

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Занаева Эржена Нимаевна

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ
СПЛАВОВ СИСТЕМ Fe-B-P-Si-Mo-Cu И (Fe,Ni)-B-P-Si-C

Специальность 05.16.01

«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

к.т.н. Чурюмов Александр Юрьевич

Москва - 2021

Содержание

Введение.....	3
1 Обзор литературы.....	9
1.1 Общая информация о магнитомягких материалах	9
1.2 Магнитная анизотропия.....	12
1.3 Основные системы сплавов с аморфной и нанокристаллической структурой	13
Выводы из аналитического обзора литературы	24
2 Методика исследования.....	25
2.1 Объекты исследования и методика их получения	25
2.2 Методы исследования структуры.....	26
2.2.1 Рентгенофазовый анализ	26
2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия	26
2.3 Методы измерения магнитных свойств	27
2.4 Методика термического анализа	29
2.5 Термическая обработка.....	29
2.6 Определение критериев стеклообразующей способности	29
3 Сплавы системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu	32
Выводы по главе.....	53
4 Сплавы системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$	54
4.1 Структура и магнитные свойства в исходном состоянии	54
4.2 Кинетика кристаллизации	63
Выводы по главе.....	74
5 Магнитные свойства сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ после термической обработки.....	76
Выводы по главе.....	86
Выводы по работе	87
Список использованных источников	89

Введение

Актуальность темы

Поиск новых составов магнитомягких функциональных материалов является актуальным направлением исследования ученых со всего мира. Магнитомягкие материалы играют важную роль при реализации эффекта магнитной индукции, используемого в широком спектре приборов: от домашней бытовой техники до научно-технического оборудования, трансформаторов, генераторов, двигателей и т.д. Аморфные металлические материалы на основе ферромагнитных элементов начали свое распространение с момента их получения в 1967 году [1]. К середине 1970-х годов интерес к аморфным сплавам на основе железа и кобальта возрос, и эти материалы начали находить свое применение. Благодаря устранению дальнего порядка коэрцитивная сила в этих сплавах существенно ниже по сравнению с кристаллическими материалами. В 1988 году исследователи из «Hitachi» применили отжиг при производстве аморфных сплавов с добавками Nb и Cu с целью получения в структуре небольших и близко расположенных кристаллитов железа или кобальта (порядка 10 нм в диаметре) в матрице из аморфного материала [2], что стало началом развития нанокристаллических магнитомягких сплавов. Образование изолированных кристаллитов переходных металлов уменьшило потери на вихревые токи этих материалов по сравнению с аморфными сплавами. Как аморфные, так и нанокристаллические сплавы сегодня занимают долю рынка высокочастотной силовой электроники и электрических машин из-за их низких потерь и сравнительно высокой намагниченности насыщения. Несмотря на более высокую начальную стоимость, чем у электротехнической стали, эти усовершенствованные материалы могут снизить общие затраты на срок службы силовой электроники и электрические машины за счет снижения энергетических потерь [3,4]. Однако, метастабильный характер аморфной структуры подразумевает чувствительность к термической обработке. Неправильно подобранный режим отжига приводит к значительному росту коэрцитивной силы, который связан с ростом размера зерна, зависимость имеет степенной характер пропорциональный $\sim D^6$ [5]. Кроме того, небольшие изменения в составе сплава требуют изменения параметров обработки. В связи с этим оптимизация состава сплава и параметров термической обработки являются крайне важными этапами в разработке новых аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов.

Ранее разработанные нанокристаллические сплавы на основе Fe таких систем как: Fe-Si-B-Nb-Cu [2] и Fe-Co-MB-Cu (M = Nb, Zr и Hf) [6], обычно содержат большое

количество немагнитных металлических элементов, что приводит к значительному снижению намагниченности насыщения M_s [7]. Недавно появились новые нанокристаллические сплавы Fe-Si-B-P-Cu с высоким значением M_s более 1,8 Тл [8,9], однако их относительно низкая способность к аморфизации затрудняет получение в массовом производстве аморфного прекурсора стабильного качества. Относительно низкая стеклообразующая способность и жесткие требования к процессу отжига для получения хороших магнитномягких свойств препятствуют промышленному производству сплавов системы Fe-Si-B-P-Cu. Также было обнаружено, что малая добавка Mo эффективно повышает способность к аморфизации сплавов системы Fe-P-C-B [10] из-за его относительно большого атомного радиуса и сильно отрицательных значений энтальпии смешения с другими компонентами [11,12]. Подобно роли Nb в сплавах Fe-Si-B-Nb-Cu, предполагается, что добавление Mo в сплавы Fe-Si-B-P-Cu препятствует росту зерен α -Fe во время отжига, что будет способствовать формированию однородной нанокристаллической структуры и снижать чувствительность коэрцитивной силы сплавов к режимам термообработки.

Известно, что легирование никелем аморфных и кристаллических материалов на основе железа является эффективным способом получения магнитномягких материалов с низкой коэрцитивной силой и высокой проницаемостью, что подтверждается разработкой сплавов типа пермаллой [13,14]. По сравнению со своими кристаллическими аналогами, аморфные сплавы, содержащие Ni, обладают одновременно магнитномягкими свойствами, высокой коррозионной стойкостью [15]. Кроме того они обладают пластичностью при сжатии [16,17] и улучшенной стеклообразующей способностью. Так эффект от частичной замены железа на никель в сплавах систем Fe-Ni-P-C [18], Fe-Ni-Si-B-P [15] приводит к увеличению магнитной проницаемости до 22000-25000, снижению коэрцитивной силы до ~ 1 А/м и намагниченности насыщения до $\sim 1,2$ Тл. Содержание элементов металлоидов существенно влияет на процесс кристаллизации аморфных железоникелевых сплавов: получено, что сплавы системы Fe-Ni-B кристаллизуются с образованием твердого раствора (Fe,Ni) с ГЦК решеткой и фазы $(Fe,Ni)_3B$ [19]; в сплавах Fe-Ni-P-B выделяется твердый раствор (Fe,Ni) с ОЦК и ГЦК решетками и фаза $(Fe,Ni)_3(P,B)$, далее при перекристаллизации происходит увеличение содержания твердого раствора $\gamma(Fe,Ni)$ и фазы $(Fe,Ni)_3(P,B)$ за счет твердого раствора $\alpha(Fe,Ni)$ [20].

Таким образом, установление особенностей кристаллизации новых составов сплавов будет характеризовать термическую стабильность аморфной фазы и, соответственно,

является важным элементом технологического процесса производства промышленных изделий, обладающих улучшенным комплексом характеристик.

Цели и задачи работы

Цель работы – разработка функциональных материалов с улучшенными магнитными свойствами на основе систем Fe-B-P-Si-Mo-Cu и (Fe,Ni)-B-P-Si-C для расширения номенклатуры применяемых сплавов и повышения эффективности работы электронных устройств.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить зависимость структуры и магнитных свойств от состава и термической обработки аморфных материалов на основе железа.
2. Определить параметры термической обработки для формирования нанокристаллической структуры в материалах на основе системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu с наибольшей намагниченностью насыщения и низкой коэрцитивной силой.
3. Проанализировать процесс кристаллизации сплавов системы Fe-B-P-Si-C, легированных никелем, установить зависимость фазового состава от содержания никеля.
4. Определить параметры термической обработки сплавов системы (Fe,Ni)-B-P-Si-C для получения высокой магнитной проницаемости и низких потерь при перемагничивании.

Научная новизна работы

Получены следующие результаты, имеющие научную новизну:

1. Показано, что в сплавах системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu после термообработки в интервале температур между пиками кристаллизации формируется нанокристаллическая структура со средним размером зерна менее 15 нм и гомогенным распределением меди и молибдена между зернами ОЦК-твердого раствора и аморфной матрицей. Установлено, что на формирование гомогенной нанокристаллической структуры основное влияние на сдерживание роста зерна оказывает легирование молибденом, а не увеличение количества центров гетерогенного зарождения за счет введения меди. Формирование гомогенной нанокристаллической структуры заключается в эффекте сдерживания роста зерен твердого раствора, насыщенного молибденом, и наличии градиента концентрации Fe между аморфной матрицей и зернами твердого раствора, затрудняющего рост нанокристаллов.

2. Установлено, что в сплавах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$, ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) увеличение содержания никеля приводит к появлению области переохлажденной жидкости, температурный интервал существования которой достигает 43 К в сплавах с $x=0,5$ и $0,6$. Высокая термическая стабильность аморфной фазы и переохлажденной жидкости связана с изменением состава смеси кристаллизующихся фаз. В результате кристаллизации выделяется смесь фаз $(\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C}) + \text{Fe}_4\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_2)$, соответственно, высокая термическая стабильность является следствием необходимости диффузии фосфора на большие расстояния для формирования фазы Ni_5P_2 с большой элементарной ячейкой с гексагональной структурой $a=1,32$ нм и $c=2,45$ нм, в дополнение к трудности образования сложной многокомпонентной фазы $\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C})$.

3. Установлены различия в зависимости энергии активации кристаллизации (E_A) сплавов системы Fe-Ni-B-P-Si-C от содержания никеля при изохронном нагреве и изотермической выдержке. При изохронном нагреве E_A уменьшается с увеличением содержания Ni, что связано с появлением области существования переохлажденной жидкости, характеризующейся высоким коэффициентом диффузии атомов и облегчением протекания процессов зарождения и роста кристаллов. При изотермическом отжиге наблюдается немонотонное изменение E_A с увеличением содержания никеля, наблюдается максимум для сплава с $x=0,5$, что связано с изменением фазы, из которой происходит кристаллизация: кристаллизация сплавов с $x \leq 0,5$ протекает из аморфной фазы, а сплава с $x=0,6$ из состояния переохлажденной жидкости в изотермических условиях.

Практическая значимость работы

1. Разработаны магнитомягкие материалы на основе системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu с аморфной структурой и комплексом магнитомягких свойств в результате релаксационного отжига на 50 градусов ниже температуры кристаллизации: с добавкой молибдена $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2 - H_c - 1,6$ А/м, $M_s - 1,4$ Тл, и $H_c - 3,6$ А/м, $M_s - 1,4$ Тл, соответственно; с добавкой меди $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Cu}_1$ и $\text{Fe}_{84}\text{B}_{13}\text{Si}_2\text{Cu}_1 - H_c - 4,1$ А/м, $M_s - 1,7$ Тл и $H_c - 4,6$ А/м, $M_s - 1,7$ Тл, соответственно.

2. Разработан магнитомягкий нанокристаллический материал на основе железа состава $\text{Fe}_{82-85}\text{B}_{8-10}\text{P}_{3-5}\text{Si}_{1-4}\text{Mo}_{1-2}\text{Cu}_{0-1}$, в результате отжига материала в интервале между пиками кристаллизации $(530 - 560)^\circ\text{C}$ формируется нанокристаллическая структура с размером зерна 10-20 нм и достигается намагниченность насыщения 1,8 Тл при сохранении

низкого значения коэрцитивной силы в диапазоне 2-15 А/м. (Патент на изобретение RU2018145590 от 26.09.2019).

3. Разработаны составы и режимы термической обработки сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$, ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) в результате достигаются низкие значения коэрцитивной силы 0,6-1,1 А/м и намагниченности насыщения 0,9-1,0 Тл, магнитная проницаемость сплавов составляет 50000-55000 при частоте 1 кГц. Сплавы с высоким содержанием никеля ($x = 0,5$ и $0,6$) в термообработанном состоянии сохраняют высокие значения магнитной проницаемости ~ 10000 при максимальной частоте 1 МГц и обладают $M_s = 0,95$ и $0,74$ Тл, $H_c = 0,6$ и $1,1$ А/м, соответственно. Магнитные потери в сердечнике 140 Вт/кг на частоте 100 кГц для сплава с $x = 0,6$ ниже, чем 170 Вт/кг характерных для сплава Супермаллой.

Положения выносимые на защиту

1. Механизм влияния молибдена на выделение нанокристаллических зёрен ОЦК твердого раствора на основе железа из аморфной матрицы.

2. Закономерности фазовых превращений при кристаллизации аморфных сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$, ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$).

3. Зависимости энергии активации кристаллизации аморфных сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$, ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) в условиях изотермического отжига и изохронного нагрева.

4. Составы и режимы термической обработки новых сплавов на основе систем Fe-B-P-Si-Mo-Cu и Fe-Ni-B-P-Si-C, обеспечивающие высокий комплекс магнитомягких свойств.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в разработке плана эксперимента, получении образцов для исследования, проведении экспериментов, обработке, интерпретации и оформлении результатов в виде научных статей, тезисов докладов и презентаций конференций, подготовке диссертационной работы.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: Международный молодежный научный форум ЛОМОНОСОВ-2017 (Москва, РФ, 2017) – постерный доклад, 16th International Conference on Rapidly Quenched

and Metastable Materials RQ16 (Леобен, Австрия, 2017) – устный доклад, Международный молодежный научный форум ЛОМОНОСОВ-2018 (Москва, РФ, 2018) – постерный доклад, XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", с международным участием ИМЕТ РАН (Москва, РФ, 2019) – постерный доклад, 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials NCM14 (Кобе, Япония, 2019) – устный доклад, Международный молодежный научный форум ЛОМОНОСОВ-2019 (Москва, РФ, 2019) – постерный доклад, Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Минск, РБ, 2021) – постерный доклад. По тематике работы был реализован проект в рамках Программы У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Публикации

По теме исследования опубликовано 15 работ из них 6 работ в изданиях, входящих в базы данных Web of Science (Core Collection)/Scopus и перечень ВАК, получен 1 патент РФ, подана заявка на международный патент.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, 5 выводов, библиографического списка из 81 наименований. Работа изложена на 94 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 10 таблиц.

1 Обзор литературы

1.1 Общая информация о магнитномягких материалах

Поиск новых составов магнитномягких функциональных материалов является актуальным направлением исследования ученых со всего мира. Магнитномягкие материалы по определению характеризуются низкой коэрцитивной силой и играют важную роль при реализации эффекта магнитной индукции, используемого в широком спектре приборов: от домашней бытовой техники до научно-технического оборудования, трансформаторов, генераторов, двигателей и т.д. К магнитномягким материалам относятся электротехническое железо и железокремнистые стали, которые производятся в огромных количествах и занимают около 80 % рынка. Однако, потери на вихревые токи могут стать лимитирующим фактором при повышенных частотах. При этом, при повышенных частотах обычно применяются мягкие ферриты на основе MnZn (1–1000 кГц) или NiZn (1–1000 МГц). Кроме этих массовых продуктов, существует относительно маленькая, но важная ниша для специальных магнитномягких сплавов. Примеры этому кристаллические сплавы CoFe с относительно высокой намагниченностью насыщения и кристаллические сплавы NiFe, характеризующиеся высокой проницаемостью и низкой коэрцитивной силой. Аморфные и нанокристаллические металлические материалы обладают помимо более низкого уровня магнитномягких свойств по сравнению с поликристаллическими сплавами NiFe, но также одновременно демонстрируют ниже потери на вихревые токи чем их кристаллические аналоги. На рисунке 1 приведено сравнение потерь при перемагничивании магнитномягких материалов, использующихся в высокочастотных трансформаторах. Комбинация превосходных магнитномягких свойств и низких потерь, в частности, поддерживают интерес к аморфным и нанокристаллическим сплавам. Сплавы на основе железа используются для более эффективного распределения энергии, что обычно было прерогативой железокремнистых сталей. Их надежное поведение при высоких частотах вплоть до нескольких сотен килогерц сделало аморфные и магнитномягкие материалы конкурирующими даже с MnZn ферритами. Низкие потери на вихревые токи ленточных сердечников из аморфных и нанокристаллических лент преимущественно связаны, во-первых, с толщиной лент порядка 20 мкм, что связано с технологией получения, и во-вторых, с относительно высоким электросопротивлением обычно около 100 - 130 мкОм·см, в зависимости от микроструктуры.

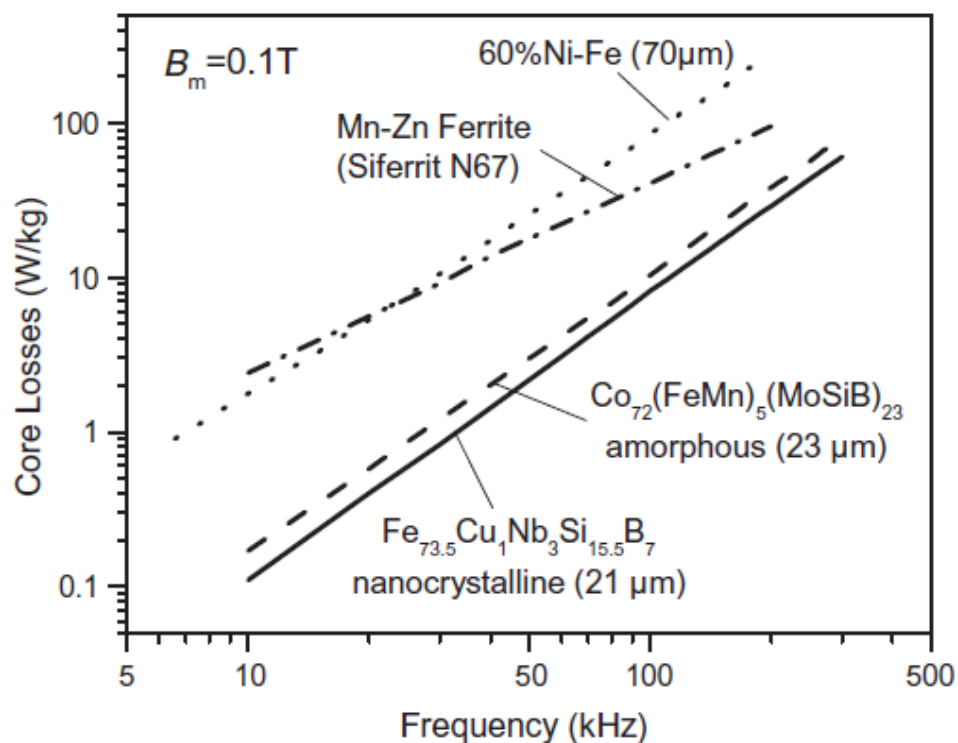


Рисунок 1 – Зависимость потерь при перемагничивании от частоты для магнитномягких материалов, применяемых в высокочастотных силовых трансформаторах [4]

Аморфные и нанокристаллические сплавы по своим основным магнитным характеристикам могут значительно превосходить остальные сплавы прежде всего по значению магнитной восприимчивости. На рисунке 2 представлена сравнительная диаграмма сочетания магнитных характеристик (магнитной проницаемости и индукции насыщения) для групп сплавов с различной структурой: упомянутые выше кремнийсодержащие стали, MnZn ферриты, сплавы на основе системы железо-кобальт, аморфные сплавы на основе железа и кобальта, группы сплавов на основе железа с нанокристаллической структурой. Последние, занимают наиболее привлекательное положение на диаграмме, сочетая в себе высокую индукцию насыщения и магнитную проницаемость.

Таким образом, основными требованиями, предъявляемым к магнитномягким материалам являются:

- 1) Высокая магнитная восприимчивость: возможность получения значительного изменения магнитного потока даже в слабых магнитных полях;
- 2) Низкие энергетические потери на гистерезис и вихревые токи (при высокочастотном нагружении);
- 3) Высокая индукция насыщения;

4) Высокая температура Кюри для применения при повышенных температурах.

При этом основные принципы достижения высокого уровня магнитных свойств сводятся к следующим:

1) В сплавах должно быть высоким содержание магнитных элементов, прежде всего железа;

2) В сплавах должны присутствовать металлоиды B, Si, P, C, способствующие формированию аморфной структуры;

3) Добавление дополнительных легирующих элементов таких как Cu, Nb, Co, Ni, Sn, Al, Mo, Cr, Ga и RE повышают стеклообразующую способность и в некоторых случаях улучшают магнитные свойства при нанокристаллизации.

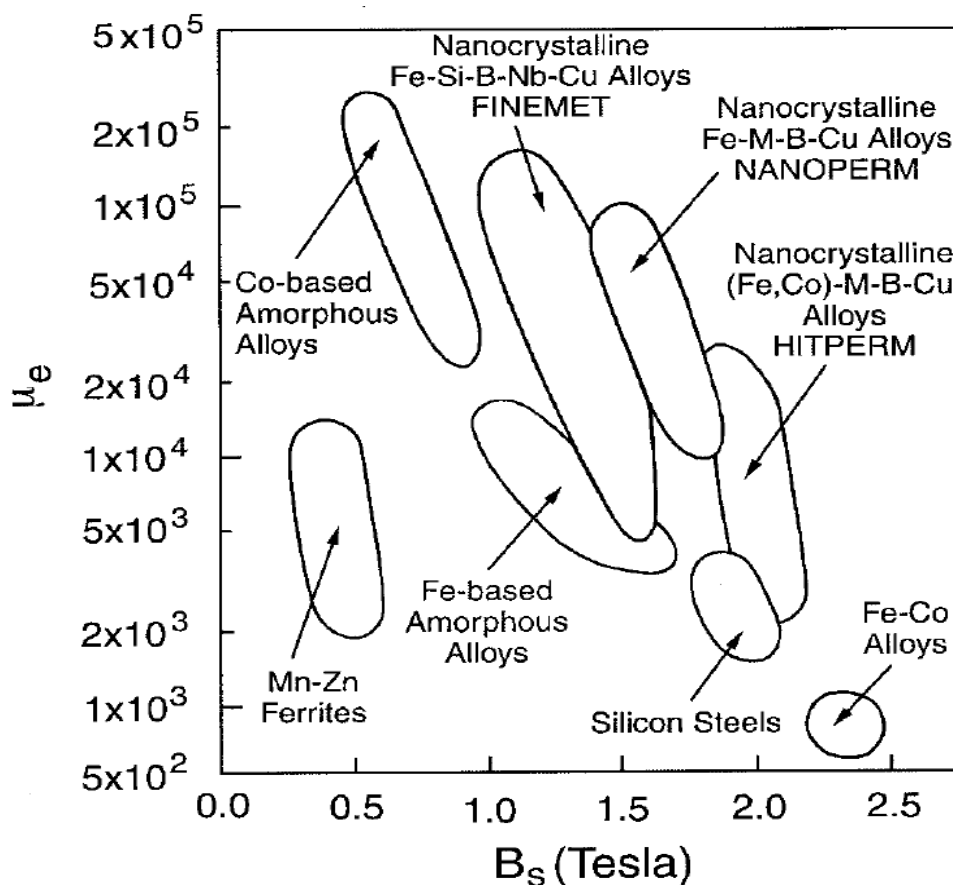


Рисунок 2 – Сравнительная диаграмма соотношения свойств магнитомягких материалов [21]

1.2 Магнитная анизотропия

Основным условием хороших магнитномягких свойств является низкая константа анизотропии K , которая является мерой плотности энергии, необходимой для вращения вектора намагниченности из его энергетически выгодной ориентации (оси легкого намагничивания). Наиболее важный вклад имеет магнитно-кристаллическая анизотропия, связанная с симметрией локальной атомной структуры. Реальная микроструктура приводит к разбросу осей легкого намагничивания в зависимости от их ориентации в масштабе размеров структурной корреляции, соотношения размера зерен D с размером магнитных доменов.

Когда возникают структурные изменения в больших масштабах, как в обычных поликристаллических материалах, намагниченность будет следовать индивидуальным осям намагничивания структурных ячеек. Процесс намагничивания в свою очередь обуславливается константой локальной магнитно-кристаллической анизотропии зерна K_1 . Существует несколько концепций для минимизации эффекта магнитно-кристаллической анизотропии:

- атомная структура с кубической симметрией;
- микроструктура с большим размером зерен;
- текстура с осями легкого намагничивания параллельными направлению приложенного поля, например, текстурированные кремнийсодержащие стали;
- составы, в которых K_1 сводится к нулю, например, в пермаллоях 80%NiFe.

Однако, для малых радиусов структурных корреляций ферромагнитное взаимодействие начинает преобладать и больше магнитных моментов становятся параллельны, таким образом, препятствуя намагниченности следующей за осями легкой намагниченности каждой индивидуальной структурной ячейки. Вследствие чего эффективная магнитная анизотропия будет усреднена по структурным ячейкам и уменьшена по величине. Данная ситуация реализуется в аморфных и нанокристаллических магнитномягких материалах, где микроструктура характеризуется распределением осей магнитной анизотропии, произвольно варьируется в атомных масштабах в аморфных металлах или в масштабах 5-20 нм в нанокристаллических материалах.

Степень произвольно ориентированной анизотропии, в конечном счете, усредняется и успешно объясняется в терминах, так называемой модели хаотично распределенной анизотропии, которая изначально была разработана для аморфных металлов [4].

1.3 Основные системы сплавов с аморфной и нанокристаллической структурой

Аморфные сплавы для магнитномягкого применения получают быстрым охлаждением из расплава в виде тонких лент толщиной порядка 20 мкм и состава $(\text{Fe,Co,Ni})_{70-85}(\text{Si,B})_{15-30}$ ат.%. Неметаллы кремний и бор важны для подавления кристаллизации и стабилизации аморфной структуры. Конкретный состав может варьироваться в широком диапазоне, что позволяет покрывать широкий спектр магнитномягких свойств в зависимости от потребностей применения. Микроструктура характеризуется отсутствием дальнего порядка и наличием только ближнего порядка, связанного с расстоянием порядка межатомному, фактически, это состояние произвольно расположенных атомов в жидком расплаве, охлажденном со скоростью $10^5\text{-}10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Такие высокие скорости очень важны для получения аморфной структуры и ограничивают верхний предел толщины лент до 50 мкм. Конечные ленты получают из жидкого расплава за один шаг. Для сравнения тонкие листы обычных металлических сплавов требуют серии шагов горячей и холодной прокатки. Это значит, что процесс производства становится более сложным и более дорогостоящим, чем тоньше становится конечный продукт.

Влияние основных легирующих элементов в аморфных и нанокристаллических сплавах сводится к следующему:

- 1) Металлоиды существенно увеличивают стеклообразующую способность сплавов (таблица 1). Однако, при высоких концентрациях они значительно понижают индукцию насыщения, а при концентрациях до 25% также снижают температуру Кюри. При небольших концентрациях Р и В не снижают магнитные свойства, при этом С (до 1 %) и Si (до 2 %) могут замещать атомы бора и способствовать увеличению индукции насыщения и магнитной восприимчивости.

Таблица 1 – Свойства некоторых аморфных сплавов на основе железа с разными составами металлоидов

Состав	M_s (Т)	H_c (А/м)	μ_e (1 kHz)	D_c (мкм)
$Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$	1,51	0,8	17000	2500
$Fe_{76}P_5(Si_{0.3}B_{0.5}C_{0.2})_{19}$	1,44	1,2	17000	3000
$(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{83}B_{16}Si_1$	1,86	3,0	12800	20
$(Fe_{0.8}CO_{0.2})_{83}B_{14}Si_1$	1,92	2,2	21500	22

2) Особое влияние на формирование структуры оказывает медь. На ранних стадиях отжига взаимное отталкивание между атомами Cu и Fe приводит к агломерации атомов Cu и образованию кластеров размером в несколько нанометров (рисунок 3). В результате структурной релаксации снижается магнитная анизотропия, увеличивается M_s и уменьшается H_c . При дальнейшем отжиге в результате образования многочисленных наноразмерных частиц ϵ -Cu с ГЦК-структурой из-за более низкой межфазной энергии в плоскостях (111) ГЦК-Cu и (011) ОЦК-Fe происходит зарождение частиц α -Fe. Кластеры Cu являются гетерогенными центрами зародышеобразования для первичных кристаллов α -Fe, что способствует процессу нанокристаллизации α -Fe во время отжига, и приводит к значительному улучшению магнитомягких свойств.

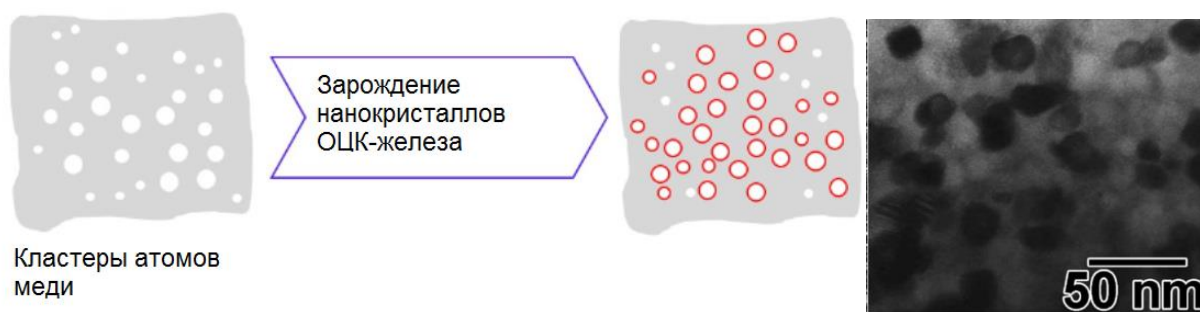


Рисунок 3 – Влияние меди на формирование структуры при нанокристаллизации [22]

3) Кобальт увеличивает стеклообразующую способность сплавов и при низких концентрациях увеличивает намагниченность насыщения за счет образования пар атомов Fe-Co, повышающих средний магнитный момент и магнитную плотность. При повышении концентрации способствует снижению индукции насыщения и повышению коэрцитивной силы.

4) Никель понижает индукцию насыщения за счет более низкого значения магнитного момента ($0,6 \mu_B$) по сравнению с железом ($2,2 \mu_B$). Однако, атомы Ni,

замещающие Fe, формируют ближний порядок с ГЦК атомной структурой в аморфных кластерах, что приводит к повышению пластичности. Замещая другие элементы в сплаве, Ni способствует повышению магнитных характеристик [23].

5) Благодаря очень низкой растворимости в α -Fe(Si) атомы Nb в процессе термической обработки диффундируют в аморфную матрицу, что приводит к повышению её термической стабильности. При этом Nb затрудняет диффузию железа в аморфной матрице, препятствуя росту первичных нанокристаллов α -Fe.

6) Cr и Mo увеличивают стеклообразующую способность, повышают коррозионную стойкость и механические свойства, понижают коэрцитивную силу, однако снижают индукцию насыщения за счёт вытеснения атомов железа.

7) Редкоземельные элементы значительно увеличивают стеклообразующую способность, однако сильно понижают магнитомягкие свойства.

Немаловажное влияние на функциональные свойства оказывают и технологические факторы получения аморфных и нанокристаллических материалов. Известно, что использование шихтовых материалов промышленной чистоты значительно понижает магнитомягкие свойства и стеклообразующую способности, но при этом применение обработки флюсом способствует улучшению магнитных характеристик (рисунок 4).

Особое влияние на достижения оптимального уровня свойств нанокристаллических аморфных сплавов оказывает повышение скорости нагрева при отжиге. Способствуя формированию равномерной нанодисперсной структуры (рисунок 5).

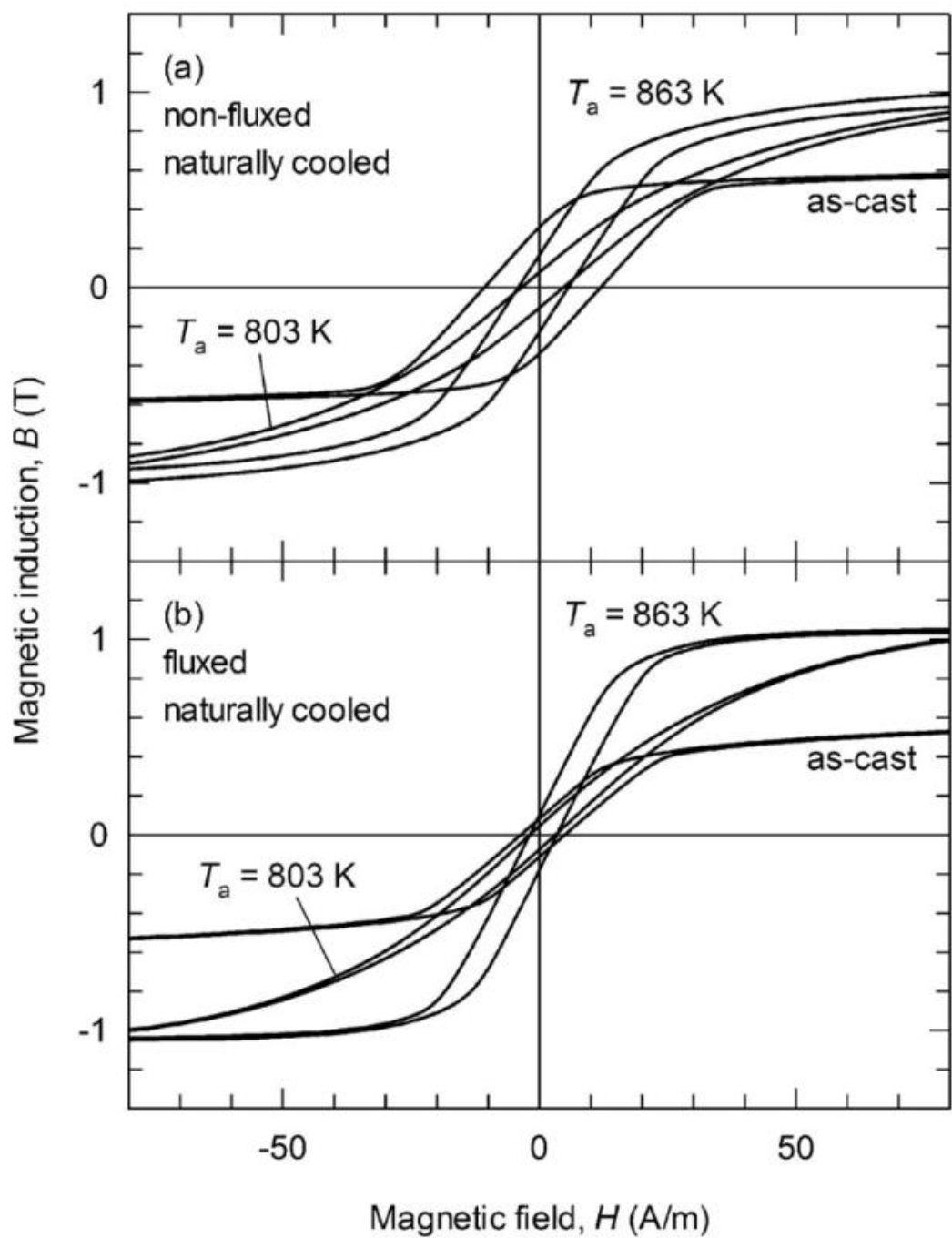


Рисунок 4 – Влияние обработки флюсом расплава на магнитные свойства сплава $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ [24]

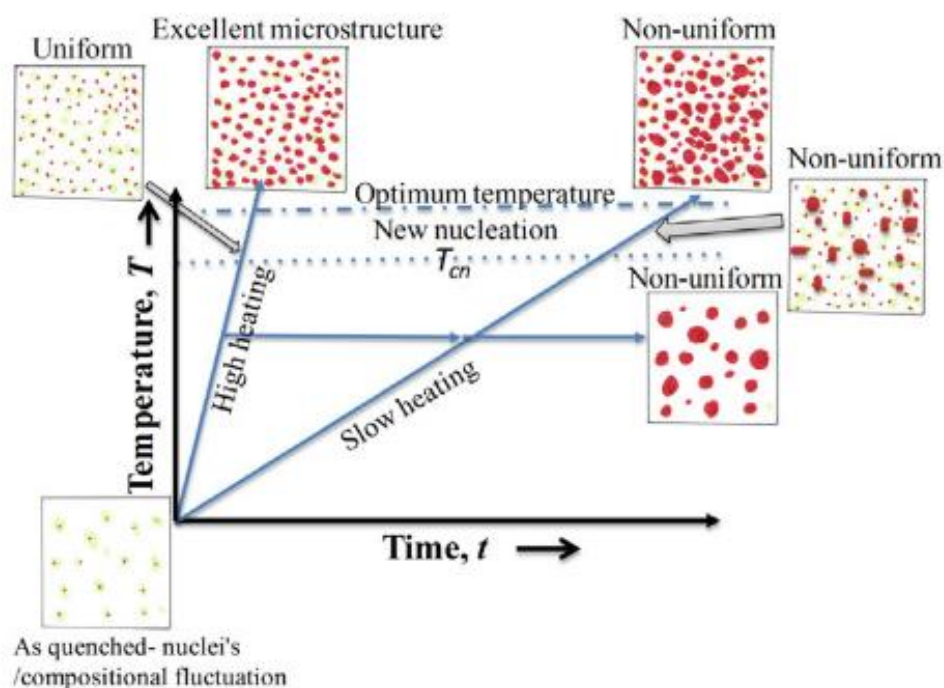


Рисунок 5 – Модель кристаллизации сплавов типа NANOMET
(Fe₈₅Si₂B₈P₄Cu₁) [25]

Получение нанокристаллических магнитномягких материалов начинается с разливки аморфной ленты. Нанокристаллическое состояние достигается последовательной термической обработкой ниже температуры кристаллизации. Ранее считалось, что кристаллизация в аморфных металлах значительно ухудшает их магнитномягкие свойства и приводит к относительно крупнозернистой микроструктуре с размером зерна около 0,1-1 мкм [4]. Однако, в 1988, Yoshizawa и др. [2] обнаружили, что кристаллизация стекол Fe-(Si,B) с небольшими добавками меди и ниобия приводит к ультра мелкой структуре ОЦК FeSi с размером зерен порядка 10-15 нм, вкрапленных в аморфную матрицу. Такие новые нанокристаллические сплавы имеют превосходные магнитномягкие свойства, ранее достигаемые только пермаллоями и аморфными сплавами на основе кобальта, но только со значительно более высокой индукцией насыщения от 1,2 Тл и выше.

Сочетание малого размера зерна и магнитномягких свойств стало значительным открытием с точки зрения классической магнитной техники. Рисунок 6 подводит итоги изменения коэрцитивной силы H_c во всем диапазоне структурных размеров, начиная с порядка атомных расстояний в аморфных сплавах и до размеров зерен D в нанометровой области, и до макроскопических размеров зерен. Магнитная проницаемость имеет аналогичную зависимость, главным образом обратно пропорциональную H_c . Зависимость

коэрцитивной силы от $1/D$ при больших размерах зерен отражает правило о том, что хорошие магнитномягкие свойства подразумевают большой размер зерна, D более 100 мкм. Таким образом, уменьшение размера зерен до ширины доменной границы увеличивает коэрцитивную силу H_c и максимально контролирует наличие анизотропии. Соответственно, мелкодисперсные системы частиц/зерен рассматриваются в основном как магнитотвердые материалы. Самая низкая коэрцитивная сила, обнаружена для наименьшей длины структурной корреляции, как в аморфных сплавах (с «размером зерен» порядка межатомных расстояний) и в нанокристаллических сплавах для размеров зерен $D < 20$ нм. Структурная корреляция характеризует соотношение размеров структурных составляющих, например, зерен или фаз, с размеров характерных для них магнитных доменов. Очевидно, новые нанокристаллические материалы заполняют промежуток между аморфными металлами и традиционными поликристаллическими сплавами. Увеличение коэрцитивной силы нанокристаллических материалов должно отличаться от феномена супермагнетизма, т.е. известного увеличения коэрцитивной силы маленьких, изолированных слабосвязанных частиц/зерен в связи с их термическим возбуждением. Несмотря на то, что коэрцитивность отсутствует, супермагнитный режим не интересен для магнитномягкого применения ввиду того, что существенные изменения намагниченности требуют больших магнитных полей, т.е. проницаемость должна быть достаточно низкая. В данной ситуации мы имеем дело с маленькими ферромагнитными кристаллитами, связанными обменным взаимодействием с низкой коэрцитивной силой и, одновременно, высокой проницаемостью [4].

Благодаря малой длине структурной корреляции аморфных и нанокристаллических материалов они не только магнитномягкие, но в то же время и механически твердые (твердость по шкале Виккерса обычно 800-1000 НВ) и демонстрируют высокий предел текучести около 3000 МПа [3,10]. Что противоположно ситуации традиционных магнитномягких металлов, которые, как известно малопрочные и их предел текучести составляет только несколько сотен мегапаскалей.

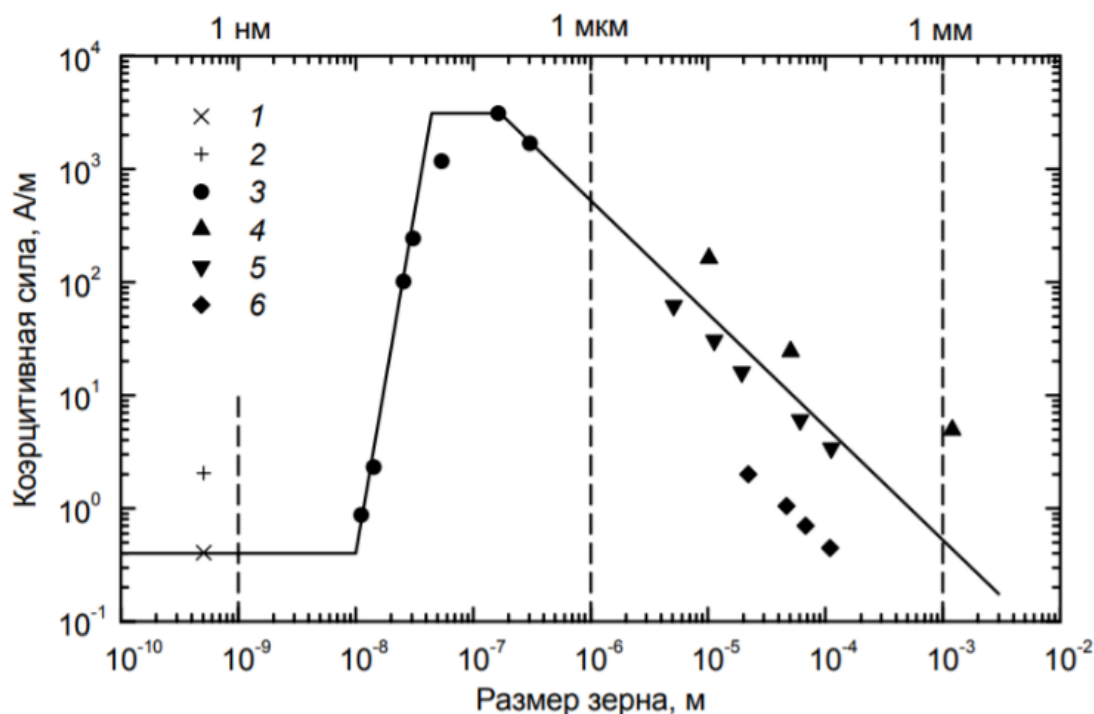


Рисунок 6 – Зависимость коэрцитивной силы от размера зерна различных магнитомягких сплавов: 1, 2 — аморфные сплавы на основе кобальта и железа; 3 — нанокристаллический сплав FINEMET (Fe–Cu–Nb–Si–B); 4 — Fe–6,5%Si; 5 — Fe–50%Ni; 6 — пермаллой [4]

Известны коммерциализированные магнитомягкие сплавы на основе Fe под марками FINEMET и NANOPERM (рисунок 2), разработанные на основе системы Fe–Si–B–Nb–Cu и затем на основе системы Fe–Zr–B–Cu. Данные разработки стали ориентиром развития нанокристаллических сплавов на основе Fe [7,26,27]. Когда размер ОЦК зерен в нанокристаллических сплавах на основе железа меньше, чем длина обменного взаимодействия, кристаллографическая магнитная анизотропия усредняется путем механизма соединения между нанозернами ОЦК и оставшейся ферромагнитной аморфной фазы. Кроме того, нанокристаллические сплавы показывают почти нулевую накопленную магнитострикцию λ_s . Благодаря этому сплавы обладают отличными магнитомягкими свойствами.

Аморфные сплавы системы Fe–Si–B–P характеризуются двухступенчатой кристаллизацией, Кюи и др. рассмотрели влияние Cu на режим кристаллизации [28]. При добавлении от 0,7 до 1,0, Cu, первый экзотермический пик смещается в сторону низких температур, а второй пик остается практически неизменным, в результате чего расширяется интервал между двумя температурами кристаллизации. Когда образец подвергают отжигу при температуре ниже второго экзотермического пика, в сплавах Fe–Si–B–P–Cu образуются

мелкие ОЦК зерна размером 20 нм, окруженные оставшейся аморфной фазой, величина межкристаллитного расстояния составляет приблизительно 1 нм и была измерена с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Результаты анализа с помощью трехмерного атомного зонда (3DAP) показывают, что межкристаллитная аморфная фаза обогащена В и Р, в то время как ОЦК фаза имеет более высокие концентрации Si и Cu, чем в заданном составе. Четко выраженная сегрегация компонентов после отжига может приводить к высокой стабильности наноразмерных зерен твердого раствора с ОЦК решеткой [8].

Лучшие магнитномягкие свойства обнаружены для составов около $\text{Fe}_{\sim 74}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13-16}\text{B}_{6-9}$ и сопоставимых с превосходными свойствами, найденными в пермаллоях и аморфных сплавах на основе кобальта. Однако, их преимущество в более высокой намагниченности насыщения 1,2-1,3 Тл, что в два раза больше этого значения аморфных сплавов на основе кобальта, сопоставимо по высокому уровню проницаемости сплавов с нулевой магнитострикцией.

Главная движущая сила поиска дальнейших составов сплавов лежит в увеличении намагниченности насыщения к значению чистого $\alpha\text{-Fe}$ при сохранении магнитострикции около нуля. Главным препятствием для таких сплавов с большим содержанием железа является требование хорошей стеклообразующей способности. Так содержание кремния в сплавах

Fe-Cu-Nb-Si-B не может быть просто снижено без замены других стеклообразователей, элементов металлоидов. Относительно низкое содержание бора связано с требованием сдерживания образования боридов железа, которые будут отрицательно влиять на магнитномягкие свойства.

Эффективный способ расширения интервала стеклообразования по отношению низких концентраций кремния и бора – введение тугоплавких металлов с большими атомами и низкими концентрациями d-электронов, т.е. Zr, Hf, Nb и Ta. Однако, применение сплавов Fe-Zr-B до сих пор ограничено лабораторными масштабами. Одной из главных причин этого является более сложная технология производства, связанная с ограниченной стеклообразующей способностью и/или реакционной способностью циркония с кислородом [21,29].

Однако, в последнее время нанокристаллические сплавы богатые железом с низким содержанием кремния и высокой индукцией насыщения стали предметом интенсивных исследований. Охта и Йошизава [30] преуспели в получении нанокристаллической

структуры ОЦК железа с привлекательными свойствами ($B_s = 1,85$ Тл, $H_c = 6,5$ А/м) используя например, $Fe_{82.7}Cu_{1.3}Si_2B_{14}$ и похожие составы без добавок Nb, Zr. Где ключевым фактором является введение критически минимальной концентрации меди, способствующей первичному зарождению ОЦК железа перед образованием боридов. Недостатком является то, что ленты уже частично кристаллизованы непосредственно после литья, становятся хрупкими и сложны в литье и дальнейшем использовании. Этот недостаток был устранен дальнейшим усовершенствованием состава сплава, в частности малыми добавками ниобия. Так сплав $Fe_{82}Cu_1Nb_1Si_4B_{12}$, обладает $B_s = 1,78$ Тл и $H_c = 3,2$ А/м [30]. Макино и др. [22] независимо получили благоприятное кристаллизационное поведение одновременным введением фосфора и меди. Оптимизированные составы $Fe_{83.3-84.3}Si_4B_8P_{3-4}Cu_{0.7}$, которые образуют пластичные ленты после литья и обладают высокими значениями индукции насыщения $B_s = 1,88-1,94$ Тл с низкой коэрцитивной силой $H_c = 7-10$ А/м и низкой магнитострикцией $\lambda_s = 2-3 \cdot 10^{-6}$. Такие сплавы, обогащенные железом, представляют наибольший интерес. Они могут быть получены традиционными литейными технологиями, однако, требуется модернизация процесса литья с учетом сниженной стеклообразующей способности. Дальнейшие усовершенствования также нужно направить на условия отжига, которые более критичны, чем для хорошо-отработанных сплавов $Fe_{bal}Cu_1Nb_3Si_{13-16}B_{6-8}$. С целью достижения оптимальных магнитномягких свойств новые сплавы требуют относительно короткого времени отжига только 5-10 минут, и нужны значительно более высокие скорости нагрева $20-400$ К·мин⁻¹ [8,31].

Также, на сегодняшний день, известно, что легирование никелем аморфных и кристаллических материалов на основе железа является эффективным способом получения магнитномягких материалов с низкой коэрцитивной силой и высокой проницаемостью, что подтверждается разработкой сплавов типа пермаллой [13,14]. По сравнению со своими кристаллическими аналогами, аморфные сплавы, содержащие Ni, обладают одновременно магнитномягкими свойствами, высокой коррозионной стойкостью [15], пластичностью при сжатии [16,17], улучшенной стеклообразующей способностью.

Проведены исследования разных групп сплавов на основе Fe-Ni в которых рассматривалось влияние содержания никеля на основные характеристики аморфных сплавов. Получено, что частичная замена железа на никель в системе $Fe_{80-x}Ni_xP_{13}C_7$, где атомная доля железа варьировалась от 0 до 30 %, приводит по мере увеличения содержания никеля к снижению коэрцитивной силы (4-1,4 А/м) и намагниченности насыщения (1,57-1,25 Тл), в то время как, начальная проницаемость увеличивается (12000-25000). Все

свойства были измерены после применения докристаллизационного отжига при температуре ($T_g - 50$ K) с выдержкой 600 с. Помимо этого, добавка никеля приводит к снижению характеристических температур (T_g , T_x) [18]. На аморфных сплавах системы $(Fe_{1-x}Ni_x)_{78}Si_4B_{13}P_5$, где x от 0 до 0,8, показано, что при атомной доле никеля свыше 62,4 % сплавы становятся парамагнитными, а сплавы с меньшим содержанием никеля являются магнитомягкими. К магнитомягким сплавам применялась термообработка при оптимальных температурах с выдержкой 10 минут, которая показала, что сплав с 31,2 % Ni обладает лучшими характеристиками, показывая улучшенные антикоррозионные и магнитные свойства, где начальная проницаемость 22000 при 1 кГц, коэрцитивная сила 0,7 А/м [15]. Результаты исследования сплавов с малой добавкой ниобия, которые характеризуются высокой стеклообразующей способностью и получаются в виде объемных образцов, систем $Fe_{78-x}Ni_xB_{14,2}Si_{2,75}Nb_{2,3}$ [16], $(Fe_{1-x}Ni_x)_{75,5}B_{14,5}P_7Nb_3$ [32], $Fe_{72-x}Ni_xB_{24}Nb_4$ [33] говорят о том, что с увеличением количества никеля в сплавах наблюдается снижение намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и повышение начальной проницаемости. Показано, что замена Fe на Ni в сплавах системы $(Fe_{1-x}Ni_x)_{75,5}B_{14,5}P_7Nb_3$ ($x = 0 - 0,6$ с шагом 0,1) смещает сплавы ближе к эвтектическому составу [32], в результате увеличивается стабильность переохлажденной жидкости (SCL) и усложняется фазовый состав в кристаллическом состоянии. Известно, что сложнолегированные многокомпонентные сплавы термодинамически и кинетически склонны к образованию аморфной фазы и дальнейшему ее распаду при термообработке [11]. Магнитные свойства аморфных сплавов системы Fe-Ni-B объясняются меньшим количеством 3d-электронов (по сравнению со сплавами системы Fe-B), что приводит к уменьшению количества магнетонов Бора и намагниченности насыщения, в результате аморфные сплавы демонстрируют более низкую магнитострикцию и меньшую магнитную анизотропию, что приводит к более легкому процессу намагничивания и лучшим магнитомягким свойствам [34]. Помимо влияния замены железа никелем, известно о влиянии содержания элементов металлоидов B, P на свойства аморфных сплавов систем сплавов с эквивалентным содержанием железа и никеля с малой добавкой ниобия $[(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{0,78}B_{0,22-x}P_x]_{97}Nb_3$ [35], $Fe_{38}Ni_{38}Nb_{2,5}B_{21,5-x-y}P_xSi_y$ [36]. Повышение содержания бора и снижение фосфора в данных сплавах приводит к увеличению температуры стеклования. Помимо этого, после термической обработки при температуре ($T_g - 50$) с выдержкой 600 с наблюдается снижение значений коэрцитивной силы у сплавов системы без кремния с 0,95 А/м до 0,88 А/м, а также начальной проницаемости с

19700 до 17200 при частоте 1 кГц. В сплавах системы с кремнием по мере снижения фосфора выявлено увеличение намагниченности насыщения с 0,6 Тл до 0,8 Тл.

Исследования кинетики кристаллизации аморфных сплавов, в том числе промышленных магнитомягких материалов, являются одной из основных тем изучения с точки зрения фундаментальных научных аспектов и дальнейшего технологического применения получаемых данных [37–40]. Термическая стабильность материала является важным элементом технологического процесса производства промышленных изделий, поскольку структурная стабильность является доминирующим свойством функциональных характеристик. Аморфное состояние является предпочтительным исходным состоянием для получения наноструктурированных композитных материалов [41,42]. Таким образом, исследования кинетики кристаллизации метастабильных аморфных материалов – фундаментальный путь к глубокому пониманию характеристик материалов и стабильности при повышенных температурах. Изменения кинетики кристаллизации аморфных сплавов на основе железа, легированных никелем, были рассмотрены на примере сплавов $(\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ [39], $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [20], $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ [19]. В аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ при кристаллизации одновременно выделяются твердый раствор (Fe,Ni) с ГЦК решеткой и фаза $(\text{Fe,Ni})_3\text{B}$. В аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при температуре первого пика кристаллизации выделяется твердый раствор (Fe,Ni) с ОЦК и ГЦК решетками и фаза $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$, при температуре второго пика наблюдается перекристаллизация: увеличение содержания твердого раствора $\gamma(\text{Fe,Ni})$ и фазы $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ за счет твердого раствора $\alpha(\text{Fe,Ni})$. Сравнение энергии активации кристаллизации сплавов показывает, что замена бора на фосфор приводит к снижению этой величины с 588 до 454 кДж/моль. Что касается сплава $(\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$, то на первом этапе кристаллизации зарождается $\gamma(\text{Fe,Ni})$, на втором этапе появляются фазы Fe_2Si , Ni_2Si и Fe_3B , величина энергии активации кристаллизации составляет 462 кДж/моль.

Выводы из аналитического обзора литературы

1) На сегодняшний день, получение и исследование новых амфорных магнитомягких материалов на основе железа, режимов обработки и оптимизация их свойств, является актуальной и востребованной задачей металловедения.

2) Доказано, что легирование медью до 1 ат.% эффективно для получения нанокристаллической структуры, в тоже время добавка молибдена может быть перспективной альтернативой ниобию для получения сплавов с нанокристаллической структурой, обладающих заданным комплексом магнитных свойств.

3) Исследование процессов кристаллизации является важным этапом выбора режима термообработки с целью получения материалов с требуемыми магнитомягкими свойствами.

4) Замечено, что влияние замены железа на никель с целью получения аморфных аналогов кристаллических пермаллоев мало изучено и требуется уточнение особенностей изменения фазового состава и магнитных свойств в зависимости от содержания никеля.

2 Методика исследования

2.1 Объекты исследования и методика их получения

На основании обзора литературы выдвинуто предположение о перспективности легирования сплавов на основе железа путем замены ниобия на молибден, отдельно и совместно с добавкой меди. Кроме того, с целью значительного магнитной проницаемости необходима частичная замена в сплавах железа никелем. Для проведения исследования были выбраны сплавы систем Fe-B-P-Si-Mo-Cu и (Fe,Ni)-B-P-Si-C, составы которых представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы исследуемых сплавов

Содержание элементов, ат.%						
Сплавы системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu						
Fe	B	P	Si	Mo	Cu	
85	9	4	2	-	-	
84	13	-	2	-	1	
84	9	4	2	-	1	
83	9	4	2	2	-	
82	10	4	2	2	-	
84	8	4	2	2	-	
84	8	3,75	1,75	2	0,5	
85	8	3,5	1,5	1	1	
84	8	3,5	1,5	2	1	
Сплавы системы (Fe,Ni)-B-P-Si-C						
Fe	Ni	Ni (доля)	B	P	Si	C
79	-	0	12	5	3	1
63,2	15,8	0,2	12	5	3	1
47,4	31,6	0,4	12	5	3	1
39,5	39,5	0,5	12	5	3	1
31,6	47,4	0,6	12	5	3	1

Образцы в виде металлических лент были получены в два этапа. На первом этапе проводилось получение лигатуры выбранного состава путем сплавления предварительно подготовленной навески чистых элементов Fe, Mo, Cu, Ni, Si, C и лигатур Fe-8,8 мас.% P, Fe-8,4 мас.% B в вакуумной дуговой печи. Для получения равномерного распределения элементов по лигатуре проводили ее пятикратный переплав. Далее, получали металлические ленты методом закалки расплава на вращающемся медном диске в машине для спиннингования. Навеску лигатуры располагали в кварцевой ампуле с отверстием 1 мм на конце, затем ампулу закрепляли в индукционном нагревательном элементе печи, расстояние между ампулой и диском менее 0,6 мм, вакуумировали камеру, после достижения высокого вакуума (10^{-4} Па) камеру заполняли аргоном, осуществляли плавление, далее в кварцевую ампулу подавался аргон и расплав впрыскивался на вращающийся со скоростью 40 м/с медный диск.

Плотность сплавов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на аналитических весах Vibra VF с точностью 0,00001 г на слитках сплавов после электродугового переплава. Контроль химического состава полученных образцов проводился на навесках ленты сплавов методами спектрального анализа.

2.2 Методы исследования структуры

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Структуру полученных образцов металлических лент исследовали методом рентгеновской дифракции в монохроматическом медном K- α излучении, на приборе Bruker D8 Advance. Образцами служили кусочки лент в исходном состоянии и после термообработки. Образцы размещались на низкофоновой подложке из монокристаллического кремния, не имеющего отражений в интересующем диапазоне углов 2θ . Съемка проводилась по схеме Брегга-Брентано в диапазоне углов 2θ от 20 до 90° с шагом 0,02-0,05°, выдержка на точку составляла от 5 до 20 с в зависимости от интенсивности отражений.

2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Для проведения структурных исследований применялся просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 высокого разрешения, JEOL, Япония. Микроскоп JEM 2100 имеет разрешение по точкам 2,3 Å и по линиям – 1,4 Å, максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ и прямое увеличение составляет до 1,5 млн. раз. В качестве источника

электронов используется катод LaB₆. Анализ распределения элементов по структуре также проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Tescan F30, компании FEI, США, с максимальным ускоряющим напряжением 300 кВ и эмиссионной электронной пушкой с эффектом Шотки, оснащение приставкой для проведения энергодисперсионной спектроскопии EDAX XEDS позволяет получать карты распределения элементов. Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) и микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили с помощью микроскопа Carl Zeiss Libra 200 FE, оснащенного EDX детектором Oxford Instruments, X-Max 80.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовили металлической ленты с использованием ионного травления до образования отверстия. Травление проводили ионами аргона на установке PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan), при ускоряющем напряжении 5 кэВ, угол падения составлял приблизительно 4°. В процессе приготовления образец подвергался ионной бомбардировке с двух сторон, чтобы избежать обратное осаждение распыленного материала на утоняемый образец, также распыляемая мишень вращалась со скоростью 3 об/мин во избежание образования бороздок, формирующихся вдоль направления пучка.

2.3 Методы измерения магнитных свойств

В работе проводили измерение намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и магнитной проницаемости полученных металлических лент. Коэрцитивную силу определяли на гистерезисографе АМН-1М-S. Основной принцип работы данного прибора – замер величины силы тока на первичной обмотке и одновременный замер индуцированного напряжения на вторичной обмотке. Измерение коэрцитивной силы проводились на тороидальных образцах в режиме постоянного тока, а также при частоте от 50 Гц до 10 МГц и максимальной напряженности магнитного поля 800 А/м. Образцы для измерений имели форму тора. Измерения потерь при перемагничивании проводили при максимальной индукции 100 мТл и 200 мТл в диапазоне частот от 50 Гц до 10 МГц.

Определение индукции насыщения проводили на вибрационном магнитометре VSM-130 при комнатной температуре. Принцип работы заключается в следующем, исследуемый образец помещается в однородное магнитное поле и приводится в колебательное движение с постоянной частотой и амплитудой. Магнитное поле колеблющегося образца создает в расположенных поблизости измерительных катушках переменное напряжение, пропорциональное магнитному моменту образца. Сигнал измерительных катушек

усиливается и детектируется синхронным детектором. Регистрируется зависимость магнитного момента от намагничивающего поля. Таким образом, проводили измерения кривых намагничивания и петель гистерезиса при максимальной напряженности магнитного поля 800 кА/м (≈ 10000 Э). Образцами служили навески лент массой 5-10 мг, расположенные горизонтально вдоль направления магнитного поля. Температуру Кюри определяли по зависимости магнитного момента от температуры со скоростью нагрева 6 к/мин и приложенном магнитном поле 400 кА/м.

Магнитную проницаемость μ_e измеряли с помощью анализатора иммитанса Е7-28 на образцах в виде лент, помещенных в поле соленоида напряженностью 5 А/м, в диапазоне частот от 1 кГц до 1 МГц. Разложение μ_e на составляющие – действительную μ' и мнимую части μ'' , проводили в соответствие со схемой на рисунке 7 по следующим формулам:

$$\mu = A \cdot \frac{S_0}{S_x} \left(\frac{L_x}{L_0} - 1 \right) \quad (1)$$

где S_0, S_x – площадь поперечного сечения соленоида и образца;

L_0, L_x – индуктивность соленоида без и с образцом;

A – калибровочный коэффициент анализатора.

$$\mu = \mu' - j \cdot \mu'' \quad (2)$$

$$\mu' = \mu \cdot \cos \delta \quad (3)$$

$$\mu'' = \mu \cdot \sin \delta \quad (4)$$

где δ – фазовый угол.

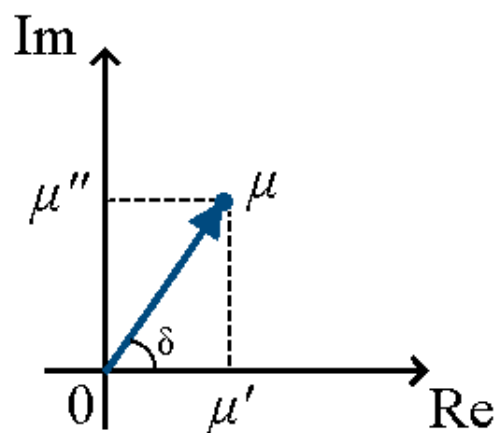


Рисунок 7 – Схема разложения вектора эффективной магнитной проницаемости

2.4 Методика термического анализа

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на калориметре Setaram Labsys в корундовых тиглях в атмосфере аргона чистотой 99,9995%. Эталонном для измерений являлся пустой корундовый тигель. Для измерения теплового потока использовалась термопара S-типа. Скорость нагрева образцов для определения характеристических температур составляла 40 К/мин. Нагрев с разными скоростями (2, 5, 10, 20, 40 К/мин) проводили для определения энергии активации кристаллизации сплавов. Образцами служили навески кусочков лент исследуемых сплавов массой 20-50 мг.

2.5 Термическая обработка

Термическую обработку проводили в муфельной печи электросопротивления. Для предотвращения окисления при повышенных температурах, образцы металлических лент помещали в кварцевую ампулу с вакуумом при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

2.6 Определение критериев стеклообразующей способности

Теоретические расчеты критериев стеклообразующей способности, таких как разница атомных радиусов δ , разность электроотрицательности $\Delta\chi$, энтропия смешения ΔS_{mix} и энтальпия смешения ΔH_{mix} были проведены с использованием следующих формул [11,12,43,44]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (5)$$

где c_i - атомная доля элемента i ;

r_i - радиус атома элемента i , нм;

$\bar{r}$ - средний атомный радиус, нм $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (6)$$

где χ_i - электроотрицательность по Полингу элемента i ;

$\bar{\chi}$ - средняя электроотрицательность по Полингу в сплаве $\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная, R=8,314 Дж/(моль·К).

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta_{mix}^{AB} c_i c_j \quad (8)$$

где Δ_{mix}^{AB} - энтальпия смешения двухкомпонентной жидкости состава АВ.

Таблица 3 – Результаты расчетов критериев стеклообразующей способности исследуемых сплавов

Состав сплава	Критерии стеклообразующей способности			
	δ	χ	ΔS_{mix}	ΔH_{mix}
Fe ₈₅ B ₉ P ₄ Si ₂	0,1033	0,0897	4,67	-15,88
Fe ₈₄ B ₁₃ Si ₂ Cu ₁	0,1195	0,0708	4,46	-13,43
Fe ₈₄ B ₉ P ₄ Si ₂ Cu ₁	0,1034	0,0897	5,12	-15,30
Fe ₈₃ B ₉ P ₄ Si ₂ Mo ₂	0,1048	0,0986	5,46	-15,11
Fe ₈₂ B ₁₀ P ₄ Si ₂ Mo ₂	0,1097	0,0999	5,64	-14,94
Fe ₈₄ B ₈ P ₄ Si ₂ Mo ₂	0,0997	0,0972	5,27	-15,28
Fe ₈₄ B ₈ P _{3.75} Si _{1.75} Mo ₂ Cu _{0.5}	0,0995	0,0959	5,38	-15,27
Fe ₈₅ B ₈ P _{3.5} Si _{1.5} Mo ₁ Cu ₁	0,0986	0,0899	5,09	-15,45
Fe ₈₄ B ₈ P _{3.5} Si _{1.5} Mo ₂ Cu ₁	0,0993	0,0945	5,43	-15,26
Fe ₇₉ B ₁₂ P ₅ Si ₃ C ₁	0,1230	0,1198	6,17	-7,43
(Fe _{0,8} Ni _{0,2}) ₇₉ B ₁₂ P ₅ Si ₃ C ₁	0,1232	0,1178	9,45	-5,78
(Fe _{0,6} Ni _{0,4}) ₇₉ B ₁₂ P ₅ Si ₃ C ₁	0,1235	0,1143	10,59	-9,20
(Fe _{0,5} Ni _{0,5}) ₇₉ B ₁₂ P ₅ Si ₃ C ₁	0,1236	0,1121	10,72	-9,13
(Fe _{0,4} Ni _{0,6}) ₇₉ B ₁₂ P ₅ Si ₃ C ₁	0,1237	0,1094	10,59	-9,11

Экспериментальные расчеты критериев СОС были проведены по результатам ДСК по значениям характеристических температур сплавов, определенных по термограммам: стеклования T_g , кристаллизации T_x , солидуса T_s и ликвидуса T_l :

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{T_s - T_g}{T_l - T_g} \quad (11)$$

3 Сплавы системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu

Одной из особенностей сплавов типа FINEMET является совместное легирование ниобием и медью, благодаря которым при термообработке формируется нанокристаллическая структура и достигается желаемый комплекс свойств – высокое индукция насыщения, низкая коэрцитивная сила и малые потери при перемагничивании, вследствие чего они нашли свое широкое применение в промышленности. В свою очередь, на основе обзора литературы выдвинуто предположение о перспективности легирования сплавов на основе железа путем замены ниобия на молибден, отдельно и совместно с добавкой меди. Для проведения исследования были выбраны сплавы системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu, составы которых представлены в таблице 2. Результаты теоретических расчетов критериев стеклообразующей способности, приведенные в таблице 3, указывают на то, что выбранные сплавы с большой вероятностью будут обладать аморфной структурой в результате быстрой закалки на вращающемся медном диске.

Структура металлических лент выбранных составов сплавов исследовали с помощью РФА. На рисунке 8 представлены дифрактограммы полученных лент в состоянии после литья. О формировании аморфной структуре полученных материалов свидетельствует один размытый диффузный пик в диапазоне углов 2θ от 40° до 50° и отсутствие острых дифракционных максимумов, характерных для кристаллических фаз, образующихся в процессе литья.

Последовательность формирования фаз в процессе кристаллизации из аморфного состояния определяли методами ДСК и РФА. ДСК кривые сплавов, приведенные на рисунке 9, имеют два экзотермических пика, которые свидетельствуют о двухстадийном процессе кристаллизации сплавов без выраженного интервала существования переохлажденной жидкости. В таблице 4 приведены значения характеристических температур сплавов и значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и удельного электросопротивления сплавов в исходном состоянии.

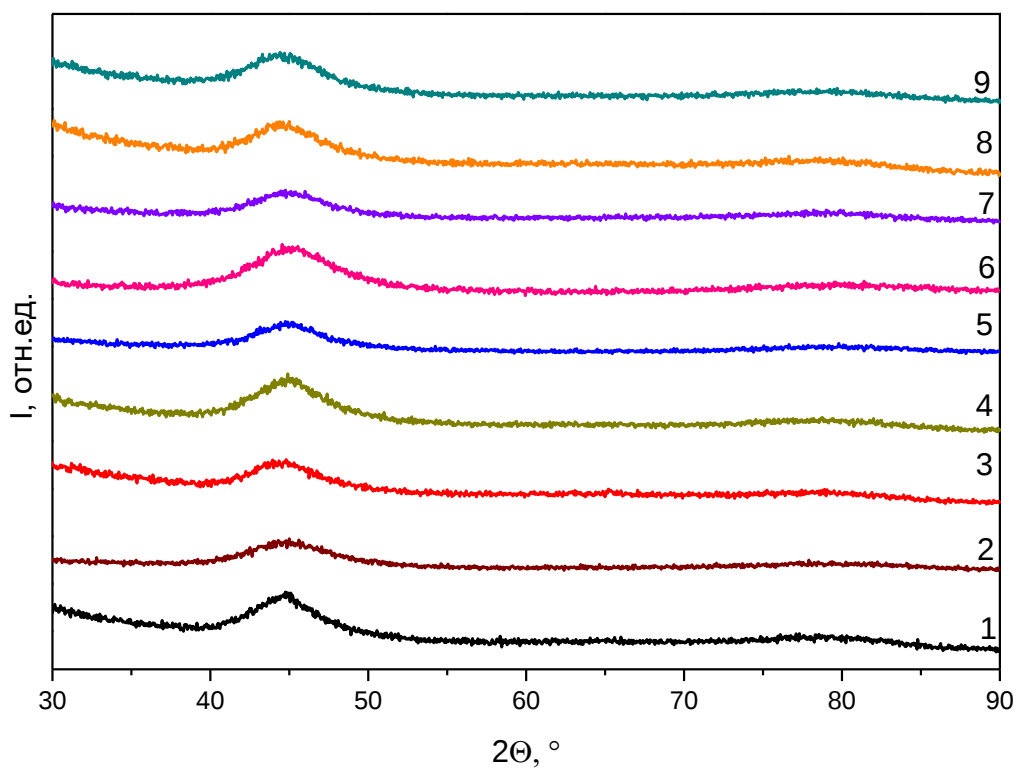
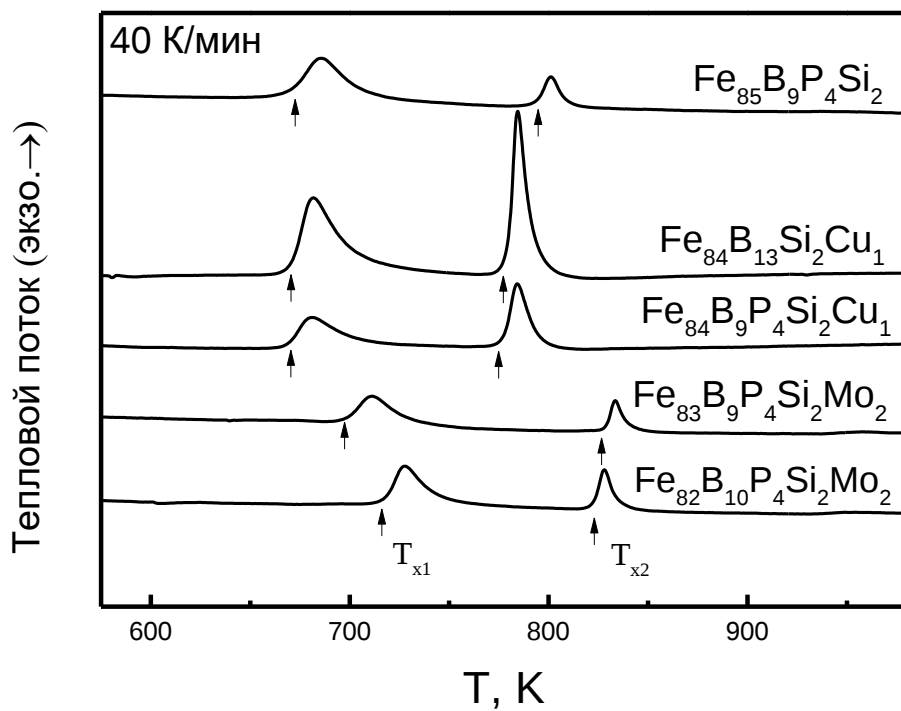
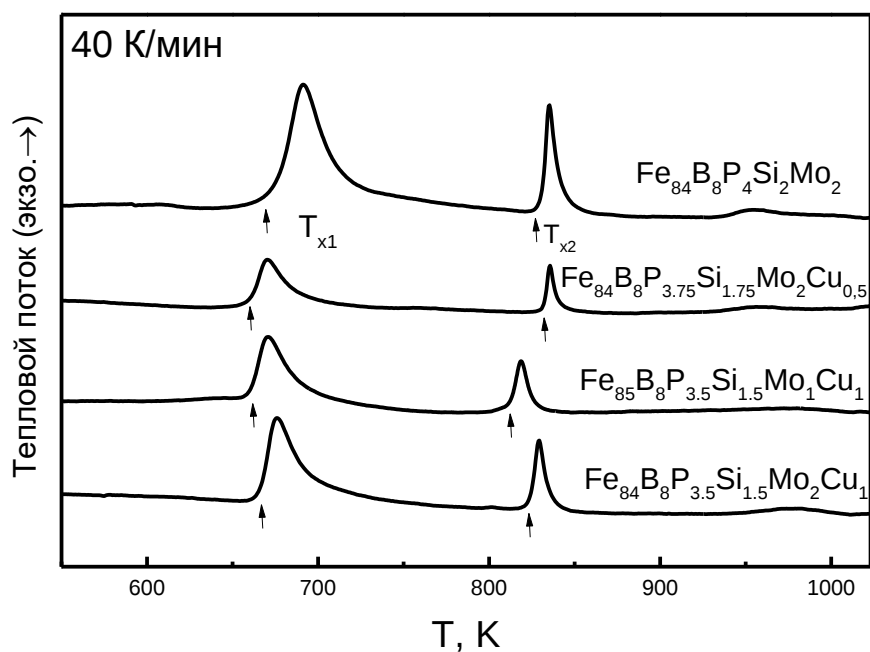


Рисунок 8 – Дифрактограммы лент полученных сплавов после спиннингования, где:

- 1 - $\text{Fe}_{85}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2$; 2 - $\text{Fe}_{84}\text{B}_{13}\text{Si}_2\text{Cu}_1$; 3 - $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Cu}_1$; 4 - $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$;
 5 - $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$; 6 - $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$; 7 - $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.75}\text{Si}_{1.75}\text{Mo}_2\text{Cu}_{0.5}$;
 8 - $\text{Fe}_{85}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_1\text{Cu}_1$; 9 - $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$



а



б

Рисунок 9 – ДСК-кривые исследуемых сплавов, полученные при скорости нагрева 40 К/мин: а) сплавы $\text{Fe}_{85}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2$; $\text{Fe}_{84}\text{B}_{13}\text{Si}_2\text{Cu}_1$; $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$; $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ и $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Cu}_1$;
б) сплавы $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$; $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.75}\text{Si}_{1.75}\text{Mo}_2\text{Cu}_{0.5}$; $\text{Fe}_{85}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_1\text{Cu}_1$ и $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$.

Таблица 4 – Характеристические температуры, магнитные свойства и электросопротивление исследуемых сплавов после спиннингования

Сплав	T_{x1} , К	T_{x2} , К	$\Delta T_x =$ $T_{x2} - T_{x1}$	M_s , Тл	H_c , А/м	ρ , мкОм·м
$\text{Fe}_{85}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2$	667	791	124	1,64	10,6	1,33
$\text{Fe}_{84}\text{B}_{13}\text{Si}_2\text{Cu}_1$	668	777	109	1,74	7,18	1,59
$\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Cu}_1$	667	773	106	1,69	7,98	1,67
$\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$	697	827	130	1,31	6,45	1,47
$\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$	716	820	104	1,4	9,38	1,93
$\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$	675	829	154	1,47	10,8	2,11
$\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.75}\text{Si}_{1.75}\text{Mo}_2\text{Cu}_{0.5}$	660	832	172	1,34	11,8	1,58
$\text{Fe}_{85}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_1\text{Cu}_1$	658	811	153	1,64	6,69	1,54
$\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$	665	823	158	1,49	7,9	1,60

Закономерности изменения структуры сплавов системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu от температуры для примера представлены на рисунках 10 – 12, на дифрактограммах сплавов $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ и $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$. При температуре первого пика кристаллизации (T_{x1}) в сплавах начинает выделяться частицы твердого раствора на основе

железа с ОЦК-структурой, при температуре второго пика кристаллизации (T_{x2}) происходит эвтектическая кристаллизация (ОЦК-Fe+Fe₃(B,P)). Согласно ранее проведенным исследованиям, выделение частиц твердого раствора приводит к росту намагниченности насыщения без значительного увеличения коэрцитивной силы, появление в структуре фазы Fe₃(B,P) приводит к росту намагниченности насыщения со значительным ростом коэрцитивной силы, так как данная фаза является магнитотвердой и, как следствие, отрицательно влияет на коэрцитивную силу магнитомягких сплавов на основе железа [45].

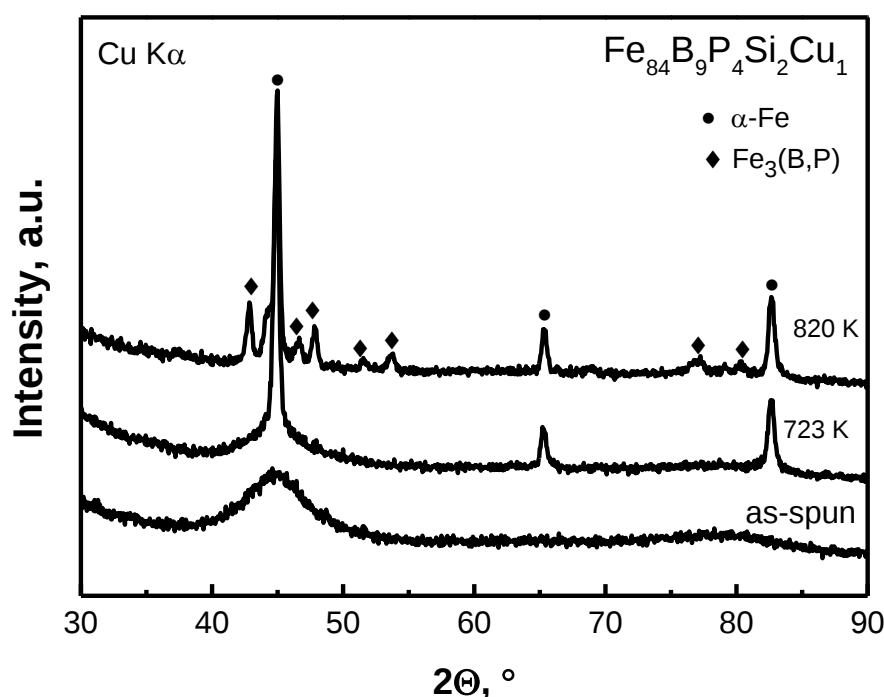


Рисунок 10 – Дифрактограммы лент сплава Fe₈₄B₉P₄Si₂Cu₁ после отжига при указанных температурах в течение 10 минут

Из анализа ДСК кривых и характеристических температур сплавов следует, что введение молибдена и меди не меняет процесс кристаллизации сплавов системы Fe-B-P-Si. Однако, добавка меди снижает стабильность остаточной аморфной матрицы (снижается T_{x2}), в результате уменьшается интервал между пиками кристаллизации. Введение молибдена повышает температуру первого пика кристаллизации, и, соответственно, повышает стабильность аморфной фазы, образующейся в процессе спиннингования. В исходном состоянии сплавы обладают коэрцитивной силой порядка 6,45-11,8 А/м, намагниченностью насыщения 1,31-1,74 Тл и удельным электросопротивлением 1,33-2,11 мкОм·м. Наибольшую намагниченность насыщения демонстрируют сплавы с наибольшим содержанием железа в составе сплава (в мас.%).

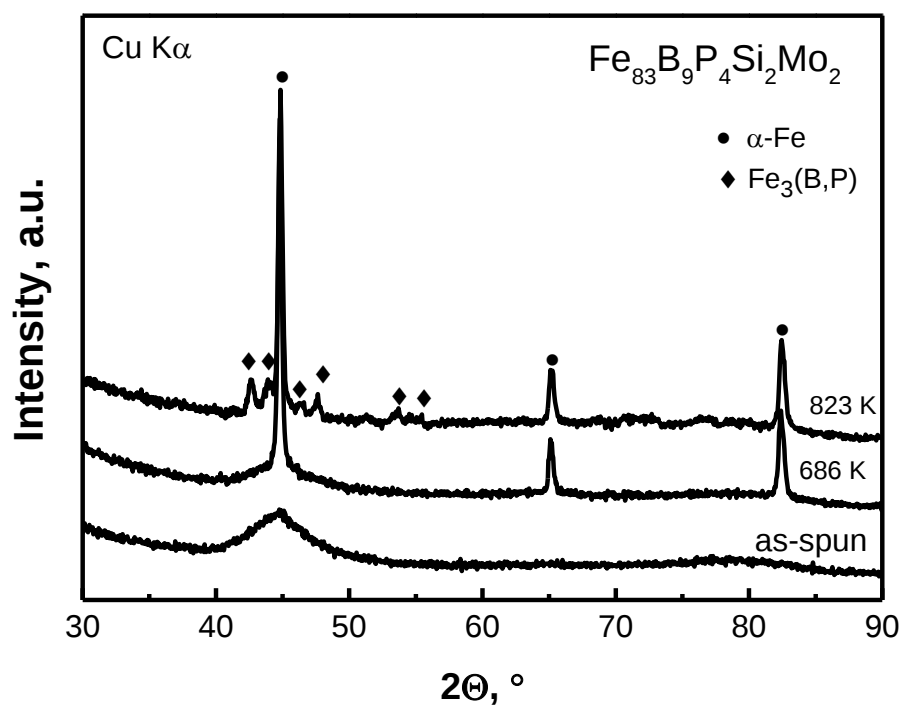


Рисунок 11– Дифрактограммы лент сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ после отжига при указанных температурах в течение 10 минут

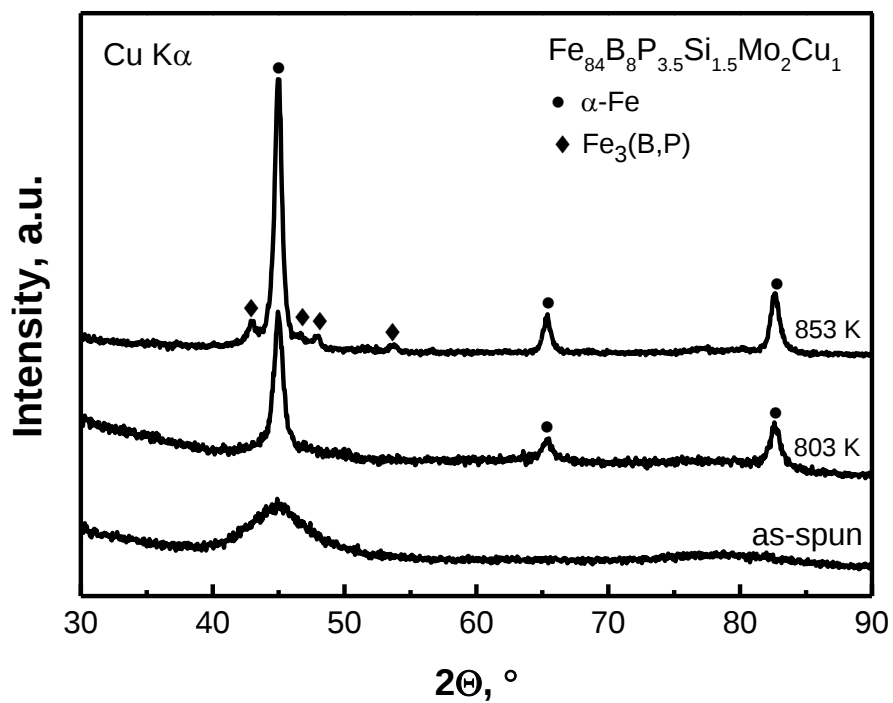
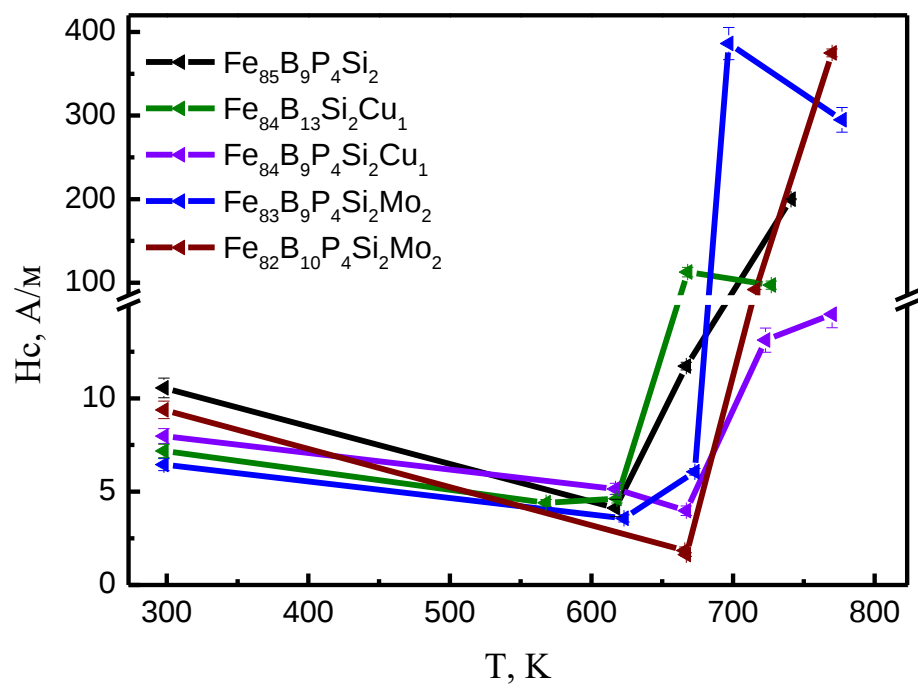


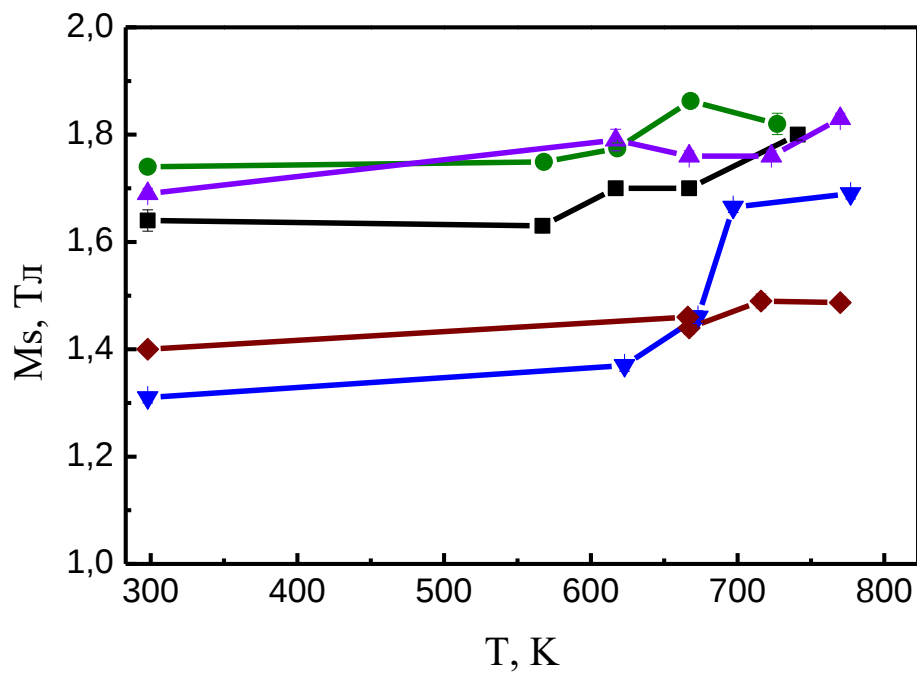
Рисунок 12 – Дифрактограммы лент сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$ после отжига при указанных температурах в течение 10 минут

Исходя из закономерностей формирования кристаллической структуры сплавов при термической обработке, был проведен анализ влияния температуры отжига на магнитные свойства сплавов и их структуру. Соответственно, ленты подвергались двум типам отжига: докристаллизационному (ниже температуры T_{x1}), для снятия закалочных напряжений и структурной релаксации, и отжигу, приводящему к кристаллизации из аморфной матрицы наночастиц ОЦК твердого раствора железа (в интервале между температур T_{x1} и T_{x2}).

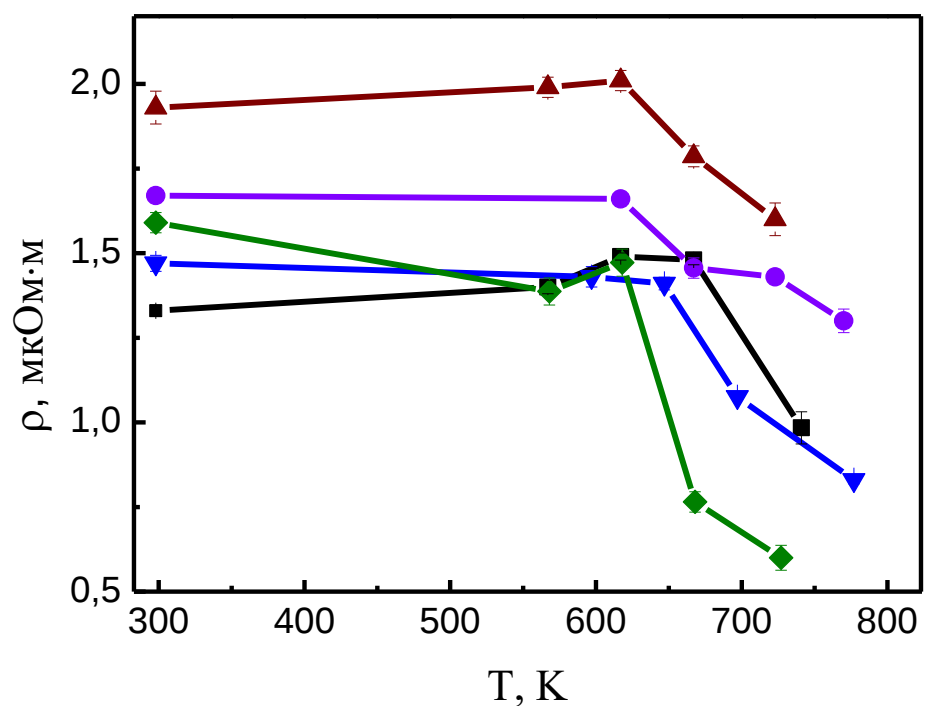
На рисунке 13 представлены графики изменения свойств сплавов с добавкой меди и молибдена. Низкотемпературный режим отжига (до 673 К) приводит к снижению коэрцитивной силы сплавов в среднем на 20-30 %, при этом структура сплавов остается аморфной. На рисунке 14 представлены дифрактограммы сплавов после отжига при различных температурах. Изменение магнитных свойств связано с релаксацией внутренних напряжений, образующихся в процессе спиннингования, и выходом избыточного свободного объема, в связи с чем изменяется характер распределения границ доменов. Также, для лент в состоянии после закалки характерно неупорядоченное распределение магнитных доменов из-за сильных и неоднородных внутренних напряжений, возникающих в результате быстрого охлаждения. Согласно исследованиям Тейдора и др. [46], распределение напряжений по сечению ленты гетерогенно, на поверхности распределены сжимающие напряжения, которые постепенно переходят в растягивающие в центральной части ленты. Снятие напряжений в процессе релаксационного отжига приводит к упорядочению доменной структуры и облегчению процессов намагничивания [47]. Что совместно с отсутствием каких-либо границ зерен или фаз в аморфных сплавах, которые являются центрами закрепления для доменных стенок в кристаллических материалах, позволяет достичь крайне низких значений коэрцитивной силы. Снижение удельного электросопротивления при отжиге выше 623 К связано с прохождением процессов структурной релаксации и уменьшением свободного объема.



a

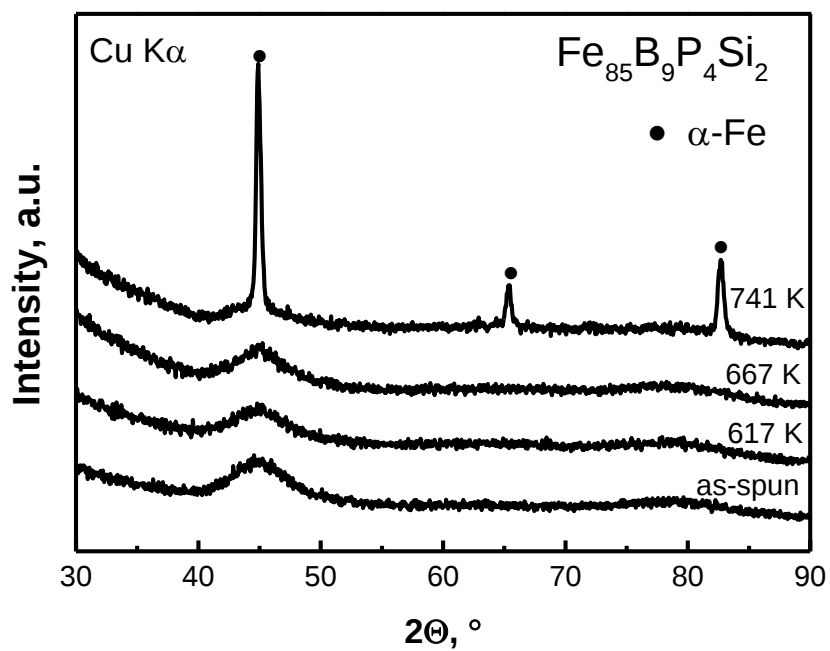


6

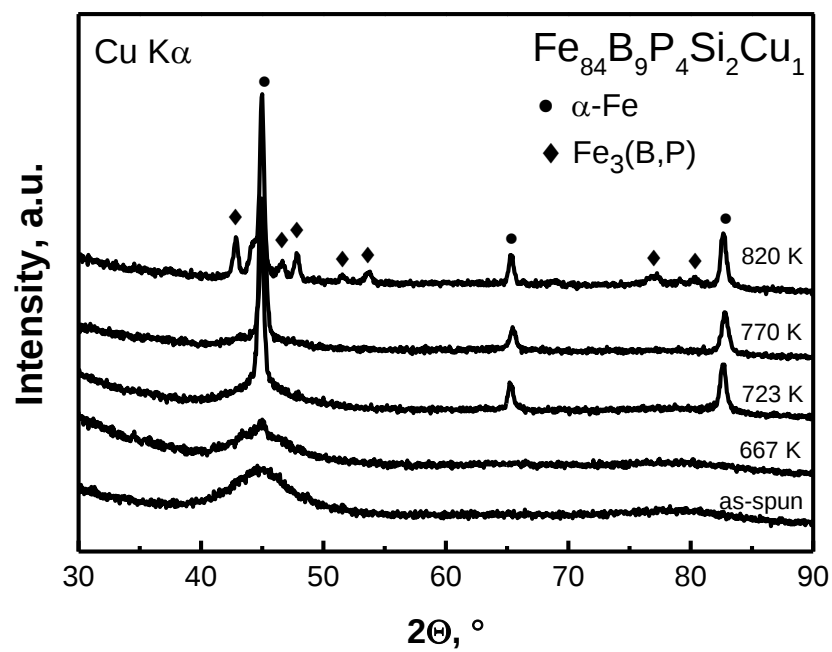


в

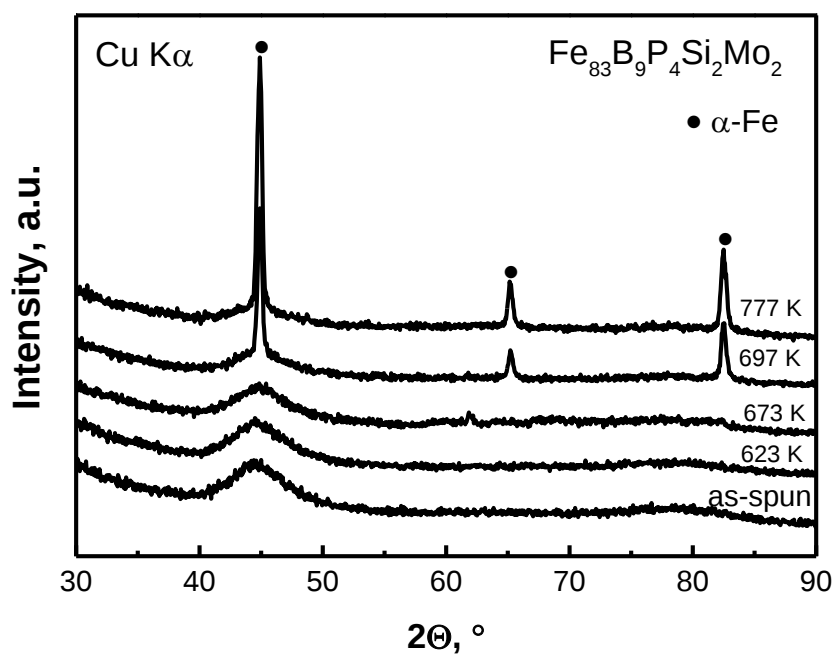
Рисунок 13 – Графики изменения магнитных и электрических свойств
 а) коэрцитивной силы H_c и б) намагниченности насыщения M_s , в) удельного
 электросопротивления сплавов системы Fe-B-P-Si-(Mo/Cu) после отжига при различных
 температурах



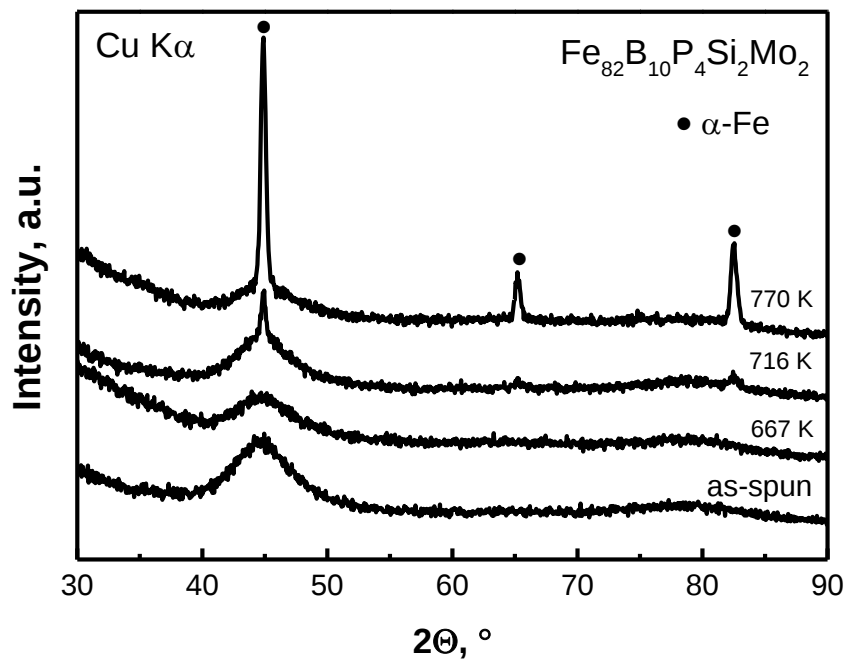
а



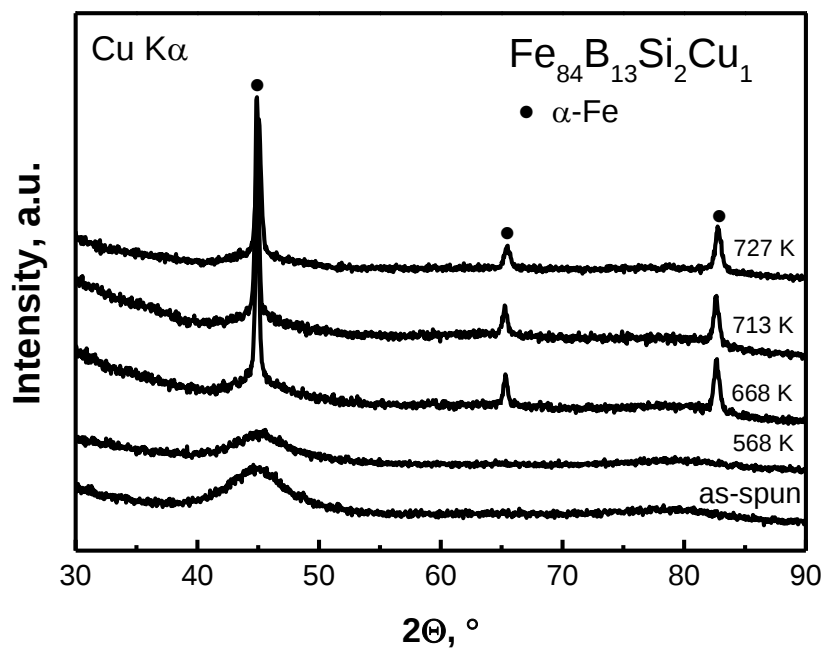
6



B



г



д

Рисунок 14 – Дифрактограммы сплавов а) $\text{Fe}_{85}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2$; б) $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Cu}_1$; в) $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$; г) $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ и д) $\text{Fe}_{84}\text{B}_{13}\text{Si}_2\text{Cu}_1$ после термообработки

Рассматриваемые сплавы были поделены на две группы для исследования зависимости магнитных свойств от структуры. К первой группе относились сплавы,

легированные молибденом и медью, с базовым сплавом $\text{Fe}_{85}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2$, и во второй – сплавы с совместной добавкой молибдена и меди с базовым сплавом $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$.

В сплавах, легированных либо медью, либо молибденом, наблюдается значительный рост коэрцитивной силы до 95-345 А/м после отжига выше 673 К, связанный с выделением зерен твердого раствора α -(Fe) и частиц $\text{Fe}_3(\text{B,P})$. Намагниченность насыщения сплавов после отжига составляет 1,5-1,8 Тл. Проведенные вычисления по формуле Шеррера [48,49] с исключением инструментального уширения и с учётом рассеяния только от дисперсных кристаллических блоков, показывают, что размер области ОКР в сплавах, обладающих высокими значениями коэрцитивной силы, составляет 20 нм и более. Зависимость значений коэрцитивной силы от размера зерна представлена далее на рисунке 17. Полученная зависимость коррелирует с данными, полученными Херцером [4,5], где сообщается что самые низкие значения коэрцитивной силы характерны для нанокристаллических материалов с размером зерна менее 20 нм, благодаря малой длине структурной корреляции.

Таким образом, на основе рентгенофазового анализа сплавов, легированных молибденом или медью, после термообработки, и анализа изменения магнитных свойств сплавов, получено, что оптимальный комплекс свойств достигается после низкотемпературного релаксационного отжига. Сплавы с добавкой молибдена $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ в результате релаксационного отжига на 50 градусов ниже температуры кристаллизации (666 и 623 К) обладают H_c – 1,6 А/м, M_s – 1,4 Тл, и H_c – 3,6 А/м, M_s – 1,4 Тл, соответственно. Сплавы с добавкой меди $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Cu}_1$ и $\text{Fe}_{84}\text{B}_{13}\text{Si}_2\text{Cu}_1$ после релаксационного отжига (617 и 618 К) обладают H_c – 4,1 А/м, M_s – 1,7 Тл и H_c – 4,6 А/м, M_s – 1,7 Тл, соответственно. При повышении температуры обработки в них происходит рост зерен твердого раствора (≥ 20 нм) на основе железа с ОЦК-решеткой (α -Fe), и сплавы обладают высокими значениями коэрцитивной силы (более 90 А/м). Таким образом, единичная добавка меди и молибдена не позволяет получить нанокристаллическую структуру с размером зерна порядка 10 нм, которая способствует формированию оптимального комплекса магнитомягких характеристик материала.

Для формирования равномерной нанокристаллической структуры и получения хороших магнитомягких свойств проводились исследования влияния температуры отжига на свойства сплавов, легированных молибденом и медью. На рисунке 15 представлены графики изменения намагниченности насыщения M_s , коэрцитивной силы H_c и размера зерна (D) в зависимости от температуры отжига (T_a) сплавов с молибденом и медью. Значения M_s сплавов почти постоянны в аморфном состоянии, увеличиваются на первой стадии

выделения фазы α -Fe и затем достигают насыщения в более высоком диапазоне T_a . Изменение H_c с T_a различается между сплавами, не содержащими добавку меди, и сплавами, содержащими медь. Увеличение содержания Cu от 0 до 1% приводит к снижению H_c с 94,3 до 2,5 А/м после отжига в интервале температур от 763 до 843 К. Наименьшее значение H_c получено для нанокристаллического сплава $Fe_{84}B_8P_{3,5}Si_{1,5}Mo_2Cu_1$ с наименьшим размером зерна α -Fe. Анализ графиков изменения магнитных свойств сплавов с молибденом и медью показал, что оптимальным является отжиг в интервале между температурами пиков кристаллизации 803-833 К. Оптимальным комплексом свойств, низкой коэрцитивной силой 2,5 А/м и высокой намагниченностью насыщения 1,76 Тл и магнитной проницаемостью 12000 (5А/м, 1кГц) обладает сплав $Fe_{84}B_8P_{3,5}Si_{1,5}Mo_2Cu_1$ после отжига при 803 К.

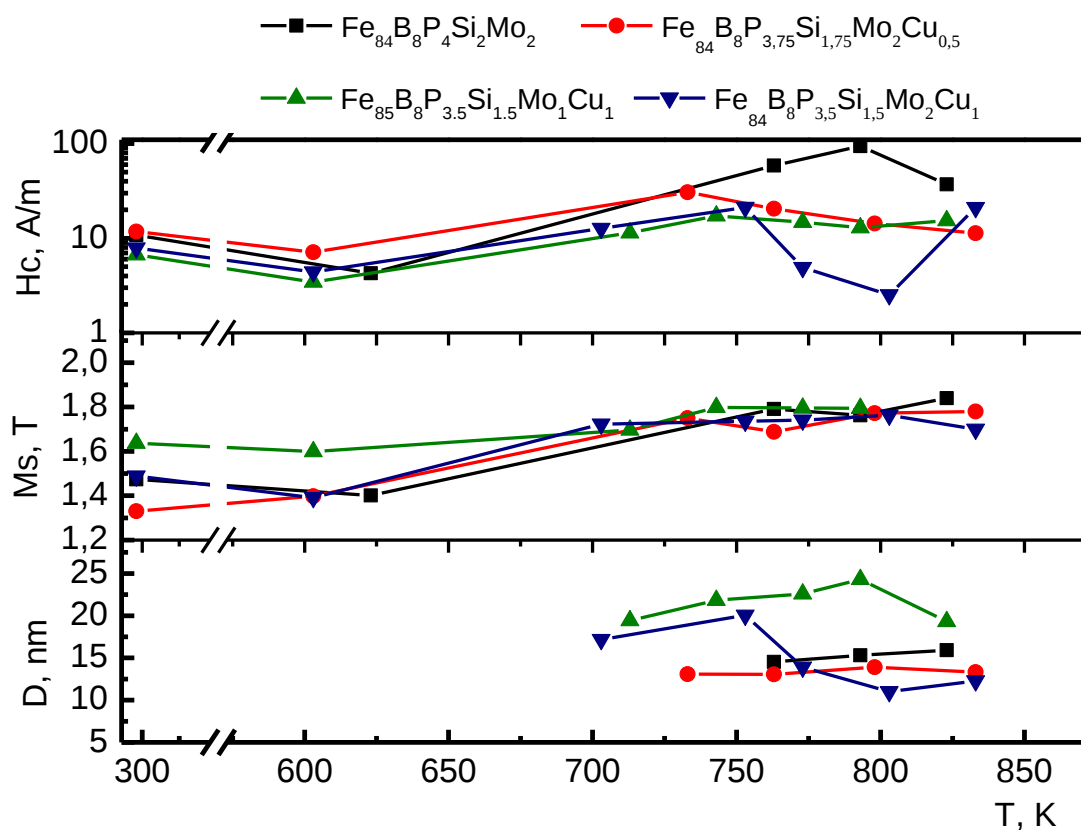
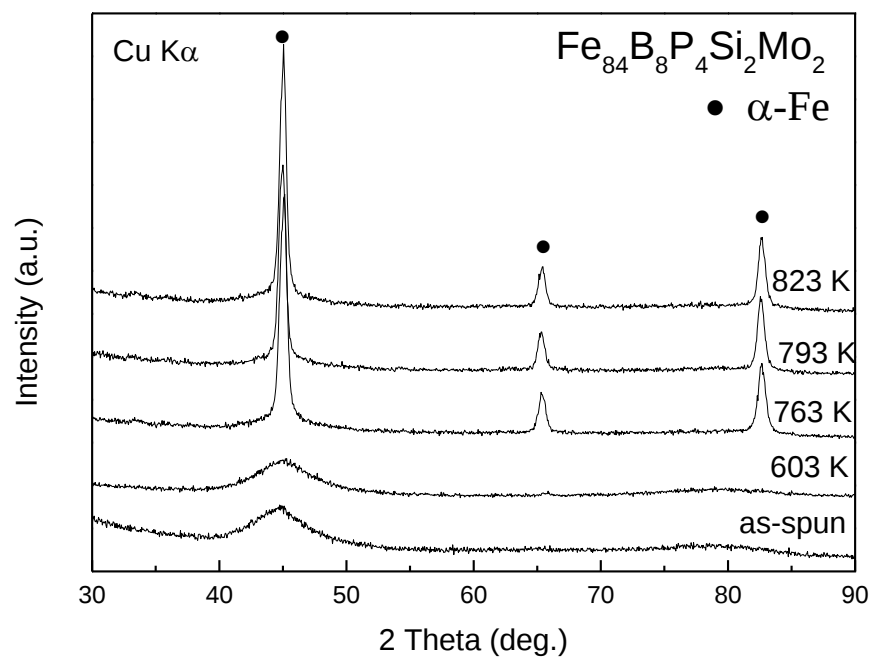
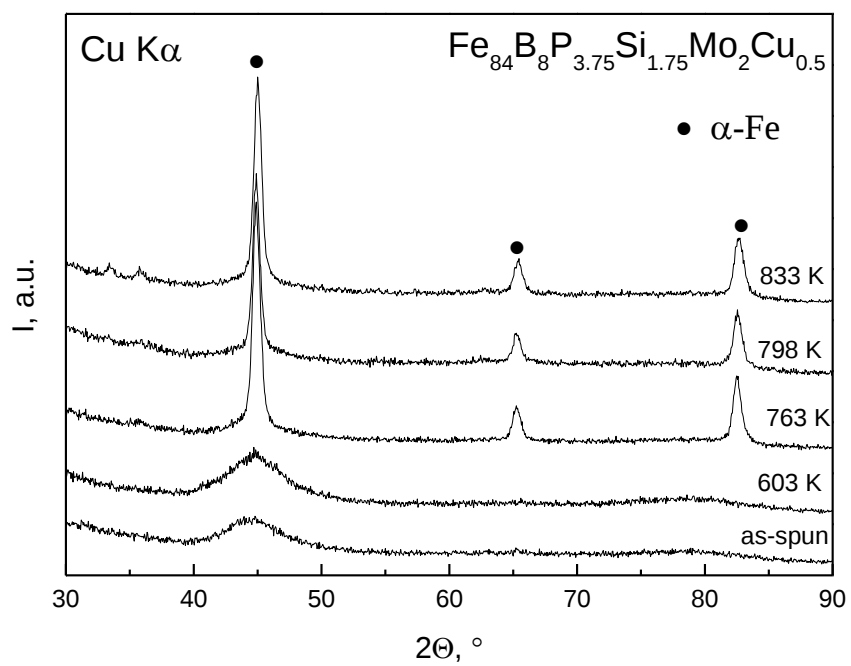


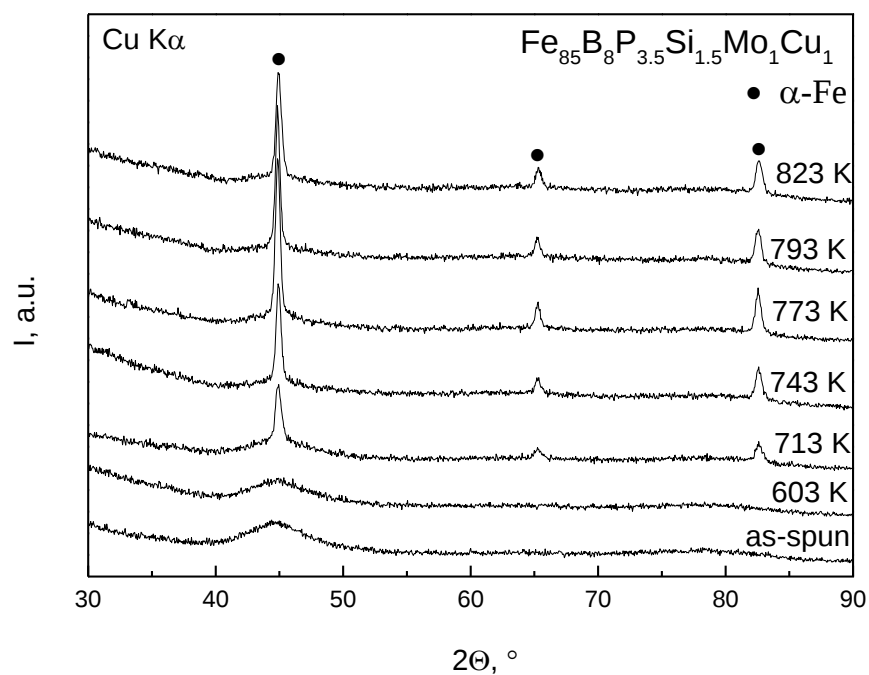
Рисунок 15 – Графики изменения магнитных свойств и размера зерна сплавов, легированных молибденом и медью, после отжига при различных температурах в течение 5 минут



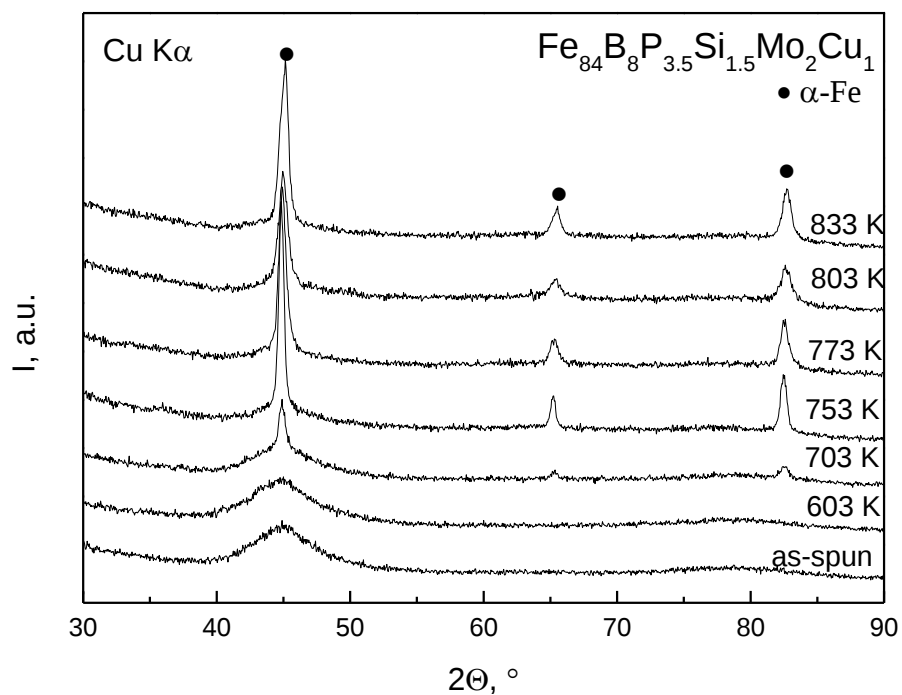
a



b



В



Г

Рисунок 16– Дифрактограммы сплавов а) $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$; б) $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_{3.75}\text{Si}_{1.75}\text{Mo}_2\text{Cu}_{0.5}$; в) $\text{Fe}_{85}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_1\text{Cu}_1$ и г) $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$ после термообработки

Влияние размера зерна сплавов после термообработки на коэрцитивную силу сплавов изображено на диаграмме на рисунке 17. Из распределения значений коэрцитивной

силы видно, что легирование молибденом и медью оказывает положительное влияние на магнитомягкие характеристики сплавов системы Fe-B-P-Si. В результате введение добавок размер зерна в сплавах после термообработки меньше, соответственно уменьшаются значения коэрцитивной силы сплавов. Также по рисунку 17 видно, что при примерно равном среднем размере зерна коэрцитивная сила может различаться более чем в 10 раз. Для выяснения причины значимых различий были проведены исследования микроструктуры ПЭМ сплавов с характерными свойствами.

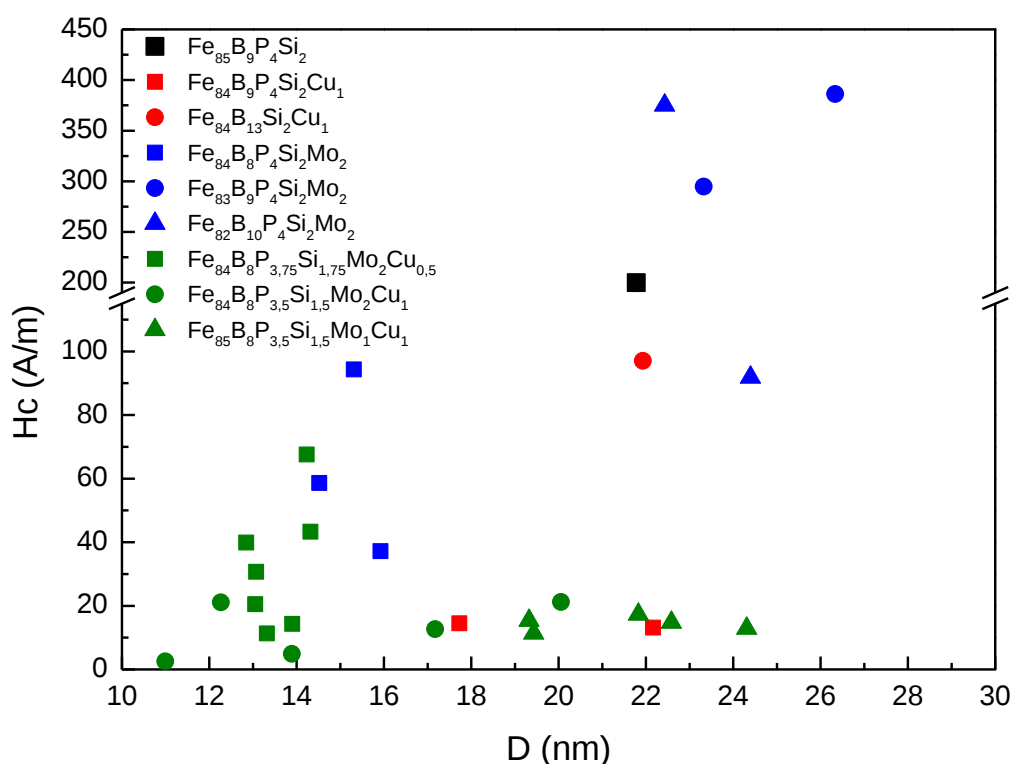


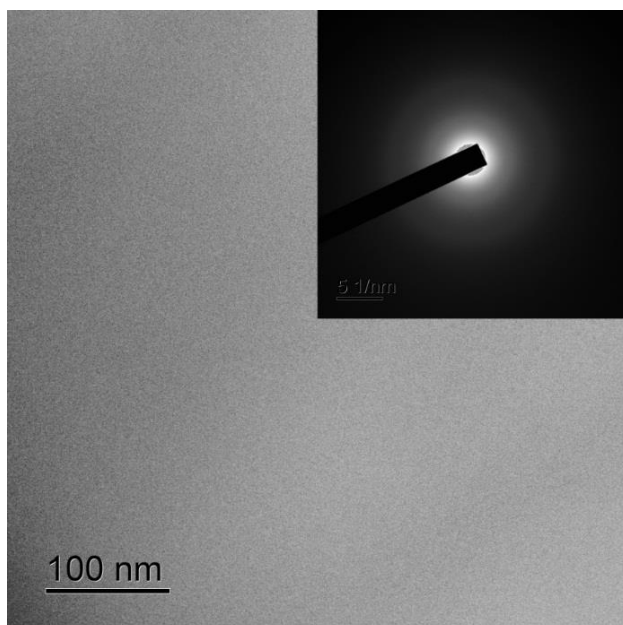
Рисунок 17 – Зависимость коэрцитивной силы от размера зерна сплавов системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu в нанокристаллическом состоянии

Связь между коэрцитивной силой и параметрами микроструктуры отожженных сплавов были проанализированы на основе результатов ПЭМ, представленных на рисунках 18-20. На рисунке 18 приведены результаты ПЭМ сплавов $\text{Fe}_{85}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_1\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ и $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.75}\text{Si}_{1.75}\text{Mo}_2\text{Cu}_{0.5}$, обладающих коэрцитивной силой 3,3; 94,3 и 11,4 А/м, соответственно. Светлопольное изображение микроструктуры ПЭМ сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_1\text{Cu}_1$ после отжига при 603 К (T_{x1} - 50) и картина микродифракции с выбранной области показывают, что сплав обладает однородной аморфной структурой. Микроструктура ПЭМ сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ после отжига при 793 К показывает, что сплав обладает однородной структурой - зерна α -Fe сферической морфологии однородно

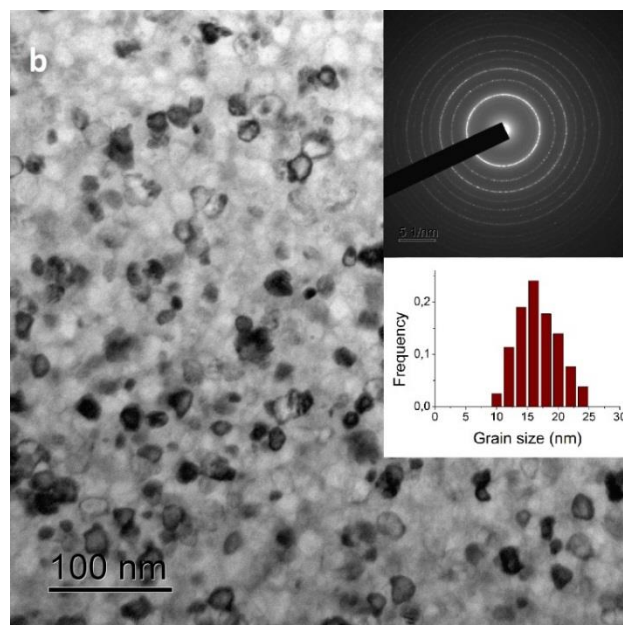
распределены в остаточной аморфной матрице, средний размер зерна $15,8 \pm 0,6$ нм. Сплав $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.75}\text{Si}_{1.75}\text{Mo}_2\text{Cu}_{0.5}$ после отжига при 833 К в свою очередь обладает неоднородной структурой, имеются большие области остаточной аморфной фазы и участки с зёрнами α -Fe разных размеров. Таким образом, легирование молибденом благоприятно влияет на структуру сплавов при кристаллизации, но количество образующихся центров зарождения недостаточно для формирования однородной структуры с размером зерна порядка 10 нм. По анализу микроструктуры на рисунке 18в можно сделать вывод, что введение малой добавки меди (менее 1 ат.%), с целью увеличения центров гетерогенного зарождения, приводит к формированию неомогенной структуры, соответственно желательно увеличение ее содержания в составе сплава. Полученная зависимость, также коррелирует с ранее полученными данными об оптимальном содержании меди в сплавах системы Fe–Si–B–Nb–Cu (FINEMENT) [2] и Fe–Si–B–P–Cu [50].

Анализ микроструктуры ПЭМ и микродифракционной картины сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$ после отжига по оптимальному режиму (рисунки 19 и 20), и обладающего оптимальным сочетанием магнитных свойств: $H_c - 2,5$ А/м, $M_s - 1,76$ Тл, показывает наличие нанокристаллических зёрен твердого раствора на основе железа с ОЦК структурой без преимущественной ориентировки со средним размером зерна $10,1 \pm 0,1$ нм и остаточной аморфной матрицей. Значения среднего размера зерна в ПЭМ коррелируют с данными, полученными методом рентгеноструктурного анализа, график зависимости размера зерна от температуры отжига представлен на рисунке 15.

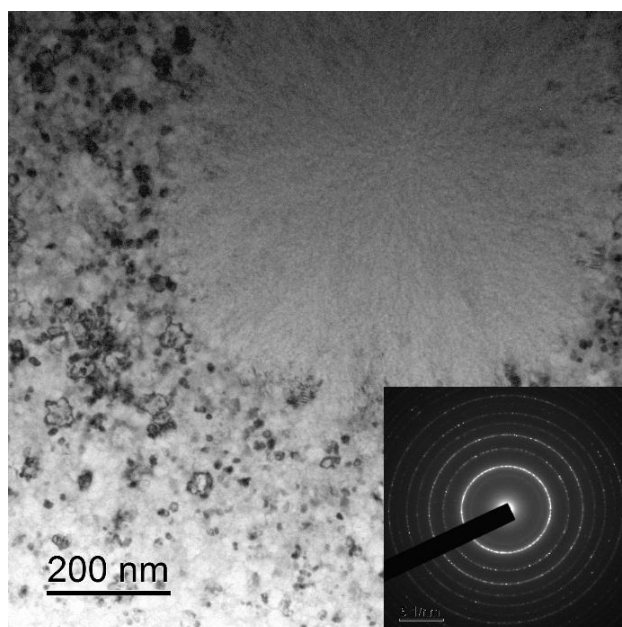
С целью определения механизма влияния легирующих элементов на формирование нанокристаллической структуры, был проведен детальный анализ их распределения по структурным составляющим. Результаты МРСА показывают гомогенное распределение меди и молибдена по зёрнам ОЦК-твердого раствора и аморфной матрице (рисунок 20 и таблица 5), что отличается от полученных ранее данных о нанокристаллическом сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. Структура которого состоит из зёрен ОЦК-твердого раствора и аморфной матрицы, где наблюдается преимущественное распределение Nb в остаточной аморфной фазе и наличие меди в качестве центров зарождения зёрен твердого раствора [2,51]. Полученное гомогенное распределение элементов также подтверждается высокой стеклообразующей способностью сплавов систем Fe–Si–B–P [47,52] и Fe–B–P–Si–Mo [53] с содержанием железа 75-78 ат.% из которых были получены объемные стержни диаметром до нескольких миллиметров [54].



a



б



в

Рисунок 18 – Микроструктура ПЭМ и картины микродифракции термообработанных сплавов: а) $\text{Fe}_{85}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_1\text{Cu}_1$ после отжига при 603 К, 5 мин, $H_c = 3,3 \text{ А/м}$; б) $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ после отжига при 793 К, 5 мин, $H_c = 94,3 \text{ А/м}$; в) $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.75}\text{Si}_{1.75}\text{Mo}_2\text{Cu}_{0.5}$ после отжига при 833 К, 5 мин, $H_c = 11,4 \text{ А/м}$

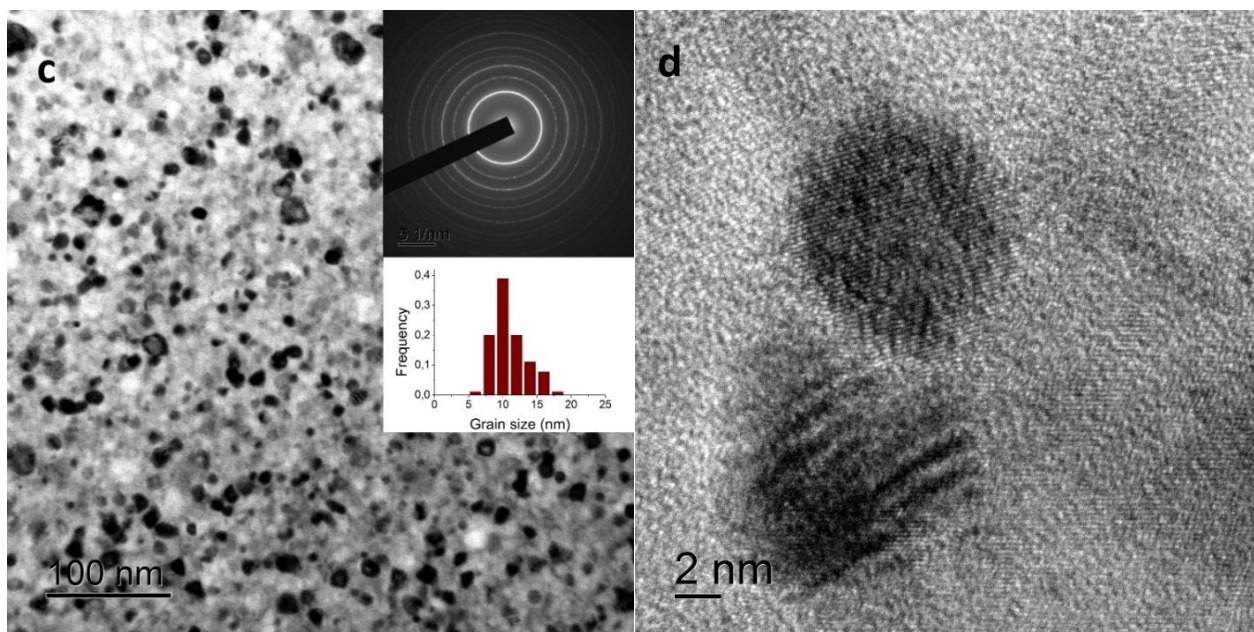
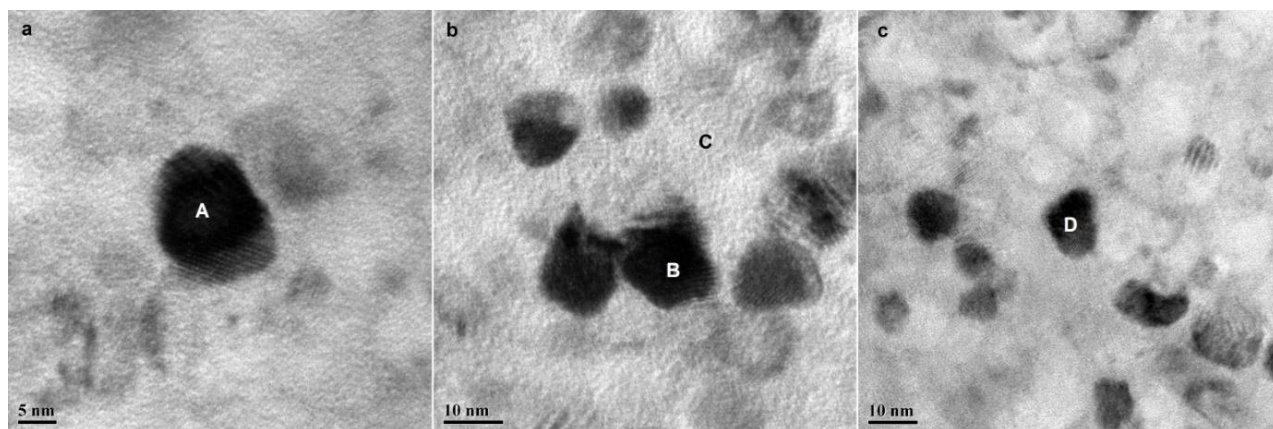


Рисунок 19 – Микроструктура ПЭМ нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$ после отжига при 803 К, а) картина микродифракции и распределение размеров зерен; б) изображение зерен $\alpha\text{-Fe}$, окруженных остаточной аморфной матрицей

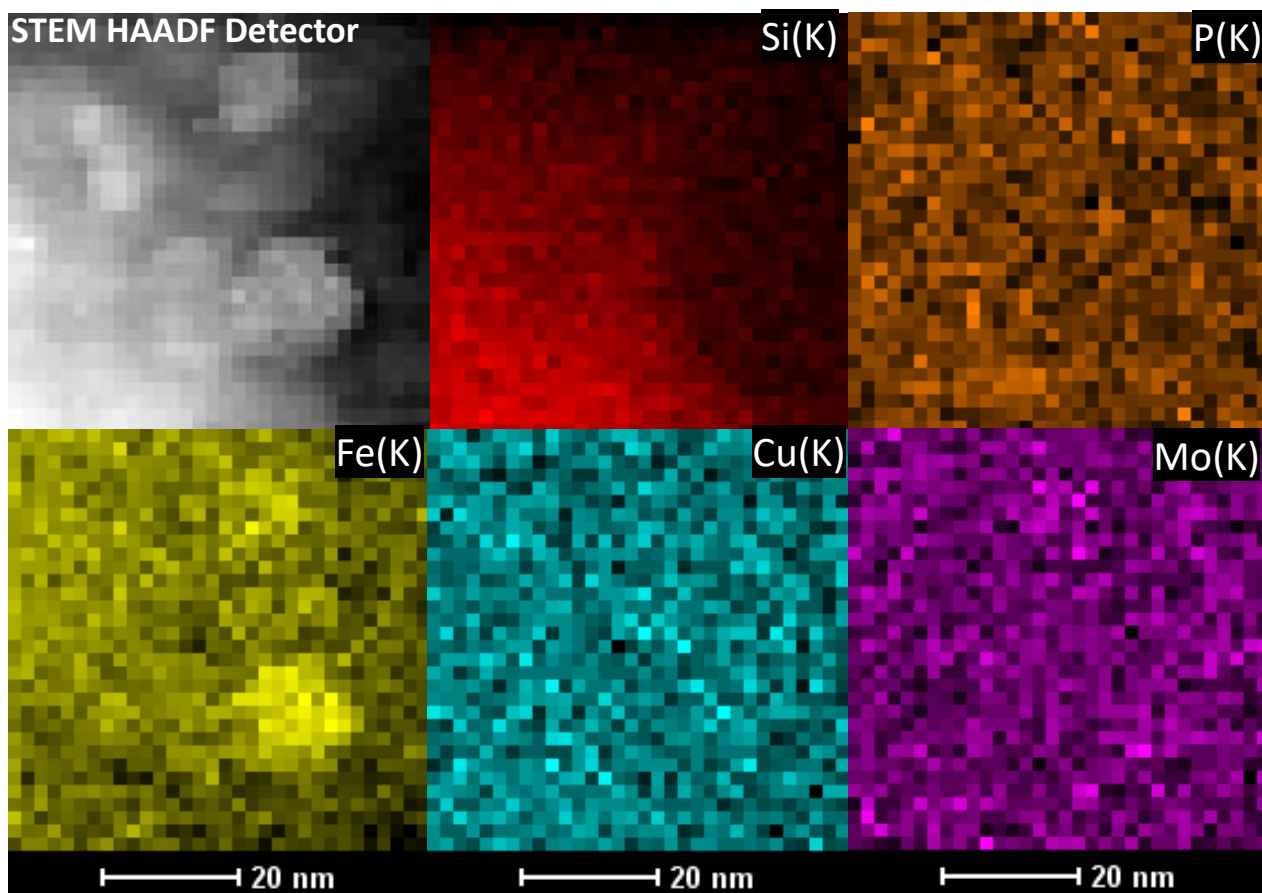
Следует отметить, что данные МРСА нормированы по легким элементам, в частности по легкому элементу бору. Однако, величина погрешности в определении содержания элементов сопоставима с полученными значениями концентрации элементов, и ориентироваться на абсолютные значения химических составов областей не следует. Из качественного соотношения элементов между телом зерна и аморфной матрицей можно проследить, что концентрация фосфора выше в аморфной матрице. Можно предположить, что в данном случае кластеры меди также являются центрами зарождения нанокристаллов, однако в отличие от сплавов с добавкой ниобия [51], молибден является α -стабилизатором, предельная его растворимость в α -железе при температурах отжига составляет порядка 1-1,5 ат. %, что соизмеримо с результатами МРСА и можно сделать вывод, что он входит в состав твердого раствора.



a

б

в



г

Рисунок 20 – Изображения микроstructures ПЭМ высокого разрешения нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$ после отжига при 803 К, а); б) и в) представлены участки, исследованные с помощью МРСА; г) изображения микроstructures в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) и изображения распределения элементов, кроме бора.

Таблица 5 - Содержание элементов в участках МРСА, представленных на рисунке 20

Элемент	Содержание ат. %				Среднее. содержание А, В, D
	А	В	С	Д	
Si(K)	1,24	0,56	2,02	1,32	1,04
P(K)	0,52	1,27	1,47	0,98	0,92
Fe(K)	92,97	91,23	92,09	92,72	92,31
Cu(K)	2,5	3,54	3,19	2,14	2,73
Mo(K)	2,75	3,37	1,21	2,82	2,98

Картирование участка микроструктуры в режиме СПЭМ показывает отсутствие явного градиента концентраций молибдена между зернами и аморфной матрицей, в отличие от большего градиента концентрации Fe. Это различие затрудняет дальнейший рост нанокристаллов, так как состав остаточной аморфной матрицы сдвинулся в сторону области формирования боридов. Также стоит отметить, что при образовании нанозерен в аморфной матрице, из-за разницы плотностей аморфной фазы и твердого раствора (кристалл имеет меньший удельный объем, чем аморфная фаза), достигающей нескольких процентов, в зернах возникают растягивающие напряжения, которые могут частично компенсироваться внедренными в них атомами молибдена. Молибден, имея самый большой атом ($r_a(\text{Mo})=139$ пм, $r_a(\text{Cu})=128$ пм, $r_a(\text{Fe})=126$ пм) и образуя твердый раствор замещения в ОЦК-железе, может иметь большую растворимость по сравнению с равновесной диаграммой состояния. Высокая степень легирования зерен твердого раствора и растягивающие напряжения в кристаллах также могут сдерживать их рост. [55]. Причиной для этого, является невозможность перехода упругих напряжений в пластическую деформацию в нанокристаллах, в теле которых дислокациям невыгодно располагаться, за счет чего возможно уменьшение внутренних упругих напряжений [56]. На рисунке 21 представлено схематичное изображение распределения напряжений в теле зерна и остаточной аморфной матрице. Растягивающие напряжения σ возникают в аморфной матрице из-за разницы объемов кристаллических зерен и аморфной фазы. В свою очередь, растворение молибдена в зернах твердого раствора создают противоположно направленные растягивающие напряжения σ , которые возникают в теле зерна и частично компенсирует σ аморфной матрицы, а градиент концентрации Fe сдерживает дальнейший рост зерна из аморфной матрицы.

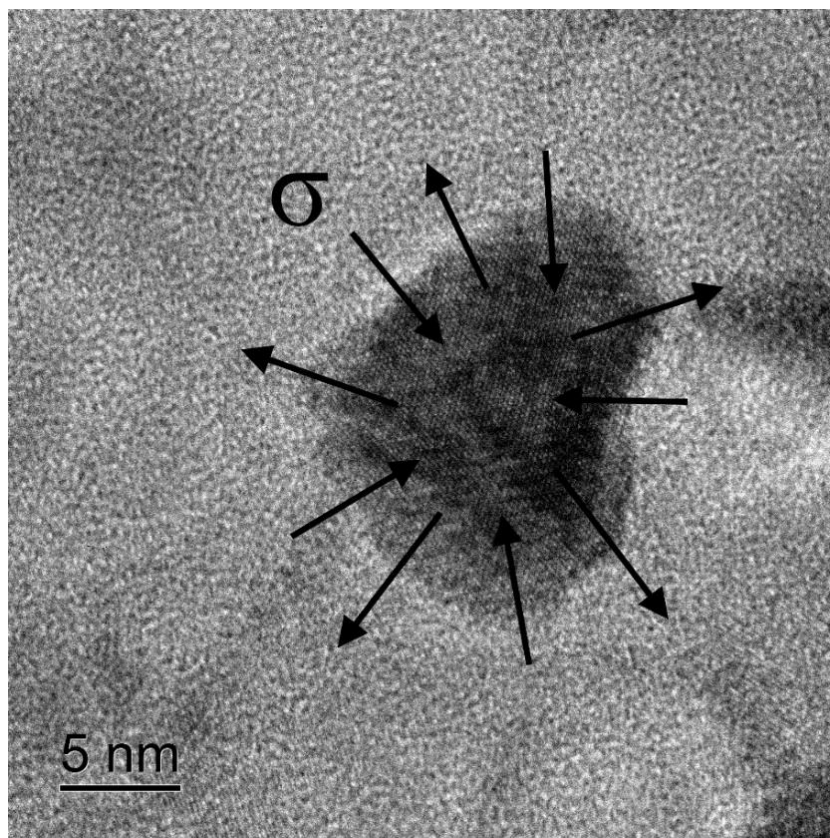


Рисунок 21 – Схема распределения напряжений в теле зерна α -Fe и аморфной матрице сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$ после отжига

Таким образом, получено, что совместная добавка молибдена и меди позволяет добиться высокого уровня магнитомягких свойств за счет нескольких совместных факторов: кластеры меди создают большое количество областей гетерогенного зарождения кристаллов; добавка молибдена обеспечивает равномерный рост зерна и, образованный твердый раствор замещения, уменьшает упругие напряжения, образующиеся при кристаллизации, облегчая перестройку магнитных доменов при намагничивании.

Выводы по главе

1) Разработаны составы и режимы термической обработки сплавов системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu с аморфной и нанокристаллической структурой, полученные спиннингованием расплава и обладающие улучшенным комплексом магнитных свойств

2) Термообработка на 50 градусов ниже температуры кристаллизации позволяет получить оптимальный комплекс свойств в сплавах, легированных медью или молибденом, при этом достигаются магнитомягкие свойства: 1) в сплавах с добавкой молибдена $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ при 666 и 623 К – $H_c - 1,6$ А/м, $M_s - 1,4$ Тл, и $H_c - 3,6$ А/м, $M_s - 1,4$ Тл, соответственно; 2) в сплавах добавкой меди $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Cu}_1$ и $\text{Fe}_{84}\text{B}_{13}\text{Si}_2\text{Cu}_1$ при 617 и 618 К – $H_c - 4,1$ А/м, $M_s - 1,7$ Тл и $H_c - 4,6$ А/м, $M_s - 1,7$ Тл, соответственно. При повышении температуры отжига в них происходит выделение крупных частиц твердого раствора на основе железа с ОЦК-решеткой ($\alpha\text{-Fe}$) и сплавы обладают высокими значениями коэрцитивной силы (более 90 А/м);

3) Совместное легирование молибденом и медью позволяет получить в сплавах равномерную нанокристаллическую структуру со средним размером зерна менее 15 нм после термообработки в интервале температур между пиками кристаллизации;

4) Показано, что наилучшим комплексом свойств ($H_c - 2,5$ А/м, $M_s - 1,76$ Тл) обладает сплав $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3,5}\text{Si}_{1,5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$ в результате отжига при температуре 803 К в течение 5 минут, благодаря формированию в аморфной матрице нанокристаллических зерен $\alpha\text{-Fe}$ со средним размером 10 нм и гомогенному распределению молибдена в аморфной и кристаллической фазах;

5) Установлено, что в отличие от промышленных нанокристаллических сплавов, легированных ниобием, влияние молибдена на формирование гомогенной нанокристаллической структуры заключается в эффекте сдерживания роста зерен твердого раствора за счет распределения атомов молибдена между аморфной матрицей и телом зерна, компенсирующего упругие напряжения, возникающие при кристаллизации. Дальнейший рост зерен ОЦК-твердого раствора на основе железа ограничен сильным градиентом атомов железа между зерном и остаточной аморфной матрицей;

6) Показано, что на формирование гомогенной нанокристаллической структуры в сплавах системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu более эффективное влияние оказывает сдерживание роста зерна легированием молибденом, чем увеличение центров гетерогенного зарождения вследствие введения меди.

4 Сплавы системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$

4.1 Структура и магнитные свойства в исходном состоянии

На сегодняшний день, известно что легирование никелем аморфных и кристаллических материалов на основе железа является эффективным способом получения магнитомягких материалов с низкой коэрцитивной силой и высокой проницаемостью, что подтверждается разработкой сплавов типа пермаллой [13,14]. Также, аморфные сплавы на основе железа, содержащие в своём составе никель, обладают одновременно магнитомягкими свойствами, высокой коррозионной стойкостью [15], пластичностью при сжатии [16,17] и улучшенной стеклообразующей способностью. Ранее отмечалось, что содержание элементов металлоидов существенно влияет на процесс кристаллизации аморфных железоникелевых сплавов. В работе проведены исследования влияния добавки углерода на стеклообразующую способность, кинетику кристаллизации и магнитные свойства сплавов системы Fe-Ni-B-P-Si-C. Установление особенностей кристаллизации новых составов сплавов характеризует термическую стабильность аморфной фазы и, соответственно, является важным элементом технологического процесса производства промышленных изделий из новых материалов. На основании этого в главе приведены результаты исследования процессов кристаллизации новых сплавов системы Fe-Ni-B-P-Si-C, с разным содержанием никеля, в условиях изохронного нагрева и изотермической выдержки.

Приведены результаты исследования сплавов системы (Fe,Ni)-B-P-Si-C с различным содержанием никеля, составы представлены в таблице 2. Для удобства обозначения составы сплавов также приведены в виде $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$, где содержание никеля приведено в долях x равен 0; 0,2; 0,4; 0,5 и 0,6. На рисунке 22 представлены дифрактограммы и кривые ДСК лент из сплавов после спиннингования. На дифрактограммах присутствуют широкие диффузные максимумы в диапазоне углов 2θ от 40 до 50°, указывающие на то, что ленты сплавов имеют аморфную структуру. ДСК-кривые сплавов с содержанием никеля $x \geq 0,2$ показывают, что кристаллизация начинается с появления области переохлажденной жидкости (SCL), за которой следуют экзотермические пики, связанные с выделением кристаллических фаз. Сплав без Ni ($x = 0$) не имеет SCL, следовательно, замещение Fe на Ni вызывает появление области переохлажденной жидкости. Реакция кристаллизации протекает одностадийно для сплавов с $x = 0 - 0,4$ и в несколько стадий для сплавов с $x = 0,5 - 0,6$. Существенное увеличение области переохлажденной жидкости при частичной замене Fe на Ni не наблюдалась в других системах [42,57], поэтому можно предположить,

что новое сочетание элементов металлоидов, изменение состава аморфной фазы и формирование атомных пар Fe-C Ni-C и в исследуемой системе сплавов приводит к стабилизации SCL.

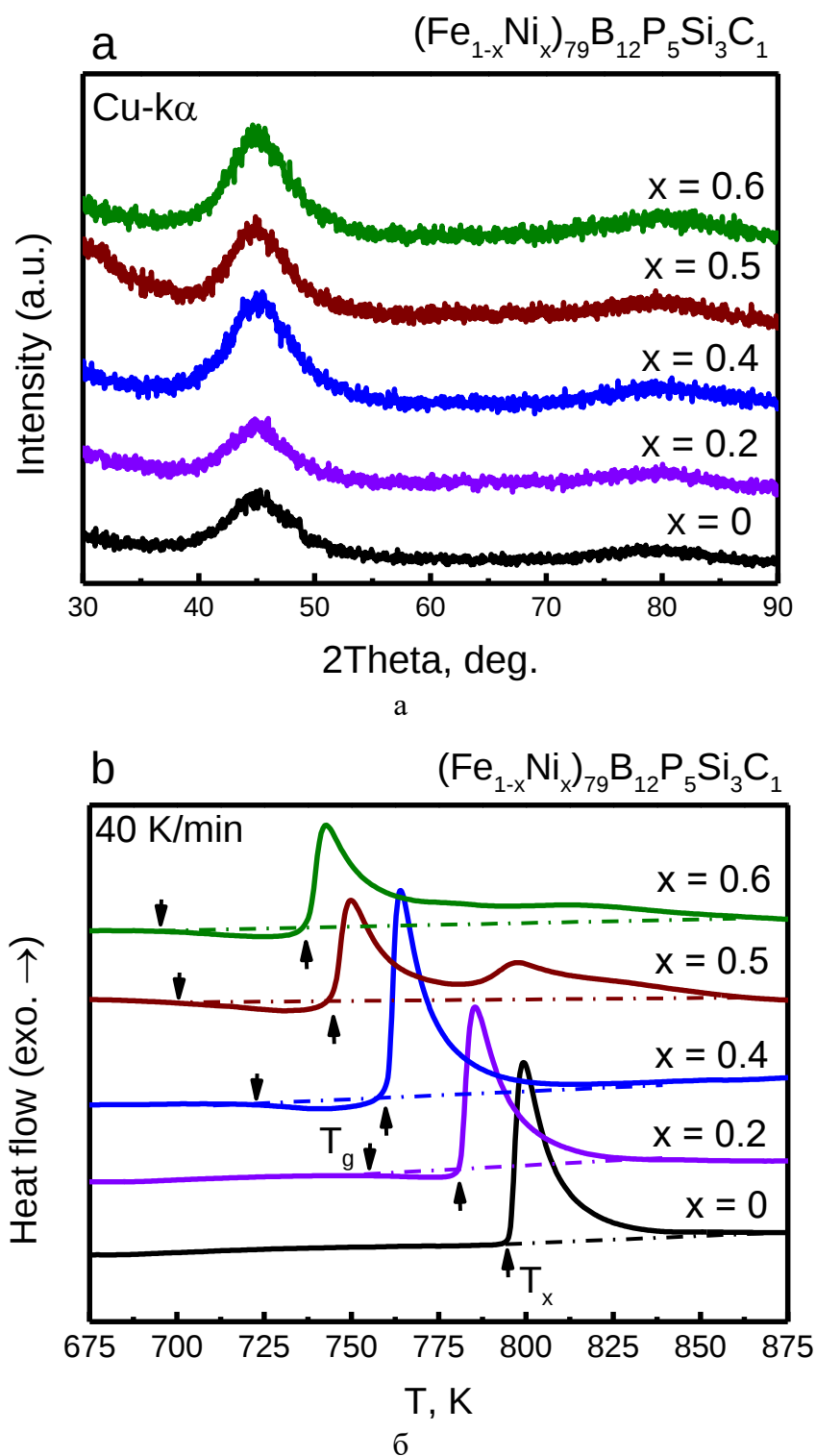
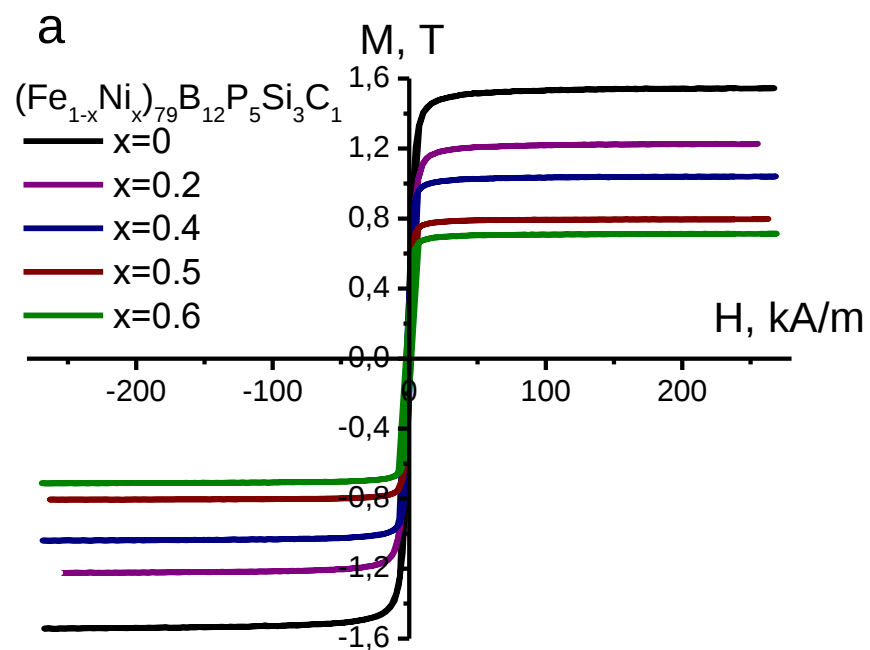
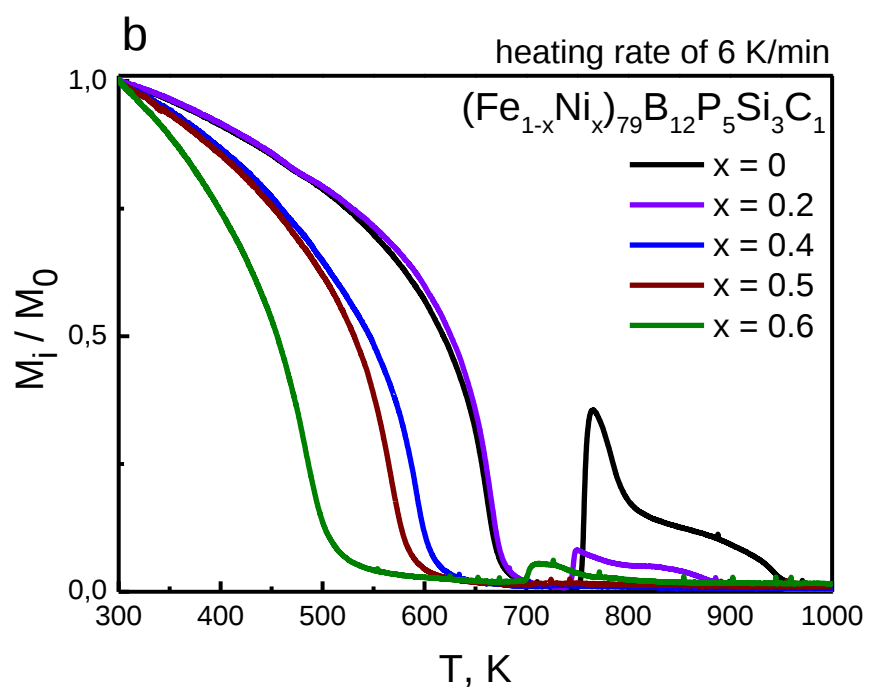


Рисунок 22 - Дифрактограммы (а) и ДСК-кривые (б) сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ после спиннингования.

На рисунке 23 показаны петли гистерезиса сплавов, полученные с помощью вибрационного магнитометра и нормированные кривые изменения магнитного момента в зависимости от температуры для лент исследуемых сплавов. Полученные данные указывают на то, что сплавы обладают ферромагнетизмом и магнитомягкими свойствами. В таблице 6 приведены значения намагниченности насыщения (M_s), коэрцитивной силы (H_c), магнитной проницаемости (μ_e) при 1 кГц и температуры Кюри (T_C) лент исследуемых сплавов. M_s постепенно уменьшается от 1,55 Тл до 0,66 Тл с увеличением содержания Ni от $x = 0$ до $x = 0,5$. Точно также H_c уменьшается с увеличением содержания Ni и достигает минимума 4,8 А/м при $x = 0,5$. С другой стороны, μ_e увеличивается и достигает максимума 7400 для сплава с $x = 0,5$. Таким образом, сплав с долей никеля 0,5 демонстрирует наилучший комплекс магнитомягких свойств, т.к. образование аморфной фазы с более низким уровнем внутренних напряжений из-за формирования более однородной упорядоченной атомной конфигурации, что характерно для сплавов с большой областью существования SCL [11]. Как видно из нормированной кривой изменения магнитного момента от температуры, T_C остается почти постоянной, равной 677 и 678 К при $x = 0 - 0,2$, и уменьшается с увеличением содержания Ni. Стоит отметить, что T_C при $x = 0,6$ составляет 493 К, что значительно выше комнатной температуры, и указывает на то, что сплав 0,6Ni сохраняет ферромагнетизм при комнатной температуре. В то время как сплавы на основе никеля, в том числе аморфные, обладают низкими значениями температур Кюри [58,59], например сплав $Ni_{80}Si_{10}B_{10}$ обладает $T_C = 180$ К [60]. Полученные зависимости свойств от содержания Ni согласуются с предыдущими данными для аморфных сплавов Fe-Ni-металлоид, таких систем как Fe-Ni-B, Fe-Ni-Si-B, Fe-Ni-P-Si и Fe-Ni-Si-B-P [15,34]. Механизм изменения магнитных свойств в зависимости от содержания Ni ранее был объяснен на основе модели эффективного поля Янгом и др. [61], где отмечена важность отношения атомных связей между парами Fe-Fe, Fe-Ni и Ni-Ni в зависимости от атомной доли Ni.



a



б

Рисунок 23 - Петли гистерезиса (а) и изменение приведенного магнитного момента от температуры (б) сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$

Таблица 6 – Магнитные свойства лент сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ после спиннингования: M_s , намагниченность насыщения; H_c , коэрцитивная сила; μ_e , магнитная проницаемость; T_C , температура Кюри

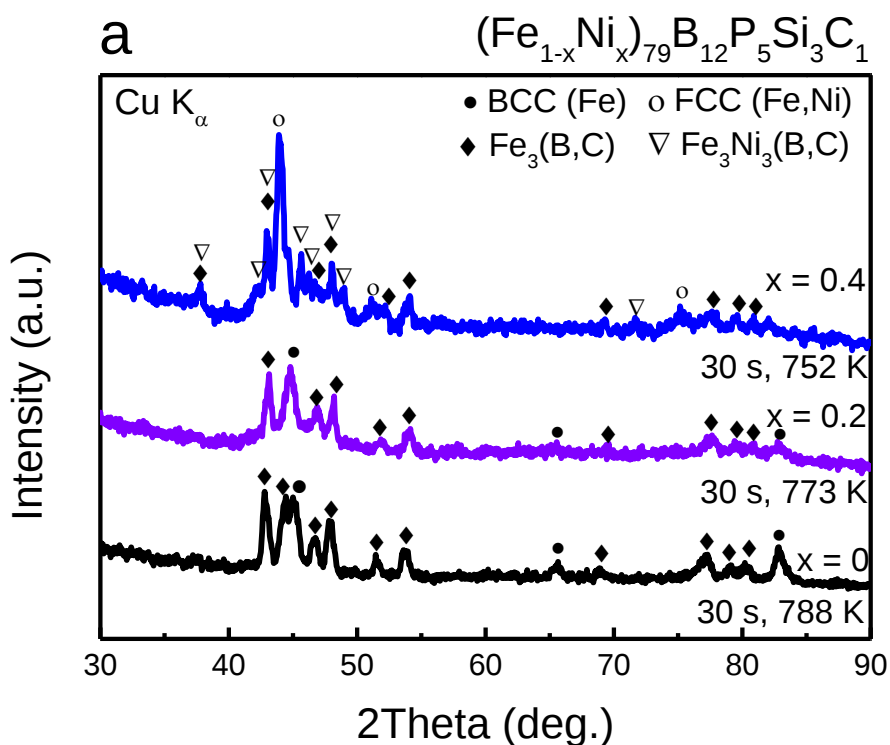
Содержание Ni, доля	x = 0	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,5	x = 0,6
M_s , Тл	1,34	1,23	1,05	0,80	0,66
H_c DC, А/м	18,7	16,9	12,5	4,8	7,0
μ_e , 1кГц, 5 А/м	3600	5100	5800	7400	3200
T_C , К	677	678	601	569	493

В таблице 7 приведены характеристики термической стабильности и критическая толщина исследуемых металлических лент. С увеличением содержания Ni, T_g и T_x снижаются, интервал переохлажденной жидкости заметно увеличивается и достигает 43 К для сплавов 0,5Ni и 0,6Ni. Следует отметить, что сплавы с наибольшим интервалом существования переохлажденной жидкости имеют наибольшие значения критической толщины ленты 45-55 мкм. Кроме того, на сегодняшний день, нет данных о получении аморфных сплавов на основе сплавов Fe-Ni-металлоиды, обладающих интервалом SCL, превышающим 40 градусов. Соответственно, с повышенным содержанием никеля (x=0,5-0,6) можно рассматривать как аморфные сплавы, имеющие более высокую стабильность SCL к кристаллизации, в которых формирование широкого интервала существования переохлажденной жидкости может быть связано с оптимизацией химического состава сплавов, в частности введением элементов металлоидов и углерода.

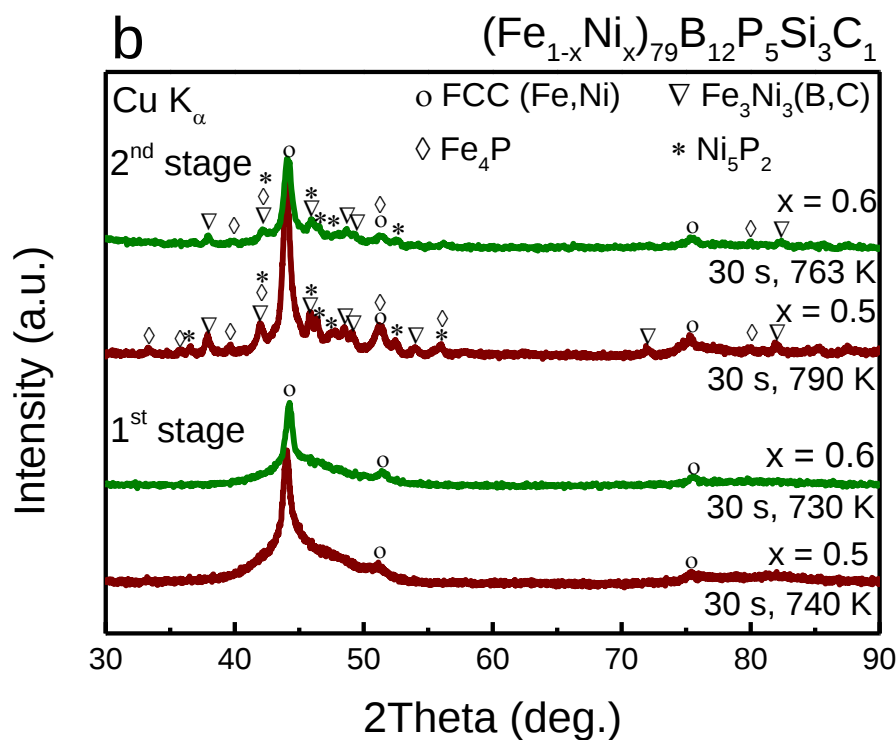
Таблица 7 – Критическая толщина (t_c) и характеристические температуры сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ (x=0 – 0,6): T_g , температура расстекловывания; T_x , температура кристаллизации; T_p , температура первого экзотермического пика; ΔT_x , ($T_x - T_g$)

Содержание Ni, доля	x = 0	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,5	x = 0,6
T_g , К	-	756	723	702	694
T_x , К	796	781	760	745	737
T_p , К	800	785	764	750	743
ΔT_x , К	-	35	37	43	43
t_c , мкм	40	45	45	50	55

Для определения причины изменений процесса кристаллизации от одностадийного к многостадийному с добавлением никеля, были исследованы рентгенограммы сплавов, отожженных при температурах экзотермических пиков. Замечено постепенное изменение кристаллизующихся фаз с увеличением соотношения содержания Ni/(Fe+Ni). На дифрактограммах сплавов на рисунке 24, дифракционные пики идентифицированы как ОЦК (α)(Fe,Si) + Fe₃(B,C) для сплавов без Ni и 0,2Ni, ГЦК (γ)(Fe,Ni) + Fe₃(B,C) + Fe₃Ni₃(B,C) для сплава 0,4Ni; для сплавов 0,5Ni и 0,6Ni структура представляет собой смесь фаз γ (Fe, Ni) и остаточной аморфной фазы, затем изменяется на γ (Fe,Ni) + Fe₃Ni₃(B,C) + Fe₄P + Ni₅P₂. Таким образом, α (Fe,Si) меняется на γ (Fe,Ni) при $x = 0,4$, а при $x = 0,5$ и $0,6$ происходит исчезновение Fe₃B в составе сплавов, что позволяет предположить, что аморфная структура изменяется в интервале соотношения Ni/(Fe+Ni) от 0,2 до 0,4. Данное значение соотношения также согласуется с составами, при котором начинает отчетливо проявляться область переохлажденной жидкости.



a



б

Рисунок 24 - Дифрактограммы сплавов, отожженных при температурах экзотермических пиков: а) сплавы с долей никеля 0; 0,2 и 0,4 в кристаллическом состоянии; б) сплавы с долей никеля 0,5 и 0,6 после разных стадий кристаллизации

Результаты исследования микроструктуры в ПЭМ сплава с $x=0,5$ представлены на рисунке 25. Приведены светлопольные ПЭМ изображения, электронограммы выбранной области и изображения ПЭМ высокого разрешения сплава $0,5\text{Ni}$, отожженного в течение 30 с при 740 К и 790 К, которые соответствуют температурам чуть выше первого и второго экзотермических пиков, соответственно. Структура после первой стадии кристаллизации состоит из частиц $\gamma(\text{Fe,Ni})$ со средним размером около 12 нм, внедренных в остаточную аморфную матрицу, на электронограмме идентифицируются дифракционные кольца, характерные для смеси ($\gamma(\text{Fe,Ni})$ + аморфная фаза). Распределение частиц по размерам, представленное на вставке рисунка 25а, характеризуется логнормальной функцией, и указывает на то, что кристаллизация происходит по механизму зародышеобразования и роста зерен. Следует отметить, что структура (аморфная фаза + $\gamma(\text{Fe,Ni})$) формируется в сплавах на основе Fe-Ni, которые не содержат несмешивающиеся атомные пары Fe-Cu и Cu-Nb, которые как известно способствуют ускорению зародышеобразования и замедлению роста зерен $\alpha\text{-Fe}$, соответственно [62,63]. Реакция кристаллизации на второй стадии

приводит к формированию смеси орторомбических фаз $\text{Fe}_3\text{Ni}_3\text{B}$, Fe_3P и гексагональной Ni_5P_2 из остаточной аморфной фазы.

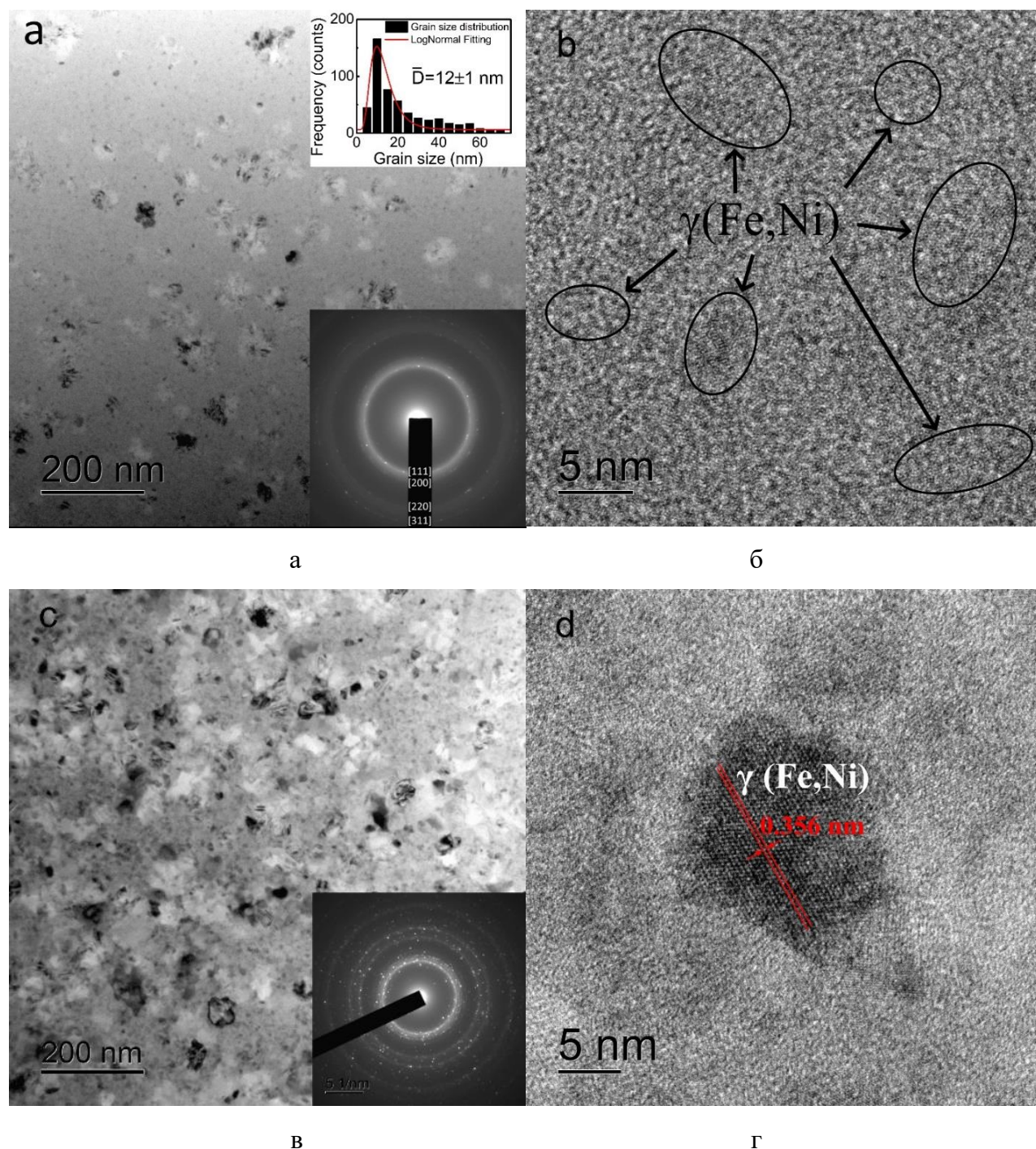


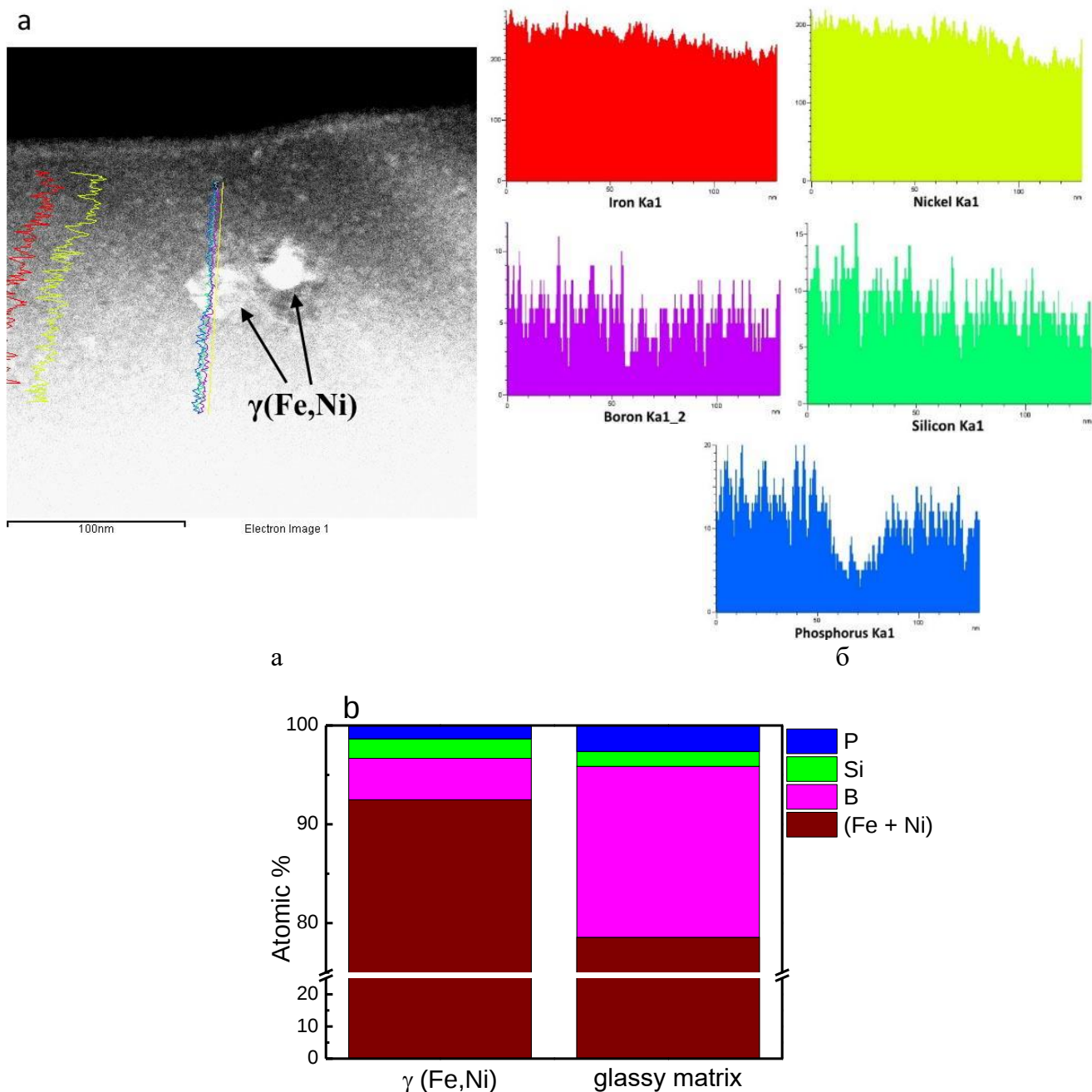
Рисунок 25 - Микроструктура ПЭМ сплава $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ в различных состояниях: а) и б) после отжига при 740 К; в) и г) после отжига при 790 К. Вставка на (а) показывает распределение размеров зерен после первой стадии кристаллизации

Для полноты понимания процесса кристаллизации и с целью выяснения элементного состава зерен $\gamma(\text{Fe,Ni})$ и аморфной матрицы после первой стадии кристаллизации было проведено исследование микроструктуры сплава с долей никеля 0,5 с помощью ПЭМ,

распределение элементов, за исключением углерода, оценивали с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). На рисунке 26 приведено изображение, полученное в режиме сканирующей ПЭМ и распределение элементов вдоль линии, полученное с помощью МРСА. Также, на рисунке 26в показано среднее химическое содержание элементов по телу зерна и остаточной аморфной матрице. Показано, что зерна $\gamma(\text{Fe,Ni})$ обогащены элементами Fe и Ni по сравнению с аморфной фазой. Содержание кремния, также выше в зернах $\gamma(\text{Fe,Ni})$ из-за его высокой растворимости в твердом растворе с ГЦК решеткой [64]. С другой стороны, остаточная аморфная фаза обогащена В и Р за счет вытеснения их из зерен $\gamma(\text{Fe,Ni})$. Перераспределение В и Р в этих сплавах играет доминирующую роль в повышении стабильности переохлажденной жидкости [19,35,47,65,66]. Хотя данные о перераспределении углерода не получены, можно предположить, что он ведет себя аналогично бору. Полученные данные о распределении фосфора, демонстрируют поведение, аналогичное поведению бора, считается одной из причин достижения хороших магнитомягких свойств для фосфорсодержащих нанокристаллических сплавов на основе железа [47,67]. Необходимость значительного перераспределения элементов также предотвращает фазовый распад остаточной аморфной фазы на смесь фаз $(\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C}) + \text{Fe}_4\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_2)$ и приводит к формированию высокостабильной переохлажденной жидкости. В таблице 8 приведены реакции кристаллизации исследуемых сплавов. Замена Fe на 0,4 никеля приводит к смене типа твердого раствора с $\alpha(\text{Fe,Si})$ к $\gamma(\text{Fe,Ni})$ в составе псевдо-эвтектической реакции.

Таблица 8 – Реакции кристаллизации аморфных сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ ($x=0 - 0,6$)

Сплав	Процесс кристаллизации
$x=0$	$G \rightarrow \alpha (\text{Fe,Si}) + \text{Fe}_3(\text{B,C})$
$x=0,2$	
$x=0,4$	$G \rightarrow \gamma (\text{Fe,Ni}) + \text{Fe}_3\text{B} + \text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C})$
$x=0,5$	$G \rightarrow G' + \gamma (\text{Fe,Ni}) \rightarrow \gamma (\text{Fe,Ni}) + \text{Fe}_4\text{P} + \text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C}) + \text{Ni}_5\text{P}_2$
$x=0,6$	



а) микроструктура ПЭМ;
 б) профили концентрации элементов, за исключением углерода, измеренные вдоль отмеченной линии;
 в) среднее содержание элементов в зерне $\gamma(\text{Fe,Ni})$ и аморфной матрице.
 Рисунок 26 - Результаты ПЭМ исследования сплава $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ после отжига при 740 К

4.2 Кинетика кристаллизации

Результаты ДСК, представленные на рисунке 27, показывают, что процесс кристаллизации аморфных сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ ($x=0 - 0,6$) зависит от содержания

никеля. Экзотермическая реакция является одностадийной для сплавов с $x=0-0,4$ и переходит в многостадийную для сплавов с $x=0,5$ и $0,6$. Последние два сплава имеют серию экзотермических пиков: один большой экзотермический пик, за которым следуют два небольших экзотермических пика, которые перекрываются друг с другом. Три экзотермических пика наблюдаются раздельными при более низких скоростях нагрева. Температура пика первой стадии сплавов с $x \geq 0,2$, при низких скоростях нагрева (2, 5 и 10 К/мин), находится в интервале переохлажденной жидкости, наблюдаемой при более высоких скоростях нагрева (20 и 40 К/мин).

Для количественной оценки изменений процесса кристаллизации при замещении Fe на Ni был проведен кинетический анализ кристаллизации с использованием модели Киссинджера [39,68,69]. Расчет производился по формуле:

$$\ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + \text{const} \quad (12)$$

где v скорость нагрева, К/с;

E_A энергия активации кристаллизации, Дж/моль;

R универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К));

T_p температура экзотермического пика, К.

Путем построения графика $\ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right)$ в зависимости от $\frac{1}{RT_p}$, получается прямая линия, по углу наклона которой определяется энергия активации кристаллизации (рисунок 27е). Результаты вычисления E_A сплавов представлены в таблице 9. Значения энергии активации кристаллизации, полученные по модели Киссинджера, показывают монотонное уменьшение от (410 ± 30) до (320 ± 20) кДж/моль с увеличением содержания Ni в аморфных сплавах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ с $x = 0-0,6$ (рисунок 28). Снижение энергии активации, отражает изменения в режиме кристаллизации и кристаллизующихся фазах. Механизм кристаллизации меняется с эвтектической (для сплавов с долей никеля 0 - 0,4) на первичную кристаллизацию твердого раствора $\gamma(\text{Fe,Ni})$, который требует перераспределения компонентов на большие расстояния (для сплавов с долей никеля 0,5 и 0,6).

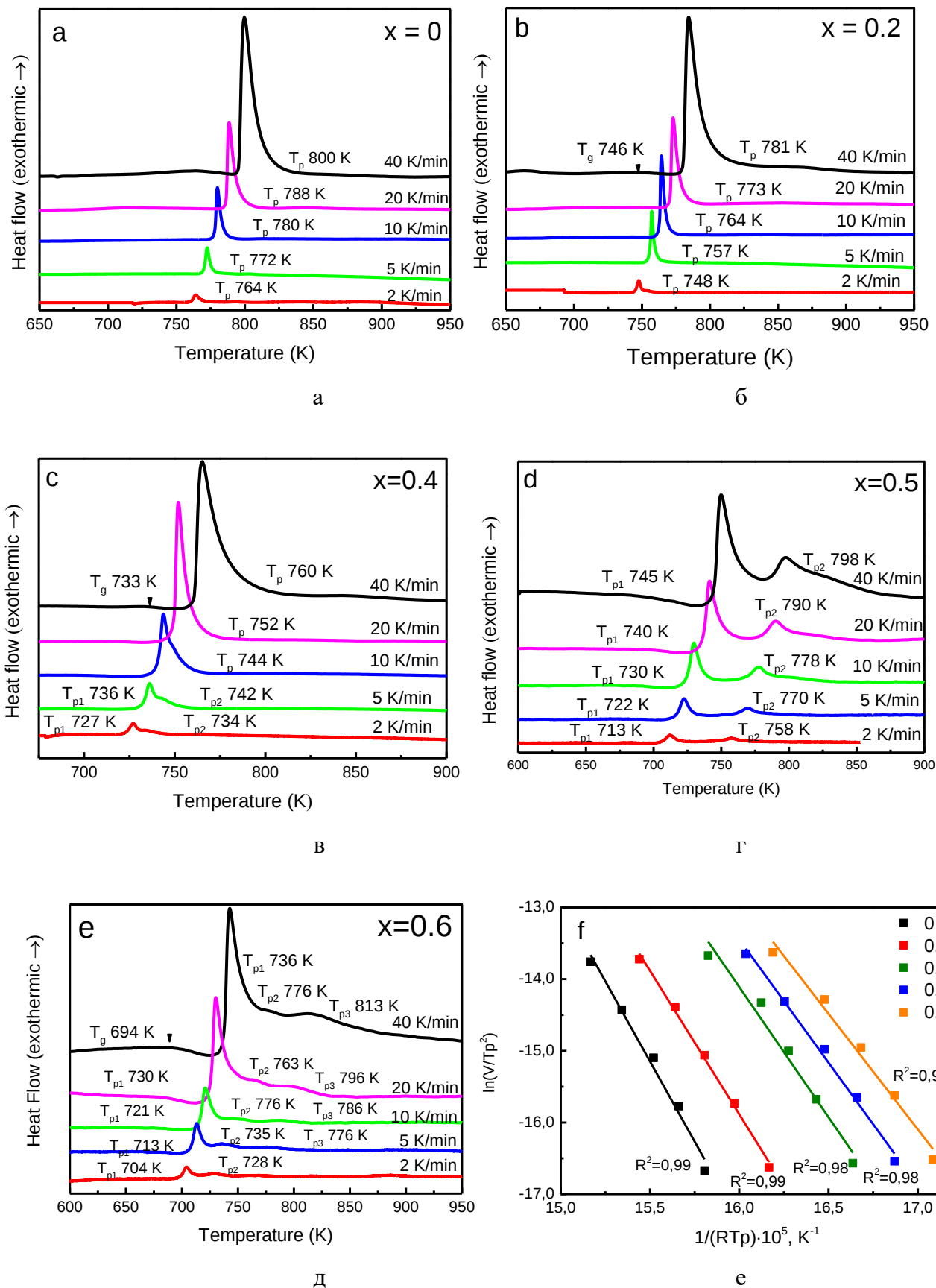


Рисунок 27 – ДСК кривые сплавов, полученные при разных скоростях нагрева и графики Киссинджера сплавов $(Fe_{1-x}Ni_x)_{79}B_{12}P_5Si_3C_1$

Таблица 9 – Энергия активации кристаллизации исследуемых сплавов, посчитанная по модели Киссинджера

Содержание Ni, доля	x = 0	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,5	x = 0,6
E_A , кДж/моль	410 ± 30	395 ± 20	360 ± 30	340 ± 20	320 ± 20

Механизм кристаллизации меняется с эвтектической (для сплавов с долей никеля от 0 до 0,4) на первичную кристаллизацию твердого раствора $\gamma(\text{Fe,Ni})$. В соответствии с диаграммой распределения свободных энергий при кристаллизации из аморфного состояния (рисунок 29), мы наблюдаем переход от реакции [1] - [2] к [4]. В связи с изменением скорости диффузии при температурах кристаллизации сплавов, и изменением их химического состава и составов первично кристаллизующихся фаз, энергетический барьер кристаллизации снижается.

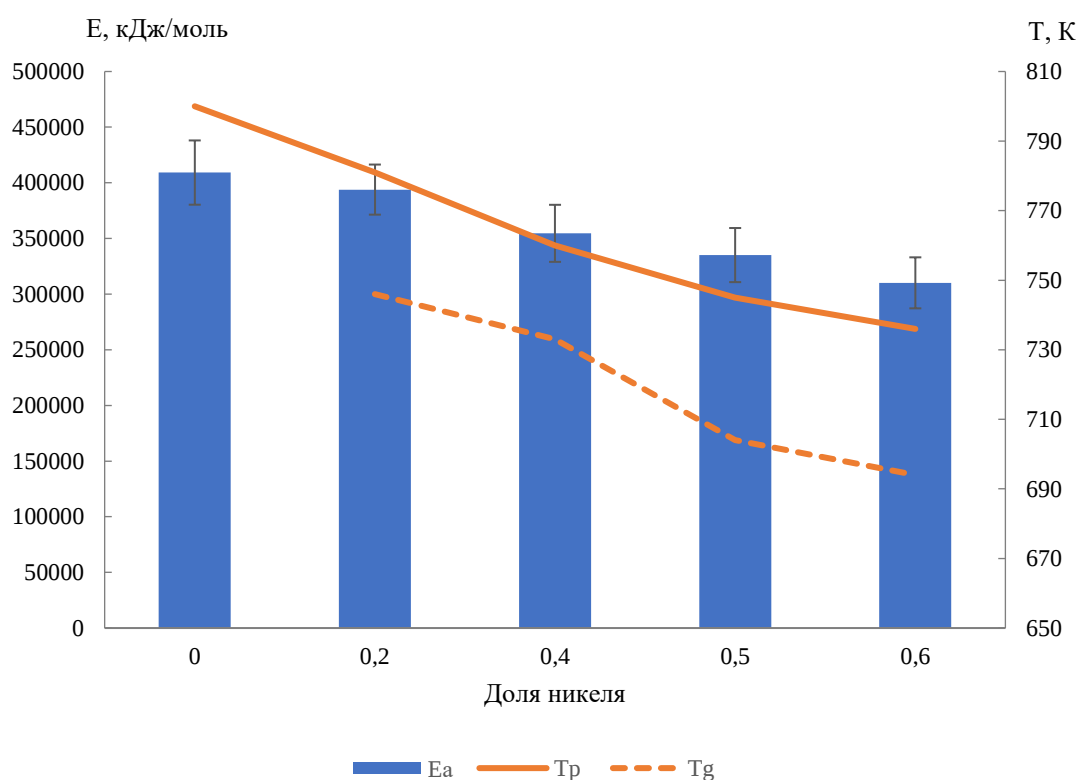


Рисунок 28 – Изменение энергии активации кристаллизации и характеристических температур T_p и T_g аморфных сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ с $x = 0-0,6$

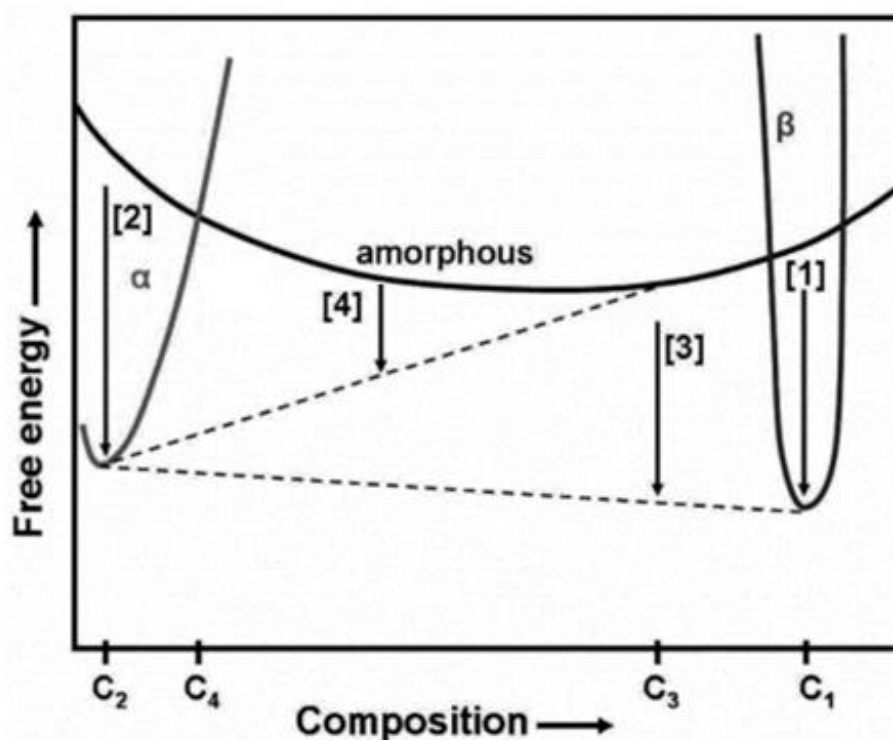


Рисунок 29 - Диаграмма изменения свободной энергии, иллюстрирующая процесс нанокристаллизации из аморфного состояния: свободная энергия amorphous – аморфной фазы, α и β твердого раствора и интерметаллической фазы. На рисунке обозначены [1] и [2] полиморфная, [3] эвтектическая, [4] первичная кристаллизации [70]

Вторая стадия кристаллизации сплавов с долей никеля 0,5 и 0,6 – представляет собой эвтектикоподобную реакцию выделения смеси фаз ($\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C}) + \text{Fe}_4\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_2$) из остаточной аморфной фазы. Таким образом, кристаллизация происходит непосредственно из аморфной фазы для сплава без Ni и из переохлажденной жидкости для сплавов с долей никеля 0,2-0,6. Облегчение зарождения и роста кристаллов из SCL, в связи с ускорением диффузии, вызывает постепенное снижение энергии активации кристаллизации.

Кристаллизация в изотермических условиях была исследована путем отжига при различных температурах с шагом 5 K в интервале температур близких к T_g . Нагрев до выбранной температуры производился со скоростью 40 K/мин с последующей выдержкой. На рисунке 30 представлены кривые ДСК, полученные при изотермическом отжиге. Наблюдается обратная зависимость между инкубационным периодом и температурой отжига, которая связана с уменьшением коэффициента диффузии – фактором, контролирующим кристаллизацию. Кроме того, повышение температуры выдержки приводит к увеличению интенсивности пика и сокращению времени кристаллизации. Наличие инкубационного периода при низких температурах указывает на то, что кристаллизация происходит по механизму зарождения и роста [55]. Изменение

инкубационного периода при гомологической температуре отжига ($T_{\text{анн}}/T_g$) показано на рисунке 31.

$$x(t) = 1 - \exp(-k(t - \tau)^n)$$

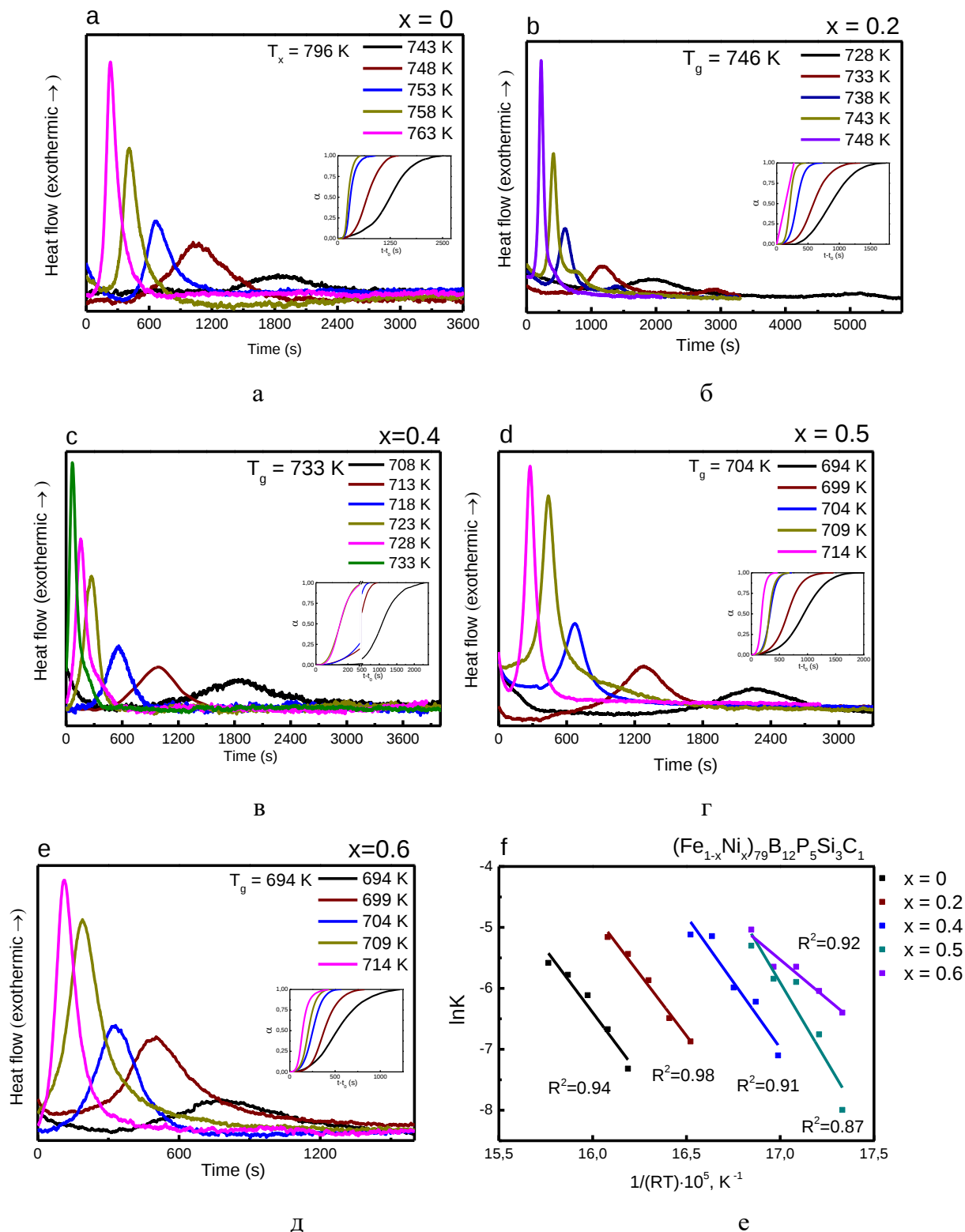


Рисунок 30 - Изотермический ДСК кривые, полученные при разных температурах отжига, и графики $\ln K(1/RT)$ для сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$

Данные изотермических кривых ДСК были проинтегрированы и аппроксимированы в соответствии с уравнением Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова [71,72]:

$$x(t) = 1 - \exp(-k(t - \tau)^n) \quad (13)$$

где $x(t)$ – кристаллизованная объемная доля в момент времени t ;

τ – инкубационный период;

k – константа реакции;

t – время отжига;

n – показатель Аврами.

Частичная замена железа никелем оказывает большое влияние на термическую стабильность аморфных сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$. Сплав без Ni кристаллизуется после нагрева до 763 К, что на 33 К ниже T_x (рисунок 30а), в то время как сплавы с долей никеля 0,2 и 0,4 (рисунки 30б-в и 31) кристаллизуются при отжиге при температурах ниже T_g ($T_{\text{ann}}/T_g < 1$). Дальнейшее добавление Ni, приводящее к появлению широкой области переохлажденной жидкости ($T_{\text{ann}}/T_g > 1$), вызывает значительное уменьшение инкубационного периода кристаллизации, сопровождающееся быстрым протеканием кристаллизации, как это видно по кривым сплавов с долей никеля 0,4 и 0,5 (рисунок 30в-г).

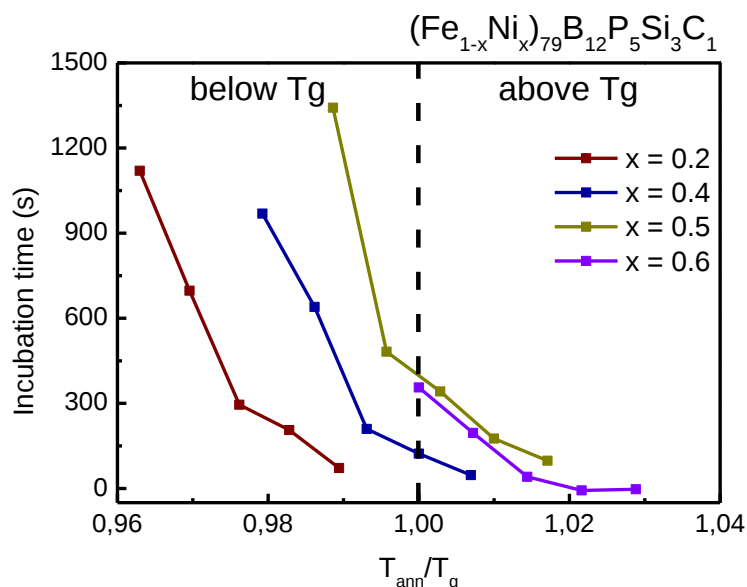


Рисунок 31 - Зависимости инкубационного периода при нормированной температуре отжига (T_{ann}/T_g) сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$

По результатам расчетов были определены кинетические константы при каждой температуре отжига, результаты представлены в таблице 10. Показатель Аврами n связан с режимом кристаллизации [71]. Сплав без никеля показывает постепенное увеличение n от

2,4 до 5 с увеличением температуры отжига, увеличение значения n , связано с переходом режима кристаллизации с первичной на эвтектическую. О таком поведении также сообщалось для аморфных сплавов на основе Fe (типа Metglass) [62,63]. Увеличение значения n для сплава с долей никеля 0,2 может быть связано с кристаллизацией из аморфной фазы по эвтектическому механизму. Отжиг при температуре выше T_g приводит к изменению механизма кристаллизации на контролируемый диффузией режим роста с нулевой скоростью зародышеобразования, что подтверждается значением n равным 1,5. Аналогичные значения n получены также для сплава с долей никеля 0,4, который демонстрирует процесс кристаллизации эвтектического типа из аморфной фазы.

Показатели Аврами n сплавов с $x=0,5$ и $0,6$ означает, что эти аморфные сплавы обладают высокой термической стабильностью за счет смены режима кристаллизации. То есть сплавы демонстрируют режим первичной кристаллизации, происходит выделение твердого раствора $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ во время отжига при температуре ниже T_g , а повышение температуры отжига выше T_g приводит к смене типа кристаллизации на эвтектическую ($\gamma(\text{Fe}, \text{Ni}) + \text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B}, \text{C}) + \text{Fe}_4\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_2$). Кроме того, сплав с $x=0,6$ обладает стабильной первично кристаллизующейся структурой, состоящей из $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ и остаточной аморфной фазой. Как видно из рисунка 32, фаза твердого раствора остается неизменной даже после длительного отжига в течение 5400 с при температурах чуть ниже $T_g = 690 \text{ K}$ ($T_g - 2 \text{ K}$).

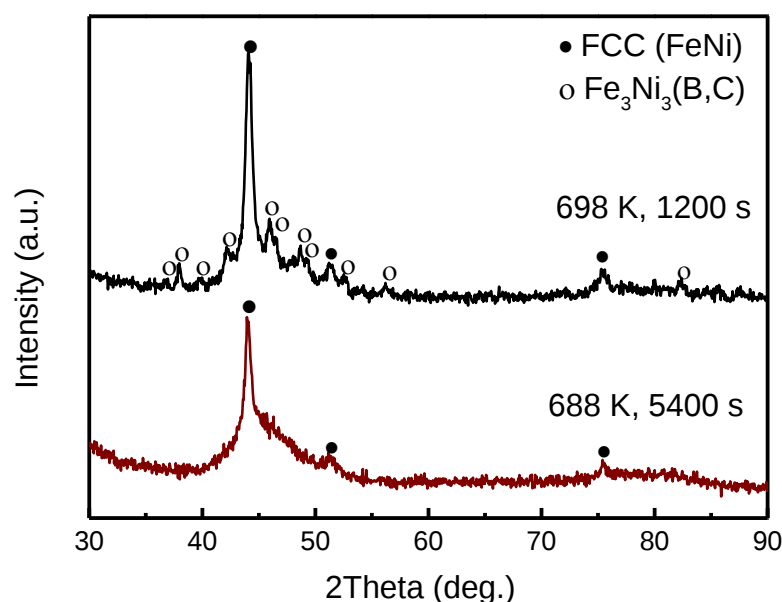


Рисунок 32 - Дифрактограммы сплава $(\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ после отжига различной длительности при температурах 688 K и 698 K, соответствующих областям ниже и выше T_g , соответственно

Таблица 10 – Кинетические константы при каждой температуре отжига и энергия активации кристаллизации по модели Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова для сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$

х, доля содержания Ni	T, K	τ , с	n	E_A , кДж/моль
x = 0	743	556	2,4	410±50
	748	473	3,2	
	753	350	2,7	
	758	198	4,7	
	763	65	5,0	
x = 0,2	728	1120	3,4	410±30
	733	697	3,4	
	738	295	4,0	
	743	206	4,6	
	748	72	1,6	
x = 0,4	708	969	3,1	430±70
	713	640	2,6	
	718	210	3,2	
	723	123	2,9	
	728	47	3,5	
x = 0,5	694	1342	1,5	500±50
	699	482	4,1	
	704	342	4,1	
	709	176	5,4	
	714	98	4,3	
x = 0,6	694	356	2,7	260±40
	699	196	3,6	
	704	41	3,4	
	709	0	3,4	
	714	0	3,8	

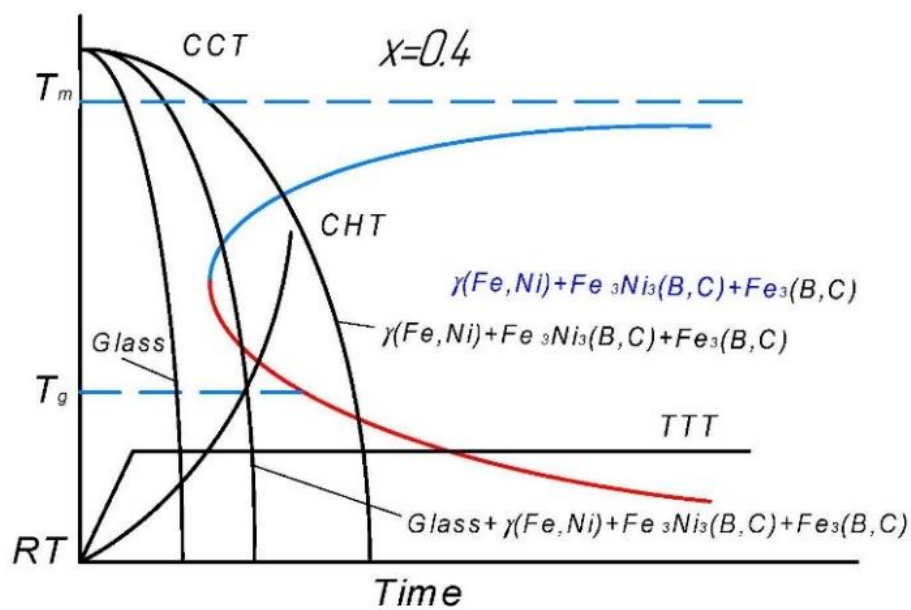
Таким образом, полученные результаты оценки энергии активации кристаллизации сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$, ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) при изохронном нагреве и изотермическом отжиге с использованием аналитических моделей Киссинджера и JMAK, соответственно, можно свести к следующему:

1) значение энергии в случае изохронного нагрева для сплава с $x=0,5$ меньше, чем для сплавов с меньшим содержанием никеля ($x=0-0,4$), в то время как значение энергии при изотермическом отжиге является самым высоким для сплава с $x=0,5$. Данное различие, связано с существованием самой широкой области SCL в сплаве с $x=0,5$. Кристаллизация во время изохронного нагрева всегда происходит непосредственно из состояния SCL с высоким коэффициентом диффузии атомов, что приводит к легкому протеканию реакции кристаллизации и соответствует более низкой энергии активации кристаллизации. С другой

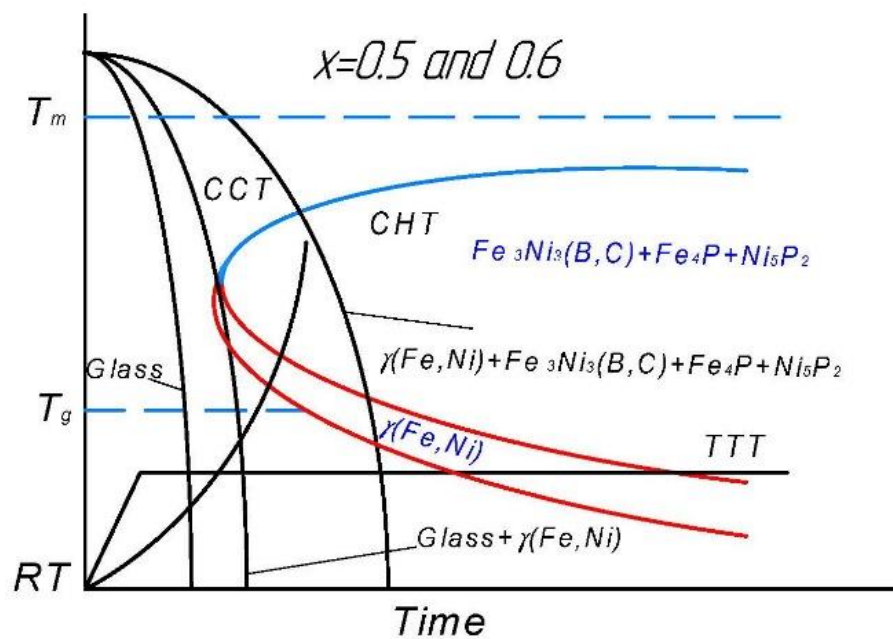
стороны, в случае изотермической выдержки температура отжига находится ниже T_g , и, следовательно, кристаллизация происходит из состояния переохлажденной жидкости. Принимая во внимание, что сплав с $x=0,5$ имеет самую стабильную область SCL, соответствующую наибольшему сопротивлению кристаллизации, ожидается, что аморфная фаза будет иметь самую высокую термическую стабильность, поскольку сравнение термической стабильности проводилось в том же состоянии аморфной фазы;

2) с другой стороны, сплав с $x=0,6$ имеет самые низкие значения энергии активации как в случае изохронного нагрева, так и в случае изотермического отжига, несмотря на большую область SCL. Более низкие значения энергии активации предположительно связаны с более легкой диффузией атомов, вызванной уменьшением содержания Fe.

На основе полученных данных по кинетике кристаллизации сплавов приведена схема фазовых превращений сплавов с долей никеля 0,4; 0,5 и 0,6 при непрерывном охлаждении из жидкости, непрерывном нагреве и изотермическом отжиге (рисунок 33). Как видно из дифрактограмм на рисунке 24 и таблицы 8, аморфный сплав с $x=0,4$ кристаллизуется в одностадийном режиме смеси фаз $\gamma(\text{Fe,Ni}) + \text{Fe}_3(\text{B,C}) + \text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C})$ и дальнейшее увеличение содержания Ni вызывает первичное выделение фазы $\gamma(\text{Fe,Ni})$ с последующим одновременным выделением фаз $\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C}) + \text{Fe}_4\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_2$. Четкое различие позволяет предположить, что аморфные сплавы с $x=0,5$ и 0,6 находятся в доэвтектической области, отклоненной от области эвтектической реакции выделения фаз $\gamma(\text{Fe,Ni}) + \text{Fe}_4\text{P} + \text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C}) + \text{Ni}_5\text{P}_2$. Замечено, что аморфизация и область переохлажденной жидкости наблюдаются даже в доэвтектических сплавах, что приводит к первичному выделению твердого раствора $\gamma(\text{Fe,Ni})$, в отличие от ранее полученных данных [44,73], четкая область SCL перед кристаллизацией наблюдается в сплавах с эвтектическим типом кристаллизации. Это новое явление подразумевает высокую стабильность твердого раствора $\gamma(\text{Fe,Ni})$ к протеканию реакции кристаллизации. Хотя о появлении большей области SCL для сплавов, где твердый раствор выступает в качестве первой фазы при первичной кристаллизации ранее не сообщалось, предполагается, что наблюдаемая высокая термическая стабильность отражает необходимость перераспределения фосфора на большие расстояния для образования фазы Ni_5P_2 с большой элементарной ячейкой с гексагональной структурой $a=1,32$ нм и $c=2,45$ нм, в дополнение к трудности образования четырехкомпонентной фазы $\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C})$.



a



б

Рисунок 33 - Схема фазовых превращений в сплавах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ с $x=0,4$ (а), $x=0,5$ и $0,6$ (б), где CCT, CHT и IAT обозначают непрерывное охлаждение, непрерывный нагрев и изотермический отжиг, соответственно

Выводы по главе

Проведены исследование магнитных свойств быстро закалённых лент из сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ с аморфной структурой и анализ их кинетики кристаллизации:

1) Наилучшим комплексом магнитомягких свойств в состоянии после спиннингования обладает сплав с $x=0,5$: $M_s = 0,8$ Тл, $H_c = 4,8$ А / м, μ_e при 1 кГц = 7400, что обусловлено к спонтанному развитию однородной неупорядоченной атомной конфигурации с меньшим внутренним напряжением, благодаря тому что аморфные сплавы с большой областью существования переохлажденной жидкости имеют более однородное распределение областей среднеупорядоченных атомных конфигураций.

2) Термическая стабильность аморфной фазы и переохлажденной жидкости также связана с изменением кристаллизующихся фаз. Частичное замещение Fe на Ni приводит к переходу от фазы $\alpha(\text{Fe},\text{Si})$ к твердому раствору $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$. На второй стадии в сплавах с $x=0,5$ и $0,6$ выделяется смесь $(\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B},\text{C}) + \text{Fe}_4\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_2)$, в составе которой четырехкомпонентная боридная фаза и соединение с крупной элементарной ячейкой Ni_5P_2 с гексагональной структурой $a=1,32$ нм, $c=2,45$ нм, требующие дальнедействующих атомных перегруппировок.

3) Кинетический анализ реакции кристаллизации в условиях изохронного нагрева и изотермического отжига, проведенный с использованием моделей Киссинджера и JMAK соответственно, показал, что энергия активации кристаллизации (E_A) в первом случае уменьшается с увеличением содержания Ni, поскольку кристаллизация всегда происходит из состоянии переохлажденной жидкости. Во втором случае, при отжиге E_A показывает наибольшую величину для сплава с $x=0,5$, поскольку кристаллизация начинается в аморфной фазе при температурах ниже T_g и сплав с наибольшей областью переохлажденной жидкости также обладает наивысшей ее стабильностью даже в аморфном состоянии.

4) Получено, что аморфизация и область переохлажденной жидкости наблюдаются даже в доэвтектических сплавах системы Fe-Ni-B-P-Si-C, что приводит к первичному выделению твердого раствора $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$. Установлено, что введение никеля приводит к появлению области переохлажденной жидкости при нагреве сплавов, которая увеличивается с увеличением содержания никеля до 43 К в сплавах с $x=0,5$ и $0,6$. Отчетливая область существования переохлажденной жидкости перед кристаллизацией наблюдается в сплавах с эвтектическим типом кристаллизации и подразумевает высокую стабильность к кристаллизации твердого раствора $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$. Формирование широкого

интервала существования переохлажденной жидкости в новых сплавах связано с оптимизацией химического состава, в частности элементов металлоидов и благодаря введению углерода.

5 Магнитные свойства сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ после термической обработки

Быстрое развитие информационных технологий и соответственно приборов для обеспечения их стабильной работы приводит к потребности в создании нового типа магнитомягких материалов со сверхмягкими магнитными свойствами - хорошей высокочастотной проницаемостью и низкими потерями в сердечнике на высоких частотах мегагерцового диапазона. Известно, что легирование никелем аморфных и кристаллических материалов на основе железа является эффективным способом получения магнитомягких материалов с низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью, что подтверждается разработкой сплавов типа пермаллой [13,14]. По аналогии с кристаллическими сплавами, аморфные сплавы на основе железа, содержащие Ni, демонстрируют одновременно магнитомягкие свойства (экстремально низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость) и высокую коррозионную стойкость [15]. Кроме того они обладают высокой стеклообразующей способностью (вплоть до нескольких мм в диаметре) и пластичностью при сжатии [16,17]. Так эффект частичной замены железа на никель в сплавах систем Fe-Ni-P-C (до 30 ат.%) [18], Fe-Ni-Si-B-P (до 62,4 ат.%) [15] приводит к увеличению магнитной проницаемости до 22000-25000, снижению коэрцитивной силы до ~ 1 А/м и намагниченности насыщения до $\sim 1,2$ Тл.

Мало что известно о зависимостях стеклообразующей способности, области переохлажденной жидкости, магнитомягких свойств, высокочастотной проницаемости и потерь в сердечнике для сплавов системы (Fe, Ni) - (P, B, Si, C) от состава и режимов термической обработки. Фундаментальные магнитомягкие свойства без данных о высокочастотной проницаемости и потерях в сердечнике были описаны для аморфных (Fe, Ni) - (Si, B) [74,75] и (Fe, Ni) - (Si, B, B) сплавов, а также сплавов системы (Fe, Ni) - (Si, B, P) [15,76]. В данной главе представлены магнитомягкие свойства, высокочастотная проницаемость и потери в сердечнике для сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) в термообработанном состоянии, а также анализ влияния режима термической обработки на зависимости магнитных свойств. Кроме того, проанализирована возможность их практического использования в качестве магнитомягкого материала высокочастотного типа по сравнению с другими доступными коммерческими сплавами на основе Fe и системы Fe-Ni.

Магнитные свойства сплавов исследовались в исходном (закаленном) состоянии (результаты представлены в предыдущей главе) и после релаксационной термической

обработки. Отжиг производился при температурах (T_x-40) К для сплава с $x=0$ и (T_g-20) К для сплавов $x=0,2-0,6$ различной длительности от 0,6 до 3,6 кс. Данные температуры отжига были выбраны на основании проведенных в главе 4 экспериментов, по исследованию кинетики кристаллизации данной группы сплавов. На рисунках 34 и 35 представлены графики изменения намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы H_c в зависимости от времени отжига. M_s незначительно увеличивается при отжиге и имеет максимум при продолжительности от 1,2 до 2,4 кс. Увеличение M_s связано с усилением магнитного взаимодействия между ферромагнитными атомными парами Fe-Fe, Fe-Ni и Ni-Ni в результате уменьшения свободного объема, вызванного структурной релаксацией при отжиге. Значительное уменьшение M_s с 1,62 Тл до 0,74 Тл с увеличением содержания Ni отражает отчетливую разницу в магнитном моменте между элементами Fe ($2,2 \mu_B$) и Ni ($0,6 \mu_B$) [33]. С другой стороны, значения H_c исследуемых сплавов с $x = 0,2 - 0,6$ значительно уменьшаются со временем отжига и остаются на уровне 0,8-2,7 А/м в широком диапазоне продолжительности отжига. Увеличение H_c при увеличении времени отжига более 1,8 кс для аморфного сплава без Ni, по-видимому, связано с начальной стадией реакции кристаллизации (сложно определяемой методами рентгеновской дифракции), обусловленной нестабильностью аморфной структуры, являющейся следствием отсутствия интервала переохлажденной жидкости. Коэрцитивная сила является параметром, чувствительным к механическим внутренним напряжениям и структурным неоднородностям, например, наличие кристаллов, фазового расслоения и т. д. [4]. Снижение H_c до значений ниже 2 А/м у сплавов с $x > 0,2$ после отжига связано с увеличением легкости движения доменных стенок в результате уменьшения внутренних напряжений после закалки [77]. Здесь стоит отметить, что содержание никеля в сплавах влияет на временной интервал отжига, в котором получаются низкие значения H_c , а чрезвычайно низкие значения H_c ниже 1 А/м достигаются в диапазоне времени отжига от 0,6 до 2,4 кс для сплавов с $x=0,4; 0,5$ и 0,6. Наиболее широкий временной интервал отжига наблюдается у сплавов с долей никеля 0,4-0,6, что связано с наибольшей термической стабильностью к кристаллизации данных сплавов и наличием широкого интервала переохлажденной жидкости (рисунок 22 и таблица 7).

Наилучшее сочетание магнитомягких свойств (H_c и M_s) было достигнуто для сплавов на основе Fe-Ni, отожженных в течение 1200 с при (T_g-20) К для сплавов с $x = 0,2-0,6$ и (T_x-40) К для сплава с $x = 0$ (без никеля). Петли гистерезиса отожженных сплавов, измеренные с помощью гистерезисографа и VSM показаны на рисунке 36а и б,

соответственно. Получено, что сплавы с $x = 0,4-0,6$ после отжига демонстрируют низкие значения H_c , что подтверждает вывод о том, что сплавы, обладающие широким интервалом существования переохлажденной жидкости перед кристаллизацией, имеют лучшие магнитномягкие свойства из-за формирования более гомогенной структуры аморфной фазы [11].

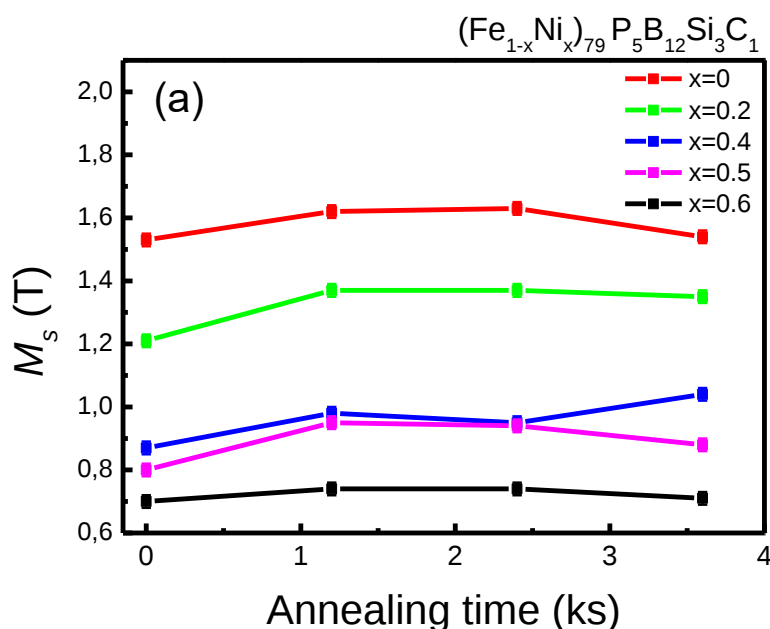


Рисунок 34 - Зависимости намагниченности насыщения M_s от времени отжига при температуре (T_x-40) К или (T_g-20) К для сплавов Fe-Ni-B-P-Si-C

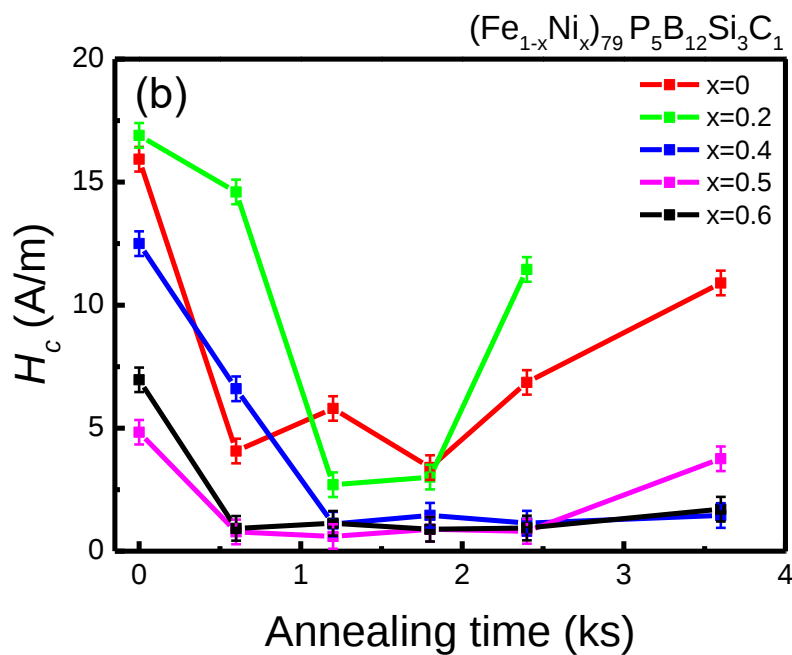


Рисунок 35 - Зависимость коэрцитивной силы H_c от времени отжига при температуре (T_x-40) К или (T_g-20) К для сплавов Fe-Ni-B-P-Si-C

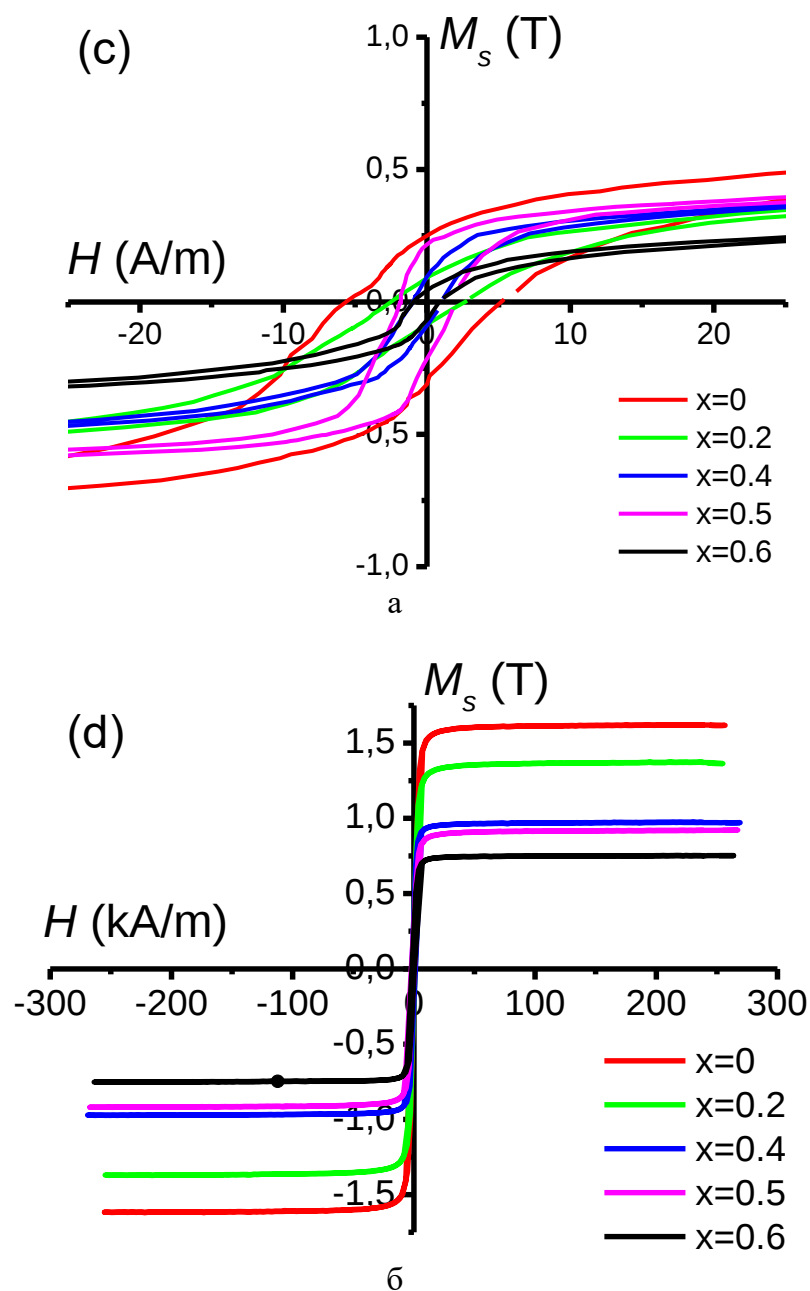


Рисунок 36 - Частные петли гистерезиса сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$, отожжённых при $(T_x-40) \text{ K}$ или $(T_g-20) \text{ K}$, 1,2 кс в режиме постоянного тока при (а) $H = 50 \text{ A/m}$ и (б) $H = 250 \text{ kA/m}$

Структура сплавов в процессе отжига остается аморфной, на рисунке 37а приведены дифрактограммы - все сплавы имеют полностью аморфную структуру после отжига в течение 1,2 кс при $(T_x-40) \text{ K}$ для сплава $x = 0$ и при $(T_g-20) \text{ K}$ для сплавов с $x = 0,2-0,6$. Отсутствие кристаллических фаз также подтверждается исследованием микроструктуры в ПЭМ. Как показано на примере сплава с $x=0,5$ на рисунке 37б и в, изображение ПЭМ в светлом поле (б), со вставкой электронограммы от выбранной области и изображение ПЭМ высокого разрешения (в) показывают сохранение аморфной фазы после отжига, что

согласуется с результатами, полученными с помощью дифракции рентгеновских лучей на рисунке 37а. Структура ПЭМ сплава с $x=0,5$ представляет собой – гомогенную структуру, без выраженного контраста, связанного с появлением кристаллических фаз или областей химической неоднородности. На микроструктуре ПЭМ высокого разрешения отсутствует упорядоченное расположение атомов. Совокупность данных факторов позволяет утверждать, о сохранении полностью аморфной структуры сплава с долей никеля 0,5 после отжига при (T_g-20) К в течение 1,2 кс.

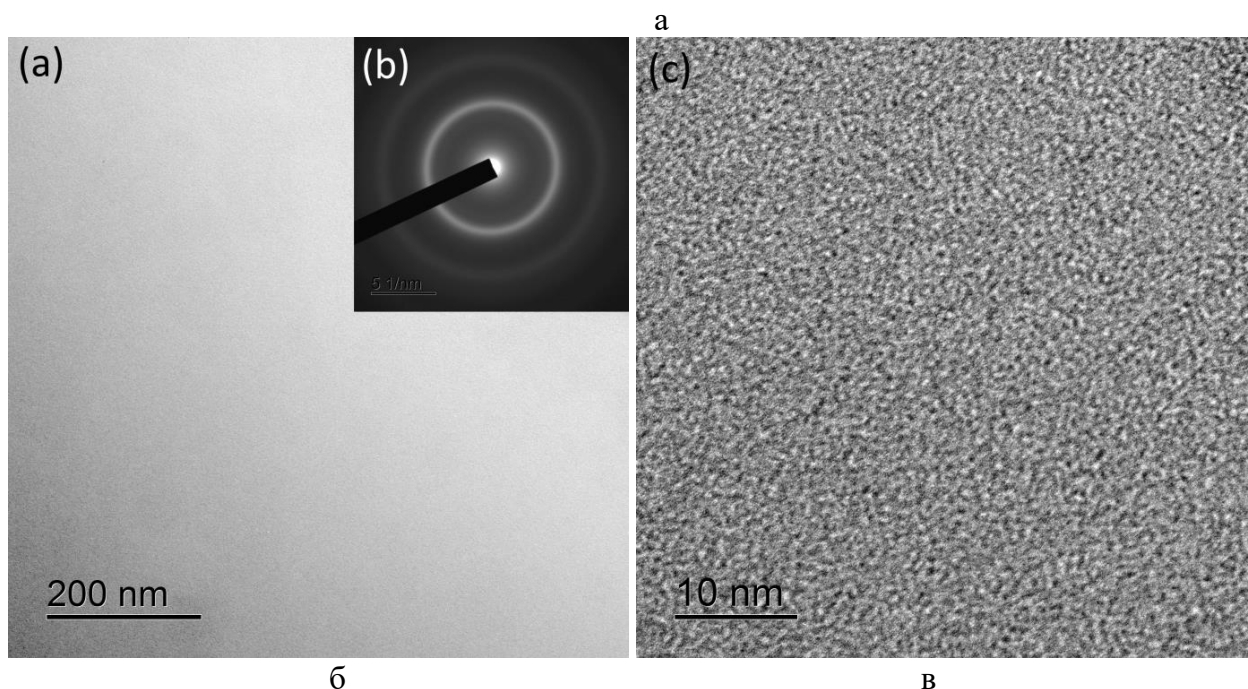
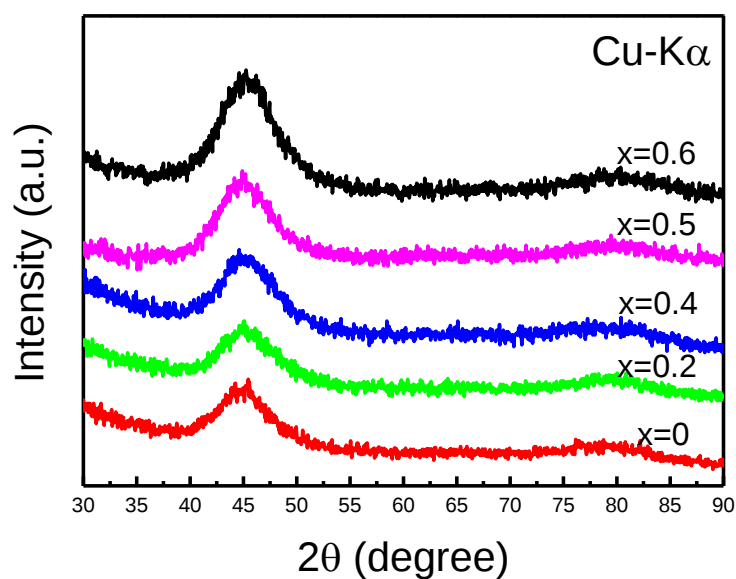


Рисунок 37 - Дифрактограммы (а) сплавов $(Fe_{1-x}Ni_x)_{79}B_{12}P_5Si_3C_1$ после отжига и ПЭМ изображения (б, в) сплава с $x=0,5$ после отжига при (T_g-20) К в течение 1,2 кс

Зависимость эффективной магнитной проницаемости от времени отжига на частоте 1 кГц для сплавов на основе Fe-Ni показана на рисунке 38а. Все исследуемые сплавы демонстрируют качественно схожие зависимости магнитной проницаемости от длительности отжига. Наблюдается резкое увеличение значений проницаемости при отжиге в течение 1,2 кс и их стабилизация при дальнейшей выдержке до 3,6 кс. Следует отметить, что высокая эффективная проницаемость, превышающая 30000, достигается в сплавах с $x=0,4-0,5$, а самая высокая проницаемость достигает примерно 60000 в сплаве с $x=0,5$. Высокие значения магнитной проницаемости обусловлены уменьшением магнитострикции и магнитной анизотропии за счет замены Fe на Ni в аморфных сплавах на основе системы Fe-Ni [78,79]. А также прохождением полной структурной релаксации и релаксации остаточных напряжений при отжиге при температурах близких к температуре расстеклования.

Частотная зависимость проницаемости была исследована для рассматриваемых сплавов на основе системы Fe-Ni. Как показано на рисунке 38б, сплавы с $x = 0,4-0,6$ демонстрируют более высокие значения проницаемости в широком диапазоне частот от 1 кГц до 1 МГц. Хотя значения проницаемости уменьшаются с увеличением частоты, сплавы с $x=0,5$ и $0,6$ сохраняют высокие значения проницаемости выше 10000 даже на частоте 1 МГц. Кроме того, следует отметить, что сплав с $x=0,6$ демонстрирует почти линейную зависимость между проницаемостью и частотой во всем диапазоне частот от 1 кГц до 1 МГц. Высокие значения проницаемости в высокочастотном диапазоне, а также хорошее линейное соотношение указывают на возможность того, что сплавы с $x=0,5$ и $0,6$ могут быть использованы в качестве материалов с хорошей высокочастотной проницаемостью, в качестве замены ферритовых сердечников.

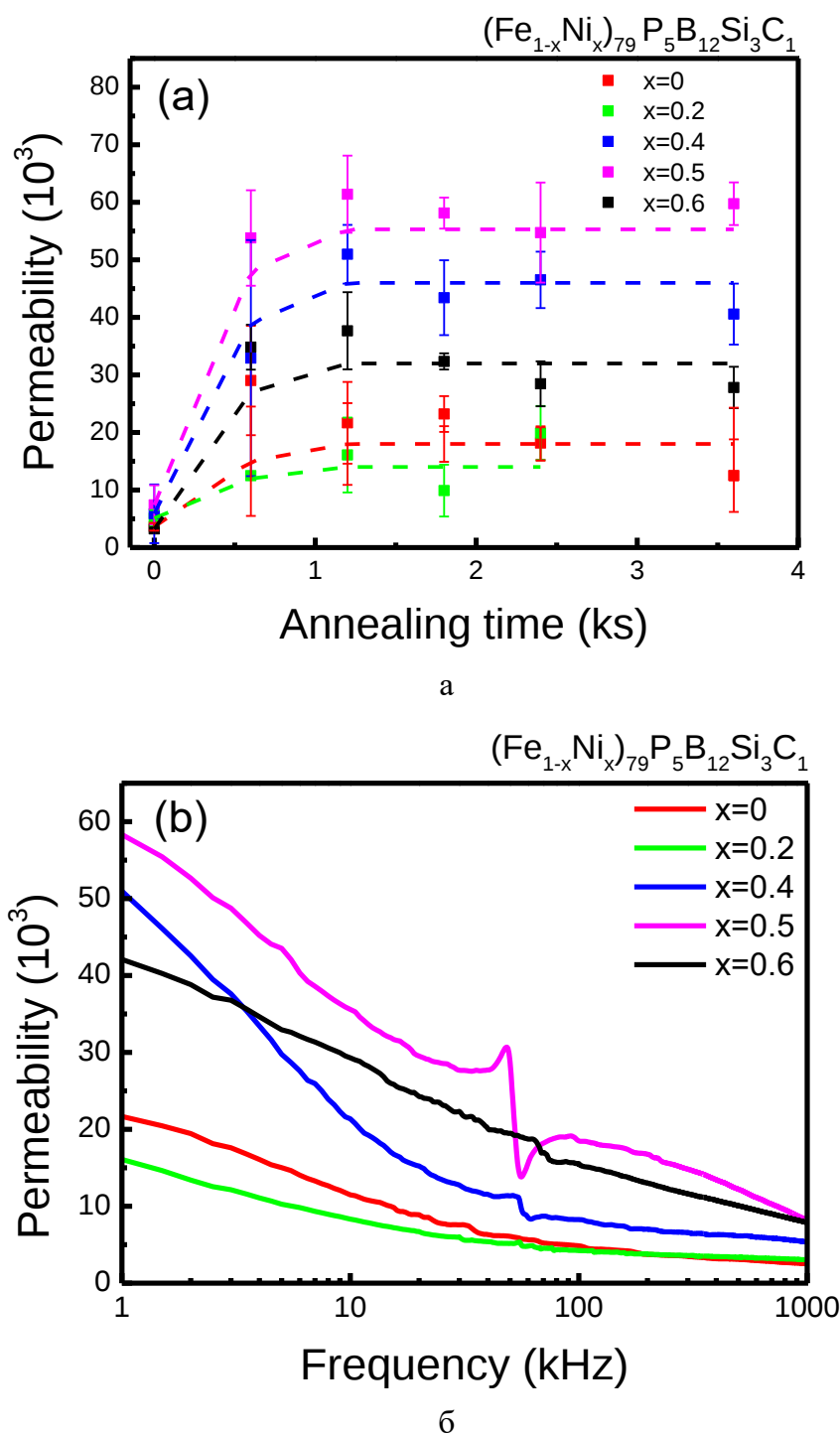


Рисунок 38 - Зависимость эффективной магнитной проницаемости при 1кГц от времени отжига сплавов (а) и частотная зависимость магнитной проницаемости (б) для сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$, отожженных при (T_x-40) К или (T_g-20) К

Была исследована частотная зависимость комплексной проницаемости для лент исследуемых сплавов. Как видно на рисунке 39, комплексная проницаемость постепенно уменьшается с увеличением частоты. Уменьшение действительной части комплексной проницаемости (μ') интерпретируется на основе эффекта процесса магнитной релаксации. В тоже время, мнимая часть комплексной проницаемости (μ'') сначала немного

увеличивается, а затем постепенно уменьшается. Изменение реальных и мнимых характеристик проницаемости связано с процессом намагничивания. В аморфных материалах есть два основных процесса намагничивания: движение границы магнитного домена, которое связано с μ' , и вращение вектора намагниченности, которое является доминирующим для μ'' . Движение магнитной доменной стенки связано с вращением магнитных моментов внутри доменных границ, тогда как вращение намагниченности связано с изменением ориентации магнитного момента внутри доменов. Известно, что доменные стенки могут обратимо или необратимо перемещаться под действием магнитного поля в сочетании с изменением объема магнитных доменов [80,81]. Доменная структура имеет предел пороговой частоты, который ограничивает ее движение. Следовательно, с увеличением частоты вклад доменных границ в обратимость намагничивания уменьшается, вклад вращения вектора намагниченности возрастает. Также видно, что пик мнимой части комплексной проницаемости зависит от содержания никеля. Положение пика смещается в сторону более низких частот с увеличением содержания никеля в сплавах до $x = 0,5$, и дальнейшее увеличение содержания никеля приводит к смещению положения пика в сторону более высоких частот.

На рисунке 40 показаны частотные зависимости потерь при перемагничивании при максимальной индукции 100 мТл (а) и 200 мТл (б). Существует общая тенденция к увеличению магнитных потерь с ростом частоты. Кроме того, сплав с наибольшим содержанием никеля имеет меньшие потери во всем диапазоне частот. Сплавы с $x = 0-0,4$ имеют примерно одинаковые значения потерь. Потери в сердечнике сплавов с $x=0,5$ и $0,6$ менее 350 Вт/кг на частоте 100 кГц и максимальной индукции 200 мТл, что сопоставимо с потерями (120 - 410 Вт/кг) для кристаллических магнитомягких сплавов с 50-80 (масс. %) Ni (пермаллой) [4]. Сплав с $x=0,5$ обладает наибольшими потерями на перемагничивание в высокочастотном диапазоне от 10 кГц до 100 кГц при 100 мТл, что связано с высоким отношением B_r/B_s (степень прямоугольности) для сплава с $x=0,5$ (рисунок 36а), чем для других сплавов.

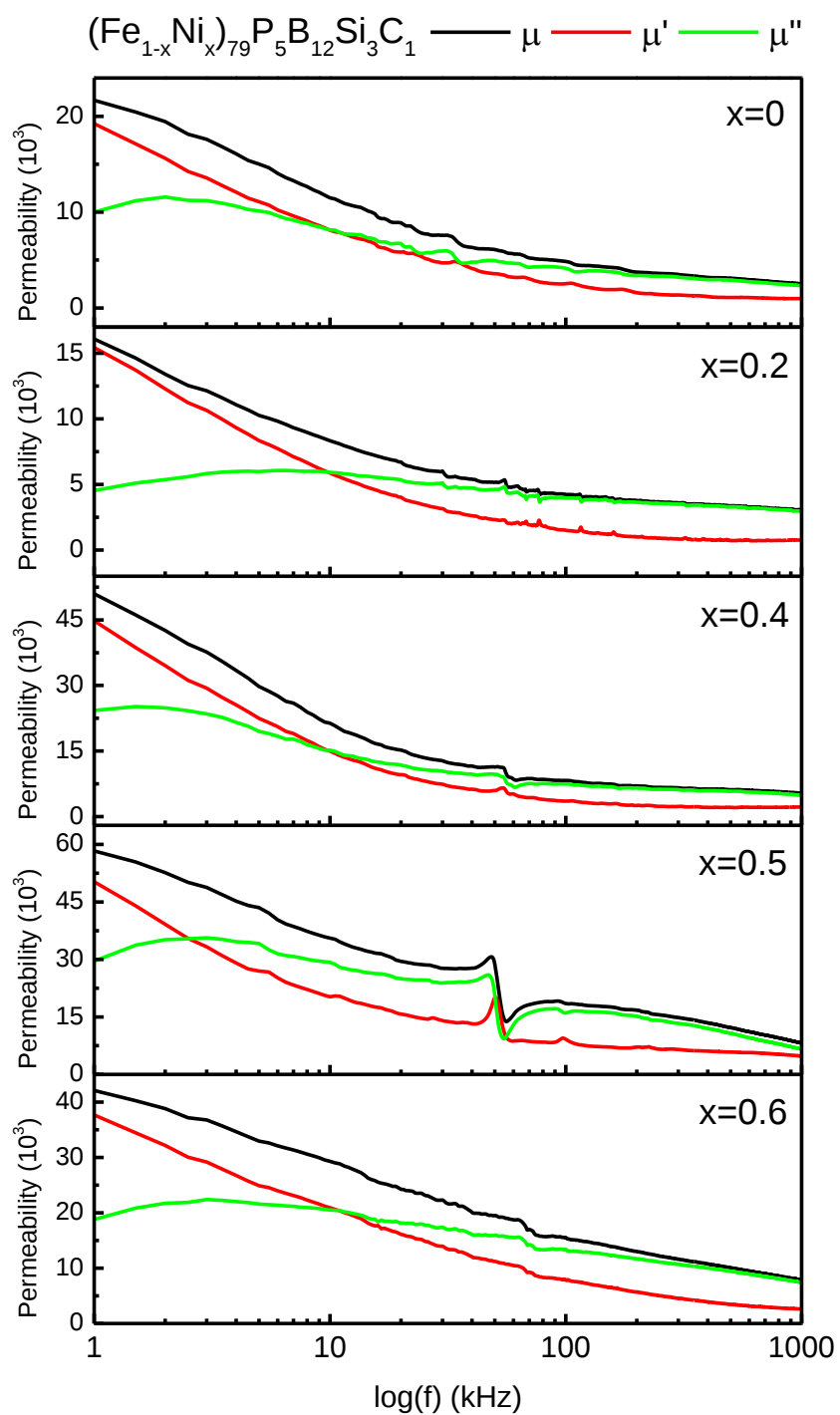
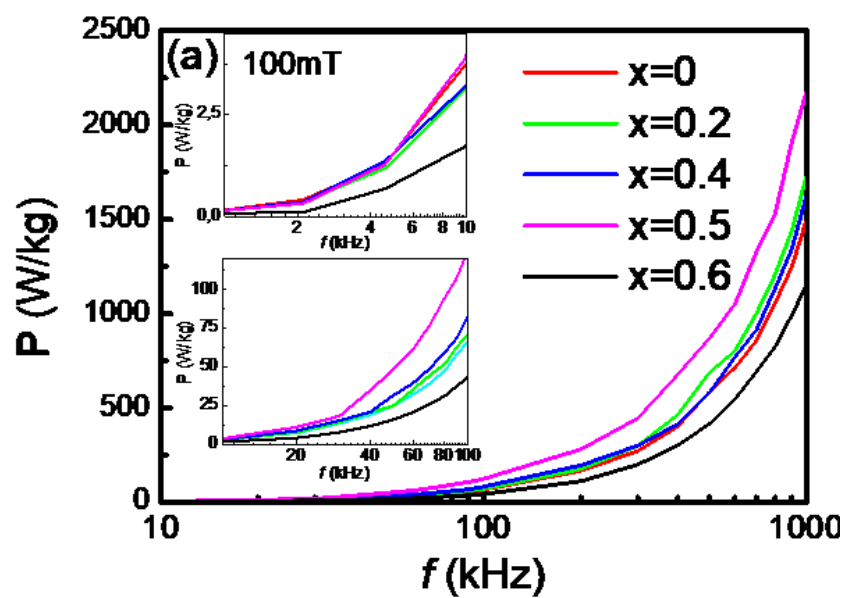
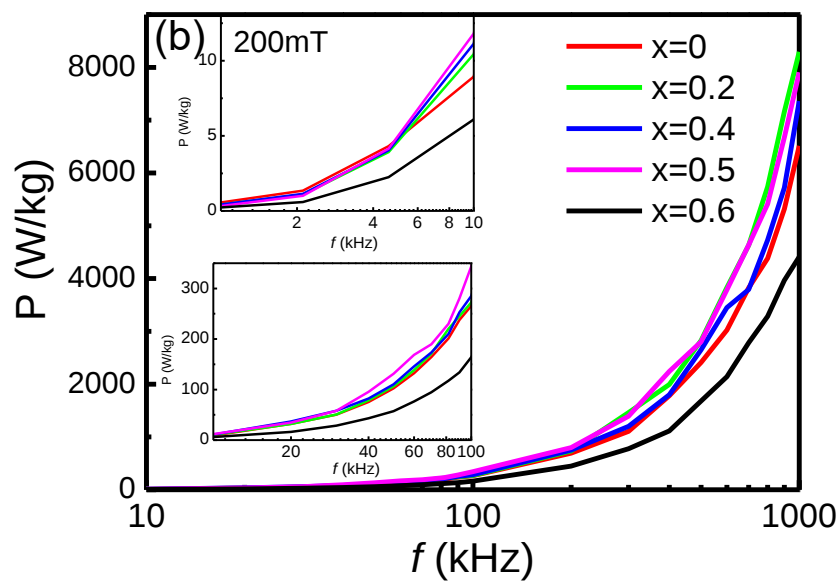


Рисунок 39 - Зависимость комплексной магнитной проницаемости (действительной μ' и мнимой μ'') для отожжённых сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$



a



б

Рисунок 40 - Зависимость магнитных потерь при 100 мТ (а) и 200 мТ (б) для сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$ после отжига

Выводы по главе

Исследован эффект замещения железа никелем в металлических лентах сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$, ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) на магнитные свойства (H_c , M_s , μ). Показано, что увеличение содержания никеля в составе снижает значения коэрцитивной силы и индукции насыщения, и значительно увеличивает магнитную проницаемость. По результатам термической обработки:

1) Релаксационная термообработка при (T_x-40) К для сплава $x = 0$ и (T_g-20) К для сплавов с $x = 0,2-0,6$ улучшает магнитомягкие свойства за счет релаксации напряжений после закалки и структурной релаксации в процессе отжига. Термообработка в течение 1,2 кс приводит наилучшему комплексу магнитомягких свойств (H_c и M_s). Сплавы с высоким содержанием никеля ($x = 0,5$ и $0,6$) сохраняют высокие значения магнитной проницаемости ~ 10000 при частоте 1 МГц после отжига.

2) Показано, что сплавы с $x = 0,4-0,6$ обладают широким временным интервалом отжига в котором сохраняются низкие значения H_c (ниже 1 А/м) и высокие значения μ_c в диапазоне времени отжига от 0,6 до 2,4 кс, что связано с наибольшей термической стабильностью к кристаллизации и наличием широкого интервала переохлажденной жидкости в данных сплавах.

3) Получено, что низкие магнитные потери в сердечнике 140 Вт/кг на частоте 100 кГц для сплава с $x=0,6$ ниже, чем 170 Вт/кг характерных для сплава Супермаллой. Таким образом, низкие значения потерь при перемагничивании сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$ ($x = 0,5; 0,6$) делают их перспективными аналогами сплавов типа пермаллой с упрощенной схемой термообработки и получения.

Выводы по работе

1) Разработаны составы и режимы термической обработки сплавов системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu с аморфной и нанокристаллической структурой. Показано, что оптимальный режим термообработки приводит к достижению высокого комплекса магнитомягких свойств: 1) в аморфных сплавах с добавкой молибдена $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ – H_c – 1,6 А/м, M_s – 1,4 Тл, и H_c – 3,6 А/м, M_s – 1,4 Тл, соответственно; 2) в аморфных сплавах с добавкой меди $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{P}_4\text{Si}_2\text{Cu}_1$ и $\text{Fe}_{84}\text{B}_{13}\text{Si}_2\text{Cu}_1$ – H_c – 4,1 А/м, M_s – 1,7 Тл и H_c – 4,6 А/м, M_s – 1,7 Тл, соответственно; 3) наилучшим комплексом свойств (H_c – 2,5 А/м, M_s – 1,76 Тл) обладает нанокристаллический сплав $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$ благодаря формированию в аморфной матрице нанокристаллических зерен α -Fe со средним размером 10 нм.

2) Установлено, что совместное легирование молибденом и медью позволяет получить в сплавах нанокристаллическую структуру со средним размером зерна менее 15 нм после термообработки в интервале температур между пиками кристаллизации, при этом на формирование гомогенной нанокристаллической структуры в сплавах системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu более эффективное влияние оказывает сдерживание роста зерна легированием молибденом, чем увеличение центров гетерогенного зарождения вследствие введения меди. Влияние молибдена на формирование гомогенной нанокристаллической структуры заключается в эффекте сдерживания роста зерен твердого раствора за счет распределения атомов молибдена между аморфной матрицей и телом зерна, компенсирующего упругие напряжения, возникающие при кристаллизации.

3) Исследован эффект замещения железа никелем на кинетику кристаллизации и магнитные свойства (H_c , M_s , μ) в металлических лентах сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5$ и $0,6$) с аморфной структурой. Показано, что энергия активации кристаллизации сплавов системы Fe-Ni-B-P-Si-C при изохронном нагреве уменьшается с увеличением содержания Ni, что связано с появлением области переохлажденной жидкости, таким образом кристаллизация сплавов с никелем происходит из состояния переохлажденной жидкости. Установлено, что при изотермическом отжиге энергия активации кристаллизации сплава с $x=0,5$ значительно выше, чем при изохронном нагреве, в связи с изменением фазы, из которой начинается кристаллизация. Кристаллизация в изохронных условиях протекает в состоянии переохлажденной жидкости, а в изотермических условиях – из аморфной матрицы.

4) Установлено, что энергия активации кристаллизации сплавов системы Fe-Ni-B-P-Si-C при изохронном нагреве уменьшается с увеличением содержания Ni, что

связано с появлением области переохлажденной жидкости, таким образом кристаллизация сплавов с никелем происходит из состояния переохлажденной жидкости. Установлено, что при изотермическом отжиге энергия активации кристаллизации сплава с $x=0,5$ значительно выше, чем при изохронном нагреве, в связи с изменением фазы, из которой начинается кристаллизация. Кристаллизация в изохронных условиях протекает в состоянии переохлажденной жидкости, а в изотермических условиях – из аморфной матрицы.

5) Показано, что увеличение содержания никеля в составе сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_5\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{C}_1$ ($x= 0; 0,2; 0,4; 0,5$ и $0,6$) снижает значения коэрцитивной силы и индукции насыщения, и значительно увеличивает магнитную проницаемость. Наилучшим комплексом магнитомягких свойств в состоянии после спиннингования обладает сплав с $x=0,5$: $M_s = 0,8$ Тл, $H_c = 4,8$ А/м, μ_e при 1 кГц = 7400 . Термообработка в течение $1,2$ кс при (T_x-40) К для сплава $x = 0$ и (T_g-20) К для сплавов с $x = 0,2-0,6$ приводит к достижению наилучшего комплекса магнитомягких свойств (H_c и M_s). Сплавы с высоким содержанием никеля ($x=0,5$ и $0,6$) в отожженном состоянии сохраняют высокие значения магнитной проницаемости ~ 10000 при максимальной частоте 1 МГц и обладают $M_s = 0,95$ и $0,74$ Тл, $H_c = 0,6$ и $1,1$ А/м, соответственно. Магнитные потери в сердечнике 140 Вт/кг на частоте 100 кГц для сплава $0,6\text{Ni}$ ниже, чем 170 Вт/кг характерных для сплава Супермаллой.

Список использованных источников

1. Duwez P., Lin S.C.H. Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorus alloys // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38, № 10. P. 4096–4097.
2. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64, № 10. P. 6044–6046.
3. Fiorillo F. et al. Soft Magnetic Materials // Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. 2016. № November. 1–42 p.
4. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials // Acta Mater. Acta Materialia Inc., 2013. Vol. 61, № 3. P. 718–734.
5. Herzer G. Grain Size Dependence of Coercivity and Permeability // IEEE Trans. Magn. 1990. Vol. 26, № 5. P. 1397–1402.
6. Mchenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. 1999. Vol. 44.
7. Willard M.A., Daniil M. Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys Two Decades of Progress // Handbook of Magnetic Materials. 1st ed. Elsevier B.V., 2013. Vol. 21. 173–342 p.
8. Makino A. Nanocrystalline soft magnetic Fe-Si-B-P-Cu alloys with high B of 1.8-1.9T contributable to energy saving // IEEE Trans. Magn. 2012. Vol. 48, № 4. P. 1331–1335.
9. Sharma P. et al. Influence of microstructure on soft magnetic properties of low coreloss and high Bs Fe₈₅Si₂B₈P₄Cu₁ nanocrystalline alloy // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 115, № 17. P. 2014–2017.
10. Zhang W. et al. Effects of Mo addition on thermal stability and magnetic properties of a ferromagnetic Fe₇₅P₁₀C₁₀B₅ metallic glass // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 115, № 17. P. 8–11.
11. Inoue A. Stabilization Of Metallic Supercooled Liquid And Bulk Amorphous Alloys // Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 279–306.
12. Takeuchi A., Inoue A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element // Mater. Trans. 2005. Vol. 46, № 12. P. 2817–2829.
13. Hwang J., Lee H., Yi S. Formation and Magnetic Properties of Nanocomposites in Rapidly Solidified Fe₄₂Ni_{41.7}C₇Si_{4.5}B_{3.9}P_{0.9} (at%) Ribbons // Met. Mater. Int. The Korean Institute of Metals and Materials, 2019. Vol. 25, № 1. P. 1–8.
14. Waeckerlé T. et al. Evolution and recent developments of 80%Ni permalloys // J. Magn. Mater. Elsevier B.V., 2020. Vol. 505, № March. P. 166635.
15. Pang J. et al. FeNiSiBP glassy alloys with tunable and attractive magnetic performance // J.

Non. Cryst. Solids. Elsevier, 2017. Vol. 471, № June. P. 238–242.

16. Zhou J. et al. Ductile FeNi-based bulk metallic glasses with high strength and excellent soft magnetic properties // J. Alloys Compd. Elsevier B.V., 2018. Vol. 742. P. 318–324.
17. Chang C., Shen B., Inoue A. FeNi-based bulk glassy alloys with superhigh mechanical strength and excellent soft-magnetic properties // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89, № 5. P. 2004–2007.
18. Liu Q. et al. Effects of Ni substitution for Fe on magnetic properties of $\text{Fe}_{80-x}\text{Ni}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$ ($x = 0-30$) glassy ribbons // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2017. Vol. 463. P. 68–71.
19. Rheingans B. et al. Crystallisation kinetics of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorphous alloy // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2013. Vol. 362, № 1. P. 222–230.
20. Vasi M.M. et al. Thermochimica Acta Thermally induced crystallization of amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ alloy. 2015. Vol. 614. P. 129–136.
21. Makino A., Inoue A., Masumoto T. Nanocrystalline Soft Magnetic Fe–M–B (M=Zr, Hf, Nb) Alloys Produced by Crystallization of Amorphous Phase (<I>Overview</I>) // Mater. Trans. JIM. 1995. Vol. 36, № 7. P. 924–938.
22. Makino A. et al. New Fe-metalloids based nanocrystalline alloys with high B_s of 1.9 T and excellent magnetic softness // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105, № 7. P. 2007–2010.
23. Efthimiadis K.G., Chrissafis K., Polychroniadis E.K. Combined study of crystallization of amorphous $\text{Fe}_{75-x}\text{Ni}_x\text{Si}_9\text{B}_{16}$ alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 366, № 2. P. 211–220.
24. Bitoh T., Shibata D. Improvement of soft magnetic properties of $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ bulk metallic glass by B_2O_3 flux melting // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103, № 7. P. 1–4.
25. Sharma P. et al. Competition driven nanocrystallization in high B_s and low coreloss Fe-Si-B-P-Cu soft magnetic alloys // Scr. Mater. Acta Materialia Inc., 2015. Vol. 95, № 1. P. 3–6.
26. Yoshizawa Y. et al. Improvement of magnetic properties in Fe-based nanocrystalline alloys by addition of Si, Ge, C, Ga, P, Al elements and their applications // Electr. Eng. Japan. 1993. Vol. 113, № 1. P. 26–33.
27. Dean S.W. et al. Low-Temperature Thermo-Cycling of FINEMET and Metglas Amorphous Alloys: Last Achievements in Theory and Experiments // J. ASTM Int. 2010. Vol. 7, № 2. P. 102479.
28. Cui L. et al. Effect of Cu and P on the crystallization behavior of Fe-rich hetero-amorphous FeSiB alloy // Mater. Trans. 2009. Vol. 50, № 11. P. 2515–2520.

29. ZHU Xue-mei 朱雪梅 et al. Design of Space Illumination Environment Simulation System for Optical Remote Sensors // ACTA PHOTONICA Sin. 2017. Vol. 46, № 10. P. 1011003.
30. Ohta M., Yoshizawa Y. New high-Bs Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloys // Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett. 2007. Vol. 46, № 20–24. P. 6–9.
31. Koshiha H., Inoue a., Makino a. Fe-based soft magnetic amorphous alloys with a wide supercooled liquid region // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85, № 8. P. 5136.
32. Wang A.D. et al. Effect of Ni addition on the glass-forming ability and soft-magnetic properties of FeNiBPNb metallic glasses // Chinese Sci. Bull. 2011. Vol. 56, № 36. P. 3932–3936.
33. Masood A., Belova L., Ström V. On the correlation between glass forming ability (GFA) and soft magnetism of Ni-substituted Fe-based metallic glassy alloys // J. Magn. Mater. Elsevier B.V., 2020. Vol. 504, № February. P. 166667.
34. Bitoh T., Makino A., Inoue A. Origin of Low Coercivity of Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge) Bulk Glassy Alloys // Mater. Trans. 2003. Vol. 44, № 10. P. 2020–2024.
35. Wang A.D. et al. Effect of B to P concentration ratio on glass-forming ability and soft-magnetic properties in [(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{0.78}B_{0.22-x}P_x]₉₇Nb₃ glassy alloys // Intermetallics. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 20, № 1. P. 93–97.
36. Wang A. et al. Development of FeNiNbSiBP bulk metallic glassy alloys with excellent magnetic properties and high glass forming ability evaluated by different criteria // Intermetallics. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 71. P. 1–6.
37. Zheng Z. et al. Influence of Ni addition on nanocrystallization kinetics of FeCo-based amorphous alloys // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2016. Vol. 434. P. 23–27.
38. Tsarkov A.A. et al. Crystallization kinetics of Mg-Cu-Yb-Ca-Ag metallic glasses // Mater. Charact. 2016. Vol. 111.
39. Wei H. et al. Crystallization kinetics of (Ni_{0.75}Fe_{0.25})₇₈Si₁₀B₁₂ amorphous alloy // J. Non. Cryst. Solids. 2008. Vol. 254. P. 1876–1882.
40. Greer A.L. Metallic Glasses // Physical Metallurgy: Fifth Edition. Fifth Edit. Elsevier B.V., 2014. Vol. 1. 305–385 p.
41. Makino A. et al. Artificially produced rare-earth free cosmic magnet // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5. P. 1–8.
42. Kim J. et al. Properties of a rare earth free L1₀-FeNi hard magnet developed through annealing of FeNiPC amorphous ribbons // Curr. Appl. Phys. Elsevier, 2019. Vol. 19, № 5. P. 599–605.
43. Чурюмов А.Ю. et al. Исследование и моделирование процессов кристаллизации

объемных металлических стекол на основе циркония © 2013 // *Металловедение и термическая обработка*. 2013. Vol. 6. P. 23–27.

44. Louzguine-Luzgin D. V. et al. Comparative analysis of glass-formation in binary, ternary, and multicomponent alloys // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108, № 10. P. 103511.
45. Dong C. et al. Soft magnetic properties of Fe₈₂₋₈₃B₁₄₋₁₅Si₂C₀₋₅ amorphous alloys with high saturation magnetization above 1.7 T. 2018. Vol. 500, № August. P. 173–180.
46. Tejedor M. et al. Mechanical determination of internal stresses in as-quenched magnetic amorphous metallic ribbons // *J. Mater. Sci.* 1997. Vol. 32, № 9. P. 2337–2340.
47. Wang C. et al. Effect of P on glass forming ability, magnetic properties and oxidation behavior of FeSiBP amorphous alloys // *Intermetallics*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 84. P. 142–147.
48. Mittemeijer E.J., Welzel U. The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain // *Zeitschrift fur Krist.* 2008. Vol. 223, № 9. P. 552–560.
49. Purushotham E., Gopi Krishna N. X-ray determination of crystallite size and effect of lattice strain on Debye-Waller factors of platinum nano powders // *Bull. Mater. Sci.* 2013. Vol. 36, № 6. P. 973–976.
50. Kong F. et al. High Bs Fe_{84-x}Si₄B₈P₄Cu_x (x = 0-1.5) nanocrystalline alloys with excellent magnetic softness // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109, № 7. P. 5–8.
51. Hono K. et al. The microstructure evolution of Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ nanocrystalline soft magnetic material. 1992. Vol. 40, № 9. P. 2137–2147.
52. Zhang J. et al. Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses with high saturation magnetization above 1.6T // *J. Non. Cryst. Solids*. Elsevier B.V., 2012. Vol. 358, № 12–13. P. 1443–1446.
53. Liu F. et al. Ductile Fe-Mo-P-C-B-Si bulk metallic glasses with high saturation magnetization // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 483, № 1–2. P. 613–615.
54. Zanaeva E.N. et al. High-Frequency soft magnetic properties of Fe-Si-B-P-Mo-Cu amorphous and nanocrystalline alloys // *J. Non. Cryst. Solids*. Elsevier, 2019. Vol. 526, № July. P. 119702.
55. Louzguine-Luzgin D. V. et al. Crystal growth limitation as a critical factor for formation of Fe-based bulk metallic glasses // *Acta Mater. Acta Materialia Inc.*, 2015. Vol. 82. P. 396–402.
56. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. Москва: Физматлит, 2012. 359 p.
57. Peixoto E.B. et al. Study of the dynamic of crystallization of an amorphous Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ ribbon through Johnson-Mehl-Avrami model // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V,

2018. Vol. 731. P. 1275–1279.

58. Chakraborty S. et al. Low-temperature magnetization in Ni-rich γ -Ni(100-x-y)Fe_xV_y alloys // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, № 1. P. 476–480.
59. Babić E., Marohnić Ž., Wohlfarth E.P. Stoner excitations in the strong itinerant amorphous ferromagnets Fe_xNi_{80-x}B₁₈Si₂ and Fe₈₀B₂₀ // Phys. Lett. A. 1983. Vol. 95, № 6. P. 335–338.
60. Ipatov M. et al. Structural and low-temperature magnetic properties of as-quenched and annealed Ni–Si–B alloys produced by rapid solidification // Intermetallics. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 132. P. 107140.
61. Yang W. et al. Magnetic properties of (Fe_{1-x}Ni_x)₇₂B₂₀Si₄Nb₄ (x=0.0–0.5) bulk metallic glasses Weiming // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier, 2013. Vol. 335. P. 172–176.
62. Li Y. et al. Soft magnetic Fe-Si-B-Cu nanocrystalline alloys with high Cu concentrations // J. Alloys Compd. Elsevier B.V, 2017. Vol. 722. P. 859–863.
63. Onodera R. et al. Nucleation control for fine nano crystallization of Fe-based amorphous alloy by high-magnetic-field annealing // J. Alloys Compd. Elsevier B.V., 2015. Vol. 637. P. 213–218.
64. Raghavan V. Fe-Ni-Si (Iron-Nickel-Silicon) // J. Phase Equilibria Diffus. 2008. Vol. 29, № 6. P. 527–528.
65. Shen T.D., Schwarz R.B. Bulk ferromagnetic glasses in the Fe-Ni-P-B system // Acta Mater. 2001.
66. Han Y. et al. Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization above 1.5 T and high corrosion resistance // Intermetallics. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 54. P. 169–175.
67. Zanaeva E.N. et al. High-Frequency soft magnetic properties of Fe-Si-B-P-Mo-Cu amorphous and nanocrystalline alloys // J. Non. Cryst. Solids. 2019. Vol. 526.
68. Gögebakan M., Uzun O. Thermal stability and mechanical properties of Al-based amorphous alloys // J. Mater. Process. Technol. 2004. Vol. 153–154, № 1–3. P. 829–832.
69. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Anal. Chem. 1957. Vol. 29, № 11. P. 1702–1706.
70. Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: Nanocrystallization, structure, and properties // Mater. Sci. Eng. R Reports. 1996. Vol. 16, № 4. P. 161–221.
71. Mglek J. The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses ' // Thermochim. Acta. 1995. Vol. 267, № November 1994. P. 61–73.

72. Aronhime N. et al. Scripta Materialia Magnetic properties and crystallization kinetics of (Fe 100 – x Ni x) 80 Nb 4 Si 2 B 14 metal amorphous nanocomposites // Scr. Mater. Acta Materialia Inc., 2018. Vol. 142. P. 133–137.
73. Suryanarayana C., Inoue a. Iron-based bulk metallic glasses // Int. Mater. Rev. 2013. Vol. 58, № 3. P. 131–166.
74. J. Horvat, E. Babid K.Z. Frequency and peak magnetization dependence of the coercive field in F e - N i - B - S i amorphous alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1992. Vol. 110. P. 215–220.
75. Horvat J., Marohnić Ž., Babić E. The influence of pinning centres on magnetization and loss in Fe-Ni-B-Si amorphous alloys // J. Magn. Magn. Mater. North-Holland, 1989. Vol. 82, № 1. P. 5–11.
76. Jia X. et al. A study on the role of Ni content on structure and properties of Fe–Ni–Si–B–P–Cu nanocrystalline alloys // J. Alloys Compd. Elsevier B.V, 2020. Vol. 822. P. 152784.
77. Liu Q. et al. Effects of Ni substitution for Fe on magnetic properties of Fe₈₀ – xNi_xP₁₃C₇ (x = 0–30) glassy ribbons // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2017. Vol. 463. P. 68–71.
78. Švec P. et al. Evolution of magnetostriction in Fe // Sci. York. 2003. Vol. 255. P. 225–227.
79. Zhai X.B. et al. Influence of Ni substitution for B on crystallization behavior, microstructure and magnetic properties of FeBCu alloys // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier B.V., 2019. Vol. 480, № February. P. 47–52.
80. Dobák S. et al. A comprehensive complex permeability approach to soft magnetic bulk cores from pure or resin coated Fe and pulverized alloys at elevated temperatures // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 695. P. 1998–2007.
81. Škorvánek I. et al. Soft magnetic behaviour and permeability spectra in amorphous and nanocrystalline Fe_{80.5}Nb₇B_{12.5} alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2000. Vol. 215. P. 440–442.