

Министерство промышленности и торговли
Российской Федерации
Государственный научный центр
Российской Федерации



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

Федеральное государственное унитарное предприятие
(ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»)

105005, г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2
Тел. (495) 777-93-01; Факс (495) 777-93-00
ИНН/КПП 7701027596/770101001
E-mail: chermet@chermet.net
www.chermet.net

_____ 20__ г. № 48/1240
На № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. генерального директора
ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»


В.А. Углов
«14» сентября 2016 г.


ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ на диссертационную работу

Могильникова Павла Сергеевича «Закономерности влияния процессов структурной релаксации на магнитные свойства и механическое поведение аморфных сплавов на основе кобальта с очень низкой магнитострикцией ($\lambda_s < 10^{-7}$)», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

Развитие современной техники вызывает потребность в поисках и разработке новых материалов, обладающих не только более высокими служебными свойствами, чем существующие, но и таким сочетанием различных по своей природе свойств (физических, механических, химических), которое не может быть достигнуто на базе традиционных кристаллических материалов. Таким новым классом материалов являются аморфные металлические сплавы.

В аморфных сплавах отсутствует дальний порядок в расположении атомов (трансляционная симметрия), а следовательно, отсутствуют специфические для кристаллических тел дефекты атомной структуры. Аморфному состоянию присуща также высокая фазово-химическая однородность. Аморфные сплавы, независимо от концентрации компонентов и их природы, представляют собой однофазную систему, состоящую из пересыщенного твердого раствора, атомная структура которого подобна атомной структуре переохлажденной жидкости. Именно эти особенности строения аморфных сплавов определяют не только характерный для них комплекс физико-механических свойств, но и уникальное, не характерное для кристаллических тел, их сочетание.

В зависимости от природы компонентов аморфные сплавы обладают прекрасными функциональными свойствами. Они уже прочно заняли свою нишу и в производстве, и в применении. Основная масса производимых аморфных сплавов используется в качестве электротехнических материалов для различного рода трансформаторов и других устройств. Обладая почти идеальной фазово-структурной

однородностью и высоким удельным электрическим сопротивлением, аморфные сплавы имеют чрезвычайно низкие потери на перемагничивание. Другая область современной техники, поглощающая аморфные сплавы, – это радиоэлектронная промышленность и приборостроение. Для этих отраслей техники используют аморфные сплавы на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией, которые обладают великолепными гистерезисными магнитными свойствами в малых полях. Проявляется всё более четкая тенденция к производству готовых стандартных сердечников. В частности, количество выпускаемых малогабаритных импульсных трансформаторов исчисляется десятками миллионов в год.

Получаемая в результате сверхбыстрой закалки из расплава аморфная фаза является не только метастабильной по отношению к кристаллическому состоянию, но она является неравновесной. В состоянии равновесия аморфная фаза может быть переведена путем отжига, проводимого, естественно, ниже температуры кристаллизации. Переход (релаксация) аморфной фазы в состояние, в той или иной степени близкое к равновесию, осуществляется через ряд превращений. Протекание процессов структурной релаксации сопровождается изменением всех физико-механических свойств аморфных сплавов. В случае же ферромагнитных сплавов в наибольшей степени изменяются гистерезисные магнитные свойства, то есть свойства, во многом определяющие практическую ценность данного класса материалов.

Ряд внутренне присущих аморфным сплавам недостатков сдерживает более широкое их применение в современной технике. Основные из них: температурно-временная нестабильность магнитных свойств, склонность к охрупчиванию, сильная зависимость магнитных свойств от условий аморфизации и термической обработки. Аморфные сплавы могут в результате термической обработки в широких пределах изменять свои магнитные свойства как в сторону их улучшения, так и ухудшения. Поэтому выявление и физическое обоснование тех режимов термической обработки, которые обеспечивают максимально достижимый их оптимальный уровень, представляется актуальной задачей.

Несмотря на весьма большое количество работ, посвященных формированию гистерезисных магнитных свойств в аморфных сплавах разных классов, ряд вопросов остается ещё открытым. Это, в первую очередь, относится к аморфным сплавам на основе кобальта с аномально низкой магнитострикцией насыщения ($\lambda_s \leq 10^{-7}$). Вопросы, относящиеся к указанным выше сплавам, представляют не только научно-познавательный, но и практический интерес.

Цель диссертационной работы заключается в выяснении вопроса о том, какие особенности могут быть присущи аморфным сплавам на основе кобальта с очень низкой магнитострикцией ($\lambda_s < 10^{-7}$) при формировании в них магнитных свойств в процессе отжига и какие особенности механического поведения характерны для этих аморфных сплавов. Для достижения поставленной цели на основе изучения модельного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ с очень низкой магнитострикцией ($\lambda_s < 10^{-7}$) решались частные задачи, решение которых отражено в 8 разделах третьей главы диссертации.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 202 страницах машинописного текста,

включая 65 рисунков и 4 таблиц. Рукопись состоит из введения, обзора литературы, методической части, результатов экспериментов и их обсуждения, выводов, списка литературы, состоящего из 173 наименований.

В первой главе приведен обзор и анализ литературных данных по теме диссертации. Изложены современные представления о структуре аморфных сплавов. Приводятся виды магнитной анизотропии, возникающие в результате закалки из жидкого состояния, либо индуцированные различными видами термообработок. Обсуждаются релаксационные процессы, протекающие при нагреве аморфных сплавов, и факторы, определяющие уровень их гистерезисных магнитных свойств.

Во второй главе приводятся составы и свойства модельного аморфного сплава с очень низкой магнитострикцией ($\lambda_s < 10^{-7}$) и аморфных сплавов, привлекаемых для оттенения особенностей свойств первого из них. Здесь же дается описание методик: измерения гистерезисных магнитных свойств и магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена; определения магнитострикции насыщения; термического анализа; измерения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей; измерения изгибных напряжений; определения параметра пластичности.

В третьей главе диссертации изложены результаты экспериментов, выявленные закономерности и их физическая интерпретация.

В первом разделе третьей главы изучены процессы структурной релаксации в модельном сплаве и их влияние на гистерезисные магнитные свойства и интенсивность магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена. Характер кривых зависимости магнитных свойств от температуры изохронного отжига, проводимого ниже точки Кюри (260°C), однозначно свидетельствует о развитии при этих температурах процесса стабилизации границ магнитных доменов вследствие направленного упорядочения: наблюдается эффект температурного провала проницаемости; коэрцитивная сила образует ярко выраженный максимум, а также наблюдается эффект термической обратимости изменения магнитных свойств (после предварительного отжига ($T_a > T_c$) с последующим быстрым охлаждением вновь происходит деградация магнитных свойств при повторном изохронном отжиге).

При температурах отжига, превышающих точку Кюри (260°C) возникает деградация ГМС по отношению к тому их уровню, который можно было бы ожидать, если бы в изученном сплаве происходила только гомогенизация аморфной фазы. Показано, что наблюдаемые при $T_a > T_c$ закономерности вызваны процессами кластеринга, о чём свидетельствуют данные, полученные диссертантом методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Из этих данных следует, что развитие кластеризации до температуры отжига 250°C отсутствует. Интенсивность малоуглового рассеяния достигает апогея при температуре отжига в районе 375°C , а затем при $T_a > 375^\circ\text{C}$ происходит ее резкое уменьшение. Последняя закономерность интерпретируется как эффект частичного растворения.

Установлено, что в изученном модельном сплаве наблюдается весьма высокая пространственная однородность магнитных шумов по сравнению с таковой в аморфных сплавах на основе железа с $\lambda_s \sim 35 \cdot 10^{-6}$. Изменение количества скачков

Баркгаузена по длине ленты в изученном сплаве не превышает 10%. В сплавах на основе железа уровень магнитных шумов может изменяться в 2 и более раз. Установлено также, что стабилизация границ доменов вследствие направленного упорядочения (при $T_a < T_c$) приводит к существенному уменьшению как малых, так и больших скачков Баркгаузена, но одновременно обуславливает деградацию гистерезисных магнитных свойств. Определены интервалы температур отжига, которым отвечают вполне удовлетворительные гистерезисные магнитные свойства при одновременном относительно низком уровне магнитных шумов. Анализ экспериментальных данных позволил диссертанту предположить, что такая ситуация возникает при некоторой оптимальной концентрации кластеров.

Во втором разделе диссертант впервые показал, что развитие изотропного по композиционному ближнего порядка может вносить свой вклад в деградацию магнитных свойств. Сделано заключение о термической обратимости гистерезисных магнитных характеристик. Этот эффект был впервые обнаружен диссертантом.

Третий раздел посвящен выявлению закономерностей влияния термомагнитной обработки в поперечном магнитном поле на проницаемость модельного сплава. Этот вид термической обработки имеет то преимущество, что он существенно уменьшает временную нестабильность этого свойства. Диссертант объяснил, почему проницаемость в зависимости от температуры термомагнитной обработка в поперечном поле изменяется по кривой с максимумом. Он также показал, что максимум проницаемости достигается при коэффициенте прямоугольности петли гистерезиса, величина которого отвечает теоретическим предсказаниям. Диссертант установил режимы обработки, обеспечивающие максимальные значения проницаемости и её повышенную временную стабильность.

В четвертом разделе приведены данные по влиянию изгибных напряжений на динамические ГМС, измеренные в широком диапазоне частот внешнего магнитного поля. Выполненные эксперименты показали, что характер зависимости этих свойств от диаметра тороида зависит от частоты внешнего магнитного поля. Для исходных образцов при низких частотах < 1 кГц динамическая коэрцитивная сила практически не зависит от диаметра навивки. При высоких частотах динамическая коэрцитивная сила уменьшается с ростом диаметра тороида.

После высокотемпературного отжига при 390°C величина проницаемости сильно зависит от скорости охлаждения после такого отжига. При относительно медленном охлаждении (на воздухе или с печью) наблюдаются качественно те же закономерности, которые присущи исходным образцам.

Совсем другая картина наблюдается в случае быстрого охлаждения после отжига при 390°C . При всех применяемых в работе частотах впервые наблюдалась весьма отчетливо выраженная зависимость проницаемости от диаметра тороида. Кроме того, проницаемость не уменьшается, как можно было ожидать, а возрастает с уменьшением с увеличением напряжений изгиба.

В пятом разделе изучено обнаруженное диссертантом явление обратимости в процессе отжига остаточных изгибных деформаций в лентах, свободных от внешних

напряжений. Это явление проявляется в том, что во время отжига свободных от внешних напряжений ленты подвергаются полному или частичному выпрямлению. Объяснение открытого явления дано в рамках предположения, что полное выпрямление лент происходит тогда, когда они находятся в чисто неупругом напряженно-деформированном состоянии, а неполное, когда релаксация напряжений приводит не только к появлению обратимой неупругой деформации вследствие вязкого течения – сугубо необратимого процесса.

Шестой раздел посвящен изучению вопроса о закономерностях влияния величины исходных изгибных напряжений на их релаксацию в процессе отжига в аморфных сплавах разных классов. Показано, что уровень исходных изгибных напряжений может оказывать весьма сильное иницирующее влияние на развитие их релаксации в процессе отжига. Это относится как к модельному аморфному сплаву на основе кобальта, так и на основе железа. В изученных безметаллоидных аморфных сплавах на основе кобальта эффект влияния величины исходных изгибных напряжений на развитие их релаксации во время отжига отсутствует.

Выявленные закономерности в отношении химического состава сплавов, в которых проявляется описанный эффект, дают основание связывать его появление с характером межатомного взаимодействия. Когда в сплавах с металлоидами направленные связи ковалентного типа преобладают над связями металлического типа, имеющими сферическую симметрию, описанный эффект отсутствует.

Показано, что в случае аморфных сплавов, для которых характерен описанный выше эффект влияния исходных изгибных напряжений на развитие релаксационных процессов, энергия активации является двухфакторной величиной. Она зависит не только от состава сплава, но и от уровня исходных изгибных напряжений. Поэтому для этих сплавов рассчитанная по кинетическим релаксационным функциям энергия активации не может рассматриваться как характеристика материала.

В седьмом разделе изучены закономерности охрупчивания и определены условия оптимизации магнитных свойств в отсутствие вязко-хрупкого перехода в модельном сплаве. Показано, что при варьировании времени выдержки от 5 до 600 мин температура вязко-хрупкого перехода уменьшается от 335°C до 275°C и, что зависимость температуры охрупчивания от времени выдержки можно описать уравнением Аррениуса. Охрупчивание при температурах отжига выше и ниже 300°C описывается разными кинетическими параметрами. Определен режим термообработки, обеспечивающий весьма высокое значение проницаемости, равное около 50 000, без перехода изученного сплава в хрупкое состояние.

В восьмом разделе диссертации рассматривается вопрос о влиянии скорости закалки и температуры разлива на качество поверхности и магнитные свойства аморфных лент сплава, обладающего очень низкой магнитострикцией ($\lambda_s < 10^{-7}$).

Показано, что варьирование скорости закалки и температуры разлива в изученных пределах практически не отражается на величине ГМС, величине ВСП и значении точки Кюри. В то же время параметры спиннингования существенно влияют на качество контактной поверхности лент. Дана интерпретация обнаруженным

закономерностям, базирующаяся на предположении, что «поверхностный» пиннинг границ доменов, обусловленный теми напряжениями, которые порождаются поверхностными дефектами, из-за малости магнитострикции не сказываются на уровне гистерезисных магнитных свойств.

В диссертационной работе получен ряд **существенных научных результатов**:

- Впервые изучены закономерности влияния процессов структурной релаксации на характеристики магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена в сплаве на основе кобальта. Показано, что для изученного модельного сплава характерна относительно высокая пространственная однородность магнитных шумов. Установлены режимы отжига, при которых формируются весьма удовлетворительные гистерезисные магнитные свойства в сочетании с низкими магнитными шумами.
- Выявлены закономерности влияния напряжений изгиба на динамические гистерезисные магнитные свойства, измеренные при частотах магнитного поля от 0,1 до 20 кГц. Установлено, что при низких частотах динамическая коэрцитивная сила не зависит от величины изгибных напряжений, а проницаемость, напротив, не зависит от этих напряжений при высоких частотах магнитного поля и зависит от них при низких. В случае образцов охлажденных после высокотемпературного отжига (390 °С) в воде, обнаружен аномальный эффект увеличения проницаемости с увеличением изгибных напряжений.
- Изучены закономерности влияния термомагнитной обработки в поперечном поле на проницаемость изученного модельного сплава. Обнаружено, что проницаемость, как функция температуры отжига или времени выдержки, описывается кривой с максимумом.
- Обнаружено явление обратимости остаточных изгибных напряжений, проявляющееся в том, что в процессе отжига свободные от внешних изгибных напряжений ленты аморфных сплавов подвергаются полному или частичному выпрямлению.
- Применительно к модельному сплаву $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ и к сплаву на основе железа $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_8\text{B}_{13}$ показано, что уровень исходных изгибных напряжений может оказывать весьма сильное влияние на развитие их релаксации в процессе отжига.
- Изучено влияние условий спиннингования на магнитные свойства и качество поверхности лент аморфного сплава $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ с очень низкой магнитострикцией ($\lambda_s < 10^{-7}$). Показано, что варьирование скорости заковки и температуры разлива в изученных пределах практически не отражается на величине гистерезисных магнитных свойств и величине временного спада проницаемости. В то же время параметры спиннингования существенно влияют на качество контактной поверхности лент.

Вышеперечисленные результаты являются оригинальными и удовлетворяют требованиям новизны, предъявляемым к диссертационной работе.

Практическая значимость

- Сформулированы принципы выбора режимов термической обработки, обеспечивающих оптимальные магнитные свойства в изученном модельном сплаве, а также указаны их конкретные параметры.
- Показано, что изученный модельный сплав обладает сравнительно низким уровнем магнитных шумов. Установлена принципиальная возможность создавать путем подбора соответствующих режимов термической обработки состояний с удовлетворительными магнитными свойствами в сочетании с низкими магнитными шумами.
- Обнаружены закономерности влияния величины изгибных напряжений на динамические гистерезисные магнитные свойства в широком диапазоне частот внешнего магнитного поля.
- Получены данные по влиянию времени выдержки при отжиге на развитие процесса охрупчивания. На основе этих данных установлены режимы отжига, обеспечивающие получение оптимальных магнитных свойств в сочетании с удовлетворительной пластичностью.

Достоверность научных результатов диссертационной работы обеспечивается проведением комплексных исследований с использованием различных взаимодополняющих физических методов, применением алгоритмов математической обработки экспериментальных данных с помощью современных программ и сравнением полученных результатов с литературными данными.

Результаты работы опубликованы в 13 печатных работах в реферируемых российских журналах из перечня ВАК, а также 6 тезисах докладов в сборниках тезисов и аннотаций международных конференций, научных школ и семинаров. Диссертация изложена грамотно, построена логично. Полученные в ходе работы рисунки и графики зависимостей, достаточно полно иллюстрируют основные результаты.

Замечания по диссертации

1. Хотелось бы видеть в тексте диссертации и в выводах более четкое разделение на научные результаты, полученные непосредственно автором и на их возможную трактовку, основанную на литературных данных.
2. К сожалению, в общих выводах по диссертации четко не сформулировано, какие из особенностей гистерезисных магнитных свойств обусловлены низкой магнитострикцией изученного в работе модельного аморфного сплава на основе кобальта.
3. В тексте диссертации и автореферата используются неудачные термины (аморфная лента, кластеринг).

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают общей высокой оценки результатов, полученных в диссертационной работе.

Заключение

В автореферате и цитируемых статьях полностью отражено содержание работы. Изложенный в диссертации материал свидетельствует о высокой научной квалификации П.С. Могильникова, а диссертация является законченной квалификационной исследовательской работой, посвященной решению актуальной научной проблемы, имеющей фундаментальное и практическое значение. Ее результаты могут быть с успехом использованы в практике проведения научных исследований в ряде научных организаций России: МГУ, МИСиС, Институт физики металлов УрО РАН, ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН и ряде других. Кроме того они могут быть использованы при чтении курса лекций по специальности «физика конденсированного состояния» и «физика магнитных явлений» в ряде образовательных учреждений России.

По актуальности, достоверности, научно-методическому уровню исследования, научной новизне и значимости полученных результатов диссертация, безусловно, соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ и паспорта специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния». Ее автор П.С. Могильников заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

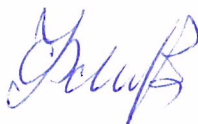
Диссертационная работа П.С. Могильникова «Закономерности влияния процессов структурной релаксации на магнитные свойства и механическое поведение аморфных сплавов на основе кобальта с очень низкой магнитострикцией ($\lambda_s < 10^{-7}$)» заслушана и обсуждена на заседании научно-технического Совета Института металловедения и физики металлов ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» 1 декабря 2016 г. (протокол № 12).

Зам. Председателя НТС ИМФМ ЦНИИчермет,
к.т.н.



Ковалев
Анатолий Иванович

Ученый секретарь НТС,
к.ф.-м.н.



Филиппова
Варвара Петровна