

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
www.chermet.net

«10» 10 2024 год № 4590-16/10
на № от

УТВЕРЖДАЮ:

Первый заместитель Генерального
директора Государственного научного
центра Федерального государственного
унитарного предприятия «Центральный
научно-исследовательский институт
черной металлургии им. И.П. Бардина»,
кандидат технических наук



Г.Н. Еремин

«10» 10 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Токмаковой Екатерины Николаевны
«Влияние отжига в насыщающем магнитном поле на магнитные свойства и характер
перемангничивания аморфных магнитомягких сплавов», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 –
«Материаловедение»

Структура и объем диссертационной работы

На отзыв представлена диссертация, изложенная на 283 страницах машинописного
текста, включая 108 рисунков и 25 таблиц. Рукопись состоит из введения, обзора
литературы, методической части, результатов экспериментов и их обсуждения, выводов и
списка использованных источников из 144 наименований.

Актуальность темы диссертационного исследования

Аморфные сплавы на основе Fe/Co привлекательны для практического применения
благодаря превосходным магнитно-мягким свойствам, высокой прочности и твердости, а
также высокой коррозионной стойкости. Однако в быстрозакаленном состоянии для них
характерен достаточно низкий уровень магнитных свойств из-за внутренних закалочных
напряжений. Аморфные сплавы часто подвергают термомагнитной обработке для
улучшения их магнитно-мягких свойств за счет снятия напряжений и создания нужного
типа магнитной анизотропии. В результате термической обработки аморфные сплавы
могут изменять свои магнитные свойства в широких пределах как в сторону их
улучшения, так и ухудшения. Поэтому представляется актуальной решаемая в работе Е.Н.
Токмаковой задача выявления и физического обоснования тех режимов термической
обработки, проводимой в магнитных полях, которые обеспечивают максимально
достижимый оптимальный уровень магнитных свойств аморфных сплавов.

Оценка содержания диссертации

Во введении диссертации отражена актуальность исследования, сформулированы
цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, представлены

сведения о достоверности и апробации полученных результатов, а также приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору, в котором рассмотрены особенности магнитно-мягких аморфных сплавов, их классификация и область применения. Особое внимание уделено методу управления магнитными свойствами материала посредством терромагнитной обработки: ее разновидностям, влиянию различных типов обработки на магнитные свойства, физическим процессам, определяющим свойства и структуру сплавов при обработке и т.д. Отмечено, что нерешенным остается вопрос, связанный с изучением эффекта от малых магнитных полей при терромагнитной обработке аморфных магнитно-мягких сплавов.

Во второй главе описаны материалы и методы их исследования. Материалами для исследования послужили промышленные магнитно-мягкие аморфные сплавы 2НСР, 10НСР и 84КХСР, полученные методом сверхбыстрой закалки расплава. Описана методика терромагнитной обработки в ненасыщающем поле, методы измерений статических и динамических магнитных свойств кольцевых образцов, а также методики исследования процессов структурной релаксации аморфных сплавов. Представлена математическая модель для описания восходящей и нисходящей ветвей петли гистерезиса.

Третья глава диссертации состоит из 7 разделов и посвящена изложению и обсуждению результатов исследования закономерностей влияния различных факторов терромагнитной обработки в ненасыщающем поле на формирование магнитных свойств, характер перемагничивания и качество магнитно-мягких сплавов на основе железа и кобальта.

В первом разделе показано, что приложение малого магнитного поля при отжиге практически не оказывает влияния на процессы структурной релаксации (на релаксацию напряжений и охрупчивание) аморфных сплавов. Установлено, что как после отжига без поля, так и после отжига в ненасыщающем поле при максимальных температурах обработки в данной работе в аморфных лентах не происходит выделение нанокристаллов.

Во втором разделе проведено изучение закономерностей влияния различных параметров отжига в ненасыщающем магнитном поле на магнитные свойства магнитно-мягкого аморфного сплава на основе кобальта. Для магнитных свойств установлены монотонные зависимости от некоторых количественных параметров термообработки (напряженность прикладываемого поля и диаметр образца). При этом магнитные свойства зависели немонотонно от параметров температуры, скорости охлаждения и времени выдержки. Кроме того, в работе впервые приведены подтверждающие экспериментальные данные и рассмотрена сама идея возможного влияния магнитной подготовки на эффект последующей термической обработки магнитно-мягких материалов. Автором показано, что для сплава 84КХСР существуют такие условия (определено оптимальное сочетание параметров обработки), при которых отжиг в ненасыщающем магнитном поле может быть более эффективной обработкой для улучшения свойств аморфного сплава, чем традиционный отжиг без поля. Положительный эффект от приложения малого магнитного поля при отжиге составил до 39 % по коэрцитивной силе, до 346 % по максимальной магнитной проницаемости, до 280 % по проницаемости в малом поле и до 15 % по потерям на перемагничивание. При этом автором установлено, что наибольший полученный от обработки положительный эффект для разных магнитных свойств наблюдался после отжига в ненасыщающем поле с разными режимами, откуда следует,

что режим обработки материала должен подбираться индивидуально с учетом требований по магнитным свойствам, задаваемых условиями работы конкретного электротехнического изделия.

В третьем разделе показана возможность значительного улучшения магнитных свойств аморфного сплава на основе кобальта после комбинированных термических обработок в ненасыщающем магнитном поле, заключающихся в проведении предварительной термообработки без поля при высокой температуре, обеспечивающей снятие закалочных напряжений, а также последующей обработки в ненасыщающем поле с отдельного нагрева или после подстуживания ниже температуры Кюри для дестабилизации границ доменов и наведения магнитной анизотропии. В случае проведения второй ступени комбинированной обработки при температурах, близких к T_c , двухступенчатая обработка в ненасыщающем поле с подстуживанием приводила к получению более благоприятного комплекса магнитно-мягких свойств сплава, чем обработка с предварительным отжигом (с двукратным нагревом). Дополнительным преимуществом предлагаемой в данном разделе обработки являлась ее повышенная производительность, достигаемая за счет сокращения временных и энергетических затрат.

Четвертый раздел диссертации посвящен исследованию закономерностей влияния параметром отжига в ненасыщающем поле на магнитные свойства магнитно-мягкого аморфного сплава на железной основе. Закономерности изменения магнитных свойств сплава на основе Fe при варьировании различных параметров обработки в ненасыщающем поле в большинстве своем были схожи с таковыми для сплава на основе Co. На основании полученных данных о зависимости эффективности отжига в ненасыщающем поле от исходного уровня изгибных напряжений, созданных навивкой аморфной ленты на кольцевую оправку, автором предложен технологический прием, заключающийся в проведении отжига в ненасыщающем поле на образцах с большим диаметром, обеспечивающим низкий уровень изгибных напряжений, за счет чего происходит значительное снижение коэрцитивной силы и повышение проницаемости в низких полях сплава 2НСР при достаточно высоком уровне максимальной проницаемости и проницаемости в больших полях. Эффективность отжига в ненасыщающем поле на сплаве 2НСР также зависит от степени релаксации напряжений: высокая эффективность предлагаемой обработки в части снижения коэрцитивной силы возможна лишь при малой доле несрелаксировавших внутренних напряжений в аморфной ленте. При этом одновременное снижение коэрцитивной силы и повышение максимальной проницаемости и проницаемости в низких полях по сравнению с отжигом без поля для сплава 2НСР было возможно лишь в узком интервале температур, соответствующем определенному соотношению констант наведенной и магнитоупругой анизотропии. Также как и для сплава 84КХСР, максимально возможная эффективность отжига в ненасыщающем поле в части улучшения различных магнитно-мягких свойств сплава 2НСР наблюдалась после обработок по разным режимам.

В пятом разделе проведено сравнение влияния температуры обработки в ненасыщающем поле на магнитные свойства двух аморфных сплавов на основе Fe с различным содержанием Ni, а также изучено влияние содержания Ni в сплавах на эффективность отжига в ненасыщающем поле по сравнению с отжигом без поля. Показано, что качественно характер зависимостей магнитных свойств сплавов 2НСР и 10НСР от температуры обработки схож. При этом для сплава с повышенным содержанием

Ni 10НСР рост коэрцитивной силы и снижение максимальной проницаемости и проницаемости в низких полях вследствие стабилизации границ доменов более ярко выражены, чем для сплава 2НСР. Приложение малого продольного магнитного поля при отжиге способствовало более заметному улучшению магнитных свойств сплава 10НСР по сравнению с отжигом без приложения поля, в результате эффективность отжига в ненасыщающем поле оказалась более высокой для сплава с повышенным содержанием никеля. Автором приведена интерпретация полученных закономерностей с точки зрения влияния содержания никеля на константы магнитной анизотропии материала. Для сплава 10НСР, как и для сплава 2НСР характерна зависимость эффективности отжига в ненасыщающем поле от степени завершенности процесса релаксации напряжений.

В шестом разделе продемонстрированы результаты исследования влияния трех наиболее значимых факторов отжига в ненасыщающем поле (температуры, напряженности приложенного поля и диаметра образца) на величины обратимой и необратимой составляющих индукции, определявшихся путем математического моделирования петель гистерезиса аморфных сплавов после различных термообработок. Представляет интерес сама методика анализа преимущественного механизма перемагничивания по соотношению обратимого и необратимого вкладов в индукцию, а также возможность разделения этих вкладов с помощью математической модели петли гистерезиса, предложенной автором. Показано, что после отжига в ненасыщающем продольном магнитном поле обратимый вклад в индукцию всегда ниже, а необратимый вклад выше, чем после отжига без поля. Для трех рассматриваемых сплавов при температурах обработки, отвечающих одновременному улучшению всех магнитных свойств сплавов в результате отжига в ненасыщающем поле, наблюдались низкий обратимый вклад и высокий необратимый вклад в индукцию. Отжиг в ненасыщающем поле на образцах с низким исходным уровнем изгибных напряжений привел к повышению обратимой и снижению необратимой составляющей индукции по сравнению с образцами с более высоким уровнем исходных изгибных напряжений.

Изучение формы петли гистерезиса аморфных сплавов показало, что отжиг в ненасыщающем магнитном поле всегда приводит к повышению прямоугольности петли гистерезиса. Для аморфных сплавов 2НСР и 10НСР после отжига в ненасыщающем поле происходило устранение перминварной петли гистерезиса, однако в зависимости от приложенного при обработке поля могли сохраняться искажения, приводящие к асимметрии петли гистерезиса, а также к сохранению ее смещения по осям поля и индукции. Кроме того, показана возможность возникновения специфического типа перетянутости петли гистерезиса сплава 2НСР в результате отжига в ненасыщающем поле с образованием петли в виде песочных часов, сопровождающимся значительным уменьшением коэрцитивной силы.

Исследование кривых намагничивания аморфных сплавов показало, что после отжига в ненасыщающем поле процесс необратимого намагничивания большими скачками Баркгаузена начинает протекать в меньших полях, что сопровождается снижением поля окончания участка постоянной проницаемости на кривой намагничивания, а также уменьшением напряженности поля, вплоть до которого выполняется квадратичный закон намагничивания Рэлея.

В седьмом разделе диссертации исследовалась стабильность статических магнитных свойств аморфных сплавов в течение 6 месяцев. Для исследованных сплавов

коэрцитивная сила слабо изменялась по абсолютной величине при выдержке при комнатной температуре в течение 1-24 недель. Для максимальной проницаемости сплавов 84КХСР и 10НСР после отжига в ненасыщающем поле также была характерна достаточно высокая временная стабильность (относительные изменения за 6 месяцев составили не более 11 %). Для сплава 2НСР изменения максимальной проницаемости после обработки были наиболее значительными и составили 16-41 %. Наименьшую стабильность при вылеживании продемонстрировала проницаемость в низких полях, относительные изменения которой для разных сплавов составляли десятки процентов.

В заключении диссертации приведены основные выводы по результатам работы.

Научная новизна диссертационного исследования

В целом, работа содержит новые научные результаты, которые обладают как фундаментальной, так и прикладной ценностью, наиболее существенными из которых являются следующие:

1. Впервые выявлены закономерности влияния отжига в ненасыщающем магнитном поле на магнитные свойства и характер перемагничивания и намагничивания аморфных сплавов на основе железа и кобальта.

2. Впервые установлено, что даже в случае приложения малых магнитных полей при отжиге возможно значительное улучшение магнитно-мягких свойств различных аморфных сплавов по сравнению с отжигом без поля. Наиболее значительное улучшение магнитно-мягких свойств аморфных сплавов на основе Fe/Co по сравнению с отжигом без поля происходит в результате термомагнитной обработки с приложением такого поля, измеренного по полевой зависимости остаточной индукции аморфного сплава, выше которого остаточная индукция перестает изменяться.

3. Впервые достаточно обоснованно представлен механизм влияния малых магнитных полей при отжиге на формирование магнитных свойств и характер перемагничивания аморфных сплавов.

4. Впервые предложено применять модель петли гистерезиса с использованием дробно-линейной функции в качестве способа обработки экспериментальных данных для разделения обратимой и необратимой составляющих индукции.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций в диссертации подтверждается, во-первых, корректностью применения при проведении экспериментов апробированного в научной практике исследовательского и аналитического аппарата для аморфных магнитно-мягких сплавов, во-вторых, согласованностью полученных результатов, на основании которых были сделаны выводы, с известными ранее теоретическими и экспериментальными данными для изучаемых объектов. Основные результаты исследований успешно опубликованы в рецензируемых научных изданиях и апробированы на конференциях разного уровня: по работе сделано 10 публикаций, из которых 4 статьи опубликованы в изданиях с высоким импакт-фактором, входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Практическая значимость работы

- Установлено, что отжиг в ненасыщающем продольном магнитном поле аморфных сплавов на основе Fe и Co способствует дополнительному снижению

коэрцитивной силы (на десятки процентов) и повышению магнитной проницаемости (максимальной и измеренной в низких полях – на десятки-сотни процентов) по сравнению с отжигом без приложения поля.

- Для кольцевых магнитопроводов из аморфных сплавов 84КХСР и 10НСР, подвергнутых отжигу в ненасыщающем поле, характерна достаточно высокая стабильность доменной структуры, в связи с чем, изменения магнитных свойств за 6 месяцев с момента термической обработки, в том числе, тех магнитных параметров, которые определяются магнитной текстурой, были незначительными.

- Показано, что проведение комбинированной двухступенчатой термомагнитной обработки в ненасыщающем поле позволяет получить более высокий уровень магнитно-мягких свойств аморфного сплава 84КХСР, чем после одноступенчатых обработок, что в совокупности с сокращением времени на проведение термической обработки (примерно на 30 %) и возможностью получения удовлетворительных магнитных свойств без охрупчивания демонстрирует перспективы практического применения такой обработки.

- Отжиг в ненасыщающем поле с применением при обработке кольцевых образцов большого диаметра, способствующих уменьшению магнитоупругой анизотропии, позволил одновременно получить наиболее низкую коэрцитивную силу и наиболее высокую низкополевую проницаемость аморфного сплава 2НСР среди всех проведенных серий обработок с варьированием различных факторов ТМО, что в сочетании с достаточно высокими значениями максимальной проницаемости продемонстрировало высокую эффективность предлагаемого технологического приема.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

В работе получен ряд результатов, которые представляют интерес для специалистов и организаций, занимающихся исследованиями в области физики магнитных явлений, а также технологии магнитно-мягких материалов. Результаты и выводы диссертации могут быть использованы в ряде научных организаций и предприятий РФ: ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, МГУ им. М.Ю. Ломоносова, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, НИТУ МИСИС, ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», ПАО «Ашинский метзавод», ПАО «МСТАТОР», ООО «НПК «АВТОПРИБОР» и ряде других.

Замечания по работе

1. Известно, что в магнитных сплавах имеется сильная обратная корреляция между коэрцитивной силой и величиной проницаемости в малых полях. Это в целом можно наблюдать на рисунках 8 и 10 автореферата. Однако некоторые точки не поддаются этой закономерности, например при 400 °С в сплаве 2НСР как при приложении поля так и без него наблюдается минимальная коэрцитивная сила, но при этом при этой температуре происходит довольно резкое снижение проницаемости в низком поле, хотя ожидается напротив её рост. Просьба прокомментировать, с чем это может быть связано.

2. Автор в своей работе в основном интерпретировал эффект от отжига в ненасыщающем магнитном поле с точки зрения эффекта в виде частичной или полной дестабилизации границ доменов. Может ли эффект быть связан с изменениями в ближнем порядке расположения атомов?

3. Вызывает сомнения адекватность использования метода парного корреляционного анализа с вычислением коэффициента Пирсона для некоторых явно нелинейных зависимостей (например, зависимости коэрцитивной силы от напряженности поля при отжиге для сплава 84КХСР в серии обработок при 240 °С).

4. В качестве замечания по работе можно выделить отсутствие патента или ноу-хау на предлагаемые в диссертации решения в области технологии магнитно-мягких материалов.

Заключение

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают общей высокой оценки результатов, полученных в диссертационной работе. Диссертация Е.Н. Токмаковой логично построена и изложена грамотным научным языком. Полученные в ходе исследований графики зависимостей полностью иллюстрируют основные результаты. По актуальности, достоверности, научно-методическому уровню исследования, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертация, безусловно, соответствует всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС», а автор работы, Токмакова Екатерина Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – «Материаловедение».

Диссертация, автореферат Токмаковой Е.Н. и отзыв ведущей организации на работу обсуждены и приняты на заседании Научно-технического совета Научного центра качественных сталей ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», протокол № 6 от «24» сентября 2024 г.

Директор Научного центра качественных сталей ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», д.т.н., профессор

Г.А. Филиппов

Ученый секретарь ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», к.т.н.

Т.П. Москвина

Филиппов Георгий Анатольевич, специальность 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Данные об организации:

Государственный научный центр Федеральное государственное унитарное предприятие «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. E-mail: chermet@chermet.net.