

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

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

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»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
к.т.н. Чурюмов Александр Юрьевич

Москва – 2021

Актуальность темы

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. Сегодня аморфные и нанокристаллические сплавы занимают значительное место на рынке высокочастотной силовой электроники и электрических машин из-за их низких потерь и сравнительно высокой намагниченности насыщения. Несмотря на более высокую начальную стоимость, чем у кремниевой стали, эти усовершенствованные материалы могут снизить общие затраты путём увеличения срока службы силовой электроники и электрических машин 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 режимов термообработки. 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 B_s более 1,8 Тл [8,9], однако их относительно низкая способность к аморфизации затрудняет получение в массовом

производстве аморфного прекурсора со стабильным качеством. Относительно низкая стеклообразующая способность и жесткие требования к процессу отжига для получения хороших магнитомягких 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 из-за его относительно большого атомного радиуса и сильно отрицательных значений энтальпии смешения с компонентами в сплавах [10,11]. 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 магнитомягких материалов с низкой коэрцитивной силой и высокой проницаемостью, что подтверждается разработкой сплавов типа пермаллой [12,13]. По сравнению со своими кристаллическими аналогами, аморфные сплавы, содержащие Ni, обладают одновременно хорошими магнитомягкими свойствами и высокой коррозионной стойкостью [14]. Кроме того они обладают пластичностью при деформации по мягким схемам нагружения [15,16] и улучшенной стеклообразующей способностью. Так эффект от частичной замены железа на никель в сплавах систем Fe-Ni-P-C [17], Fe-Ni-Si-B-P [14] 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 $(\text{Fe,Ni})_3\text{B}$ [18]; в сплавах Fe-Ni-P-B выделяется твердый раствор (Fe,Ni) с ОЦК и ГЦК решетками и фаза $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$, далее при перекристаллизации происходит увеличение содержания твердого раствора $\gamma(\text{Fe,Ni})$ и фазы $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ вместо твердого раствора $\alpha(\text{Fe,Ni})$.

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 систем Fe-B-P-Si-Mo-Cu.
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)°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 $(Fe_{1-x}Ni_x)_{79}P_5B_{12}Si_3C_1$, ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$).
3. Зависимости энергии активации кристаллизации аморфных сплавов системы $(Fe_{1-x}Ni_x)_{79}P_5B_{12}Si_3C_1$, ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) 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 успешно 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, 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 92 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, характеризуется научное и практическое значение полученных результатов, поставлены цели и задачи, отмечены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится аналитический обзор литературы, посвященный текущей ситуации в области разработки магнитомягких аморфных и нанокристаллических материалов на основе железа. Описаны особенности формирования структуры в зависимости от химического состава сплавов, а также закономерности изменения магнитных свойств при кристаллизации. Приведено обоснование выбора объектов исследования.

Во второй главе описана методика получения объектов исследования, их состав, также представлены основные методы исследования структуры и свойств материалов. Составы исследуемых сплавов представлены в таблице 1. Контроль химического состава полученных образцов проводился на навесках ленты сплавов методами спектрального анализа. 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.

Структуру полученных образцов металлических лент исследовали методом рентгеновской дифракции в монохроматическом медном K- α излучении, на приборе Bruker

D8 Advance, Германия. Также, для проведения структурных исследований применялся просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM 2100 высокого разрешения, JEOL, Япония, ПЭМ высокого разрешения Tecnai F30, FEI, США с приставкой для проведения энергодисперсионной спектроскопии EDAX XEDS. 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.

Таблица 1 – 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

В работе проводили измерение намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и магнитной проницаемости полученных металлических лент. Коэрцитивную силу определяли на гистерезисографе АМН-1М-S при максимальной напряженности магнитного поля 800 А/м. Определение индукции насыщения проводили на вибрационном магнитометре VSM-130 при комнатной температуре путем получения петель гистерезиса при максимальной напряженности магнитного поля 800 кА/м. Магнитную проницаемость 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. Удельное электросопротивление лент сплавов измеряли методом двойного моста с помощью миллиомметра INSTRON GOM-802.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на калориметре Setaram Labsys в корундовых тиглях в атмосфере аргона. Скорость нагрева образцов для определения характеристических температур и параметров стеклообразующей способности составляла 40 К/мин. Нагрев с разными скоростями (2, 5, 10, 20, 40 К/мин) проводили для определения энергии активации кристаллизации сплавов.

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.

В третьей главе приведены результаты исследования быстрозакаленных лент из сплавов системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu, толщиной 20 мкм, способные деформироваться изгибом на 180° без разрушения. Исследование микроструктуры методом рентгеновского фазового анализа показало, что ленты после литья имели полностью аморфную структуру. Характеристические температуры сплавов и измеренные значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и удельного электросопротивления сплавов в исходном состоянии, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристические температуры и свойства сплавов системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu в исходном состоянии

Сплав	T_{x1} , К	T_{x2} , К	$\Delta T_x =$ $T_{x2} - T_{x1}$	M_s , Тл	H_c , А/м	ρ , мкОм·м
Fe ₈₅ B ₉ P ₄ Si ₂	667	791	124	1,64	10,6	1,33
Fe ₈₄ B ₁₃ Si ₂ Cu ₁	668	777	109	1,74	7,18	1,59
Fe ₈₄ B ₉ P ₄ Si ₂ Cu ₁	667	773	106	1,69	7,98	1,67
Fe ₈₃ B ₉ P ₄ Si ₂ Mo ₂	697	827	130	1,31	6,45	1,47
Fe ₈₂ B ₁₀ P ₄ Si ₂ Mo ₂	716	820	104	1,4	9,38	1,93
Fe ₈₄ B ₈ P ₄ Si ₂ Mo ₂	675	829	154	1,47	10,8	2,11
Fe ₈₄ B ₈ P _{3.75} Si _{1.75} Mo ₂ Cu _{0.5}	660	832	172	1,34	11,8	1,58
Fe ₈₅ B ₈ P _{3.5} Si _{1.5} Mo ₁ Cu ₁	658	811	153	1,64	6,69	1,54
Fe ₈₄ B ₈ P _{3.5} Si _{1.5} Mo ₂ 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 для сплава Fe₈₄B₈P_{3.5}Si_{1.5}Mo₂Cu₁. ДСК кривые сплавов имеют два экзотермических пика, свидетельствующие о двухстадийном процессе кристаллизации сплавов (рисунок 1). При температуре первого пика кристаллизации (T_{x1}) в сплаве начинает выделяться частицы твердого раствора на основе железа с ОЦК-структурой, при температуре второго пика кристаллизации (T_{x2}) частицы фазы Fe₃(B,P) (рисунок 2). Исходя из данного факта, был проведен анализ влияния температуры отжига на магнитные свойства сплавов и их структуру. С целью определения оптимальных

режимов термической обработки. Ленты подвергались двум типам отжига: докристаллизационному, для снятия закалочных напряжений и структурной релаксации, и отжигу, приводящему к кристаллизации аморфной матрицы. После релаксационного отжига при температуре на 100 градусов ниже T_{x1} , коэрцитивная сила сплавов снижалась приблизительно на 30%, намагниченность насыщения изменялась незначительно, эффективная магнитная проницаемость увеличилась на более чем 50 %, при этом кристаллизации по результатам рентгенофазового анализа структурных изменений не наблюдалось. С повышением температуры отжига относительно T_{x1} в сплавах проходит кристаллизация ОЦК-твердого раствора на основе железа и частиц фазы $Fe_3(B,P)$ (рисунок 2).

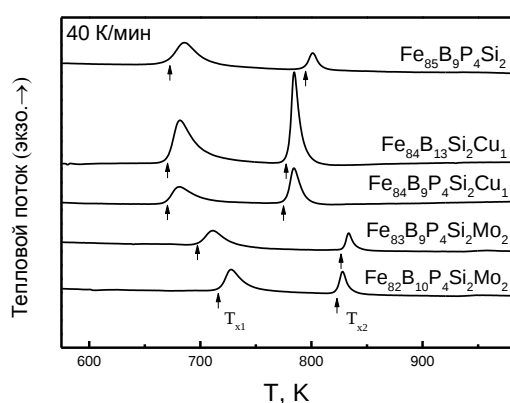


Рисунок 1 – ДСК-кривые сплавов системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu

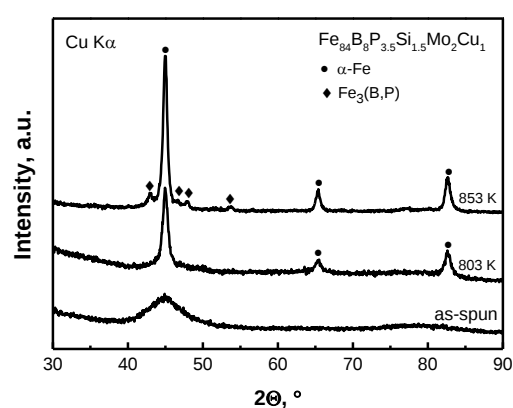


Рисунок 2 - Дифрактограммы сплава $Fe_{84}B_8P_{3.5}Si_{1.5}Mo_2Cu_1$ после отжига при различных температурах

Выделение частиц твердого раствора приводит к росту намагниченности насыщения без значительного увеличения коэрцитивной силы, появление в структуре борида Fe_3B приводит к росту намагниченности насыщения со значительным ростом коэрцитивной силы до 60-95 А/м. Анализ графиков изменения магнитных свойств (рисунок 3а) показал, что оптимальным является отжиг в интервале между температурами пиков кристаллизации. Влияние размера зерна сплавов после термообработки на коэрцитивную силу сплавов для наглядности приведено на диаграмме на рисунке 3б. 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, что соответственно приводит к уменьшению значений коэрцитивной силы сплавов.

Анализ микроструктуры ПЭМ и микродифракционной картины сплава $Fe_{84}B_8P_{3.5}Si_{1.5}Mo_2Cu_1$ после отжига по оптимальному режиму (рисунки 4 и 5), и

обладающего оптимальным сочетанием магнитных свойств: $H_c - 2,5$ А/м, $M_s - 1,76$ Тл, показывает наличие нанокристаллических зерен 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, наблюдаемого в ПЭМ, коррелируют с данными, полученными методом рентгеноструктурного анализа. Результаты МРСА показывают гомогенное распределение меди и молибдена по зернам ОЦК-твердого раствора и аморфной матрице (рисунок 5), что отличается от полученных ранее данных о нанокристаллическом сплаве $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$. Структура которого состоит из зерен ОЦК-твердого раствора и аморфной матрицы, где наблюдается преимущественное распределение Nb в остаточной аморфной фазе и наличие меди в качестве центров зарождения зерен твердого раствора [2].

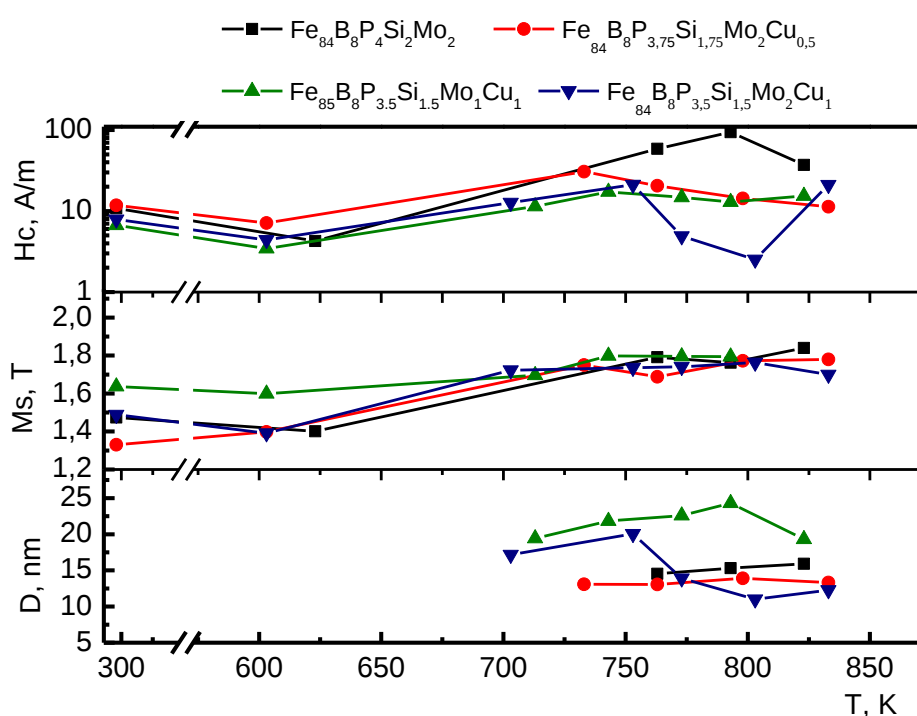


Рисунок 3 – Графики изменения магнитных свойств сплавов и размера зерна сплавов системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu после отжига при различных температурах

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. Таким образом, в данном случае, кластеры меди также являются центрами зарождения нанокристаллов, однако в отличие от сплавов с добавкой ниобия [19], 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. 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.

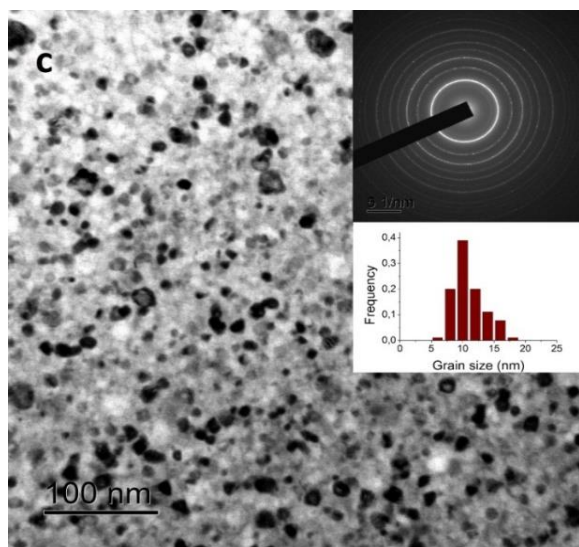


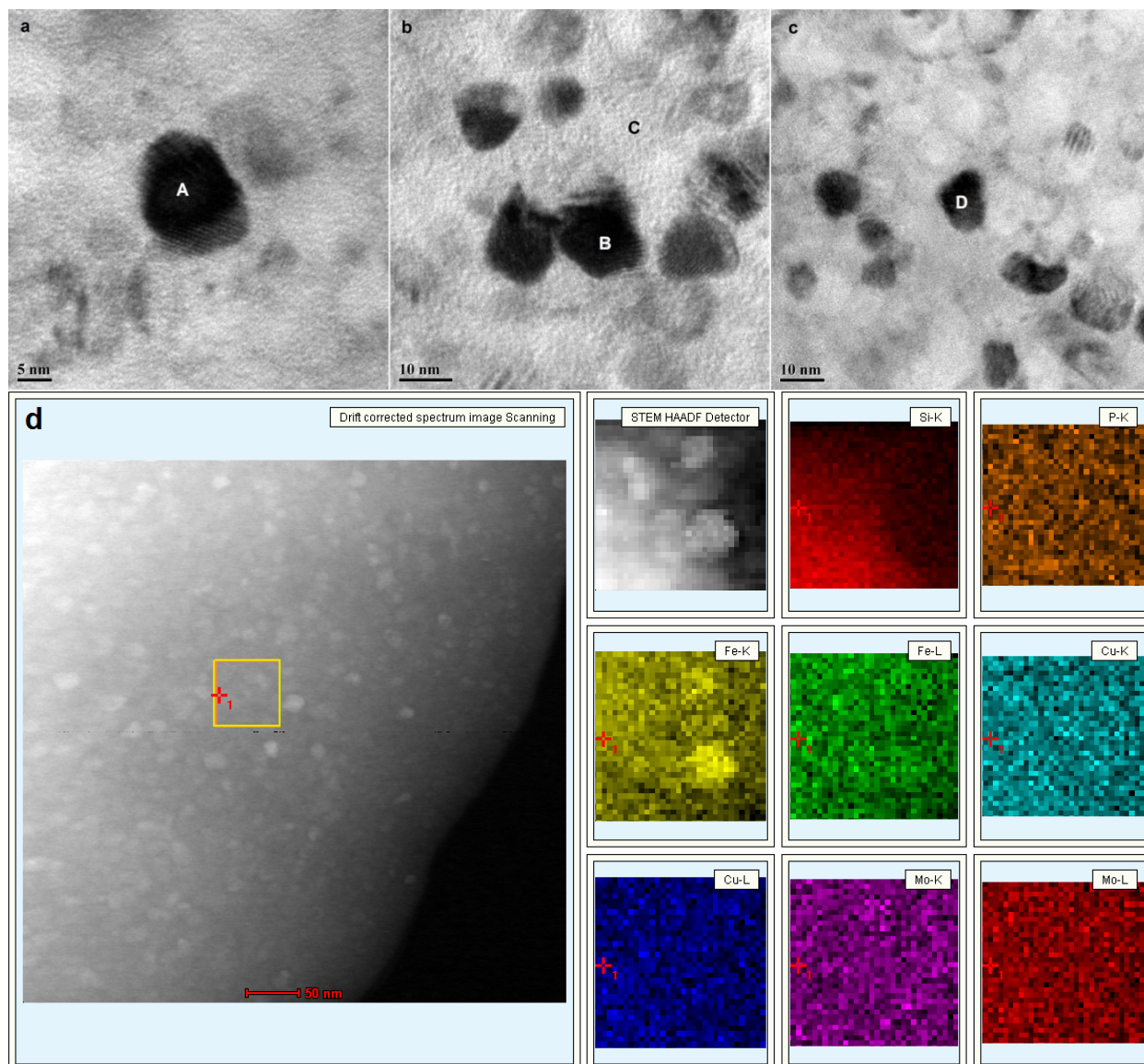
Рисунок 4 - Микроструктура сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$ после отжига при 803 K, 300 с

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. 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. Растягивающие напряжения 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, которые возникают в теле зерна и частично компенсируют напряжения в аморфной матрице, а градиент концентрации Fe сдерживает дальнейший рост зерна из аморфной матрицы.

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.



Элемент	Содержание ат. %				Среднее содержание A, B, D
	A	B	C	D	
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

Рисунок 5 – Изображения микроструктуры, полученные с помощью ПЭМ- высокого разрешения (a, b, c) нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{84}\text{V}_8\text{P}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{Mo}_2\text{Cu}_1$ после отжига при 803 K, 300 с. На A, B, C и D представлены участки, исследованные с помощью МРСА. (d) Изображения микроструктуры в режиме СПЭМ и изображения распределения элементов, кроме бора.

В четвертой главе приведены результаты исследования сплавов системы (Fe,Ni)-B-P-Si-C с различным содержанием никеля, составы представлены в таблице 1. 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 $x = 0; 0,2; 0,4; 0,5$ и $0,6$. По результатам рентгенофазового анализа исходная структура полученных металлических лент полностью аморфная. Кристаллизация сплавов (рисунок 6) с содержанием никеля $x \geq 0,2$ 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 приводит к увеличению стеклообразующей способности и появлению области существования переохлажденной жидкости. Реакция кристаллизации протекает одностадийно для сплавов с $x = 0 - 0,4$ и в несколько стадий для сплавов с $x = 0,5-0,6$.

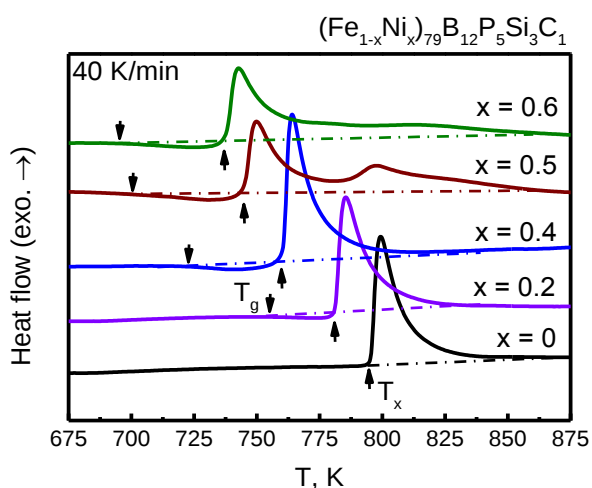


Рисунок 6 – ДСК-кривые сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$, где $x = 0; 0,2; 0,4; 0,5$ и $0,6$

В таблице 3 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 K для сплавов $x = 0,5-0,6$. 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, сплавы 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.

В таблице 4 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 [10].

Таблица 3 – Критическая толщина (t_c) и характеристические температуры сплавов $(Fe_{1-x}Ni_x)_{79}B_{12}P_5Si_3C_1$ ($x=0 - 0,6$): 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

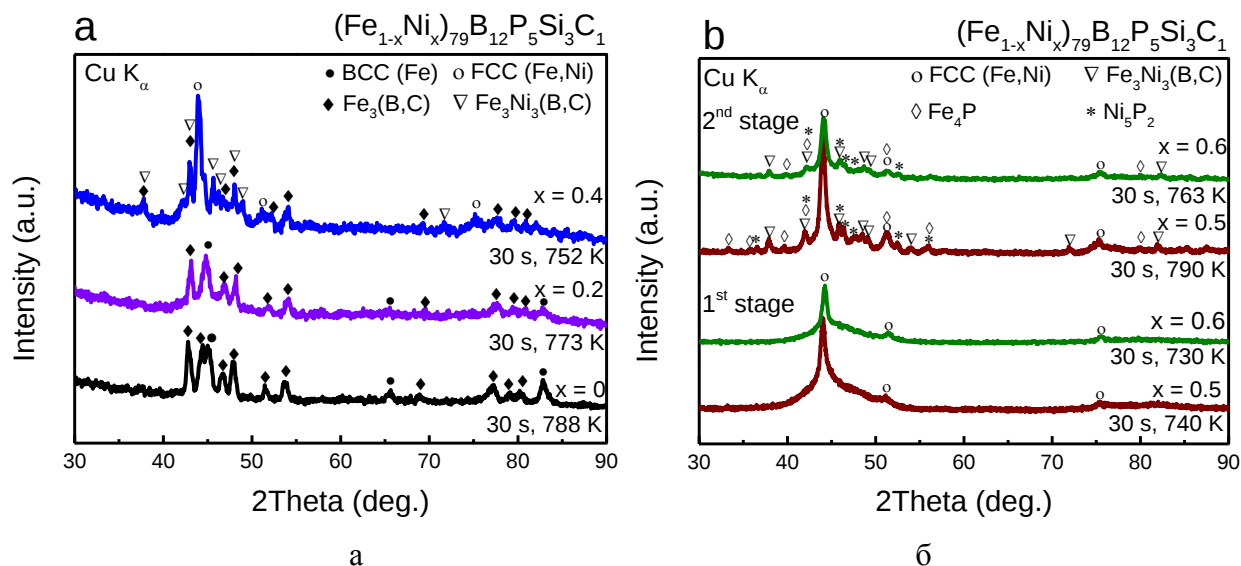
Таблица 4 – Магнитные свойства лент сплавов $(Fe_{1-x}Ni_x)_{79}B_{12}P_5Si_3C_1$ после спиннингования: M_s , намагниченность насыщения; H_c , коэрцитивная сила; μ_e , магнитная проницаемость; T_c , температура Кюри

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

Установлено постепенное изменение кристаллизующихся фаз с увеличением соотношения содержания Ni/(Fe+Ni). Из анализа дифрактограмм сплавов на рисунке 7 следует, что $\alpha(Fe, Si)$ меняется на $\gamma(Fe, Ni)$ при $x = 0,4$, а при $x = 0,5$ и $0,6$ происходит исчезновение Fe_3B 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 существования переохлажденной жидкости. В таблице 4 приведены реакции кристаллизации исследуемых сплавов. Замена Fe на 0,4 никеля приводит к смене типа твердого раствора с $\alpha(Fe, Si)$ к $\gamma(Fe, Ni)$ в составе псевдо-эвтектической реакции.

Результаты исследования микроструктуры в ПЭМ сплава с $x=0,5$ представлены на рисунке 8а-б. Приведены светлопольные ПЭМ изображения, электронограммы выбранной области и изображения ПЭМ высокого разрешения сплава, отожженного в течение 30 с при

740 К и 790 К, которые соответствуют температурам выше первого и второго экзотермических пиков, соответственно.



а) сплавы с $x=0; 0,2$ и $0,4$ в кристаллическом состоянии;
б) сплавы с $x=0,5$ и $0,6$ после разных стадий кристаллизации.

Рисунок 7 - Дифрактограммы сплавов, отожженных при температурах экзотермических пиков

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

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 8а, характеризуется логарифмически нормальной 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, что, как известно, способствуют ускорению зародышеобразования и замедлению роста зерен α -Fe, соответственно [20]. 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. С целью выяснения элементного состава зерен $\gamma(\text{Fe,Ni})$ и аморфной матрицы после

первой стадии кристаллизации было проведено исследование распределения элементов (за исключением углерода), с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) – рисунок 8в.

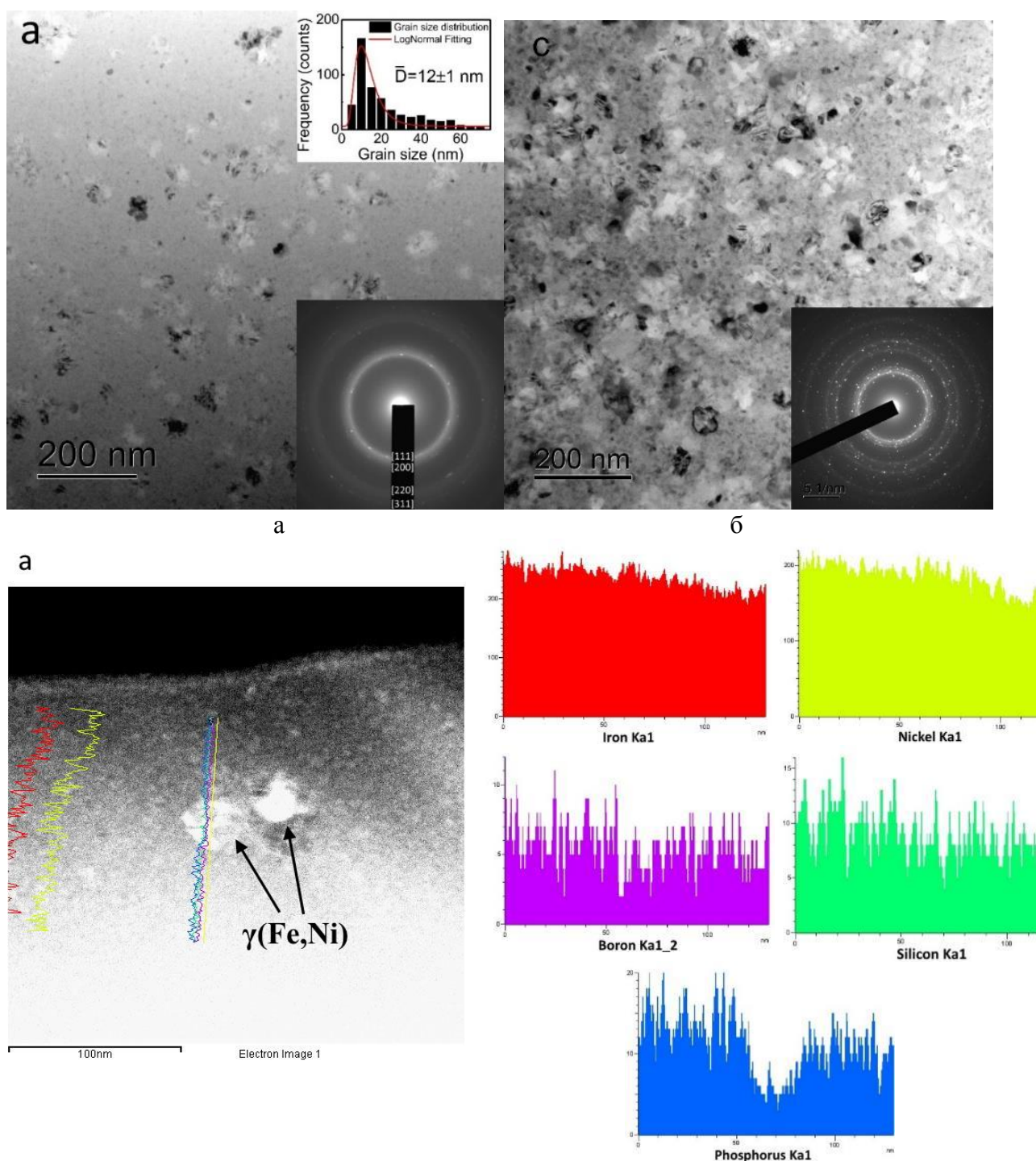


Рисунок 8 - Микроструктура ПЭМ сплава $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ в различных состояниях: а) после отжига при 740 К и б) после отжига при 790 К, (в) микроструктура ПЭМ и профили концентрации элементов, за исключением углерода, измеренные вдоль отмеченной линии. Вставка на (а) показывает распределение размеров зерен после первой стадии кристаллизации.

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. 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 SCL [21]. 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, и считаются одной из причин достижения хороших магнитомягких свойств для фосфорсодержащих нанокристаллических сплавов на основе железа. Необходимость значительного перераспределения элементов также затрудняет фазовый распад остаточной аморфной фазы на смесь фаз и приводит к формированию высокостабильной переохлажденной жидкости. Для количественной оценки изменений процесса кристаллизации при замещении Fe на Ni был проведен кинетический анализ кристаллизации с использованием модели Киссинджера [22]. Результаты вычисления E_A сплавов представлены в таблице 5. Процессы изотермической кристаллизации сплавов рассматривались при отжиге ниже температуры расстеклования и в интервале существования переохлажденной жидкости. По результатам анализа ДСК-кривых наблюдается обратная зависимость между продолжительностью инкубационного периода и температурой отжига, которая связана с уменьшением коэффициента диффузии – фактором, контролирующим кристаллизацию. Наличие инкубационного периода при низких температурах указывает на то, что кристаллизация происходит по механизму зарождения и роста. Изменение инкубационного периода при гомологической температуре отжига (T_{ann}/T_g) показано на рисунке 9. 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 температуры на 33 К ниже T_x , в то время как сплавы с $x=0,2-0,4$ 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. Полученные ДСК-кривые при изотермической обработке были проинтегрированы и аппроксимированы в соответствии с моделью Колмогорова – Джонсона – Мела – Аврами (JMAK) для определения энергии активации кристаллизации (таблица 5) [23].

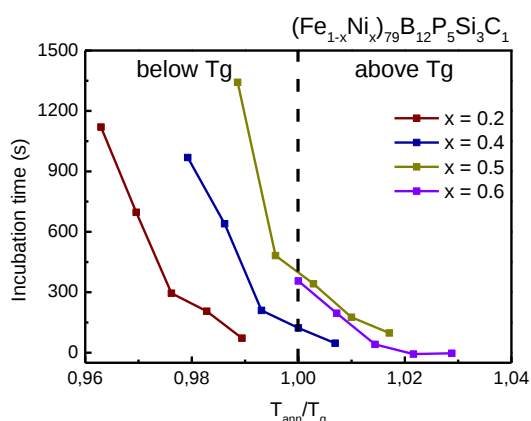


Рисунок 9 – Зависимости инкубационного периода при нормированной температуре отжига (T_{ann}/T_g) сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$

Кинетический анализ реакции кристаллизации в условиях изохронного нагрева и изотермического отжига показал, что энергия активации кристаллизации в первом случае уменьшается с увеличением содержания Ni, поскольку кристаллизация всегда происходит из состояния переохлажденной жидкости. Во втором случае показывает наибольшую величину E_A для сплава $x = 0,5$, поскольку изотермическая кристаллизация начинается в аморфной фазе при температурах ниже T_g , и более стабильной SCL.

Таблица 5 - Энергия активации кристаллизации исследуемых сплавов

Сплав	$x = 0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,5$	$x = 0,6$
E_A , кДж/моль Киссенджер	410 ± 30	395 ± 20	360 ± 30	340 ± 20	320 ± 20
E_A , кДж/моль ЖМАК	410 ± 50	410 ± 30	430 ± 70	500 ± 50	260 ± 40

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 10). 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 существования переохлажденной жидкости наблюдаются даже в доэвтектических сплавах, что приводит к первичному выделению твердого раствора $\gamma(\text{Fe,Ni})$. Наличие области SCL перед кристаллизацией в сплавах с эвтектическим типом 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 диффузии 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 $\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B,C})$.

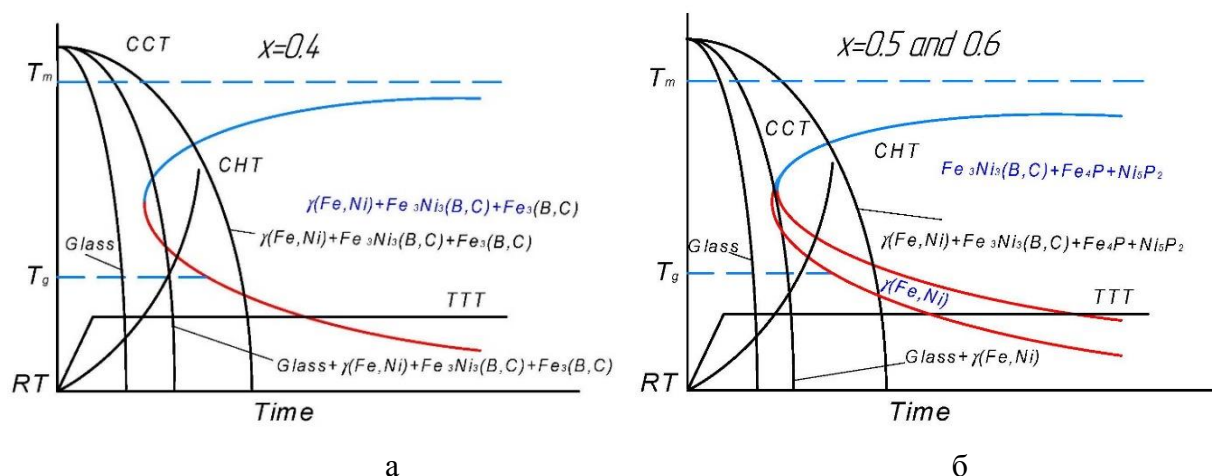


Рисунок 10 - Схема фазовых превращений в сплавах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ с $x=0,4$ (а), $x=0,5$ и $0,6$ (б), где CCT, CHT и TTT обозначают непрерывное охлаждение, непрерывный нагрев и изотермический отжиг соответственно

В пятой главе приведены результаты исследования магнитных свойств, частотных характеристик образцов сплавов 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 исследования кинетики кристаллизации данной группы сплавов. На рисунке 11 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 μ_B) и Ni (0,6 μ_B). 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 SCL. Коэрцитивная сила является параметром, чувствительным к механическим внутренним напряжениям и структурным неоднородностям, например, наличие

кристаллов, фазового расслоения. 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, наведенных в результате закалки. Содержание никеля в сплавах влияет на временной интервал отжига, в котором получают 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 $x \geq 0,4$. Наиболее широкий временной интервал отжига наблюдается у сплавов с содержанием никеля от 0,4 до 0,6, что связано с наибольшей термической стабильностью к кристаллизации данных сплавов и наличием широкого интервала переохлажденной жидкости.

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). Показано, что сплавы с $x = 0,4-0,6$ после отжига демонстрируют низкие значения H_c . Этот факт подтверждает вывод о том, что сплавы, обладающие широким интервалом существования переохлажденной жидкости перед кристаллизацией, имеют лучшие магнитомягкие свойства из-за формирования более гомогенной структуры аморфной фазы [10].

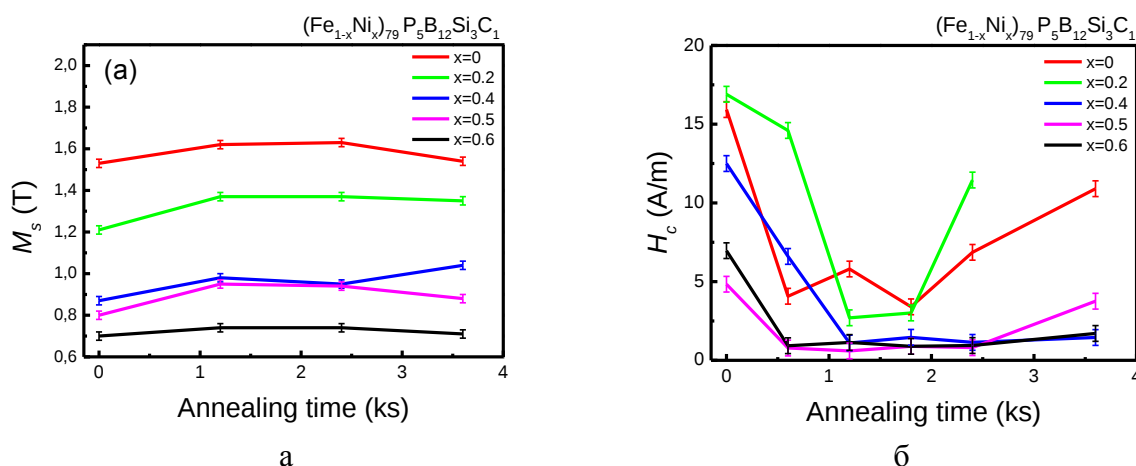


Рисунок 11- Зависимости намагниченности насыщения (а) и коэрцитивной силы (б) от времени отжига при температуре (T_x-40) К or (T_g-20) К для сплавов Fe-Ni-B-P-Si-C

Зависимость эффективной магнитной проницаемости от времени отжига на частоте 1 кГц для сплавов на основе Fe-Ni показана на рисунке 12а. 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. Высокая эффективная проницаемость, превышающая 30000, достигается в сплавах с $x=0,4-0,5$, а самых высоких значений проницаемость (примерно 60000) достигает в сплаве с $x=0,5$.

Высокие значения магнитной проницаемости обусловлены уменьшением магнестрикции и магнитной анизотропии за счет замены Fe на Ni в аморфных сплавах на основе системы Fe-Ni. А также прохождением полной структурной релаксации и снижения остаточных напряжений при отжиге при температурах близких к температуре расстеклования.

На рисунке 126 приведены частотные зависимости потерь при перемагничивании при максимальной индукции 200 мТл. Сплав с наибольшим содержанием никеля имеет меньшие потери во всем диапазоне частот. Сплавы с $x = 0-0,4$ имеют примерно одинаковые значения потерь. Магнитные потери в сердечнике сплава с долей никеля 0,5 составляют 140 Вт/кг на частоте 100 кГц и максимальной индукции 100 мТл, что ниже 170 Вт/кг характерных для сплава Супермаллой [4].

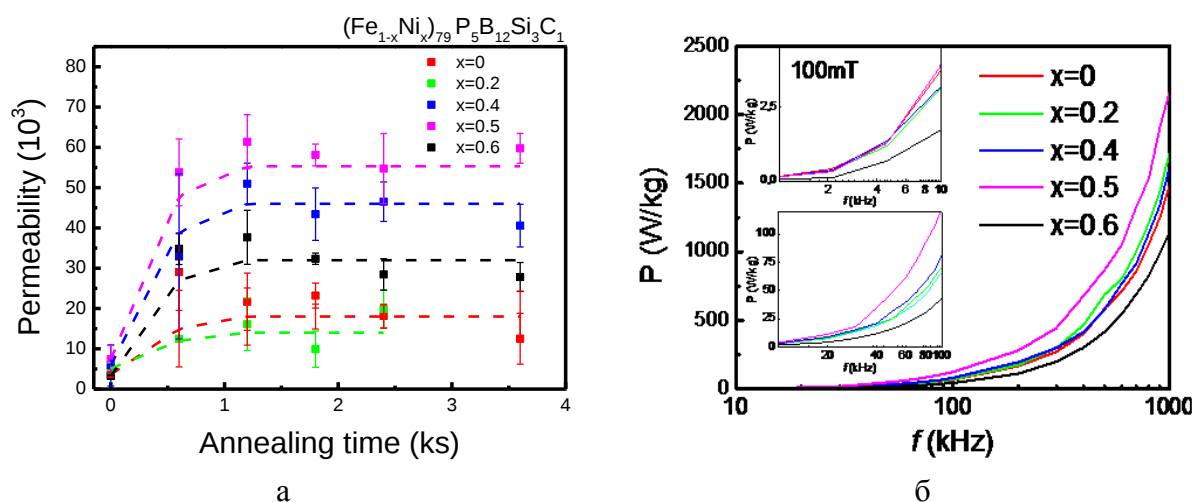


Рисунок 12 - Зависимость эффективной магнитной проницаемости при 1кГц от времени отжига и зависимость магнитных потерь при 100 мТ (б) для сплавов, отожженных при (T_x-40) К или (T_g-20) К

Выводы

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 $\alpha\text{-Fe}$ 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 $(Fe_{1-x}Ni_x)_{79}P_5B_{12}Si_3C_1$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,5$ 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 сплавах $(Fe_{1-x}Ni_x)_{79}P_5B_{12}Si_3C_1$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,5$ 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 $x=0,6$ 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. Inoue A. Stabilization Of Metallic Supercooled Liquid And Bulk Amorphous Alloys // Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 279–306.
11. 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.
12. 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.
13. Waeckerlé T. et al. Evolution and recent developments of 80%Ni permalloys // J. Magn. Mater. Elsevier B.V., 2020. Vol. 505, № March. P. 166635.
 14. 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.
 15. 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.
 16. 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.
 17. 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.
 18. Rheingans B. et al. Crystallisation kinetics of Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ amorphous alloy // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2013. Vol. 362, № 1. P. 222–230.
 19. 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.
 20. 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.
 21. Shen T.D., Schwarz R.B. Bulk ferromagnetic glasses in the Fe-Ni-P-B system // Acta Mater. 2001.
 22. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Anal. Chem. 1957. Vol. 29, № 11. P. 1702–1706.
 23. 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.

Список опубликованных работ

- 1) **Занаева Э.Н.** Влияние термической обработки на структуру и магнитные свойства сплава на основе системы Fe - B - P - Si - Mo с добавкой меди, Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ - 2017» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]. – М: МАКС Пресс, 2017.
- 2) **Erzhena N. Zanaeva**, A.I.Bazlov, A.Yu.Churyumov, F. Wang, A.Inoue Influence of annealing process on soft magnetic properties of amorphous Fe-based alloy Ribbons Abstract Book of 24th International Symposium On Metastable, Amorphous And Nanostructured Materials (ISMANAM 2017) San Sebastián, Spain, 2017. – Pp.430. p.126.
- 3) **Erzhena N. Zanaeva**, Andrey I. Bazlov, Alexander Yu. Churyumov, Akihisa Inoue Investigation of amorphous Fe - based alloy ribbons, Abstract Book of The 16th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ16) Leoben, Autria, 2017. - Pp.238. p.119.
- 4) **Занаева Э.Н.** Влияние добавок Mo и Nb на структуру и магнитные свойства сплавов на основе системы Fe - B - P-Si-Cu, Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ - 2018» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]. – М: МАКС Пресс, 2018.
- 5) **Занаева Э.Н.** Влияние термической обработки на структуру и свойства магнитомягкого сплава Fe₈₄B₈P_{3.5}Si_{1.5}Mo₂Cu₁, XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 1 - 4 октября 2019 г. / Сборник трудов. –М:ИМЕТ РАН, 2019, 426. С. 44-45.
- 6) Милькова Д.А., **Занаева Э.Н.** Исследование функциональных сплавов системы (Fe_{1-x}Ni_x)₇₉P₅B₁₂Si₃C₁ с низкой коэрцитивной силой, Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]. – М: МАКС Пресс, 2019.
- 7) **E.N.Zanaeva**, D.M.Milkova, A.I.Bazlov, A.Yu.Churyumov, A.Inoue Structure and crystallization kinetics of FeNiPBC amorphous alloy ribbons, Abstract Book of 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Kobe, Japan, 2019 – Pp. 157. P.93.
- 8) **Занаева Э.Н.**, Базлов А.И., Милькова Д.А., Чурюмов А.Ю., Иноуэ А. Кинетика кристаллизации сплавов системы (Fe,Ni)-B-P-Si-C Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума, Минск, 23 - 27 августа 2021 г. / под. ред. В.В. Рубаника - Минск: Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации», 2021. – 475 с. С. 286-287.

- 9) C. Dong, A. Inoue, X.H. Wang, F.L. Kong, **E.N. Zanaeva**, F. Wang, A.I. Bazlov, S.L. Zhu, Q. Li, Soft magnetic properties of Fe₈₂-83B₁₄-15Si₂C_{0.5-1} amorphous alloys with high saturation magnetization above 1.7 T, Journal of Non-Crystalline Solids, V.500, 2018, Pages 173-180. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.072>.
- 10) L.L. Pang, A. Inoue, **E.N. Zanaeva**, F. Wang, A.I. Bazlov, Y. Han, F.L. Kong, S.L. Zhu, R.B. Shull, Nanocrystallization, good soft magnetic properties and ultrahigh mechanical strength for Fe₈₂-85B₁₃-16Si₁Cu₁ amorphous alloys, Journal of Alloys and Compounds, V. 785, 2019, Pages 25-37. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.150>.
- 11) F. Wang, A. Inoue, Y. Han, S.L. Zhu, F.L. Kong, **E. Zanaeva**, G.D. Liu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, A. Obaid, Soft magnetic Fe-Co-based amorphous alloys with extremely high saturation magnetization exceeding 1.9 T and low coercivity of 2 A/m, Journal of Alloys and Compounds, V.723, 2017, Pages 376-384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.192>.
- 12) **E.N. Zanaeva**, A.I. Bazlov, D.A. Milkova, A.Y. Churyumov, A. Inoue, N.Y. Tabachkova, F. Wang, F.L. Kong, S.L. Zhu, High-Frequency soft magnetic properties of Fe-Si-B-P-Mo-Cu amorphous and nanocrystalline alloys, J. Non. Cryst. Solids. 526 (2019) 119702. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119702>.
- 13) C. Liu, A. Inoue, F.L. Kong, **E. Zanaeva**, A. Bazlov, A. Churyumov, S.L. Zhu, F. Al-Marzouki, R.D. Shull, Fe-B-Si-C-Cu amorphous and nanocrystalline alloys with ultrahigh hardness and enhanced soft magnetic properties, Journal of Non-Crystalline Solids, V. 554, 2021, 120606. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120606>
- 14) **E.N. Zanaeva**, D.A. Milkova, A.I. Bazlov, E.V. Ubyivovk, N.Yu Tabachkova, A.Yu. Churyumov, A. Inoue, Crystallization and its kinetics of soft magnetic Fe_{1-x}Ni_x)₇₉B₁₂P₅Si₃C₁ glassy alloy ribbons, Journal of Alloys and Compounds, V.888, 2021, 161475. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161475>.
- 15) Магнитомягкий нанокристаллический материал на основе железа: пат. 2703319 Рос. Федерация: С22С 38/00, H01F 1/147 / **Занаева Э.Н.**, Базлов А.И., Милькова Д.А., Мамзурина О.И., Чурюмов А.Ю., Иноуэ А. // Заявитель и правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" - № 2703319. Заявл. 21.12.2018. Оpubл. 16.10.2019.