

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина"

ГНЦ ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П.Бардина"

105005 г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2  
Тел. +7(495)777-93-01; факс +7(495)777-93-00  
e-mail: [chermet@chermet.net](mailto:chermet@chermet.net)  
[www.chermet.net](http://www.chermet.net)

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. Генерального директора

по научной деятельности

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

Ю.Ю. ЗАПЛАТКИН



«02» декабря 2021 г.

« 02 » 12 2021 год № 3614-2/17  
на № от

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Государственного научного центра Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина» на диссертационную работу Занаевой Эржены Нимаевны «Разработка функциональных материалов на основе аморфных сплавов систем Fe-B-P-Si-Mo-Cu и (Fe,Ni)-B-P-Si-C», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

#### Актуальность темы диссертационного исследования

Активное развитие электроники и электротехники вызывает потребность в поиске и разработке новых материалов, способствующих минимизации потерь электрической энергии. Аморфные металлические материалы на основе ферромагнитных элементов начали свое распространение с момента их получения в 1967 году. К середине 1970-х годов интерес к аморфным сплавам на основе железа и кобальта возрос, и эти материалы начали находить свое применение. В аморфных материалах отсутствует кристаллическая решетка и, соответственно, дальний порядок расположения атомов, что обуславливает уникальный комплекс магнитомягких характеристик недостижимый в традиционных сплавах с кристаллической структурой. Аморфные сплавы уже прочно заняли нишу в производстве в качестве функциональных материалов электротехнического назначения, радиоэлектронной промышленности и приборостроения. Также важно отметить, что ввиду метастабильной природы аморфной фазы она служит

хорошим прекурсором для получения функциональных материалов с нанокристаллической структурой. Соответственно, аморфные и нанокристаллические металлические материалы являются относительно новым классом материалов, приковывающим интерес ученых и способным удовлетворить потребности производств.

В связи с этим, цель работы заключается в разработке 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.

**Оценка содержания диссертации.** 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.

Во введении формулируются цель работы, обосновывается ее актуальность и научная и практическая значимости, задачи исследования, положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора работы.

В первой главе приведен литературный обзор. В нем подробно представлена общая информация об аморфных металлических материалах функционального назначения, описаны особенности формирования структуры в зависимости от химического состава сплавов, а также закономерности изменения магнитных свойств при кристаллизации. Приведено обоснование выбора объектов исследования.

Вторая глава содержит описание методики получения объектов исследования, их химический состав, также представлены основные методы структурных исследований и физических свойств материалов.

В третьей главе приведены результаты работы по сплавам на основе железа, легированных малыми добавками молибдена и меди. Установлено, что для формирования гомогенной нанокристаллической структуры в результате термической обработки аморфных сплавов системы Fe-B-P-Si-Mo-Cu наиболее эффективным является легирование и молибденом, и медью. На основе результатов структурных исследований сформулирован механизм сдерживания роста зерна при образовании нанокристаллической структуры сплавов.

В четвертой и пятой главах представлены результаты исследования сплавов  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$  с различным содержанием никеля  $x = 0-0,6$ . В четвертой главе приведены результаты исследования кинетики кристаллизации сплавов и особенностей их фазового состава, в пятой – результаты измерения магнитных свойств термически обработанных сплавов в разных режимах намагничивания. На основании кинетических исследований показано, что энергия активации

кристаллизации сплавов при изохронном нагреве уменьшается с увеличением содержания Ni в связи с появлением области переохлажденной жидкости. Кристаллизация в изохронных условиях протекает из состояния переохлажденной жидкости, а в изотермических условиях – из аморфной матрицы. Показано, что замена железа на никель приводит к смене фазового состава эвтектической смеси, образующейся в результате нагрева; также к смене типа твердого раствора с  $\alpha(\text{Fe}, \text{Si})$  с ОЦК решеткой на  $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$  с ГЦК решеткой. На основании анализа кинетики кристаллизации, выбраны режимы термической обработки. По результатам измерения магнитных свойств сплавов установлено, что релаксационная термообработка приводит к формированию стабильной аморфной структуры обеспечивающей низкие значения коэрцитивной силы и высокую магнитную проницаемость при частотах до 1 МГц, что связано с облегчением вращения вектора намагниченности при повышенных частотах. Соответственно, полученные сплавы с содержанием никеля 0,5 и 0,6 обладают низкими значениями магнитных потерь перспективными аналогами сплавов типа пермаллой с упрощенной технологией термообработки и получения.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

- 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.

- 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  $(\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B}, \text{C}) + \text{Fe}_4\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_2)$ , соответственно, высокая термическая стабильность является следствием необходимости диффузии фосфора на большие расстояния для формирования фазы  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  с большой элементарной ячейкой с гексагональной

структурой  $a=1,32$  нм и  $c=2,45$  нм, в дополнение к трудности образования сложной многокомпонентной фазы  $\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B},\text{C})$ .

- Установлены различия в зависимости энергии активации кристаллизации ( $E_A$ ) сплавов системы  $\text{Fe-Ni-B-P-Si-C}$  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 и реализация результатов**

- Разработаны магнитно-мягкие материалы на основе системы  $\text{Fe-B-P-Si-Mo-Cu}$  с аморфной структурой и комплексом магнитно-мягких свойств в результате релаксационного отжига на 50 градусов ниже температуры кристаллизации: с добавкой молибдена  $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$ ,  $H_c - 1,6$  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.

- Разработан магнитно-мягкий 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 ( $530 - 560$ )°С 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).

- 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  $\sim 10000$  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.

**Обоснованность и достоверность** научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы сомнений не вызывают, так как они основаны на представительном объеме экспериментальных данных, полученных на двух линейках составов, итого 14 сплавов. Кроме того, следует отметить, что в работе было использовано новейшее исследовательское оборудование, полученные данные с использованием разных методов коррелируют между собой и показали высокую воспроизводимость.

Результаты работы опубликованы 15 работ из них 6 работ в изданиях, входящих в первый квартиль базы данных Web of Science (Core Collection)/Scopus и перечень ВАК, 1 патент РФ.

### **Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации**

В работе получен ряд результатов, которые представляют интерес для специалистов и организаций, которые занимаются исследованиями физики магнитных явления, разработкой и получением функциональных материалов. Результаты и выводы диссертации могут быть использованы в ряде научных организаций и предприятий России: ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, МГУ, НИТУ МИСиС, ЦНИИчермет им. И.П.Бардина, ООО НПК «Автоприбор», ПАО «Ашинский метзавод», ПАО «Мстатор» и других.

### **Замечания по работе**

1. К недостаткам работы следует отнести отсутствие результатов применения термомагнитной обработки на исследованных сплавах, которая во многих случаях является обязательной операцией, обеспечивающей необходимую геометрию петли гистерезиса.
2. В тексте диссертации, посвященном методике магнитных измерений на стр.27 указано: «Измерения потерь при перемагничивании проводили при максимальной индукции 100 мТл и 200 мТл в диапазоне частот от 50 Гц до 10 МГц». Не ясно, на каких образцах автор проводил измерения, вероятно подразумевается, что использовали образцы аналогичные образцам для измерения коэрцитивной силы, т.е. тороиды. Однако, данный пункт требует более подробного описания и обоснования выбора данной формы.
3. В выводах по работе автореферата и диссертации страницы 23 и 87, соответственно, текст п. 3 повторяется в п. 4.

Сделанные замечания имеют рекомендательный характер и не влияют на высокую оценку диссертационной работы Занаевой Э.Н. Работа выполнена на высоком уровне, полученные результаты являются новыми и имеют научную и практическую значимости. Достоверность результатов не вызывает сомнений и

подтверждается их согласованностью с литературными данными. Это позволяет утверждать, что обозначенные в работе цели и задачи исследования достигнуты, а положения, выносимые на защиту, экспериментально доказаны.

### **Заключение**

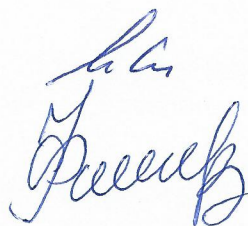
Представленная работа по своей актуальности, научной и практической значимости, обоснованности и достоверности основных результатов отвечает критериям, установленным п.2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», предъявляемым к диссертациями на соискание степени кандидата технических наук. Работа изложена грамотным техническим языком с использованием терминологии, принятой среди специалистов в рассматриваемой области.

Диссертационная работа является законченной и выполнена автором на высоком техническом уровне. Ее автор, Занаева Эржена Нимаевна, заслуживает присвоение степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Отзыв рассмотрен и обсужден на заседании объединенного научно-технического Совета научного центра металловедения и физики металлов и научного центра прецизионных и специальных материалов ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» 2 декабря 2021г. (протокол №12) и одобрен в качестве официального отзыва ведущей организации.

Зам председателя НТС, к.ф.-м.н.

Ученый секретарь НТС, к.ф.-м.н.



В.В. Соснин

В.П. Филиппова