего, содержит от 78 до 79% кобальта.

Марка сплава	Масса образца, мг	Нкоэрц, Э	(M/m) _{насыщ} , ед. СГС
АМАГ-200 (nano)	0,75	0,61	168,7
АМАГ-200 (amorph)	0,84	0,64	145,8
АМАГ-186	0,8	0,47	115,2
АМАГ-183	0,73	0,46	108,2
АМАГ-180	0,85	0,46	81,6
АМАГ-170	0,9	0,42	69,8

АМАГ-172	1,4	0,48	69,1
АМАГ-179	0,84	0,62	55,8

Табл. 10. Значения намагниченности и коэрцитивной силы у образцов серии 2

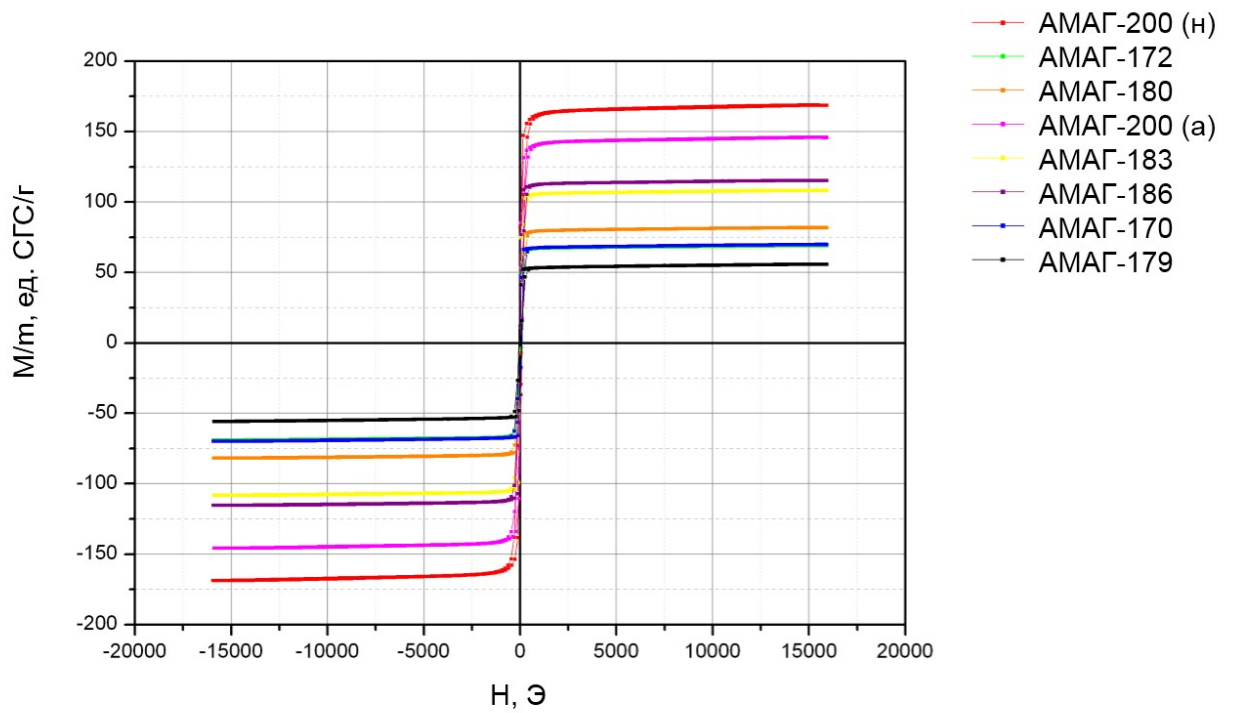


Рис. 16. Петли гистерезиса для образцов серии 2 при температуре 25 °С.

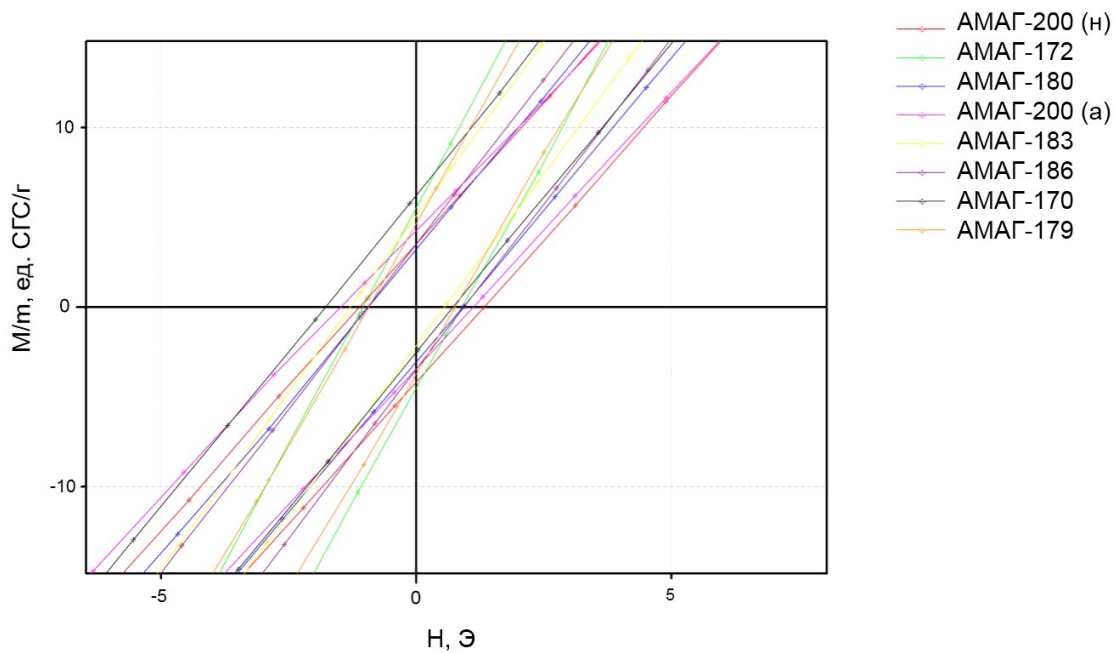


Рис. 17. Часть петли гистерезиса вблизи нуля намагниченности для образцов серии 2 при температуре 25 °С.

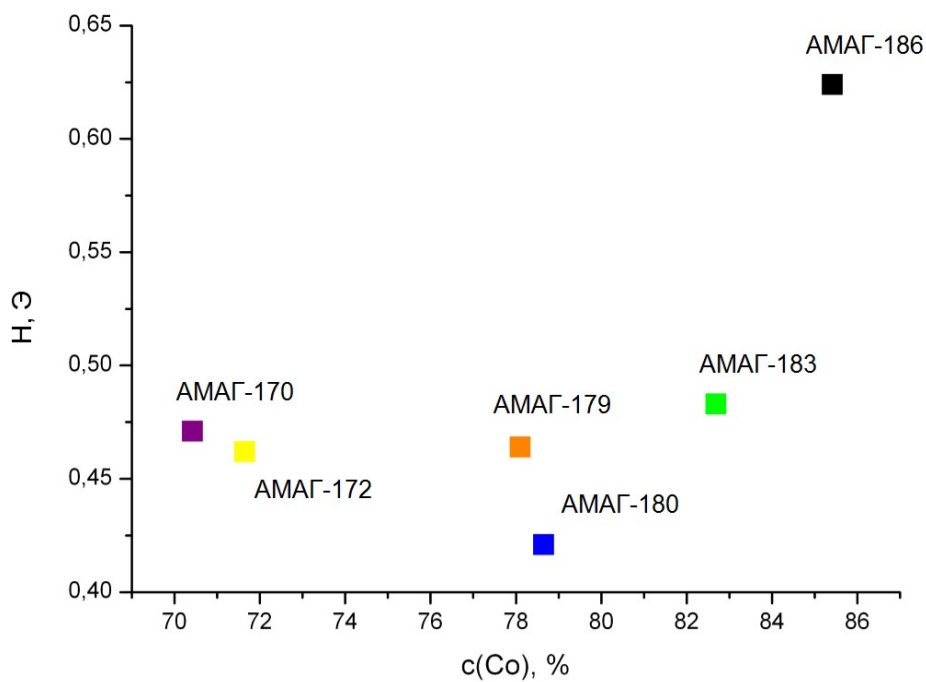


Рис. 18. Зависимость коэрцитивной силы образцов серии 2 от концентрации кобальта.

4.2.2 Исследование морфологии поверхности.

Результаты измерений на атомно-силовом микроскопе представлены на **рис. 19** и **рис. 20** соответственно.

Из рисунков можно определить, какая сторона прилегала к барабану прокатки во время изготовления: она более шероховатая, с более высоким градиентом высоты по длине. Структура ее зернистая, тогда как свободная сторона более сглажена из-за оплавления при высокой температуре. Анализ поверхности указывает на очень сильную ее неоднородность, которая не носит никакого последовательного и определенного характера. Такого рода структура может называться случайной. Из-за схожести морфологии поверхности для примера был приведен образец, выбранный случайным образом: АМАГ-172. Точность измерений ухудшается также тем, что механические свойства ленты, в частности ее хрупкость, мягкость, усугубляют образование царапин и других нарушений поверхности извне.

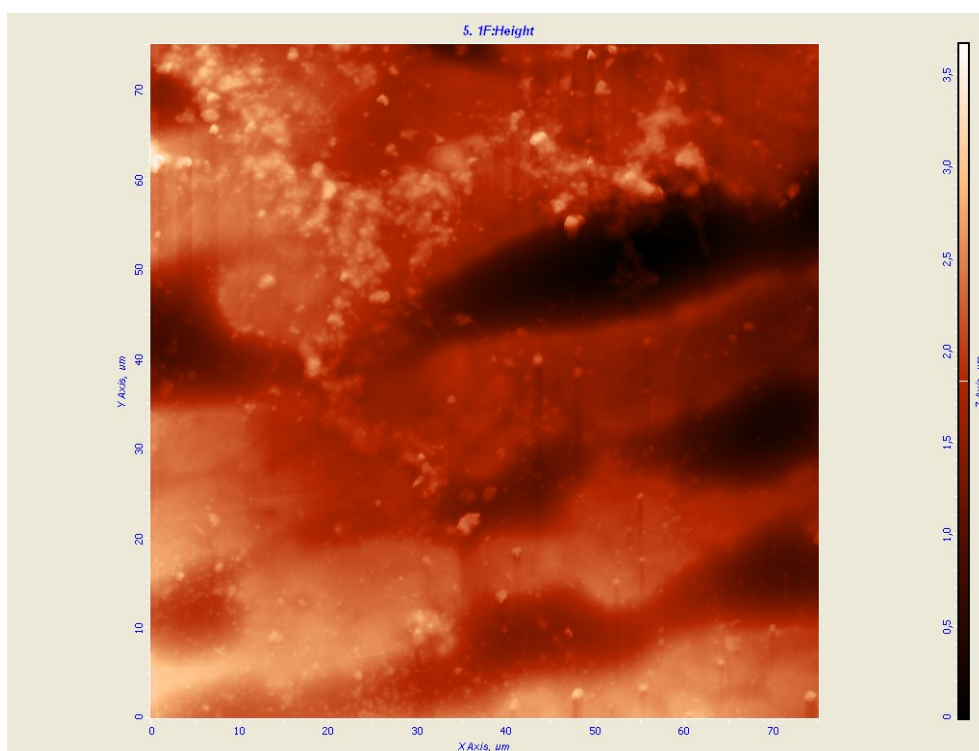


Рис. 19. Рельеф поверхности ленты АМАГ-172

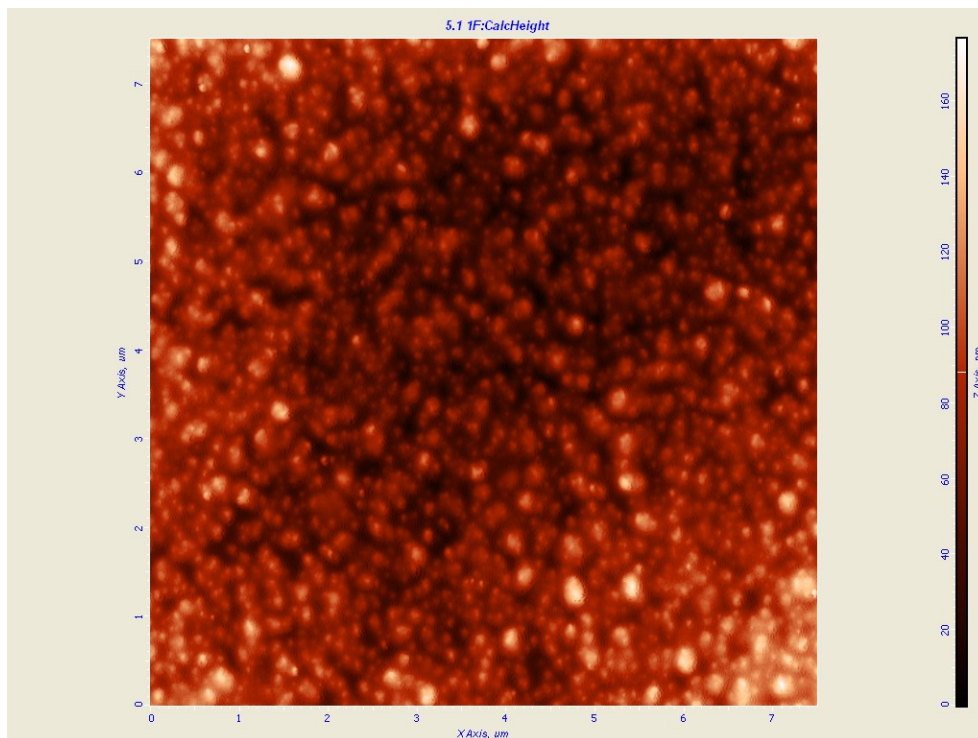


Рис. 20. Рельеф поверхности второй стороны ленты АМАГ-172

При давлении на поверхность ленты на ней могут остаться вмятины, которые очень хорошо фиксируются микроскопом. Поэтому возникает сложность также и в нахождении корректного участка для рассмотрения.

4.3 Результаты исследования серии образцов №3.

4.3.1 Исследование намагниченности насыщения и коэрцитивной силы.

С помощью вибрационного магнитометра были сняты петли гистерезиса для всех образцов АМАГ-180 с разнообразной импульсной обработкой. Результаты приведены в **таблице 11**.

Номер образца		Нс, Э	М/м, ед. СГС/г
1	Импульсы без нагружения	0,42	70,1
2		0,35	73,1
3		0,33	63

4	Импульсы с нагрузением	0,34	63,7
5		0,43	65,3
6		0,44	65,7
7		0,42	66,7
8	Единичные импульсы	0,41	68,4
9		0,38	71,7

Табл. 11 Намагниченности насыщения и коэрцитивные силы для образцов АМАГ-180

Без нагружения увеличение количества импульсов от 1 до 50 увеличивает намагниченность насыщения на 30%, а обработка при 100 импульсов уменьшает намагниченность насыщения на 20%. На промежутке от 50 до 100 импульсов поведение намагниченности не определено. Характер поведения предполагается немонотонным и требует дальнейшего изучения.

Единственный из серии разорвавшийся на 21-ом импульсе образец показал сходный с остальными результат для намагниченности и коэрцитивной силы (в пределах 5% от неразорвавшегося при 30 импульсах образца). Из этого можно сделать вывод, что механический разрыв не влияет на магнитные свойства аморфной ленты.

Без нагружения увеличение количества импульсов приводит к монотонному снижению коэрцитивной силы вплоть до 50% при 100 импульсах. По сравнению с этим результатом, с нагружением число импульсов незначительно влияет на изменение коэрцитивной силы, образуя локальный максимум при 30-ти импульсной обработке с увеличением коэрцитивной силы на 5%.

Чрезмерное нагружение образца до 1000 МПа вызвало снижение коэрцитивной силы на 10%. Предположительно это объясняется устранением анизотропии, связанной со спонтанными структурными дефектами, такими как: пары атомов с изменённой валентностью, микрообласти с пониженной и повышенной плотностью упаковки атомов, их дислокации, поры, межкластерные границы, трещины и т.д.

4.4 Результаты исследования серии образцов №4.

4.4.1 Исследование намагниченности насыщения и коэрцитивной силы.

Для образцов АМАГ-180, подвергавшихся 10-ти минутному отжигу при различных температурах, построены графики зависимости коэрцитивной силы и намагниченности насыщения от температуры отжига (рис. 21 и рис. 22 соответственно).

Как видно из зависимости коэрцитивной силы от времени отжига, она представляет собой монотонную кривую, и на протяжении всего диапазона температур коэрцитивная сила образцов изменяется в пределах 35%. Намагниченность насыщения же монотонно убывает со снижением на 20%, что предположительно связано с релаксацией локальных напряжений при повышении температуры отжига. Следует отметить, что на основании полученных результатов можно говорить о возможности управления магнитными свойствами конкретного аморфного материала с помощью отжига, что является важным заключением для современной промышленности.

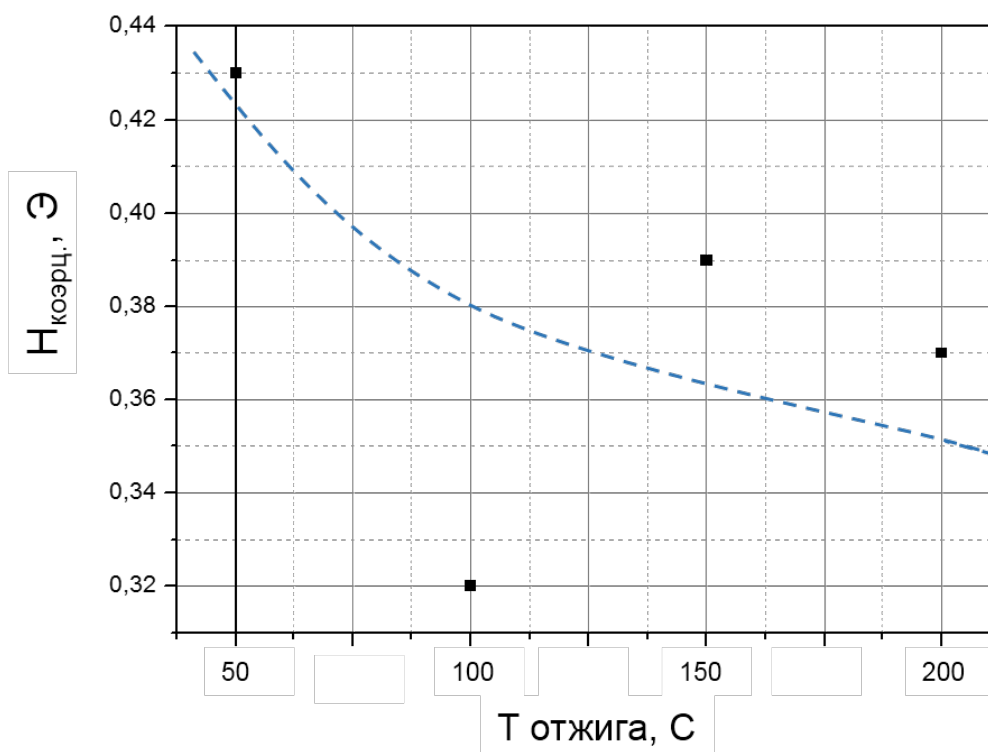


Рис. 21. Зависимость коэрцитивной силы АМАГ-180 от температуры отжига.

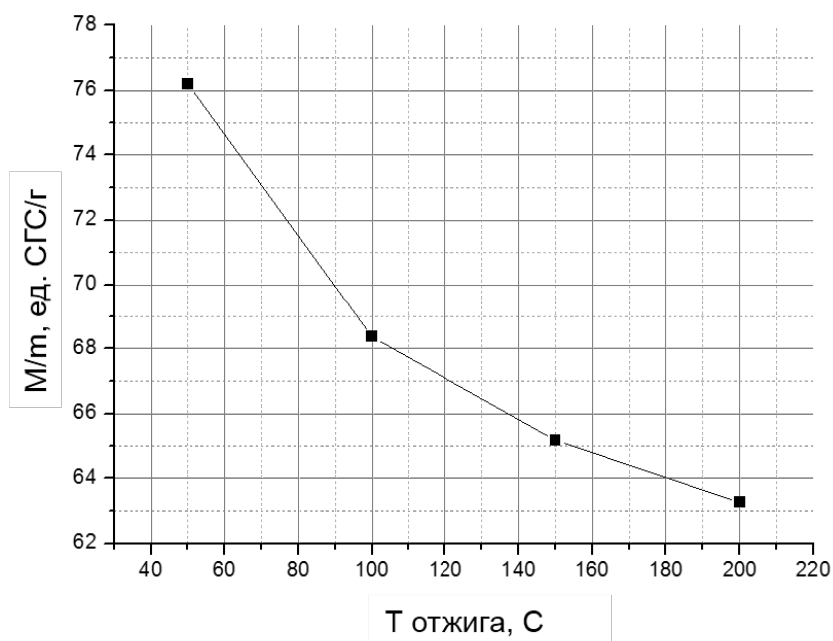


Рис. 22. Зависимость удельного магнитного момента насыщения M/m от температуры отжига.

Погрешность измерений коэрцитивной силы достигала 10%.

4.4.2 Исследование температурных зависимостей намагниченности.

Измерения температурных зависимостей намагниченности проводились на вибрационном магнитометре фирмы *LakeShore*. Зависимости снимались в диапазоне температур от 30 до 600 °С в атмосфере аргона. Скорость изменения температуры не превышала 2,5 °С/мин. Из полученных зависимостей (**рис. 23**) были определены значения температуры Кюри и температуры начала кристаллизации для каждой из лент (**табл. 12**)

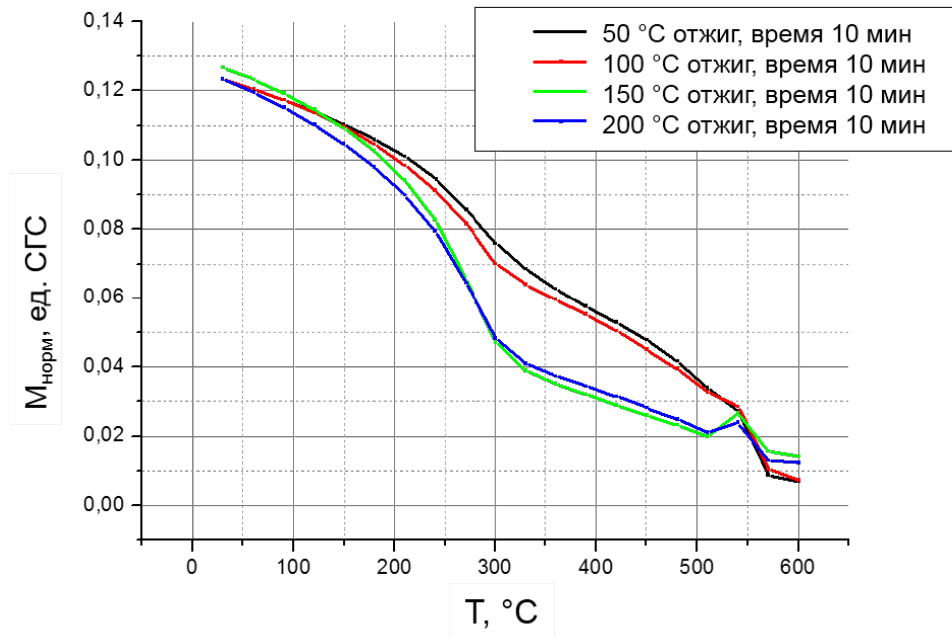


Рис. 23. Температурные зависимости магнитного момента образцов $M_{\text{норм}}$, нормированные на начальное значение магнитного момента образца №1 (серия №4) во внешнем магнитном поле 3 кЭ.

№ Образца	$T_{\text{Кюри}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач. крист}}, ^\circ\text{C}$	Температура отжига, $^\circ\text{C}$
1	555	Выше 600	50
2	505	Выше 600	100
3	395	510	150
4	410	510	200

Табл. 12. Значения температуры Кюри $T_{\text{Кюри}}$ и температуры начала кристаллизации $T_{\text{нач. крист}}$ для каждого образца из серии №4.

График зависимости температуры Кюри от температуры отжига представлен на **рис. 24**. Температура Кюри изменяется при изменении температуры отжига, что, возможно, связано с изменением свободного объема в сплаве при термообработке.

График зависимости температуры Кюри практически монотонно убывает с увеличением температуры отжига. Для более высоких температур отжига (150 и 200°C) температура Кюри практически совпадает.

Температура начала кристаллизации не была зафиксирована на промежутке до 600 °С для двух первых образцов серии. Для других двух образцов, которые подвергались термообработке при более высокой температуре, температура начала кристаллизации одинаковая, ниже 600 °С. Это объясняется тем, что при более интенсивном отжиге, аморфная структура ленты становится более неоднородной, и образуются области с повышенной концентрацией того или иного элемента, служащие зародышами кристаллизации при более высокой температуре, поэтому для начала кристаллизации меньшей части структуры понадобится меньшая энергия (температура).

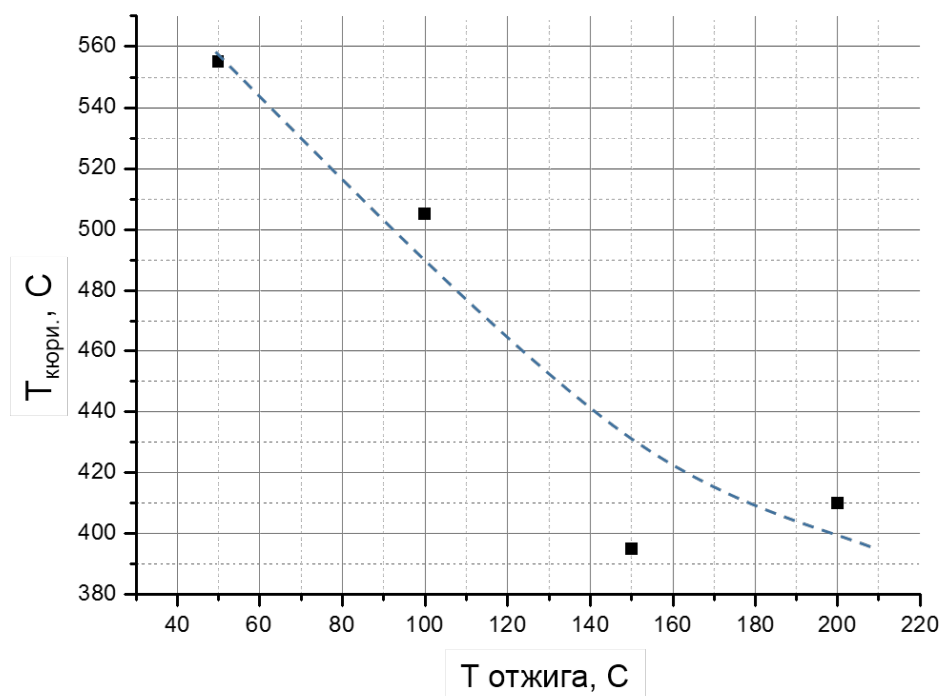


Рис. 24. Зависимость температуры Кюри $T_{\text{Кюри}}$ образцов серии №4 от времени отжига.

Судя по температурному ходу кривых зависимости намагниченности, образцы серии №4 представляют собой смесь нескольких магнитных фаз, что можно заметить из разницы между значениями температуры Кюри в 100К. Такое поведение образцов, подвергавшихся отжигу при температурах, меньших чем температура кристаллизации, мы пока не можем объяснить.

Глава 5. Основные результаты и выводы.

Для изучения свойств аморфных материалов, изготовленных с применением температурной обработки, были исследованы 5 серий образцов. Были получены следующие результаты:

1. Со временем отжига намагниченность сплавов марки 2НСР изменяется немонотонно, в локальном максимуме можно достичь увеличение на 10% по сравнению со свежеприготовленной лентой. Коэрцитивная сила аморфного сплава до начала процесса кристаллизации практически не изменяется (до 5%), но при большом времени отжига может сильно увеличиться. В промышленности аморфные ленты обычно используются из-за своей небольшой коэрцитивной силы, поэтому данный полученный результат отличается своей актуальностью. Также было получено, что при увеличении времени термообработки уменьшается скорость увеличения намагниченности. На основе первой серии измерений было сделано предположение о возникновении кристаллической фазы в аморфном металле из-за термообработки.
2. Концентрация никеля как ферромагнитного допирующего материала в аморфных сплавах АМАГ 170, 172, 179, 180, 183, 186, 200аморф, 200нано на его основе влияет на их магнитные свойства немонотонно. Так же, как и в сплавах на основе кобальта, изменение содержания никеля и железа не показало монотонной зависимости коэрцитивной силы. Однако при большой доле кобальта до 85% она может увеличиться на 50%.
3. Импульсная обработка сплавов АМАГ-180 (78,65% Со) без нагружения в сплавах также показала существенное влияние на магнитные свойства аморфного сплава. При обработке такого типа может возникнуть разрыв ленты, но при измерениях влияние этого разрыва практически не отразилось.

Нагружение образца при обработке вызвало уменьшение коэрцитивной силы, по-видимому уменьшив таким образом дефекты структуры материала.

4. Одно из самых существенных влияний оказало изменение температуры при температурной обработке АМАГ-180. При одинаковом, постоянном времени отжига 10 минут в диапазоне температур от 50 до 200 °С наблюдалось монотонное изменение коэрцитивной силы на 35%, а также снижение намагниченности насыщения на 20%. Было сделано заключение, что при отжиге в данном диапазоне температур, вызывающем резкое снижение коэрцитивной силы сплава, происходит релаксация локальных напряжений с увеличением температуры отжига.
5. Измерения температуры Кюри и температуры начала кристаллизации в сплавах АМАГ-180 показали, что эти параметры монотонно убывают с увеличением температуры отжига. Эти данные подтвердили сделанную гипотезу о возникновении кристаллической фазы в аморфном металле при определенных параметрах термообработки. При этом температура кристаллизации может изменяться более чем на 100 °С, в зависимости от доли кристаллизованной структуры, что может существенно отразиться на области применения аморфных сплавов при высоких температурах.

Благодарность.

Автор выражает благодарность Перову Николаю Сергеевичу за поставленную задачу и помощь в проведении измерений, Ежову Александру Анатольевичу за помощь в проведении экспериментов, Корниенкову Борису Александровичу и Яковлеву Алексею Владимировичу за предоставление образцов для измерений, а также Прудникову Валерию Николаевичу за полезные замечания и пожелания для последующей работы.

Список литературы.

1. Молотилев Б.В., Грацианов Ю.А., Овчаров В.П., Прокошин А.Ф. Аморфные прецизионные сплавы. // *Металлургия: стали, сплавы, процессы: сб. трудов ЦНИИЧМ.* – М.: *Металлургия*, 1982. С. 174-184.
2. Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы. // *Соросовский образовательный журнал*, №4, 1997. С. 73-78.
3. Стрюков А.В., Шарлай Е.В. Сравнительный анализ коррозионной стойкости ленты из аморфных и нанокристаллических сплавов в воздушной среде. // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy* Выпуск № 1, том 13, 2013.
4. Лента быстрозакаленная из магнитомягких аморфных сплавов и магнитомягкого композиционного материала (нанокристаллического сплава). // *Технические условия ТУ 14-123-149-2009.*
5. Стародубцев Ю. Н., Белозеров В. Я. Аморфные металлические материалы. // *Силовая электроника*, №2, 2009. С. 86-89.
6. Корниенков Б.А., Артамонов Е.В. Улучшение магнитных свойств аморфного сплава 2НСР. // *Сталь*. 2009. №6. С. 69-71.
7. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Пирайнен В.Ю. Специальные материалы в машиностроении. // *Химиздат*, 2004 г.
8. Зборщик А.М. Новые материалы в металлургии. // *Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ»* 2008
9. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. // *J. Appl. Phys.* 64, 6044 (1988)
10. K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto. High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B and Fe-Zr-B-M (M= transition metal) alloys with nanoscale grain size. // *Mater. Trans. JIM* 32 (1991) 93–102

11. M. A. Willard, D. E. Laughlin. Structure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ nanocrystalline alloys. // J. Appl. Phys. 84, 6773 (1998)
12. Marcin Nabialeka, Paweł Pietrusiewicz. An investigation into the effect of isothermal annealing on the structure (XRD), microstructure (SEM, TEM) and magnetic properties of amorphous ribbons and bulk amorphous plates. // Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.) 106 (2015), c. 682-688
13. AU Pietrusiewicz, P. Nabialek. Influence of Low Temperature Annealing on the Magnetic and Structural Properties of $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Y}_8\text{W}_1\text{B}_{20}$ Alloy. // Acta Physica Polonica, A.; Jul 2014, Vol. 126 Issue 1, c. 110
14. N. Iturriza, M. Nazmunnahar. Effect of the Current Annealing (without and with Tensile Stress) on the Soft Magnetic Behaviour of $\text{Fe}_{73.5-x}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ Alloy Ribbons ($x = 25, 5$ and 10) N. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 12, 2012, c. 5071–5075
15. В.И. Бетехтин, А.М. Глезер. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов // Физика твердого тела, 1998, том 40, № 1, С. 85-89
16. А. М. Глезер. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, С. 57-63
17. В.И. Бетехтин, Е.Л. Гюлиханданов. Влияние отжига на избыточный свободный объем и прочность аморфных сплавов. // Физика твердого тела, 2000, том 42, вып. 8, С. 1420-1424
18. A. Yu. Churyumov, A. I. Bazlov, A. A. Tsar'kov. Investigation and Simulation of Crystallization of Bulk ZirconiumBased Metallic Glasses. // ISSN 10678212, Russian Journal of NonFerrous Metals, 2014, Vol. 55, No. 1, c. 31–36.
19. О.А. Троицкий, В.И. Сташенко. Технология электростатической прокатки титановых сплавов и нержавеющей сталей// ISSN 1810-0198. Вестник ТГУ, т.18, вып.4, 2013

Публикации по теме работы

1. Б. А. Корниенков, Е. В. Артамонов, Д.И. Кадышев. Улучшение магнитных свойств аморфного сплава 2НСР // Сталь. - 2015. - № 3. С. 90-91. 4 рис. - Библиогр.: с. 71

2. Д.И. Кадышев. Влияние термомагнитной обработки на свойства аморфных сплавов типа 2НСР. // Научная конференция "ЛОМОНОСОВ", 2014, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2683/2200_70737_285a18.doc

3. Д.И. Кадышев. Исследование зависимости магнитных свойств от состава для аморфных лент типа АМАГ. // Научная конференция "ЛОМОНОСОВ", 2015. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/7107/uid70737_be5b034fafc1d630ae5c8777de608f6ce54c3b21.doc.