

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «ПРОМЕТЕЙ»
ИМЕНИ И.В. ГОРЫНИНА
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

УДК 699.888:539.213.2

ГРНТИ 53.49.07

На правах рукописи



МАЗЕЕВА АЛИНА КОНСТАНТИНОВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ В АМОРФНЫХ И
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА ДЛЯ
ЗАЩИТНЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ЭКРАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность

05.16.09 — материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Кузнецов Павел Алексеевич

Санкт-Петербург

2017

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ГЛАВА 1. Основные направления работ в области исследования аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов и их применения для систем магнитной и электромагнитной защиты | 12 |
| 1.1 Экранирование магнитных полей | 12 |
| 1.2 Процессы намагничивания в магнитных материалах | 19 |
| 1.3 Структура и свойства аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов | 25 |
| 1.4 Особенности доменной структуры аморфных сплавов | 31 |
| 1.5 Термическая обработка аморфных сплавов | 33 |
| 1.6 Старение аморфных и нанокристаллических сплавов | 44 |
| 1.6.1 Температурное старение..... | 45 |
| 1.6.2 Воздействие коррозионных факторов..... | 50 |
| 1.6.3 Используемые покрытия для аморфных сплавов | 53 |
| 1.7 Применение экранирующих материалов..... | 58 |
| Выводы по главе 1 | 61 |
| ГЛАВА 2. Используемые материалы. Методическое и метрологическое обеспечение создания электромагнитных экранов..... | 64 |
| 2.1 Исследуемые материалы | 64 |
| 2.2 Определение распределения намагниченности по объёму ленты | 65 |
| 2.3 SQUID-магнитометрия | 67 |
| 2.4 Определение температуры кристаллизации аморфных сплавов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) | 68 |
| 2.5 Рентгеновская дифракция для определения степени аморфности и размеров нанокристаллитов | 70 |
| 2.6 Климатические испытания | 73 |

| | | |
|--|---|-----|
| 2.7 | Метод определения адгезии полимерного покрытия к металлической ленте | 76 |
| 2.8 | Измерение коэффициента экранирования | 79 |
| 2.9 | Наблюдение доменной структуры с применением магнитооптического эффекта Керра | 82 |
| | Выводы по главе 2 | 85 |
| ГЛАВА 3. Экспериментальные исследования аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта | | |
| 3.1 | Влияние режимов термической обработки на магнитные свойства | 86 |
| 3.2 | Влияние распределения намагниченности по объёму ленты на магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта | 91 |
| 3.3 | Влияние водяного пара и воды на распределение намагниченности и магнитные свойства сплавов на основе кобальта | 98 |
| 3.4 | Влияние технологического полимерного покрытия на свойства лент и распределение намагниченности | 111 |
| | Выводы по главе 3 | 123 |
| ГЛАВА 4 Экспериментальные исследования аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов на основе железа | | |
| 4.1 | Влияние меди на динамические свойства сплава АМАГ-200 | 125 |
| 4.2 | Эволюция структуры сплава АМАГ-200 в процессе термической обработки | 127 |
| | Выводы по главе 4 | 133 |
| ГЛАВА 5. Стабильность магнитных свойств исследуемых сплавов | | |
| 5.1 | Температурное старение сплава АМАГ-172 | 134 |
| 5.2 | Временное старение сплава на основе кобальта | 143 |
| 5.3 | Воздействие климатических факторов | 147 |
| | Выводы по главе 5 | 153 |
| ГЛАВА 6. Практическое использование результатов работы | | |
| | ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 154 |
| | | 156 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 159 |
| ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ | 170 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 172 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б | 173 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В | 174 |

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день актуальной задачей является защита от повышенного уровня техногенных магнитных (МП) и электромагнитных полей (ЭМП), которые могут вызывать негативные последствия для жизнедеятельности биологических объектов, в том числе человека, вплоть до глобальных масштабов, а также приводить к сбоям в работе электротехнического и электронного оборудования. Для регламентирования предельно допустимых значений постоянных и переменных магнитных полей в России и за рубежом разрабатываются нормативные документы, включающие в себя различные директивы (такие как директивы Европейского союза №89/336, №91/263 и №92/31), санитарные нормы для населения и обслуживающего персонала (например, ГН 2.1.8/2.2.4.2262-07), стандарты в области электромагнитной совместимости (ЭМС) (такие как ГОСТ Р 50648-94 «Устойчивость к магнитным полям промышленной частоты», ГОСТ Р 51317.4.3-99 «Устойчивость к радиочастотному электромагнитному полю», ГОСТ 29339-92 «Защита информации от утечки за счет побочных электромагнитных излучений и наводок. Общие технические требования») и т.д., вынуждающие искать способы защиты от МП и ЭМП за счёт ослабления поля.

Согласно принятым европейским и российским документам, необходима обязательная сертификация технических средств на соответствие требованиям по ЭМС. Это позволит снизить взаимное влияние радиокomпонентов, улучшить электромагнитную совместимость различных систем, а также экологические условия окружающей среды, что является важнейшим направлением развития техники на современном этапе [1].

В ряде случаев наиболее эффективным и целесообразным способом защиты от МП и ЭМП в низкочастотной области (рабочие частоты менее 300 кГц) является пассивное экранирование с использованием специальных экранирующих материалов с высокой магнитной проницаемостью, порядка 10^3 и выше. Традиционно для этой цели применяются такие материалы, как электротехническая сталь, пермаллой, μ -металл и т.д. Однако в связи с постоянным ужесточением требований к системам магнитной и электромагнитной защиты необходимо искать новые технические решения и новые материалы с повышенными свойствами в широком диапазоне частот, от постоянных полей до гигагерцовых диапазонов, с тенденцией сохранения или уменьшения массогабаритных характеристик готового изделия.

Перспективными материалами в этом направлении являются аморфные и нанокристаллические сплавы на основе кобальта и железа, полученные методом сверхбыстрой закалки расплава (спиннингования). Такие сплавы в исходном состоянии обладают свойствами, на порядок превышающими свойства традиционных кристаллических материалов, таких как пермаллой. Термодинамически неравновесная структура аморфных сплавов, с одной стороны, открывает широкие возможности для управления их свойствами посредством различных обработок и получения стабильного уровня требуемых свойств, однако с другой стороны, может приводить к деградации свойств при неконтролируемом воздействии внешних факторов в течение длительной эксплуатации и наблюдению нестабильности свойств материала.

Что касается технологических факторов, влияющих на формирование свойств, то наиболее эффективным и производительным методом является термическая обработка (ТО). При этом, по мнению ряда исследователей, возможна реализация различных механизмов формирования магнитных свойств:

- согласно работам К. Судзуки, Ф.Е Люборского, И.Б Кекало, А.М Глезера и др, имеет место релаксация закалочных напряжений при нагреве до температур, значительно меньших температуры объёмной кристаллизации, в результате чего облегчаются процессы намагничивания и повышается магнитная мягкость сплава;

- согласно работам Н.А Скулкиной, на поверхности ленты аморфного сплава формируется аморфно-кристаллический слой, в результате чего возникают остаточные растягивающие напряжения, приводящие к перераспределению намагниченности по объёму ленты и, соответственно, изменению свойств;

- согласно работам G. Herzer, повышение магнитной мягкости происходит за счёт формирования объёмной аморфно-нанокристаллической структуры с оптимальным размером нанокристаллитов и соотношением аморфной и кристаллической фаз.

Несмотря на большой научный и практический интерес к аморфным и нанокристаллическим сплавам, на данный момент не существует универсального подхода к описанию процессов, происходящих при термической обработке и формирующих магнитные свойства данных сплавов. И если для сплавов на основе железа имеется относительно большое количество публикаций по их исследованию, то для аморфных сплавов на основе кобальта их существенно меньше.

Кроме того, аморфные ленты в состоянии поставки имеют значительный разброс по химическому составу. В связи с этим возникает задача определения критериев входного контроля и исследование механизмов формирования требуемых магнитных свойств на примере конкретных аморфных сплавов, используемых для изготовления защитных магнитных экранов.

Одним из технических решений использования лент для экранирования является создание гибкого металлополимерного экрана, где полимерная плёнка, как, например, ПЭТФ-плёнка, используемая в экранах MAP-1К и MAP-1Ф экспериментального производства ЦНИИ КМ «Прометей» и MS-F и MS-FR производства Hitachi Metals, выполняет одновременно монтажные и защитные функции. Однако по имеющимся данным, любые покрытия, наносимые на магнитомягкие сплавы, могут приводить к снижению магнитной проницаемости. В связи с этим необходимо исследовать влияние таких покрытий на магнитные свойства и способы их сохранения.

При расширении диапазона рабочих частот защитных материалов одним из основных направлений является создание композиционных материалов из нескольких компонентов, различных по своим магнитным характеристикам. Так, в переменных полях высокой частоты лучшие характеристики показывают сплавы на основе железа, в частности, сплавы типа Finemet. Химический состав сплава, позволяющий получать наилучшие магнитные свойства, был предложен Yoshizawa ($\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$), в дальнейшем в него вносились корректировки. Однако этот сплав, в первую очередь, рассматривался с точки зрения получения высоких статических магнитных свойств. Работ, посвящённых изучению формирования динамических магнитных свойств в зависимости от получаемой структуры, на данный момент недостаточно. В частности, не установлены закономерности влияния содержания меди, как основного элемента, инициирующего кристаллизацию и дальнейшее структурообразование, на формирование динамической магнитной проницаемости сплава.

Важным аспектом практического применения разрабатываемого материала является знание его поведения при длительном воздействии рабочих факторов. В условиях эксплуатации при воздействии внешних факторов, таких как коррозионные среды, климатические факторы, механические напряжения, технологические покрытия и т.д., свойства аморфных и нанокристаллических сплавов могут также изменяться ввиду

неравновесности их структуры. Эта малоизученная область требует проведения дополнительных комплексных исследований.

Научная новизна

1. Впервые определена корреляционная зависимость максимальной магнитной проницаемости от доли доменов с ортогональной намагниченностью в аморфном сплаве АМАГ-172 системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B. При доле доменов с ортогональной намагниченностью менее 5 % представляется возможным достигать значений $\mu_{\max} = 800\ 000$ и более.

2. Впервые предложен метод определения знака магнитострикции сплавов системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B, обладающих близкой к нулю магнитострикцией насыщения, посредством кратковременной обработки поверхности водой или водяным паром. Показано, что насыщение сплавов кислородом на 15-25 % относительно состояния сразу после термической обработки в ходе такого воздействия приводит к перераспределению намагниченности по объёму ленты: увеличение объёмной доли доменов с ортогональной намагниченностью указывает на отрицательный знак магнитострикции насыщения, уменьшение объёмной доли доменов с ортогональной намагниченностью – на положительный знак магнитострикции насыщения.

3. На основании изучения механизмов контролируемой кристаллизации в сплавах системы Fe-Cu-Nb-Si-B установлено, что для достижения высоких динамических магнитных свойств: действительной части магнитной проницаемости не менее 2500 в диапазоне частот до 1 МГц и не менее 1000 в диапазоне частот до 5 МГц – оптимальное содержание меди находится в более широком диапазоне концентраций – 1,5-3,2 масс.%, что обеспечивается аморфно-нанокристаллической структурой с размером нанокристаллитов 15-20 нм.

4. Выявлены особенности температурно-временной стабильности лент аморфных сплавов на основе кобальта в диапазоне температур от -60 до +150 °С. Экспериментально установлено, что при длительных выдержках при температурах более 100 °С происходит стабилизация доменных границ, затрудняющая процессы намагничивания и снижающая магнитную проницаемость. Также установлено, что при таком воздействии не происходит объёмной кристаллизации ленты, а повторный отжиг ленты позволяет восстановить свойства до уровня, близкого к состоянию до длительной выдержки при температурах 100-150 °С.

Научная новизна работы подтверждена полученными патентами РФ № 2530076 и № 2529494 на изобретения.

Практическая значимость

Диссертация выполнялась в рамках выполнения ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» работ по Соглашению о предоставлении субсидии № 14.625.21.0018 от 28.11.2014 г. с Минобрнауки РФ.

По результатам работы получен металлополимерный экран на основе сплава АМАГ-172. Проведены испытания по влиянию климатических факторов (переменных температур в диапазоне от -60 до +60 °С, повышенной влажности, агрессивной среды морской промышленной атмосферы) на его экранирующие свойства в лабораторных и натуральных условиях. Установлено, что при комплексном воздействии климатических факторов коэффициент экранирования $K_{\text{экp}}$, несмотря на снижение порядка 30-50 %, остаётся высоким и составляет не менее 30, что превышает значения для многих традиционных материалов и позволяет использовать его в условиях агрессивных воздействий, а также разрабатывать рекомендации по условиям его эксплуатации. В условиях лабораторных испытаний установлено, что температуры в диапазоне от -60 до +60°С, при отсутствии непосредственного длительного воздействия агрессивных факторов, таких как химически активные среды, осадки, повышенная влажность, не приводят к существенной деградации магнитных свойств в течение длительного времени.

Полученный металлополимерный экран со стабильными магнитными и экранирующими свойствами позволил решить ряд актуальных практических задач, а именно:

1. В ООО «НИИ «Севкабель» магнитный металлополимерный экран использован для создания принципиально нового кабельного аксессуара, не являющегося элементом конструкции кабеля – подвижного магнитного экрана специальной конструкции – концентратора для экранирования магнитного поля, создаваемого силовыми кабельными трассами. Результаты испытаний свидетельствуют об актуальности и перспективности применения магнитных экранов из лент аморфных сплавов для изготовления концентраторов магнитного поля. При этом технические параметры данных сплавов сохраняют свои магнитные свойства при деформациях, а режимы термической обработки, предложенные в диссертационной работе, позволяют управлять магнитными свойствами этих сплавов и применять их под конкретные цели.

2. В АО «НПП «Исток» им. Шокина» с помощью изготовленного магнитного экрана была решена задача по защите высокоточного и высокочувствительного технологического оборудования предприятия от негативного влияния электромагнитного излучения, создаваемого силовыми кабельными линиями, на его работоспособность. Созданная из металлополимерного экрана экранирующая конструкция ослабила магнитное поле промышленной частоты, создаваемое силовыми кабелями, более чем в 10 раз и обеспечила соблюдение технических требований эксплуатации оборудования по предельно допустимым уровням полей.

3. В ГНЦ РФ ИМБП РАН изготовленный магнитный металлополимерный экран на основе сплава АМАГ-172 использован для создания уникального экранирующего устройства (камеры) для обеспечения гипогеомагнитных условий с целью проведения исследований в области воздействия резко сниженного геомагнитного поля на живые системы. С помощью изготовленного устройства на основе металлополимерного экрана было обеспечено проведение исследований воздействия гипогеомагнитных условий на биологические объекты, рассматриваемые как перспективные элементы биогенеративных систем жизнеобеспечения для космических пилотируемых кораблей и для баз на небесных телах, не имеющих собственного магнитного поля.

Полученный металлополимерный экран по своим экранирующим характеристикам превосходит многие традиционные магнитомягкие материалы, такие как электротехническое железо и пермаллой. Лабораторные испытания также показывают конкурентоспособность экрана по сравнению с зарубежными аналогами, такими как MS-F (Hitachi, Япония) и позволяют говорить о перспективе расширения спроса как на отечественном, так и на зарубежном рынке экранирующих материалов.

Практическая значимость работы подтверждена актами внедрения результатов работы.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Корреляционная зависимость максимальной магнитной проницаемости μ_{max} от доли доменов с ортогональной намагниченностью V_{ort} , которая позволяет проводить расчёт оптимальной температуры и длительности изотермической выдержки для достижения наибольших значений магнитной проницаемости.

2. Способ определения знака магнитострикции насыщения посредством обработки поверхности лент аморфных сплавов водой или водяным паром.

3. Основные закономерности влияния содержания меди от 0 до 3,2 масс. % в сплавах системы Fe-Cu-Nb-Si-B на процессы кристаллизации и динамическую магнитную проницаемость.

ГЛАВА 1. Основные направления работ в области исследования аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов и их применения для систем магнитной и электромагнитной защиты

1.1 Экранирование магнитных полей

Электромагнитное излучение (ЭМИ) различной частоты и интенсивности является неотъемлемым фактором окружающей среды. Его источником могут быть как природные явления:

- поле Земли (постоянное электрическое и магнитное поля).
- радиоволны, генерируемые космическими источниками (Солнце, звёзды и т.д.),
- атмосферные процессы – разряды молний и т.д.;

так и антропогенные источники электромагнитного излучения:

- электротехнические и электронные приборы;
- силовые электрокабели;
- электропроводка;
- линии электропередач;
- электротранспорт.
- сотовая связь и т.д.

Растущее количество источников искусственных электромагнитных полей вызывает повышение общего электромагнитного фона, что сказывается на работе различной аппаратуры, а также на здоровье людей, находящиеся длительное время вблизи источников излучения. Это могут быть как жители близлежащих к ЛЭП территорий, так и персонал, обслуживающий источники ЭМИ.

Функционирование любого электротехнического средства, в том числе большинства преобразователей средств измерений, средств обработки информации и т.д. связано с протеканием по токоведущим элементам электрических токов и образованием разности потенциалов между различными точками электрической схемы, которые порождают магнитные и электрические поля [2]. Источники, расположенные вблизи, наводят внутри высокочувствительных устройств паразитные электрические и магнитные поля, которые искажают характер преобразования электрической и магнитной энергии в устройстве [3], что требует защиты высокочувствительного оборудования от внешних магнитных и электромагнитных возмущений.

Первые обобщённые данные о влиянии слабых постоянных и квазипостоянных магнитных полей на биологические объекты появились ещё в середине 20-го века [4]. При этом, в одних случаях реакции живых организмов на электромагнитные поля (ЭМП) возникают только при некоторых «оптимальных» интенсивностях, в других – эффекты возрастают при уменьшении интенсивности воздействующих ЭМП, в третьих – при малых и больших интенсивностях реакции противоположны по характеру. Поэтому изучение влияния электромагнитных полей на биологические объекты, в том числе, на человека, является важной научной и практической задачей. Соответственно, для проведения достоверных экспериментов по влиянию как повышенного, так и пониженного уровня магнитного поля по сравнению с естественным фоном необходимо разрабатывать новые материалы, способные ослаблять магнитное поле естественного и искусственного происхождения практически до нуля.

Довольно долгое время результаты выполненных исследований не могли чётко определить степень влияния магнитных полей на биологические объекты и обосновать предельные величины или другие обязательные ограничения для продолжительного облучения населения низкочастотными магнитными полями малых уровней. Исследователи из университета Карнеги в Питсбурге (США) сформулировали подход к проблеме магнитного поля, который они назвали «благоразумное предотвращение». Но в последние 10-20 лет появляется всё больше работ по изучению воздействия магнитного поля на человека. Приводятся данные [5, 6] по выявлению рака, расстройств сердечно-сосудистой системы и других физиологических и неврологических нарушений у населения, проживающего в непосредственной близости к линиям электропередач и длительное время подвергавшегося воздействию ЭМИ, а также у рабочего персонала, чья работа связана с обслуживанием различных электронных и электротехнических средств, зачастую являющимися мощными источниками ЭМИ (магниторезонансные томографы, силовые кабели, электротранспорт и т.д). Однако и сами авторы, и Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) признают несовершенство существующего на данный момент методологического аппарата в оценке влияния ЭМИ на развитие патологических процессов в организме человека и недостаточную достоверность имеющихся статистических данных. В этой связи многие специалисты предлагают ограничивать уровни МП исходя из принципа «благоразумного предотвращения» [7] и

считают предельно допустимой и безопасной величину магнитной индукции равной 0,3-0,4 мТл.

Для реализации принципов электромагнитной безопасности разрабатываются нормативные документы, определяющие предельно допустимые уровни полей. В России предельно допустимые уровни (ПДУ) магнитных полей регламентируют документы, указанные в таблицах 1.1, 1.2.

Т а б л и ц а – 1.1. Санитарные нормы и правила для условий профессионального облучения электромагнитными полями

| Обозначение | Наименование |
|----------------------|--|
| СанПиН 5060-89 | Ориентировочные безопасные уровни воздействия переменных магнитных полей частотой 50Гц при производстве работ под напряжением на воздушных линиях (ВЛ) электропередачи напряжением 220-1150 кВ |
| СанПиН 2.2.4.1191-03 | Электромагнитные поля в производственных условиях |

Т а б л и ц а – 1.2. Санитарные нормы и правила для условий непрофессионального облучения (население)

| Обозначение | Наименование |
|--------------------------|---|
| СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 | Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы |
| МСанПиН 001-96 | Межгосударственные санитарные нормы допустимых уровней физических факторов при применении товаров народного потребления в бытовых условиях |
| СН № 2666-83 | Предельно допустимые уровни плотности потока энергии, создаваемой микроволновыми печами |
| СН № 2550-82 | Предельно допустимые нормы напряженности электромагнитного поля, создаваемого индукционными бытовыми печами, работающими на частоте 20 - 22 кГц |

Существует три общеизвестных способа защиты от ЭМИ:

- защита временем, когда время пребывания защищаемого объекта в зоне излучения сводится к минимуму;

- защита расстоянием, когда защищаемый объект размещается на максимально возможном расстоянии от источника излучения;

- защита экранированием, когда используются специальные материалы для защиты объекта или снижения уровня излучения источника.

В ряде случаев возможно применение только последнего способа защиты. Например, для обеспечения защиты персонала, обслуживающего мощные источники ЭМИ, в том числе сварочные аппараты и магниторезонансные томографы.

Эти способы используются не только для защиты населения, но и для защиты технических средств. Экранирование особенно актуально для обеспечения электромагнитной совместимости электротехнических устройств в условиях ограниченного пространства конструкции приборов.

Для урегулирования вопросов в области защиты от электромагнитного излучения участниками Европейского Союза (ЕС) были приняты директивы №89/336, №91/263 и №92/31 по электромагнитной совместимости (ЭМС). В России принят федеральный закон «О государственном регулировании в области обеспечения электромагнитной совместимости технических средств». В рамках этих нормативных документов под ЭМС понимается способность технических средств функционировать с заданным качеством в определенной электромагнитной обстановке, не создавая при этом недопустимых электромагнитных помех другим техническим средствам и недопустимых электромагнитных воздействий на биологические объекты.

Были введены наиболее важные международные и европейские стандарты в области ЭМС, разработанные ТК77 МЭК, СИСПР, другие ТК МЭК, СЕНЭЛЕК, ЕТСИ. В них установлены требования устойчивости к электромагнитным помехам, требования по обеспечению качества электрической энергии в электрических сетях и новые методы испытаний, что дало возможность ориентировать промышленность на выполнение современных требований ЭМС. Введена Директива 2013/35/EU, принятая Европейским Парламентом и Европейским Советом (введена в действие с 26.06.2013г.).

Также слабые магнитные поля, в том числе магнитное поле Земли, могут исказить сигнал при испытаниях высокочувствительных измерительных и навигационных комплексов и сложных технических объектов, что приводит к необходимости экранирования пространства, в котором проводятся измерения и испытания для устранения влияния этих полей. Утвержден ГОСТ Р 51724-2001 «Экранированные объекты, помещения, технические средства. Поле гипогеомагнитное».

Обеспечение электромагнитной совместимости является одной из основных задач в проектировании судов. При этом, для её реализации разрабатывается целый ряд административно-технических мероприятий на всех этапах жизненного цикла морских технических объектов с использованием технологий обеспечения ЭМС технических средств, базирующихся на рассмотрении судна и его радиоэлектронных средств как единой интегрированной системы [8].

Экранирование ЭМИ осуществляется тремя различными способами:

- электростатическим экранированием;
- магнитостатическим экранированием;
- электромагнитным экранированием.

Переменные электрические или магнитные поля всегда содержат в себе обе компоненты и являются по сути электромагнитными, однако в разных случаях одна компонента может преобладать над другой, и поле условно считается электрическим или магнитным, отчего выбирается способ экранирования. Электростатическим и магнитостатическим полем можно также считать поля низких частот, к которым относятся повсеместно используемые промышленные частоты порядка 1кГц и ниже. Высокочастотные поля всегда считаются электромагнитными.

Электростатические поля, как правило, не вызывают сложностей при экранировании [9]. Более трудному экранированию поддаются постоянные и низкочастотные магнитные поля небольших напряжённостей. Существуют также данные [10, 11, 12], что магнитная составляющая ЭМИ рассматривается как наиболее опасная для биологических объектов, а также, что и длительное пребывание в отсутствии естественного геомагнитного поля может приводить к негативным последствиям. Это заставляет исследователей искусственно создавать гипогеомагнитные условия посредством применения экранированных камер для исследования поведения биологических объектов и процессов их жизнедеятельности в отсутствии магнитного поля. Такие исследования представляют научный и практический интерес в сфере медицины и изучения поведения живых организмов в космосе.

Для осуществления магнитного экранирования наилучшими материалами являются ферромагнитные материалы с высокой магнитной проницаемостью (магнитомягкие материалы). Стенки экрана из такого материала замыкают магнитный поток в своём объёме (рисунок 1.1) за счёт более низкого магнитного сопротивления.

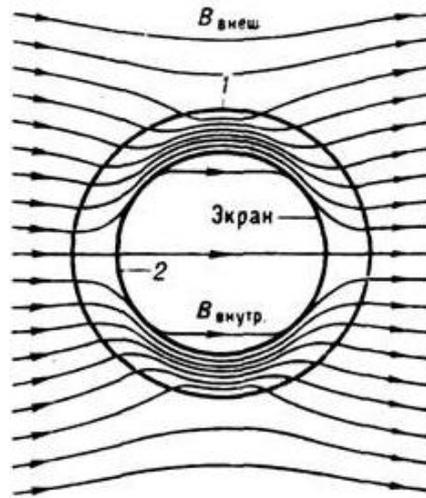


Рисунок 1.1 – Замыкание магнитных силовых линий в объёме стенок ферромагнитного экрана [13]

Таким образом, силовые линии магнитного поля проходят по стенкам экрана, огибая экранируемый объём, и магнитный экран практически не пропускает магнитное поле внутрь экранируемого объёма или во внешнюю среду при экранировании источника ЭМИ.

Важным аспектом разработки экранов является изучение возможности их теоретического расчёта и понимание определяющих факторов в формировании их эффективности. Так, например, в работе [14] предложен аналитический метод расчёта однослойных магнитных экранов, согласно которому поле внутри цилиндрического экрана (рисунок 1.2) рассчитывается следующим образом:

$$H_i = \frac{m}{2} \left(\frac{2H_e R_2}{R_2 - R_1} \right)^n \int_0^\pi \sin^n \beta d\beta, \quad (1.1)$$

где H_e – внешнее поле;

R_1, R_2 – внутренний и внешний радиусы цилиндра, соответственно;

β – угол между направлениями нормальной составляющей магнитной индукции и внешнего магнитного поля;

m, n – коэффициенты, определяемые из основной кривой намагничивания, имеющей аналитический вид при нелинейной магнитной проницаемости $H = mB^n$.

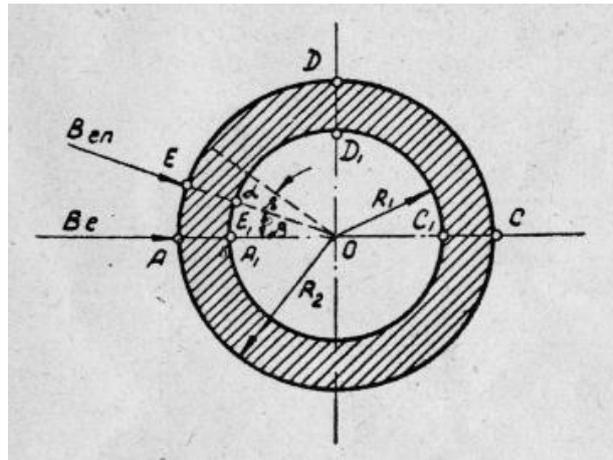


Рисунок 1.2 – Сечение однослойного цилиндрического экрана [14]

В более поздних работах для бесконечного цилиндрического экрана расчёт коэффициента экранирования в общем случае выглядит следующим образом [15]:

$$K_{\text{экр}} = 1 + 0,25 \left(\sqrt{\mu} - \sqrt{\frac{1}{\mu}} \right)^2 \left(1 - \frac{R_1^2}{R_2^2} \right), \quad (1.2)$$

где μ - магнитная проницаемость материала экрана;

Для экранов из магнитомягких материалов, у которых $\mu \gg 1$, с толщиной стенки значительно меньше средней кривизны экрана выражение (1.1) принимает вид:

$$K_{\text{экр}} = 1 + 0,5\mu(t/R), \quad (1.3)$$

где t – толщина экрана;

R – средний радиус кривизны экрана.

Отсюда следует, что коэффициент экранирования пропорционален магнитной проницаемости стенки экрана и относительному объёму, занимаемому материалом экрана, по сравнению с объёмом, занимаемым экраном в целом.

Таким образом, согласно формуле для классического цилиндрического экрана, толщина которого намного меньше его радиуса кривизны, коэффициент экранирования определяется как свойствами материала, так и конструктивными особенностями экрана. Причём помимо формы экрана необходимо учитывать также наличие технологических щелей и отверстий, способных значительно снижать экранирующий эффект. Однако конструкция экрана диктуется условиями его применения на реальном объекте и при прочих равных условиях наиболее выгодно использовать материалы с более высокой магнитной проницаемостью, так как они позволяют соответствовать всё более ужесточающимся требованиям к массогабаритным характеристикам конструкций. В

связи с этим важной задачей является разработка новых магнитомягких материалов, способов их получения и обработки, позволяющих достичь требуемый уровень свойств.

1.2 Процессы намагничивания в магнитных материалах

В данном разделе рассмотрены основные аспекты теории процессов намагничивания материалов и формирования уровня магнитных свойств, необходимых для эффективного экранирования.

Материалы, обладающие наибольшей магнитной проницаемостью, требуемой для магнитного экранирования, являются ферромагнетиками. Отличительная способность этих материалов заключается в том, что их собственное внутреннее поле может в сотни и более раз превышать вызывающее его внешнее поле. Этот эффект возникает при температурах ниже температуры Кюри T_c в результате наличия в ферромагнетиках зон спонтанной намагниченности J , называемых доменами (рисунок 1.3).

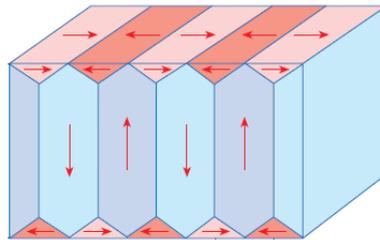


Рисунок 1.3 – Доменная структура ферромагнитной пластинки [16].

Общее собственное или внутреннее магнитное поле вещества характеризуется вектором магнитной индукции $B_{\text{внутр}}$, связанным с намагниченностью через магнитную постоянную μ_0 :

$$B_{\text{внутр}} = \mu_0 J, \quad (1.4)$$

При намагничивании ферромагнетиков наблюдается характерное для них явление магнитного гистерезиса. При приложении внешнего магнитного поля H намагниченность доменов стремится ориентироваться вдоль направления приложенного поля и при ориентации всех векторов намагниченности вдоль внешнего магнитного поля достигается насыщение собственного магнитного поля B_s . Однако при полном снятии внешнего магнитного поля у ферромагнитного материала остаётся некоторая величина магнитной индукции, называемая остаточной магнитной индукцией B_r , для снятия которой необходимо приложить дополнительное, противоположно направленное магнитное поле, называемое коэрцитивной силой H_c . При регистрации значений

внешнего и собственного полей возникает петля магнитного гистерезиса, типичный вид которой представлен на рисунке 1.4.

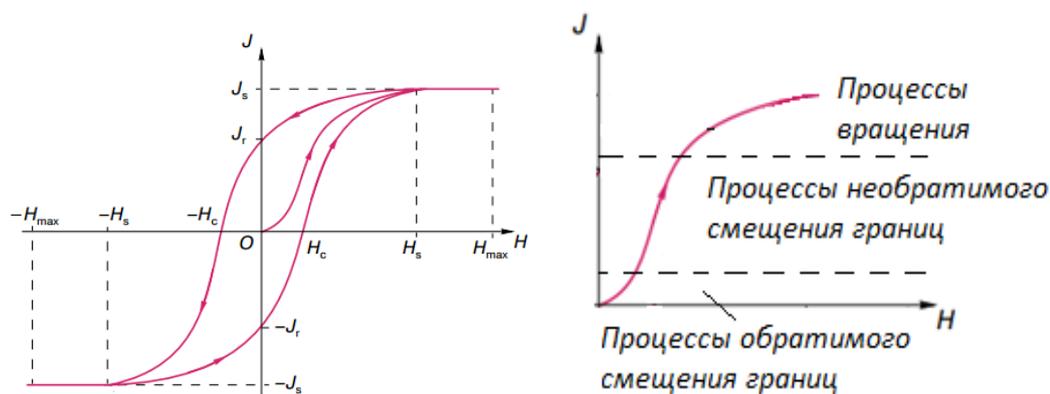


Рисунок 1.4 – Общий вид а) петли магнитного гистерезиса; б) основной кривой намагничивания [17].

Кривая первоначального намагничивания из полностью размагниченого состояния называется основной кривой намагничивания и является функцией магнитного поля материала от внешнего поля $J = f(H)$. Данная функция нелинейна, и на ней выделяют несколько характерных участков (рисунок 1.4 б) [18]:

1. Обратимое смещение 180-градусных доменных границ;
2. Необратимое смещение 180-градусных и 90-градусных доменных границ;
3. Вращение векторов намагниченности.

Таким образом, в зависимости от величины внешнего магнитного поля, преобладает тот или иной механизм намагничивания материала: в слабых магнитных полях наблюдается обратимое смещение границ между зонами с разным направлением векторов намагниченности, далее при увеличении поля начинаются процессы необратимого смещения границ и при полях, близких к насыщению, преобладают процессы вращения векторов намагниченности.

Как уже было указано выше, намагниченность определяет общее внутренне поле материала $B_{\text{внутр}}$, а также измеряемую магнитную индукцию, и измеряемую основную кривую намагничивания можно аналогично аналитически записать как функцию $B=f(H)$, причём магнитная индукция связана с внешним магнитным полем следующим образом:

$$B = \mu_0 \mu H, \quad (1.5)$$

где μ - магнитная проницаемость материала.

Магнитная проницаемость является коэффициентом, показывающим взаимосвязь намагниченности образца и вызывающим его внешним магнитным полем. Чаще пользуются относительной магнитной проницаемостью, выведенной из формулы (1.5):

$$\mu = \frac{B}{\mu_0 H} \quad (1.6)$$

Из-за нелинейности процессов намагничивания магнитная проницаемость также зависит от внешнего магнитного поля, причём с выраженным максимумом (рисунок 1.5), который определяют как максимальную магнитную проницаемостью μ_{max} .

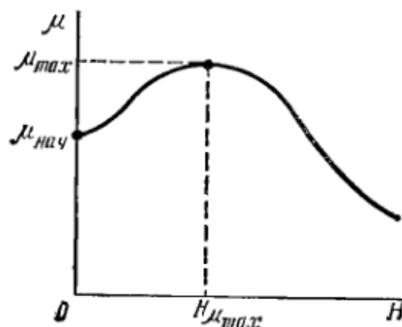


Рисунок 1.5 – Общий вид полевой зависимости магнитной проницаемости [18].

Процессы намагничивания и их нелинейность в ферромагнетиках объясняются наличием магнитных доменов. В каждом домене намагниченность ориентирована параллельно, и домен обладает магнитостатической энергией. В зависимости от состава ферромагнитного материала, условий его получения и эксплуатации формируется определённая доменная структура. В условиях отсутствия внешнего магнитного поля доменная структура ориентируется таким образом, чтобы магнитостатические энергии отдельных доменов компенсировали друг друга и приводили к минимизации общей магнитостатической энергии материала. Все виды энергии, которыми может обладать ферромагнетик, объединяются следующим выражением [18]:

$$W = W_{\text{магн}} + W_{\text{об}} + W_{\text{к}} + W_{\text{магн.упр}} + W_{\text{магн.стр}}, \quad (1.7)$$

где $W_{\text{магн}}$ – магнитостатическая энергия

$W_{\text{об}}$ – энергия обменного взаимодействия

$W_{\text{к}}$ – энергия кристаллической анизотропии

$W_{\text{магн.упр}}$ – магнитоупругая энергия

$W_{\text{магн.стр}}$ – энергия магнитострикционной деформации

Данное выражение указывает на факторы, формирующие доменную структуру.

Магнитостатическая энергия определяется взаимодействием намагниченности с магнитостатическим внешним полем. Она играет основную роль в формировании доменной структуры.

Энергия обменного взаимодействия определяется взаимодействием спинов электронов атомов и, таким образом, зависит, в первую очередь, от сорта атомов, входящих в состав материала. Она минимальна, когда намагниченность однородна, то есть при ориентированности векторов намагниченности параллельно друг другу в одном и том же направлении.

Энергия кристаллической анизотропии возникает в результате анизотропии кристалла и наличием в нём направлений или осей лёгкого намагничивания (ОЛН), в результате чего возникает магнитная текстура в материале. В аморфных материалах данная энергия минимальна ввиду отсутствия кристаллографических ОЛН.

Магнитоупругая энергия является следствием взаимодействия намагниченности J и упругих деформаций среды, вызывающих соответствующие внутренние напряжения σ . Во всех материалах при их намагничивании возникает изменение размеров и формы образца, а также наблюдается обратный эффект: изменение намагниченности материала при воздействии упругих деформаций. Таким образом проявляется эффект магнитострикции. Для сильномагнитных материалов, к которым относятся ферромагнетики, относительное изменение линейных размеров $\lambda = \Delta l / l$ может достигать до 10^{-5} - 10^{-2} . При этом магнитострикция материала в зависимости от его состава может быть как величиной положительной, так и отрицательной. Так, для материалов с $\lambda > 0$ намагниченность ориентируется вдоль осей растягивающих напряжений [19, 20], а для материалов с $\lambda < 0$, наоборот – J_s ориентируется перпендикулярно осям растягивающих и параллельно осям сжимающих напряжений.

Чем ближе магнитострикция к нулю, тем меньше возникает магнитоупругих эффектов и тем выше и стабильнее можно получить магнитную проницаемость в материале, что и требуется для получения эффективного готового экрана.

Энергия магнитострикционной деформации увеличивается при возникновении в результате разнообразных причин внутренних напряжений и является более общим случаем магнитоупругой энергии.

Стоит отметить, что минимум каждой энергии достигается за счёт соблюдения разных условий, зачастую противоречащих друг другу. Так, например, энергия

обменного взаимодействия, как было показано выше, достигает минимума при параллельной ориентации всех векторов намагниченности, при этом, если они направлены вдоль ОЛН в кристаллическом материале, то магнитокристаллическая энергия также минимальна. В этом случае предполагается однодоменное состояние. Однако в таком состоянии становится максимальной энергия, связанная с возникновением вокруг образца магнитного поля. И чем больше объём образца, тем, соответственно, больше эта энергия, вследствие чего наиболее энергетически выгодным состоянием является многодоменная структура с размером доменов, максимально компенсирующим все указанные виды энергии. Для кристаллических материалов средний размер домена составляет порядка 10^{-6} м. Также в зоне локальных изменений кристаллографической структуры и внутренних напряжений вид доменной структуры может меняться исходя из принципа минимизации энергии.

Если говорить об элементах доменной структуры, то помимо самих доменов важной структурной составляющей являются доменные стенки или доменные границы (ДГ).

Доменная граница представляет собой область малой ширины между доменами с разным направлением векторов намагниченности, и внутри этой области происходит поворот вектора намагниченности от направления, соответствующего одному домену до направления во втором домене. При внешнем намагничивании ферромагнетика границы доменов начинают смещаться таким образом, при котором увеличивается объём доменов с намагниченностью, направление которой составляет наименьший угол с направлением внешнего поля и, соответственно, уменьшается объём доменов с наибольшим углом. При этом в слабых полях, как показано на рисунке 1.4, смещение границ является обратимым, и при снятии внешнего поля образец возвращается в полностью размагниченное состояние. При увеличении поля больше некоторой критической величины смещение границ становится необратимым и проявляется магнитный гистерезис. Вращение векторов намагниченности превалирует после завершения основных процессов смещения, а также может наблюдаться в наноматериалах, в частности, в порошковых нанокристаллических ферромагнетиках, когда размер частицы совпадает с размером домена и, таким образом, реализуется однодоменное состояние и отсутствие доменных границ [21].

В реальных материалах намагничивание определяется совокупностью разных процессов. В первую очередь, исходные магнитные свойства формируются за счёт

химического состава материала в результате реализации квантовых механизмов обменного взаимодействия электронных оболочек, как уже отмечалось ранее. Вследствие этого различные по составу материалы обладают различным уровнем магнитной индукции насыщения и магнитострикцией. Разного рода обработки материала, влекущие за собой изменение его внутренней структуры, в том числе на атомном уровне, включая изменение внутреннего напряжённого состояния, изменение размеров зерна, образование нескольких магнитных фаз и т.д., приводят к изменению таких магнитных свойств, как магнитная проницаемость, коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, являющихся крайне чувствительными к структуре материала. Однако, как будет показано далее, даже свойства, не считающиеся структурно чувствительными, такие как индукция насыщения и магнитострикция, в случае аморфных и нанокристаллических материалов зависят от структурного состояния.

Вид основной кривой намагничивания и петли гистерезиса отражает процессы, происходящие внутри материала при его намагничивании. Изменение формы петли гистерезиса и измеряемых по ней параметров: $\mu_{нач}$, μ_{max} , B_r , H_c , коэффициент прямоугольности B_r/B_s , свидетельствует об изменении внутренней структуры.

В работе [22] приводятся различные виды петель гистерезиса, которые можно получать для аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа и кобальта (рисунок 1.6).

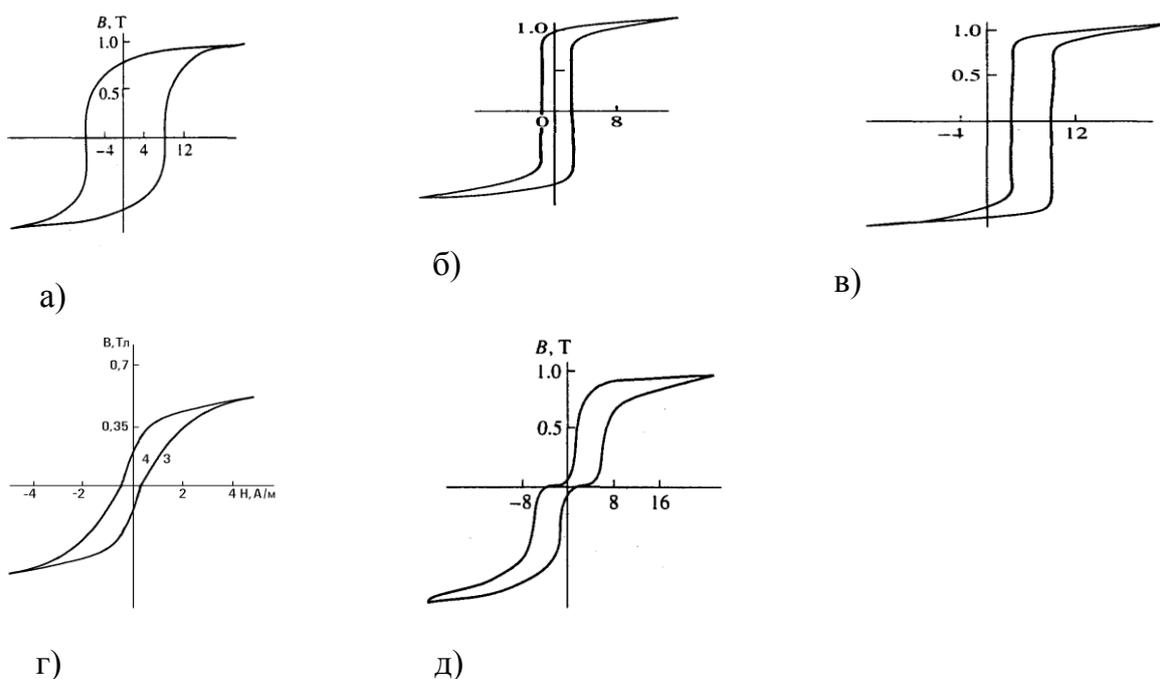


Рисунок 1.6 – Виды петель магнитного гистерезиса: а) широкая прямоугольная; б) узкая прямоугольная в) смещённая; г) наклонная; д) перетянутая [22].

Исходя из целей создания защитного магнитного экрана, наиболее оптимальной представляется узкая прямоугольная петля гистерезиса, для которой свойственны высокие значения магнитной проницаемости и низкие значения коэрцитивной силы, позволяющих замыкать магнитный поток в объёме экранирующего материала и ослаблять таким образом поле внутри экранируемого объёма (раздел 1.1). В соответствии с этим для получения стабильного высокого уровня свойств защитного экрана необходимо более глубоко изучить механизмы формирования магнитных свойств при различных обработках перспективных аморфных и нанокристаллических сплавов.

1.3 Структура и свойства аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов

Долгое время считалось, что ферромагнетизм свойствен только кристаллическим материалам и определяется их кристаллической структурой. Для магнитного экранирования традиционно использовались такие материалы, как электротехнические стали – стали с повышенным содержанием кремния, сплавы пермаллового класса системы Fe-Ni, легированные и нелегированные, классическими представителями которых являются пермаллой 50Н и 79НМ, а также сплавы системы Fe-Al-Si – альсиферы. Основные свойства сплавов приведены в таблице 1.3.

Т а б л и ц а 1.3 – Свойства магнитомягких кристаллических сплавов.

| Сплав | $\mu_{нач}$ | μ_{max} | H_c , А/м | B_s , Тл |
|--------------------------|-------------|---------------|-------------|------------|
| Электротехнические стали | 250..600 | 5000..16000 | 20..44 | 0,8..1,8 |
| Пермаллой | 2000..30000 | 15000..900000 | 1..40 | 0,73..1,5 |
| Альсиферы | | | 1,8 | 1,0..1,8 |

Однако в конце 50-х – в 60-х годах XX века с открытием Мирошниченко И.С. и Салли И.В. [23] и позже группой профессора Дювеза принципиальной возможности получения аморфных металлических сплавов и началом массовых исследований их физических свойств в 70-ых годах [24] стало ясно, что неупорядоченные твёрдые тела также могут обладать ферромагнитными свойствами, причём эти свойства зачастую значительно выше свойств кристаллических аналогов. При этом помимо пяти классических видов магнетизма (парамагнетизм, диамагнетизм, ферромагнетизм, ферримагнетизм, антиферромагнетизм) в аморфных сплавах обнаружили

дополнительные виды магнитного упорядочения: метамагнетизм, «зародышевый» ферромагнетизм, суперпарамагнетизм, сперомагнетизм, асперомагнетизм, гелимагнетизм, идеальное спиновое стекло, миктомагнетизм, сперимагнетизм [25], что открывает широкие научные и практические возможности для изучения и получения требуемых магнитных свойств материала.

Для получения высоких свойств в кристаллических магнитомягких материалах необходимо получить структуру с очень малым числом дефектов. Одним из основных дефектов кристаллической структуры являются границы зёрен, поэтому при измельчении зерна и увеличении числа границ в структуре сплава процессы намагничивания затрудняются и магнитная мягкость ухудшается: падает магнитная проницаемость и растёт коэрцитивная сила. Однако исследования Yoshizawa [26] и затем Herzer'a [27] в области нового класса, нанокристаллических материалов, показали, что при измельчении зерна менее 100 нм, происходит резкое уменьшение коэрцитивной силы (рисунок 1.7).

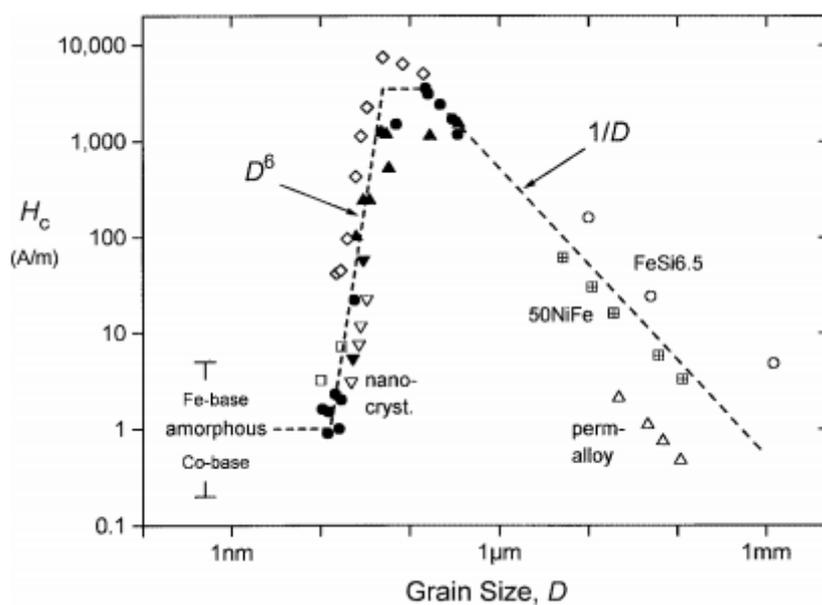


Рисунок 1.7 – Зависимость коэрцитивной силы от размера зерна для различных сплавов [27].

Благодаря своим высоким свойствам аморфные и нанокристаллические магнитомягкие сплавы успешно нашли своё первое применение для создания магнитных сердечников трансформаторов. В связи с этим многие исследователи приводят магнитные характеристики сплавов для переменных полей с частотами до 1 кГц (таблица 1.4) [28]. Однако даже в этом случае магнитная проницаемость, уменьшающаяся с ростом частоты, во многих случаях превышает проницаемость традиционных кристаллических

магнитомягких сплавов и делает аморфные и нанокристаллические магнитомягкие сплавы весьма перспективными для магнитного экранирования постоянных и переменных полей промышленной частоты. Дополнительное преимущество даёт возможность подбора химического состава аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов для получения близкой к нулю магнитострикции, что также способствует более стабильному и эффективному получению требуемого высокого уровня свойств при технологических переделах и обеспечению стабильности свойств при монтаже экрана и его дальнейшей эксплуатации за счёт меньшей чувствительности сплавов с близкой к нулю магнитострикцией к внешним механическим воздействиям.

Т а б л и ц а 1.4 – Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов в зависимости от размера зерна D [28].

| Сплав | D , нм | B_s , Тл | λ_s (10^{-6}) | H_c , А/м | μ_i (1кГц) |
|---------------------------------|----------|------------|------------------------------|----------------|-------------------|
| $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ | 13 | 1,24 | 2,1 | 0,5 | 100 000 |
| $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{15,5}B_7$ | 14 | 1,23 | ~0 | 0,4 | 110 000 |
| $Fe_{84}Nb_7B_9$ | 9 | 1,49 | 0,1 | 8 | 22 000 |
| $Fe_{86}Cu_1Zr_7B_6$ | 10 | 1,52 | ~0 | 3,2 | 48 000 |
| $Fe_{91}Zr_7B_3$ | 17 | 1,63 | -1,1 | 5,6 | 22 000 |
| $Co_{68}Fe_4(MoSiB)_{28}$ | аморфный | 0,55 | ~0 | 0,3 | 150 000 |
| $Co_{72}(FeMn)_5(MoSiB)_{23}$ | аморфный | 0,8 | ~0 | 0,5 | 3 000 |
| $Fe_{76}(SiB)_{24}$ | аморфный | 1,45 | 32 | 3 | 8 000 |

На данный момент существует множество способов получения аморфных и нанокристаллических металлических сплавов: от методов осаждения на подложку из жидкой и газообразной фазы до интенсивной пластической деформации [2424, 29]. Наиболее производительным методом получения аморфных магнитомягких сплавов является спиннингование или сверхбыстрая закалка расплава, в результате чего полученные сплавы также называют быстрозакалёнными.

Метод спиннингования заключается в непрерывном литье струи расплава на вращающийся барабан-холодильник, который должен обеспечивать высокий теплоотвод, в результате чего расплав быстро затвердевает и далее сходит с барабана в виде ленты на наматывающие устройства. Общая схема установки представлена на рисунке 1.8.

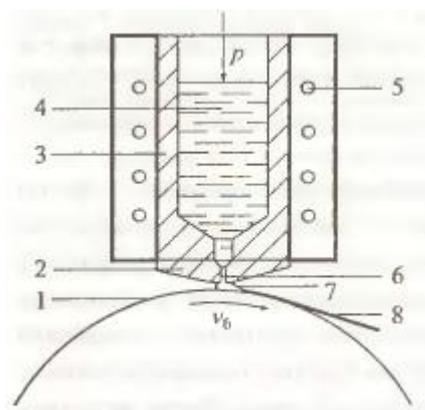


Рисунок 1.8 – Поперечное сечение устройства для производства аморфной ленты: p – избыточное давление в плавильной камере, v_6 – скорость вращения барабана, 1 – поверхность холодного барабана, 2 – сопло, 3 – плавильная камера, 4 – расплав, 5 – индуктор, 6 – цель сопла, 7 – лужа расплава, 8 – аморфная лента [30].

Для крупномасштабного производства аморфной ленты в настоящее время используется метод плоской струи, позволяющий получать ленту требуемой ширины и обеспечивающий ровность кромок [30].

Путём регулирования сочетаний технологических параметров спиннингования можно добиваться достаточно высоких скоростей охлаждения расплава на диске-холодильнике и получать в ленте структуру от микрокристаллической вплоть до нанокристаллической. Однако такой способ получения нанокристаллического материала приводит к высоким неоднородностям в структуре и существенной нестабильности магнитных свойств ленты и не может рассматриваться как способ контролируемой кристаллизации сплава с образованием наноразмерных структурных составляющих.

Обеспечение скоростей охлаждения расплава порядка 10^6 К/с приводит к тому, что сплав не успевает закристаллизоваться и при затвердевании сохраняет структуру переохлаждённой жидкости, то есть находится в аморфном состоянии, хотя даже в таком состоянии в объёме материала встречаются упорядоченные области размером до 10 нм [31, 32, 33].

Формированию аморфного состояния способствует также особый химический состав расплава. В работе [34] выделены следующие группы составов аморфных сплавов:

1. Переходный металл – переходной металл: Fe-Ni, Fe-Cu, Ni-Cr;
2. Переходный металл – нормальный металл: (Co, Fe, Ni) – Au, (Co, Ni) – Ag, (Fe, Ni) – Pd, (Fe, Ni) – Pt;
3. Переходный металл – аморфизатор: (Co, Fe, Ni) – (B, P, C, Si, Ge);

4. Переходный металл - редкоземельный металл: (Co, Fe, Ni) – (Gd, Tb, Er, Ho, Nd, Pr, Sm, Y, Dy, Lu, Tm, Yb).

Многокомпонентность сплавов, а также специально добавляемые элементы-аморфизаторы затрудняют процессы кристаллизации при затвердевании и способствуют повышению термической стабильности сплава. Эти компоненты имеют очень широкую по концентрации непрерывную область взаимной растворимости. Поэтому в аморфном состоянии удастся получать однородные образцы таких составов, которые по термодинамическим причинам в кристаллическом состоянии не реализуются. Благодаря значительному расширению области взаимной растворимости элементов в аморфном состоянии можно получать значительное число различных композиций и, соответственно, уникальное сочетание физических и химических свойств, позволяющих применять сплавы для решения многих технических задач [34].

Конечный результат спиннингования, выражающийся в полученном состоянии ленты, зависит от многих параметров: от химического состава расплава до технологических параметров литья, таких как температура и расход расплава, геометрические параметры потока и скорость истечения расплава. Так, например, температура определяет не только гидродинамические характеристики расплава, но и его структуру: при недостаточно высокой температуре сохраняется ближний порядок атомов, что негативно влияет на однородность получаемого сплава, однако сильный перегрев ведёт к изменению условий охлаждения ленты при контакте с барабаном-холодильником из-за его нагрева и, как следствие, к её охрупчиванию. В связи с термодинамической неравновесностью процесса спиннингования и высокой чувствительностью структуры готовой ленты к температуре данный фактор необходимо считать одним из основных при формировании стабильных свойств аморфных и нанокристаллических сплавов и изучать его влияние на разных стадиях получения и эксплуатации магнитных экранов, изготовленных на их основе.

Правильное сочетание всех технологических параметров позволяет получать нехрупкую ленту с качественной поверхностью. Нарушение же одного или нескольких параметров может приводить к нежелательной неконтролируемой кристаллизации при увеличении толщины ленты, к образованию несплошностей ленты, каверн на поверхности ленты и т.д. и, как следствие, к нестабильности магнитных свойств.

Основными зарубежными производителями быстрозакалённых лент являются Vacuumschmelze (Германия), Hitachi Metals (Япония), Honeywell (США), российскими производителями лент на данный момент являются Мстатор (г. Боровичи), Ашинский металлургический завод (г. Аша), НПП «Гаммамет» (г. Екатеринбург). Сплавы, получаемые таким способом, представляют собой ленты шириной от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров и толщиной 15-30 мкм. Аморфное состояние для металлических сплавов является несвойственным, и такие материалы являются относительно новыми, требующими разностороннего изучения. Но они уже сейчас находят применение в электротехнической промышленности, в том числе в качестве экранирующих материалов. Они обладают аномально высокими магнитными свойствами непосредственно после их получения, однако высокий уровень внутренних закалочных напряжений не позволяет получить максимально возможный уровень магнитной мягкости в этом состоянии. Но благодаря термодинамической нестабильности структуры аморфных и нанокристаллических сплавов открываются широкие возможности для дальнейшего повышения свойств за счёт правильно подобранных режимов технологических обработок быстрозакалённых лент. С другой стороны, по той же причине, свойства могут деградировать под действием внешних факторов, свойственных условиям эксплуатации готового изделия, что является более актуальной проблемой, требующей тщательного изучения и решения, нежели для традиционных кристаллических материалов. Таким образом, все факторы, влияющие на стабильность аморфных и нанокристаллических сплавов можно разделить на две большие группы:

1. Контролируемые технологические факторы направленного физического и химического воздействия, призванные улучшить магнитные характеристики исходных быстрозакалённых сплавов;
2. Неконтролируемые внешние факторы физического и химического воздействия, присущие нормальным условиям эксплуатации готового изделия и способные привести к изменению свойств.

Наиболее чувствительным к внешним воздействиям структурным параметром аморфных и нанокристаллических сплавов является их доменная структура, непосредственно влияющая на магнитные свойства. В связи с этим необходимо совместно рассматривать закономерности изменения доменной структуры и магнитных свойств с целью получения наиболее стабильного сочетания характеристик и получения

в конечном итоге эффективного металлополимерного экрана со значительным запасом работоспособности.

1.4 Особенности доменной структуры аморфных сплавов

Магнитные свойства, требуемые при создании защитных магнитных экранов: сочетание высокой магнитной проницаемости и низкой коэрцитивной силы, являются структурно чувствительными. Под структурой в этом случае подразумевается не только наличие или отсутствие кристалличности, но и присутствие внутренних и внешних напряжений, форма готового изделия и его элементов, включающих в себя исходный магнитный материал, немагнитные части и т.д. Наличие всех этих факторов формирует доменную структуру, которая, в конечном счёте, и определяет магнитную мягкость материала.

В формировании доменной структуры лент аморфных магнитомягких сплавов, в которых отсутствует магнитокристаллическая анизотропия, с отличной от нуля магнитострикцией определяющую роль играют энергия анизотропии формы и магнитоупругая энергия.

В результате сверхбыстрого охлаждения расплава в процессе спиннингования из-за наличия температурных градиентов как по толщине ленты из-за разной скорости теплоотвода между контактной и свободной поверхностями ленты, так и вдоль контактной поверхности ленты из-за неровностей поверхности валка, наличия газовых пузырьков между лентой и валком в объёме ленты индуцируется высокий уровень внутренних закалочных напряжений. Помимо этого, вклад в индуцирование внутренних закалочных напряжений может вносить и распрямление ленты в горячем состоянии при отрыве от барабана.

В результате этого для всех сплавов с ярко выраженной ненулевой магнитострикцией, полученных закалкой расплава на вращающемся диске, вид доменной структуры практически одинаков: на поверхности аморфных лент наблюдаются хаотически расположенные локализованные “островки” мозаичной доменной структуры (рисунок 1.9 а), окруженные широкими доменами со 180-градусными границами [35 , 36]. Мозаичная структура прикрывает внутренние области ферромагнетика, намагниченные перпендикулярно плоскости ленты (составляющие около 30% объема ленты аморфного сплава $Fe_{80}B_{15}Si_5$), появление которых связано с

попаданием пузырьков газа между контактной поверхностью ленты и диском. В области газовых пузырьков тепловое сопротивление контактной поверхности резко возрастает, в результате чего имеет место поперечное сжатие внутренних объемов ленты. При этом внутри выделенных объемов намагниченность ориентируется перпендикулярно поверхности ленты, а на ее поверхности появляются “островки” мозаичной структуры замыкающих доменов. Закалочные напряжения, индуцируемые в аморфной ленте, являются анизотропными и неоднородными вследствие упомянутых технологических причин. При этом, согласно работе [36], компонента напряжений в плоскости ленты, направленных вдоль её оси, меньше компоненты напряжений, направленных поперёк оси.

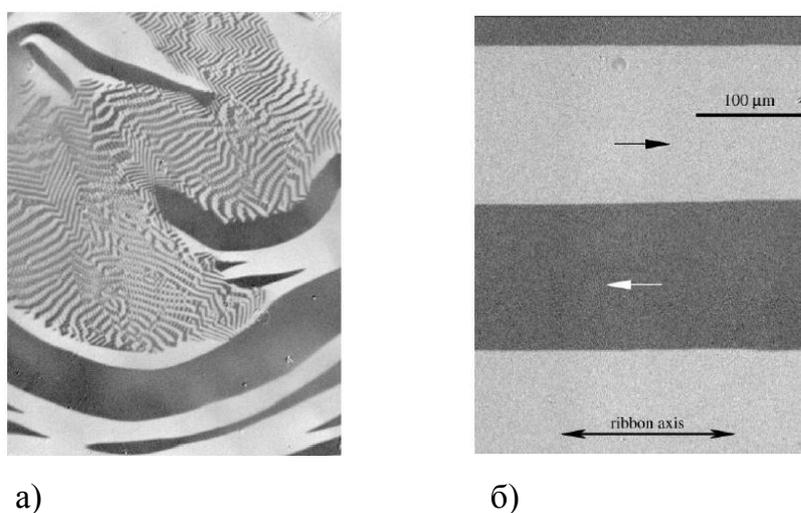


Рисунок 1.9 – Вид доменной структуры лент аморфных сплавов а) $\text{Fe}_{76}(\text{Si},\text{B})_{24}$, $\lambda_S = +24 \cdot 10^{-6}$; б) $(\text{Co},\text{Fe},\dots)_{77}(\text{Si},\text{B})_{23}$, $\lambda_S < 0,2 \cdot 10^{-6}$ [37].

Для сплавов с близкой к нулю константой магнитострикции внутренние напряжения в значительно меньшей степени оказывают влияние на магнитные характеристики и доменную структуру, здесь основную роль играет анизотропия формы. В этом случае наиболее легко намагниченность ориентируется вдоль оси ленты (рисунок 1.9 б) как самого протяжённого направления.

В результате отсутствия кристаллографической анизотропии и преобладания анизотропии формы, в качестве доменной структуры можно рассматривать также модель распределения намагниченности. Распределение намагниченности в объёме ленты представляет собой совокупность доменов трёх типов: с намагниченностью, направленной вдоль оси ленты (объёмная доля таких доменов обозначена V_{180}); с намагниченностью направленной поперёк оси ленты (V_{90}) и доменов с

намагниченностью, направленной перпендикулярно плоскости ленты или ортогональной намагниченностью ($V_{орт}$), схема приведена на рисунке 1.10.

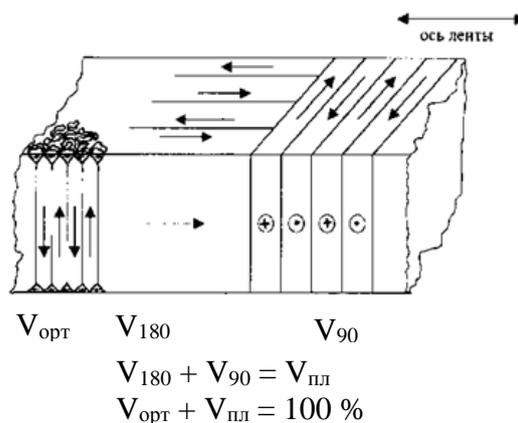


Рисунок 1.10 – Схематическое представление распределения намагниченности (магнитных фаз) в ленте аморфного сплава и введенные обозначения [38].

Как уже было отмечено ранее (см. раздел 1.2), намагничивание материала реализуется посредством смещения ДГ и вращения векторов намагниченности и в первую очередь проходит вдоль осей лёгкого намагничивания, в качестве которой в ленте выступает её геометрическая ось. В связи с этим при изготовлении металлополимерного экрана целесообразно ориентировать ленты вдоль предполагаемого направления внешнего поля, которое необходимо экранировать, а также формировать максимальную магнитную анизотропию в этом направлении, то есть получать максимальное значение V_{180} и минимальные значения V_{90} и $V_{орт}$, именно в этом случае реализуется узкая прямоугольная петля гистерезиса и высокая магнитная проницаемость.

Одним из наиболее эффективных и производительных способов получения требуемых структуры и свойств является термическая обработка (ТО). При этом необходимо ставить задачи не только по разработке режимов ТО, позволяющих получить наибольшую магнитную анизотропию вдоль оси ленты и высокие магнитные свойства, но и по изучению дальнейшего поведения свойств при воздействии различных внешних факторов и выбору оптимальных режимов с точки зрения стабильности структуры и свойств.

1.5 Термическая обработка аморфных сплавов

Аморфное состояние характеризуется нестабильностью и повышенной диффузионной активностью атомов в объёме материала, поэтому при ТО сплавов даже

при температурах значительно ниже температуры кристаллизации, происходит ускорение диффузионных процессов, приводящее к изменению структурного состояния, частичной или полной кристаллизации, а, следовательно, к изменению структурно чувствительных магнитных свойств, что даёт большое число возможностей для управления свойствами.

Структурные изменения, происходящие при нагреве аморфных сплавов, зачастую крайне сложно обнаружить традиционными методами исследования структуры, однако при этом значительно меняются магнитные свойства, такие как магнитная проницаемость и коэрцитивная сила, чувствительные к любым перестройкам, вплоть до атомного уровня. При ТО происходит изменение магнитной анизотропии в результате внутренних перестроек атомов, приводящих к релаксации структуры и снятию закалочных напряжений [39], а также более активное взаимодействие с атомами окружающей среды, в частности, водяных паров при ТО на воздухе, приводящих к химической и физической адсорбции и, как следствие, к наведению дополнительных поверхностных напряжений и перераспределению намагниченности [40].

Помимо структурно чувствительных магнитных свойств у аморфных сплавов при ТО в результате изменения структурного состояния меняются также свойства, которые не являются структурно чувствительными для кристаллических сплавов.

Так, при нагреве аморфного сплава и изменении структурного состояния может изменяться температура Кюри [41]. Согласно К. Судзуки [24], при нагреве ферромагнитных аморфных сплавов до температур ниже температуры кристаллизации обнаруживается повышение точки Кюри. Это объясняется изменениями в химическом ближнем порядке, отражающими процессы упорядочения атомов в предельных локальных областях.

В работе [42] также указывается изменение температуры Кюри в результате ТО и отмечается наличие второй точки Кюри. Причем, если появление второй точки Кюри хорошо объясняется частичной кристаллизацией сплава, то есть формированием двухфазной структуры, каждая фаза в которой обладает отличными друг от друга физическими свойствами, то отмечается и изменение температуры Кюри остаточной аморфной фазы по мере увеличения степени кристалличности (рисунок 1.11), что объясняется топологическими и химическими изменениями в ближнем порядке [43].

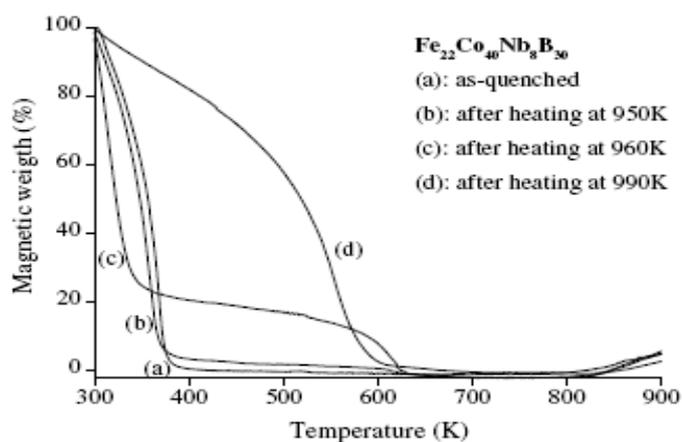


Рисунок 1.11 – Термомагнитные кривые сплава $\text{Fe}_{22}\text{Co}_{40}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ [42].

Магнитострикция не является структурно чувствительным свойством для кристаллических сплавов и зависит только от химического состава, однако для аморфных сплавов наблюдается изменение её величины после разных обработок. В работе [44] отмечается, что магнитострикция сплавов на основе кобальта имеет экстремальный характер и при отжиге сплава АМАГ-171 при температуре 200-250 °С магнитострикция насыщения λ_s меняет знак с отрицательного на положительный, а при $T_{\text{отж}} \sim 430$ °С – наоборот. В работе [45] также указывается, что сплав близкого состава – $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{V}_{12}\text{Si}_{16}\text{Mo}_2$ – после термообработки при 480 °С с приложенным вдоль оси ленты растягивающим напряжением показывает переориентацию намагниченности перпендикулярно приложенному напряжению (рисунок 1.12), что может говорить об отрицательном знаке магнитострикции.

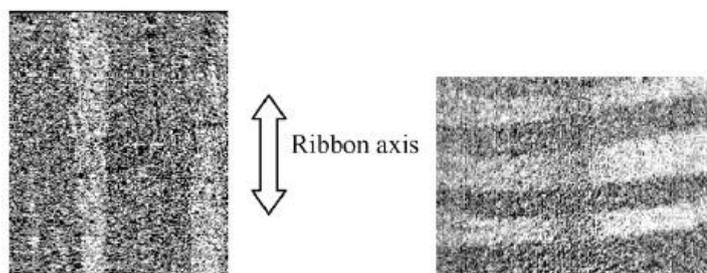


Рисунок 1.12 – Доменная структура образцов аморфного сплава $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{V}_{12}\text{Si}_{16}\text{Mo}_2$ а) в исходном (не прошедшем ТО) состоянии б) прошедшего отжиг при 480 °С с приложенным растягивающим напряжением 56 МПа [45].

При термической обработке посредством диффузионных процессов происходит перестройка структуры вплоть до полной кристаллизации. Стадии и кинетика

структурных превращений зависит от предыстории образца. Обобщая имеющиеся данные по процессам, происходящим при нагреве аморфных сплавов, можно выделить несколько стадий формирования структуры, происходящих при разных температурах и длительностях выдержек:

1. Релаксация структуры;
2. Кластерообразование, выделение метастабильных фаз;
3. Кристаллизация:

а). Поверхностная кристаллизация;

б). Объёмная кристаллизация. Также может протекать в несколько стадий с разными температурами начала и окончания превращения, при этом выделяются фазы разного химического состава. Как правило, для большинства сплавов насчитывают до трёх стадий объёмной кристаллизации.

Термообработка свежезакалённых образцов на первой стадии приводит к релаксации структуры [4343]. Поскольку в свежезакалённом состоянии из-за высокой скорости охлаждения атомы резко теряют подвижность и располагаются в пространстве таким образом, что при этом не достигается минимум энергии, то при нагреве до температур ниже $T_{кр}$ с увеличением подвижности атомов они стремятся перейти в энергетически более выгодное состояние. Переход атомов в более равновесные конфигурационные состояния называют структурной релаксацией [3939]. При этом происходит процесс стабилизации аморфного состояния, частично снимаются закалочные напряжения, что приводит к облегчению процессов намагничивания и повышению магнитной мягкости аморфных сплавов. Из-за изменения многочисленных технологических факторов при спиннинговании (см. раздел 1.3) часто наблюдается химическая неоднородность в лентах сплавов. При термообработке ниже температуры кристаллизации за счёт активизации диффузионных процессов эти неоднородности частично устраняются и сплав переходит в более стабильное релаксированное аморфное состояние [3939].

При отжиге аморфных сплавов может также происходить расслоение аморфной фазы, то есть образование областей, по-прежнему обладающих аморфной структурой, но различающихся по составу или типу ближнего порядка [4141], причём расслоение аморфной фазы может происходить и в процессе кристаллизации сплава. При этом сама кристаллизация в объёме ленты аморфного сплава не является однородной и начинается преимущественно с поверхности, распространяясь вглубь ленты.

В работе [46] проанализированы температурные зависимости спектра экзоэлектронной эмиссии ленты состава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{V}_{15}$. При достаточно низких скоростях нагрева, 50-250 °C/мин наблюдались два характерных максимума (рисунок 1.13). Как показали структурные исследования, проведённые автором, первый максимум в температурном интервале 300-450 °C соответствует приповерхностной стадии кристаллизации ленты, второй максимум интенсивности в температурном интервале от 450 до 580 °C соответствует объёмной кристаллизации ленты. При высоких скоростях линейного нагрева, 50-60 °C/мин имеется только один пик (рисунок 1.13), свидетельствующий о том, что кристаллизация протекает в один этап. С другой стороны, это также может свидетельствовать о том, что при такой скорости нагрева система не успевает фиксировать происходящие в структуре изменения, и с методической точки зрения, в этом случае ухудшается разрешение съёмки. Для применения данного метода с целью исследований процессов кристаллизации целесообразно выбирать скорости нагрева не более 30 °C/мин.

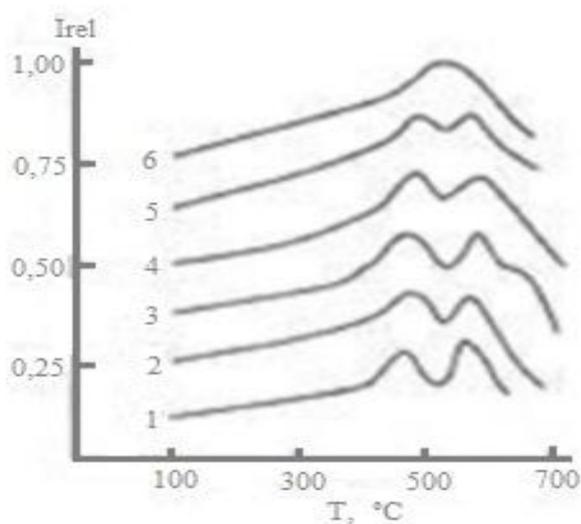


Рисунок 1.13 – Температурные зависимости отношения величины тока экзоэлектронной эмиссии к его максимальному значению для ленты состава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{V}_{15}$ при скоростях линейного нагрева 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 40 (5) и 60 °C/мин (6) [46].

По данным работ [3838, 47], при ТО быстрозакалённых сплавов при температурах значительно более низких, чем температура кристаллизации, происходит локальная кристаллизация, зарождающаяся на поверхности и распространяющаяся вглубь с образованием аморфно-кристаллического слоя и дальнейшей объёмной кристаллизации при длительной выдержке. Локальные упорядоченные области в приповерхностном слое

обладают меньшим удельным объёмом, чем остаточная аморфная фаза, тем самым в аморфной фазе поверхностного слоя возникают растягивающие напряжения (рисунок 1.14), которые приводят к увеличению магнитной анизотропии и перераспределению намагниченности в плоскость ленты, тем самым увеличивая остаточную намагниченность и магнитную проницаемость. В работах [48, 49] для сплавов с положительной магнитострикцией была обнаружена зависимость максимальной магнитной проницаемости от толщины аморфно-кристаллического слоя ленты (рисунок 1.14), определяемого модифицированным рентгеноструктурным методом. В этих же работах приведена зависимость толщины аморфно-кристаллического слоя и максимальной магнитной проницаемости от изотермической выдержки при температуре термической обработки (рисунки 1.15 и 1.16).

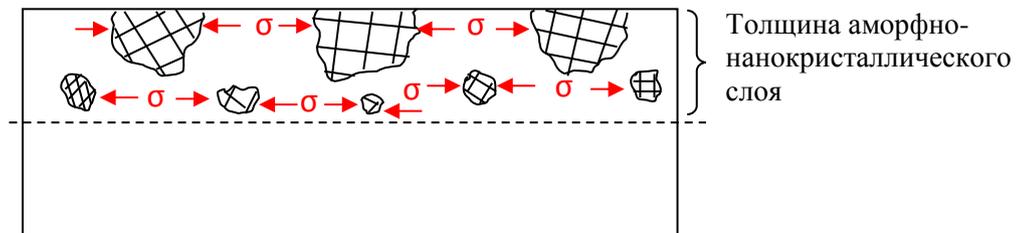


Рисунок 1.14 – Схема формирования растягивающих напряжений в плоскости ленты в результате поверхностной кристаллизации аморфного сплава.

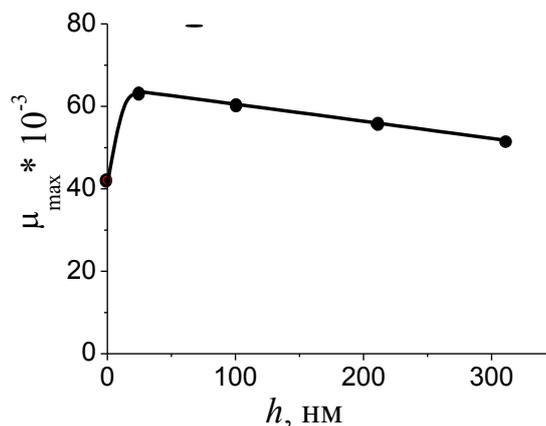


Рисунок 1.15 – Зависимость максимальной магнитной проницаемости от толщины h поверхностного аморфно-кристаллического слоя.

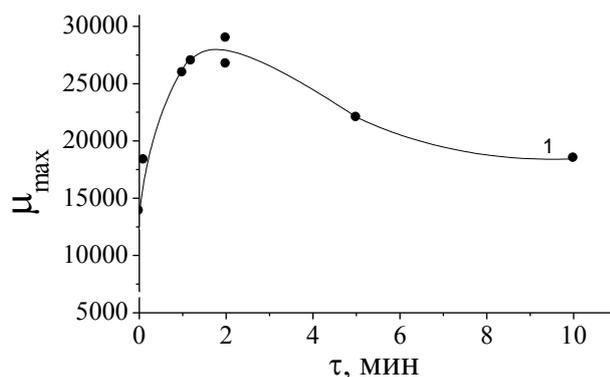


Рисунок 1.16 – Типичная зависимость максимальной магнитной проницаемости от длительности изотермической выдержки во время термической обработки.

По рисункам 1.15 и 1.16 видно, что характер зависимостей принципиально одинаков, с ярко выраженным максимумом, и существует оптимальный режим термической обработки, позволяющий получить аморфно-кристаллический слой такой толщины, при котором наблюдается наибольшее значение максимальной магнитной проницаемости. Наличие оптимума толщины аморфно-кристаллического слоя объясняется созданием достаточных растягивающих напряжений в плоскости ленты с минимальной ортогональной составляющей [49], так как увеличение слоя означает прогрессирование объёмной кристаллизации и перераспределении намагниченности вдоль толщины ленты, что ухудшает свойства магнитной мягкости.

При этом в результате появления в поверхностном слое наноразмерных кристаллических выделений из-за их меньшего удельного объёма, чем у остаточной аморфной матрицы, в ней наводятся внутренние растягивающие напряжения. Косвенной характеристикой уровня внутренних напряжений является объем доменов с ортогональной намагниченностью ($V_{\text{орт}}$), поскольку процесс вращения векторов намагниченности является наиболее энергозатратным, то для сплавов с близкой к нулю магнитоstriction насыщения и ярко выраженной анизотропией формы, наличие доменов с векторами намагниченности, которые переориентируются только посредством процессов вращения, означает присутствие значительных внутренних напряжений, возникающих в аморфных лентах в процессе их получения быстрой закалкой и удерживающих часть намагниченности в этом направлении. Неоднородность магнитных свойств сохраняется и после термической обработки ленты по режиму с одинаковой длительностью изотермической выдержки. При определённой толщине аморфно-

кристаллического слоя в плоскости ленты действуют псевдоодноосные напряжения. При этом из-за наличия такого свойства, как магнитострикция, для сплавов с $\lambda_s > 0$ намагниченность ориентируется вдоль растягивающих напряжений, для сплавов с $\lambda_s < 0$ – поперёк. Соответственно, для сплавов с положительной магнитострикцией термообработкой необходимо формировать состояние с оптимальным по толщине аморфно-кристаллическим слоем в ленте, позволяющим максимально ориентировать намагниченность в плоскость ленты и, соответственно, получать высокие значения магнитной проницаемости. Данная модель хорошо отработана на сплавах на основе железа системы Fe-Si-B-C с ярко выраженной положительной магнитострикцией насыщения [48, 49], однако здесь возникает вопрос о применимости данной модели к сплавам на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией, который на данный момент не решён.

Магнитная анизотропия может являться также следствием структурной наследственности [4444] в результате необратимых деформаций и структурных перестроек в процессе спиннингования. Условиями максимальной реализации наведения магнитной анизотропии являются следующие:

1. Повышенная разница температур кристаллизации и Кюри;
2. Достаточно высокая температура отжига, необходимая для релаксации напряжений;
3. Низкая магнитострикция. Как уже отмечалось ранее, данное свойство приводит к преобладанию анизотропии формы.

Магнитная анизотропия, вызванная магнитоупругими эффектами, проявляется не только при наложении внешних макронапряжений, но и на локальных участках из-за внутренних химических и топологических неоднородностей и возникновения разного уровня микронапряжений. Концентраторами напряжений также могут стать атомы окружающей среды, активно абсорбируемые аморфными сплавами из-за наличия свободного объёма. Атомы водорода и кислорода, содержащиеся в большом количестве в окружающем воздухе (атмосферный кислород, водяные пары), внедряются в поверхность ленты, создавая дополнительные напряжения. Согласно теории направленного упорядочения [50], пары примесных немагнитных атомов ориентируются перпендикулярно результирующей намагниченности, поскольку такое состояние соответствует минимуму энергии магнитного взаимодействия J_s с осью анизотропии

дефекта – пары атомов типа О-О или Н-Н [50]. В этом направлении образуется повышенная концентрация внедренных атомов (рисунок 1.17) и индуцируется псевдоодноосное растяжение, которое способствует переориентации планарной намагниченности в его направлении.

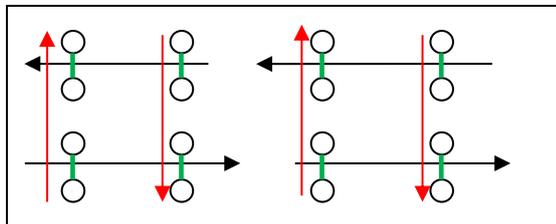


Рисунок 1.17 – Схема переориентации намагниченности в результате внедрения немагнитных атомов в поверхность ленты с $\lambda_s > 0$.

Влияние внедрения атомов водорода и кислорода изучено на сплавах на основе железа с положительной магнитострикцией методами наводороживания и оксидирования, а также воздействия водяного пара [49, 51, 52]. При электролитическом оксидировании и наводороживании и при обработке поверхности ленты паром повышенная концентрация внедрённых в поверхность атомов образуется в плоскости ленты поперек ее оси, увеличивая значения относительного объема доменов с планарной намагниченностью, ориентированной поперек оси ленты. Во время отжига при нагревании существенно ослабляется влияние формы образца на распределение намагниченности. В результате этого при нагревании происходит переориентация намагниченности в плоскости ленты поперек ее оси (в направление псевдоодноосного растяжения, обусловленного закалкой в силу причин технологического характера). Образование на этом этапе повышенной концентрации внедренных в поверхность ленты атомов водорода и кислорода вдоль оси ленты после охлаждения приводит к возникновению в этом направлении растягивающих напряжений, увеличивающих относительный объем доменов с планарной намагниченностью, ориентированной вдоль ее оси. Это способствует повышению максимальной магнитной проницаемости и снижению динамической составляющей магнитных потерь, обусловленному дроблением доменной структуры [49]. Данные процессы можно отнести также к поверхностным явлениям, происходящим в аморфных сплавах при ТО. Кроме этого, требует более тщательного изучения воздействие водород- и кислород содержащих сред на сплавы с близкой к нулю магнитострикцией как с точки зрения получаемых при ТО свойств, так и

с целью прогнозирования их стабильности при воздействии агрессивных сред при эксплуатации.

Далее при увеличении температуры до значений, близких к температуре кристаллизации $T_{кр}$, или времени выдержки из-за продолжающихся диффузионных процессов образуются упорядоченные области во всём объёме аморфного сплава. И в результате следующей за поверхностной кристаллизацией стадией является объёмная кристаллизация. Для ряда сплавов, в частности, сплавов типа Finemet системы Fe-Cu-Nb-Si-B наибольшие магнитные свойства получают именно на этой стадии с формированием аморфно-нанокристаллической структуры с определённой степенью кристалличности и однородным размером зерна значительно меньше 100 нм (см. раздел 1.3). При этом объёмная кристаллизация также является многостадийным процессом. На первых этапах, предшествующих непосредственно кристаллизации, происходит, подобно возникновению зон Гинье-Престона, образование атомных кластеров элементов, нерастворимых или малорастворимых в составе основы сплава. В сплавах системы Fe-Cu-Nb-Si-B таким элементом является медь [53]. Далее на этих кластерах при температурах немного ниже или немного выше $T_{кр}$ (для сплавов типа Finemet этот диапазон составляет 530-550 °C) происходит формирование нанокристаллов α -Fe(Si), имеющие размер около 10 нм и окруженные остаточной аморфной фазой, а ниобий сдерживает их дальнейший рост, а также препятствует образованию боридов железа, смещая температуру начала их выделения в более высокую область.

Существует достаточно большое количество работ [27, 28, 28, 54, 55, 56, 57], посвящённых исследованию процессов кристаллизации аморфных сплавов системы Fe-Cu-Nb-Si-B и их связи с магнитными свойствами. С уменьшением размера зерна примерно до 100 нм коэрцитивная сила растёт пропорционально величине $1/d$ вследствие увеличения плотности дефектов (объёмной доли межзеренных границ). При этом макроскопическая магнитная анизотропия материала совпадает с локальной магнитной анизотропией отдельных кристаллитов. Если размер зерна меньше некоторой длины, а именно длины обменного взаимодействия, то происходит ослабление макроскопической магнитной анизотропии вследствие межзеренного взаимодействия. При этом коэрцитивная сила снижается с уменьшением размера зерна пропорционально d^6 . Объяснение этому эффекту даёт модель случайной магнитной анизотропии [28].

Для получения наибольшей магнитной мягкости было установлено [55], что в сплавах типа Finemet с содержанием железа 74,5 ат.% содержание меди должно быть в интервале 1,0-1,4 ат.%, а содержание ниобия должно составлять 3 ат.%. При этом основное внимание исследователей сосредоточено на изучении статических магнитных свойств, хотя сохранение магнитной проницаемости нанокристаллических сплавов на основе железа и при переменных полях в широких диапазонах частот делает их перспективными для применения в высокочастотных устройствах [58, 59], в том числе в радиопоглощающих экранах.

Однако, в практике производства нанокристаллических сплавов могут иметь место расхождения между заданным химическим составом и реально полученным, что, соответственно, повлияет на дальнейшее протекание кристаллизации сплава и его свойства. Работ, посвящённых исследованию влияния различного химического состава и параметров аморфно-кристаллической структуры, получаемой в результате ТО, на динамические свойства нанокристаллических сплавов, значительно меньше. В связи с этим, в первую очередь необходимо провести исследования влияния содержания основного легирующего компонента, меди, как на статические, так и на динамические магнитные свойства. Изучение данного вопроса позволит получать стабильные свойства в данном сплаве посредством контролируемой кристаллизации, применяя ТО.

Из проведённого обзора научно-технической литературы по вопросам термической обработки аморфных магнитомягких сплавов можно сделать вывод, что существует множество работ по исследованию сплавов на основе железа, обладающих положительной магнитострикцией. Однако, работ, посвящённых изучению сплавов на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией насыщения, значительно меньше. Для таких сплавов необходимо более глубоко исследовать механизмы формирования магнитных свойств при термической обработке, а также разработать технологические подходы к назначению режимов термической обработки для получения стабильного уровня свойств, требуемых для изготовления магнитных экранов с высокими защитными характеристиками, и эффективного использования исходного материала. А также исследовать возможности расширения рабочего диапазона частот экранов посредством выбора новых композиций сплавов.

1.6 Старение аморфных и нанокристаллических сплавов

В условиях эксплуатации изделий, в состав которых потенциально может входить металлополимерный экран, одними из основных факторов воздействия являются механические и климатические. Их воздействие регламентируется действующими стандартами (ГОСТ 15150-69 и 15543-70). Под климатическими факторами внешней среды понимаются температура и влажность окружающего изделие воздуха, давление воздуха (высота над уровнем моря), солнечное излучение, дождь, ветер, пыль (в том числе и снежная), солевой туман, иней, гидростатическое давление воды, действие плесневых грибков, содержание в воздухе коррозионно-активных агентов. Нормальные значения климатических факторов внешней среды, принятые для использования в технике, соответствуют данной географической зоне с учётом места размещения изделия. В технической документации на электрические аппараты всегда оговариваются значения климатических факторов, в пределах которых обеспечивается нормальная эксплуатация изделий. Эти значения принято называть номинальными. Различают также рабочие и предельные значения факторов. Значения климатических факторов, при которых обеспечивается сохранение нормальных параметров и гарантированный срок службы аппаратов, называются рабочими. Значения климатических факторов, при которых сохраняется рабочий срок службы изделия при допустимых отклонениях точности и номинальных параметров или факторов, после прекращения действия которых точность и номинальные параметры аппарата восстанавливаются, принято называть предельными рабочими.

Исследование поведения свойств при температурном старении особенно актуально для аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов, состояние которых далеко от термодинамического равновесия. В связи с термодинамической неравновесностью материалов одним из основных факторов воздействия является температура. При нагреве аморфных сплавов до температур значительно ниже температур кристаллизации, начинаются процессы релаксации и структурные перестройки. В работе [60] приводится исследование температурно-временной стабильности механических свойств аморфных сплавов различных составов и описывается многостадийность структурных перестроек при нагреве и многообразие механизмов формирования механических свойств сплавов. Так, например, приводятся особенности гомогенной и гетерогенной пластической деформации при приложении

слабых и сильных внешних напряжений при повышенных температурах. При этом гомогенная деформация, происходящая при длительном воздействии высоких температур, близких к $T_{кр}$, и относительно низких напряжений, отличается от таковой, происходящей в кристаллических материалах: у аморфных сплавов отсутствует стадия установившейся ползучести, при этом скорость деформации непрерывно снижается со временем. Это может говорить о стремлении системы к состоянию равновесия как более термодинамически устойчивому, а также о том, что в процессе длительных испытаний непрерывно меняется структура сплава. Даже незначительные трансформации внутренней структуры, а также первоначальные отклонения в химическом составе, приводят к резкому изменению магнитных свойств, которые весьма чувствительны к любым перестройкам на атомном уровне. Также в разделе 1.5 было показано перераспределение намагниченности в сплавах за счёт внедрения атомов неферромагнитных элементов в поверхность ленты.

С учётом этих особенностей аморфных и нанокристаллических сплавов, среди совокупности климатических факторов основными можно считать температуры эксплуатационных диапазонов, свойственных различным климатическим зонам, и химически агрессивные среды, в частности, водные солевые растворы, часто встречающиеся в качестве компонента промышленных и морских атмосфер. В связи с чем при оценке работоспособности экрана в первую очередь необходимо рассмотреть влияние этих факторов на его характеристики.

1.6.1 Температурное старение

Основной задачей технологий получения и обработки аморфных и нанокристаллических сплавов для металлополимерных экранов является формирование необходимого уровня требуемых свойств. Однако при дальнейшей эксплуатации экранов в изделиях необходимо учитывать фактор их старения и деградации свойств. Данный аспект очень важен и необходим при планировании долгосрочного использования материала в изделии. Поскольку основными структурно чувствительными функциональными свойствами магнитных материалов являются магнитная проницаемость и коэрцитивная сила, то проводят испытания на старение с контролем именно этих параметров.

Для традиционных магнитомягких материалов, таких как трансформаторные стали, проводятся испытания на старение, указанные в ГОСТах на эти стали. Так, например, согласно ГОСТ 214227.1 – 83, проводят испытания трансформаторных сталей на старение методом выдержки на воздухе при 120 °С в течение 120 ч. Допустимым показателем деградации свойств в этих условиях считается 2-4 % в зависимости от марки стали.

Под температурной стабильностью аморфного сплава часто понимают температуру начала кристаллизации [42]. Соответственно, чем выше эта температура, тем более стабильным считается сплав. В работе [42] более стабильные сплавы получали за счёт варьирования состава. В систему Fe-Nb-B дополнительно вводили кобальт и увеличивали содержание бора, полученные сплавы показывали лучшую на 200 К стабильность, чем исходные и чем сплавы типа Finemet и Nanoperm. В данном случае речь идёт о структурной стабильности с чётким критерием её нарушения: выделение первых кристаллов в аморфной матрице. Однако температуры эксплуатации электротехнических устройств, где может применяться магнитный экран, как правило значительно ниже $T_{кр}$, и здесь речь нужно вести о стабильности магнитных свойств без видимых изменений структуры.

Когда речь идёт о температурной стабильности, необходимо учитывать также время выдержки при данной температуре, так как даже при комнатной температуре через некоторое, хотя и весьма длительное, время аморфный сплав полностью кристаллизуется. Данный процесс сходен с процессами кристаллизации неорганических стёкол, также имеющих аморфную структуру, но со временем переходящую в кристаллическую при комнатной температуре.

Вследствие этого необходимо также корректировать либо условия эксплуатации, либо технологии получения и обработки, позволяющие добиться наибольшей стабильности свойств.

Процесс необратимых структурных изменений и, как следствие, физических свойств, называется старением. Кинетические изменения какого-либо параметра A со временем можно представить в виде [3030], выведенном из уравнения Аррениуса:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{A}{\tau} \quad (1.8),$$

где A – параметр, зависящий от времени t ;

τ – время релаксации процесса старения.

Время релаксации находится с использованием уравнения Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q}{k_B T}} \quad (1.9),$$

где τ_0 – постоянная времени релаксации;

Q – энергия активации;

k_B – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Если предполагать, что процесс старения характеризуется одной энергией активации, то из выражений (1.11) и (1.12) выводится следующее равенство:

$$\lg t = \lg \left(\tau_0 \ln \frac{A}{A_0} \right) + \frac{Q}{k_B T} \lg e \quad (1.10),$$

где A_0 – начальное значение параметра A .

Из выражения (1.13) следует, что логарифм времени старения пропорционален обратной величине абсолютной температуры $1/T$, а тангенс угла наклона этой кривой пропорционален энергии активации Q . При заданном отношении A/A_0 с увеличением температуры время старения снижается в логарифмическом масштабе, что позволяет в дальнейшем проводить испытания магнитных материалов методом ускоренного старения.

На рисунке 1.18 приведён график изменения параметра A , в качестве которого выбраны удельные магнитные потери, измеренные при частоте 60 Гц и максимальной магнитной индукции 1,4 Тл в аморфном сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{12,5}\text{Si}_{17,5}$ [3030].



Рисунок 1.18 – Связь между временем старения и температурой старения для заданного увеличения удельных магнитных потерь в аморфном сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{12,5}\text{Si}_{17,5}$ с энергией активации $Q = 60,6$ кДж/моль [30].

Часто для упрощения исследования процесса старения сначала находят относительное изменение исследуемого параметра $(A-A_0)/A_0$ при нескольких температурах в зависимости от времени старения и строят зависимости от $\lg t$ в виде нескольких кривых, каждая из которых соответствует определённому значению температуры. Затем для заданного значения относительного изменения на этом графике проводится прямая линия, параллельная $\lg t$. Точки пересечения этой прямой с построенными зависимостями представляют время, в течение которого нужно выдерживать образец при данной температуре для получения заданного изменения исследуемого параметра. Таким образом можно определить время старения при заданных величинах температуры и относительного изменения параметра.

Далее после определения времени старения сплава по заданным параметрам необходимо исследовать технологические возможности повышения ресурса работоспособности. Так, в работе [61] приводятся результаты по влиянию термомеханической обработки с предварительными отжигами на стабильность индуцированной магнитной анизотропии. Отжиг под нагрузкой изначально формирует индуцированную магнитную анизотропию (ИМА) с преимущественной намагничённостью вдоль оси ленты за счёт магнестрикционных свойств сплавов, однако, приводятся данные, что такая ИМА нестабильна и разрушается со временем. Но с применением предварительного отжига можно существенно замедлить процесс её разрушения, хотя природу этого влияния авторы не приводят.

В работе [4646] приведены результаты исследований динамических магнитных характеристик лент сплава $Fe_{64}Co_{21}V_{15}$ при циклическом изменении температуры в диапазоне от 20 до 300 °С. При термообработке при температурах меньших, чем температура кристаллизации, автор помимо стадии структурной релаксации и релаксации внутренних закалочных напряжений выделяет также процесс стабилизации доменных границ. Изменение температуры нагрева ленты $Fe_{64}Co_{21}V_{15}$ в процессе измерений в интервале от 20 до 300 °С не меняет качественный вид петли гистерезиса. Однако относительно высокие значения коэрцитивной силы позволяют говорить о том, что лента, предварительно обработанная при $T = 360$ °С, может находиться в кристаллическом состоянии. В процессе нагрева от комнатной температуры участок зависимости $B_r(T, T_{обр})$, на котором происходит рост остаточной индукции B_r с ростом температуры термообработки в интервале от 20 до 250 °С, связывается с процессами

стабилизации доменных границ за счёт протекания в атомной структуре ленты направленного упорядочения пар атомов Fe и Co. Уменьшение V_T с увеличением температуры в интервале $T = 250-300\text{ }^\circ\text{C}$ в процессе предварительной обработки в работе [46] связывается с ростом интенсивности релаксации внутренних напряжений. Дальнейший рост V_T ленты в интервале $T = 300-350\text{ }^\circ\text{C}$ связывается с протеканием процессов кристаллизации. Также сообщается о росте H_c (на 20-30% относительно $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$) с ростом температуры измерений для лент, предварительно обработанных при $T = 360\text{ }^\circ\text{C}$. Такое поведение объясняется двумя причинами:

1. Нагрев аморфной ленты, проходящей начальные стадии кристаллизации даже до сравнительно низких температур, вызывает увеличение размера кристаллитов;
2. Нагрев активирует процессы изменения ближнего порядка в атомной структуре прослойки «нанокристаллит – аморфная матрица».

Сделано предположение [46], что основной причиной роста H_c у таких лент является термоактивационный механизм, связанный с процессами перестройки ближнего упорядочения в атомной структуре прослойки «нанокристаллит-аморфная матрица».

Структура прослойки такова, что в ней отсутствует не только дальний, но и ближний порядок в расположении атомов. При этом атомы в прослойке ввиду её низкой плотности обладают высокой подвижностью. То же можно сказать о переходной области нанокристаллит – аморфная матрица. Так как доменные границы в ленте, содержащей нанокристаллиты, будут проходить через прослойки, то увеличение температуры нагрева образца приведёт к усилению взаимодействия между диффундирующими атомами и доменными границами. Это, в свою очередь, приводит к увеличению поля смещения доменной границы, и, как следствие этого, к росту H_c ленты [46].

Как способ повышения температурной стабильности аморфных сплавов на основе кобальта в работе [62] приводится термомагнитная обработка. В работе сообщается, что термомагнитная обработка (ТМО) в переменных магнитных полях частотой 80 кГц приводит к дестабилизации доменной структуры и повышению температурно-временной стабильности магнитных характеристик сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ($\Delta\mu_{\text{нач}}/\mu_{\text{нач}} \leq 3\%$) при термоциклировании до $120\text{ }^\circ\text{C}$. Однако такой способ обработки не позволяет добиться высоких значений максимальной магнитной проницаемости.

В данной работе научный и практический интерес представляет исследование стабильности магнитных свойств, получаемых в результате термической обработки, для

аморфных сплавов при воздействии температур, свойственных реальным и потенциальным применениям быстрозакалённой ленты. Таким образом, необходимо провести исследования влияния повышенных температур на магнитные свойства для того, чтобы изучить процессы изменения распределения намагниченности, а также установить предельную температуру эксплуатации.

1.6.2 Воздействие коррозионных факторов

Для практического использования экранирующих материалов на основе аморфных и нанокристаллических сплавов необходимо учитывать изменение их функциональных свойств под воздействием коррозии, имеющей место при всех видах эксплуатации.

С появлением аморфных металлических сплавов учёные обратили внимание на ряд их уникальных свойств по сравнению с кристаллическими аналогами таких же составов, в том числе и повышенную коррозионную стойкость. Этот факт объяснялся тем, что аморфное состояние представляет собой бездефектную структуру, то есть отсутствуют границы зёрен, которые характерны для кристаллического материала. Таким образом, должна отсутствовать селективная коррозия по границам зерна. Однако, для многокомпонентных систем существует вероятность наличия неоднородности по химическому составу, приводящей к образованию микроскопических гальванических элементов и повышению склонности к коррозии.

Согласно работам [63, 64, 65], поверхность аморфных сплавов обогащена атомами металлоидов, где их содержание может в 2-3 раза превышать содержание в объёме ленты, в результате чего в приповерхностных слоях образуются сегрегации атомов кремния и бора, как наиболее распространённых металлоидов в исследуемом классе аморфных сплавов. При термообработке происходит релаксация структуры, что способствует снижению химического потенциала кобальта в сплаве системы Co-Fe-Si-B по отношению к другим компонентам сплава [66, 67]. При ТО также происходит обеднение поверхности металлоидом из-за ускорения диффузионных процессов и, соответственно, уменьшению аморфизирующей способности и появлению новых зародышей кристаллизации.

Газовая коррозия в естественных условиях присуща всем металлическим материалам уже при комнатной температуре. При повышении температуры ТО коррозионные процессы ускоряются и, согласно [68], на поверхности сначала образуются

кристаллы не металла основы, а его окислов. Для кобальтовых сплавов это CoO , для железных сплавов – Fe_2O_3 . Это происходит при ТО на воздухе.

Однако наиболее распространённым видом коррозионного воздействия при эксплуатации изделий в обычных условиях, исключая особо агрессивные химические среды, является коррозия в водных растворах различных соединений: солей, кислот, щелочей и т.д. Водная среда сама по себе также может быть химически активной и приводить к окислению и наводороживанию металлического сплава, находящегося с ней в контакте.

Исследование влияния электролитического наводороживания и окисления на распределение намагниченности и магнитные свойства лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа исследовали на примере сплавов $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ и $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{S}_4\text{C}_2$ [51]. После наводороживания образцы аморфных магнитомягких сплавов (металл-металлоид) становятся хрупкими, магнитомягкие свойства ухудшаются, но намагниченность насыщения увеличивается. Наводороживание усиливает внутренние напряжения, что приводит к охрупчиванию материала и затрудняет движение ДГ; следовательно, увеличивается коэрцитивная сила H_c , уменьшается максимальная магнитная проницаемость μ_{max} . Для сплава системы Fe-Si-B-C увеличение намагниченности насыщения при наводороживании связано, по-видимому, с увеличением Fe-Fe межатомного расстояния (т.е. с усилением межатомного обменного взаимодействия). Атомы водорода, внедренные в аморфный сплав, находятся в нестабильном состоянии, выделяются, и со временем значения H_c и μ_{max} восстанавливаются примерно на 90 % от первоначальных величин. Таким образом, наводороживание сохраняет длительное влияние на магнитные свойства АМС.

В работе [69] приводятся результаты исследования коррозионной стойкости аморфных и нанокристаллических сплавов на основе кобальта и железа в буферных растворах. Сделаны выводы о том, что наибольшей коррозионной стойкостью обладают сплавы на основе кобальта с повышенным содержанием хрома, при этом закономерности их коррозионно-электрохимического поведения аналогичны закономерностям растворения кристаллического кобальта. Установлено, что релаксация структуры исследуемых аморфных сплавов способствует уменьшению скорости растворения металлической основы аморфного сплава. Таким образом, термообработка при температурах ниже температур кристаллизации, не приводящая к объёмной

кристаллизации сплава, в диапазоне 300-390 °С способствует повышению коррозионной стойкости сплавов на основе кобальта. Установлено также, что на повышение коррозионной стойкости по схожим механизмам влияет и гамма-облучение материала. Однако при кристаллизации всего объёма исследуемого сплава происходит резкое повышение коррозионной активности из-за нарушения гомогенности структуры и яркого проявления избирательности коррозии.

В работе [70] рассматривается поведение аморфных лент в щелочных средах и также показано, что кобальтовые сплавы типа 84КХСР и 71КНСР более коррозионностойки в этих средах, чем сплавы на основе железа типа 5БДСР. При этом указывается, что на стойкость влияет химический состав сплава. Так, повышение содержания железа и бора приводит к увеличению электроактивности. Марганец также ускоряет коррозионные процессы. Добавка хрома, наоборот, способствует образованию пассивирующей пленки и уменьшению электроактивности. Никель в случае приведённых сплавов существенного влияния на электроактивность не оказывает.

Одним из перспективных направлений использования экранов является экранирование силовых кабелей. Силовые кабельные трассы, как правило, проходят под землёй, соответственно, подвергаются подземной коррозии. Экран, являющийся частью подземной конструкции такой трассы, также подвергается воздействию этой агрессивной среды. Проверка на работоспособность материала и конструкции в условиях непосредственного контакта с почвами требует длительных натурных испытаний. При этом необходимо учитывать состав почв, соответствующих местности предполагаемой эксплуатации изделия. В работе [71] дана оценка агрессивности грунтов в зависимости от геофизических условий их расположения, при этом, согласно работе [72], криолитозона также не является зоной химического покоя, как можно было бы предположить, учитывая резкое замедление реакции при понижении температуры и прекращение электрохимических реакций в воде при отрицательных температурах. В ряде случаев грунты криолитозоны оказываются даже более агрессивными, чем почвы в более тёплых, но сухих степных районах.

Из-за относительно недавнего выхода аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов на практическое применение и с учётом длительности испытаний на подземную коррозию на данный момент не существует работ, показывающих поведение таких сплавов при воздействии почв. Для предварительного прогнозирования

и подготовки к проведению натурных испытаний можно оценить влияние отдельных агрессивных факторов на структуру и свойства исследуемых сплавов. Например, согласно [71], если рассматриваются почвы приморских районов, то в их составе также будут присутствовать солевые растворы, свойственные морской воде. Поэтому для любых приморских регионов, где планируется использовать экраны, необходимо знать, как они будут себя вести при воздействии морской воды. Это касается не только подземной коррозии в почвах, пропитанных морской водой, но и при экранировании судовой электроники, когда не исключается прямое воздействие данной среды на экран.

Важность изучения влияния таких сред также указывается в работе [73]. Причём, по проведённым исследованиям можно утверждать, например, что сплав системы Co-Si-B в состоянии после ТО проявляет большую коррозионную стойкость в среде 3% раствора NaCl, что объясняется повышением диффузионной способности кремния при термообработке ленты и образованием защитной плёнки SiO₂ на поверхности.

Несмотря на то, что большинством исследователей отмечается высокая коррозионная стойкость аморфных сплавов, данных о коррозионном поведении аморфных сплавов в составе металлополимерного магнитного экрана, когда лента покрыта полимерным материалом, отсутствуют. Изучение коррозионных процессов в экранах позволит определить потенциальные и климатические зоны его применения. Таким образом, ввиду большого спектра реальных и потенциальных применений аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов и недостаточного количества исследований их эксплуатационных свойств, в том числе поведения в агрессивных средах, необходимо проводить оценку влияния внешних факторов, свойственных условиям эксплуатации и прогнозирования рабочего ресурса изделий на их основе.

1.6.3 Используемые покрытия для аморфных сплавов

Одним из наиболее эффективных способов защиты от коррозии являются покрытия, однако сами покрытия могут являться фактором влияния на магнитные свойства лент, что также требует детального изучения.

В разделе приведены литературные данные по применяемым для различных целей покрытиям, наносимым на магнитомягкие аморфные и нанокристаллические сплавы, и их влиянию на магнитные свойства. Основное место среди них занимают неорганические покрытия, выполняющие роль электроизоляторов, или электроизоляционные

покрытия (ЭИП). Такие слои необходимы при изготовлении магнитопроводов и сердечников трансформаторов, работающих в переменных полях, для снижения удельных электромагнитных потерь, вызываемых вихревыми токами. Известно множество работ по нанесению оксидных и стеклообразных покрытий, таких как MgO, Al₂O₃, CuO, алюмо-магний-фосфатных смесей и др. [74, 75, 76]. Их основные функции заключаются в предотвращении гальванического контакта между листами и уменьшении вихревых токов при перемагничивании, что, как уже отмечалось, важно при работе изделия в переменных полях, а в некоторых специфических случаях наносится для целенаправленного изменения магнитных свойств сплава.

Технологии нанесения ЭИП уже довольно хорошо отработаны и наиболее распространёнными являются методы химического осаждения из растворов солей. Раствор для нанесения является химически активной средой по отношению к материалам на основе железа, а также кобальта.

Несмотря на то, что аморфные сплавы считаются более устойчивыми к химическим воздействиям, чем их кристаллические аналоги, в случае нанесения на них ЭИП также наблюдается химическое взаимодействие. Сцепление неорганических покрытий происходит именно за счёт химической реакции с поверхностью или так называемой когезии. В этом случае в поверхность ленты внедряются атомы неферромагнитных элементов, вызывающие растягивающие напряжения в этом направлении, приводя к перераспределению намагниченности и увеличению объёма доменов с планарной намагниченностью [77], аналогично тому, как происходит взаимодействие поверхности ленты с водород- и кислород содержащими средами, как это было показано в разделе 1.5. Знак индуцируемых покрытием напряжений зависит не только от характера взаимодействия раствора с поверхностью ленты, но и от морфологии формируемого покрытия, в частности, от степени его кристалличности.

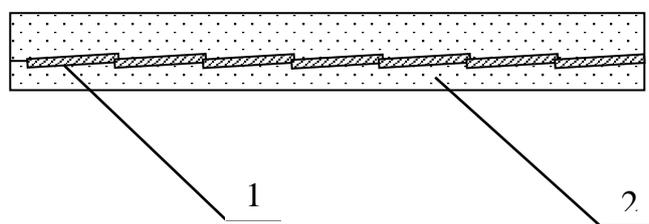
Другим видом покрытий, используемых для магнитомягких сплавов, являются органические покрытия. Помимо электроизоляции и защиты от коррозии данные покрытия могут использоваться для склеивания листов электротехнических сплавов в многослойный магнитопровод. Так, например, в НПП «Гаммамет» (Россия, Екатеринбург) используют полипропиленовые покрытия, компаунды, неорганический клей и эпоксидную эмаль для электроизоляции листов при изготовлении

магнитопроводов [78], в Magnetec GmbH (Германия) [79] используют эпоксидное покрытие при изготовлении сердечника из нанокристаллического сплава.

Также находит применение нанесение на аморфные и нанокристаллические сплавы полимерных плёнок, таких как ПЭТФ-плёнка, которые позволяют получать из аморфных и нанокристаллических лент шириной 5-100 мм цельные полотна магнитных экранов шириной до 1 м, как в Hitachi Metals [80], а также в ЦНИИ КМ «Прометей» [81] (рисунок 1.19). Такая плёнка относится к термопластам, требующим нагрева перед нанесением и, следовательно, склонной к усадке при охлаждении, что должно приводить к наведению дополнительных напряжений на поверхности ленты и к изменению её магнитных свойств. Тем не менее исследований, посвящённых влиянию наносимых органических покрытий на магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов, на данный момент значительно меньше, чем для неорганических покрытий. Хотя такой производитель аморфных сплавов и магнитопроводов на их основе как ОАО «Мстатор» (Россия, Боровичи) утверждает, что нанесение эпоксидной порошковой краски на магнитпровод из аморфных сплавов значительно ухудшает их параметры из-за механического воздействия на ленту [82].



а)



б)

Рисунок 1.19 – Рулонный металлополимерный экран: а) внешний вид; б) поперечное сечение: 1- аморфная металлическая лента, 2 – двустороннее полимерное покрытие [81].

Существующие исследования свидетельствуют о том, что наносимые покрытия являются магнитоактивными, то есть, создавая дополнительные напряжения на поверхности ленты, формируют соответствующее распределение намагниченности по объёму ленты и, как следствие, конечные магнитные свойства.

Так, исследования, проведённые в работе [83] для аморфного сплава системы Fe-B-Si-C с положительной магнитострикцией насыщения, показали, что органические покрытия создают сжимающие напряжения в ленте. Причем, величина напряжений,

создаваемых лаковым покрытием, больше по сравнению с клеевым (БФ-2). Следовательно, при помощи состава органического покрытия можно варьировать и уровень индуцируемых напряжений. Результаты исследования влияния клеевого покрытия на распределение намагниченности в образцах сплава $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$, нанесенного после термической обработки на воздухе при 380°C , приведенные в таблице 1.5, показывают, что уровень сжимающих напряжений в этом случае недостаточен для переориентации намагниченности в направлении, перпендикулярное к плоскости ленты.

Т а б л и ц а 1.5 – Влияние клеевого покрытия, нанесенного после термообработки на воздухе при 380°C , на распределение намагниченности в ленте аморфного сплава Fe-B-Si-C

| Состояние | $V_{\text{орт}}, \%$ | $V_{\text{пл}}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ |
|-----------|----------------------|---------------------|---------------|--------------|
| ТО | 13 | 87 | 56 | 31 |
| Клей | 13 | 87 | 50 | 37 |
| Клей снят | 13 | 87 | 61 | 26 |

Плоские сжимающие напряжения, индуцируемые пленкой клея, способствуют перераспределению намагниченности в ее плоскости: уменьшению объема доменов с намагниченностью, ориентированной вдоль оси ленты. Увеличение объема, перемагничиваемого смещением 90° -градусных доменных границ, приводит к снижению значений максимальной магнитной проницаемости (таблица 1.6). Наблюдаемое перераспределение намагниченности в плоскости ленты обусловлено анизотропными плоскими сжимающими напряжениями, уровень которых вдоль оси ленты выше, чем в поперечном направлении. Такие напряжения могут быть следствием образования повышенной концентрации атомов металлоида поперек оси ленты, поскольку оси пар атомов неферромагнитных элементов (таких как B–B, Si–Si, C–C) ориентируются преимущественно в направлении, перпендикулярном результирующей намагниченности [84]. При наличии химического взаимодействия поверхности ленты с покрытием к данной причине добавляется еще анизотропное расположение элементов внедрения с созданием их повышенной концентрации в этом же направлении. Снятие органического электроизоляционного клеевого покрытия не приводит к возврату уровня свойств. Это позволяет предположить, что изменение магнитных свойств в результате действия покрытия при его нанесении на поверхность ленты после предварительных

термообработок на воздухе может быть обусловлено двумя механизмами: физической и химической адсорбцией.

Т а б л и ц а 1.6 – Магнитные свойства аморфного сплава Fe-B-Si-C с поверхностным покрытием

| Исходное состояние | Состояние поверхности | μ_{\max} |
|--------------------|-----------------------|--------------|
| ТО на воздухе | Без покрытия | 63700 |
| | Клей | 55400 |
| | Клей снят | 59100 |

Однако при нанесении лакового покрытия на ленту, прошедшую ТО в вакууме, наблюдается значительное увеличение объема доменов с ортогональной намагниченностью (таблица 1.7) вследствие индуцирования покрытием преимущественно плоских сжимающих напряжений. Это является основной причиной сильного снижения максимальной магнитной проницаемости.

Т а б л и ц а 1.7 – Влияние лакового покрытия на максимальную магнитную проницаемость и распределение намагниченности в лентах аморфного сплава системы Fe-B-Si-C

| Состояние | μ_{\max} | $V_{\text{орт}}, \%$ | $V_{\text{пл}}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ |
|-----------|--------------|----------------------|---------------------|---------------|--------------|
| ТО вакуум | 83500 | 12 | 88 | 70 | 18 |
| лак | 3700 | 97 | 3 | 2 | 1 |

Как уже отмечалось, адгезия органического покрытия к металлу обусловлена физической и химической адсорбцией. Преобладание того или иного типа адсорбции зависит от структурного состояния и химического состава поверхности ленты. После термической обработки на воздухе проявляется действие обоих механизмов, в то время как после термической обработки в вакууме при формировании адгезии физическая адсорбция преобладает. Органическое покрытие индуцирует в ленте анизотропные сжимающие напряжения. Уровень индуцируемых покрытием напряжений влияет на распределение намагниченности в ленте и определяет характер изменения магнитных свойств.

Таким образом, по имеющимся данным, общая тенденция заключается в снижении магнитных свойств при нанесении органических покрытий на ленты аморфных сплавов. Поскольку нанесение полимерных эластичных покрытий является важной частью

технологического процесса получения металлополимерного магнитного экрана, необходимо более глубоко изучать механизмы их влияния и учитывать его степень при прогнозировании получаемых экранирующих свойств. Для метастабильных аморфных сплавов приемлемым можно считать сохранение до 80 % свойств, учитывая их высокую чувствительность к любым структурным перестройкам. Наибольший научный и практический интерес представляет изучение влияния полимерных покрытий на сплавы кобальта с близкой к нулю магнитоотрицательной насыщением, так как в данной области практически нет исследований.

1.7 Применение экранирующих материалов

В настоящее время экранирующие материалы активно применяются для создания экранированных камер и помещений для испытаний высокочувствительных компонентов, защиты информации, а также в медицинских целях. На рисунке 1.20 представлено несколько экранированных камер отечественного и зарубежного производства.

Как правило, представляемые производителями экранированные камеры и помещения обеспечивают высокий уровень защиты только при частотах, начиная от 10 кГц, что является недостаточным для эффективного экранирования геомагнитных полей, необходимого для проведения ряда исследований и сверхвысокочувствительных испытаний. Поэтому по-прежнему остаётся актуальным вопрос повышения эффективности экранирования при более низких частотах вплоть до постоянных магнитных полей.

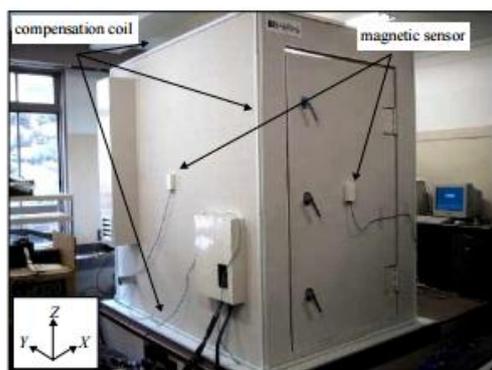
Помимо непосредственного применения аморфных и нанокристаллических сплавов для создания экранирующих конструкций, одно из перспективных применений является создание магнитопроводов на их основе благодаря чрезвычайно высоким магнитным свойствам и замена магнитопроводов на основе кристаллических материалов. Так, например, экспериментальным производством таких магнитопроводов уже занимаются ОАО «Мстатор» и НПП «Гаммамет» [78]. Согласно официальному web-сайту предприятия, путём вариаций химического состава используемых лент и необходимой электротехнической изоляции удаётся изготавливать магнитопроводы с коэрцитивной силой не более 4 А/м, что также показывает более высокий результат по сравнению со многими кристаллическими магнитомягкими материалами.



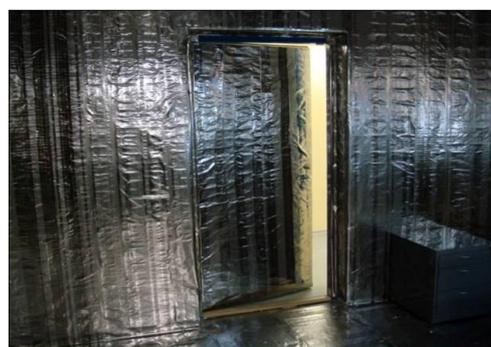
а)



б)



в)



г)

Рисунок 1.20 – Экранированные камеры производства а) РТВ (Германия) [85]

б) Imedco (Швейцария) [86]

в) Sophia University (Япония) [87] г) НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ

«Прометей»

Менее изученной областью, однако представляющей научный и практический интерес, является применение аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов в магнитопроводах специального назначения, таких как для высокотемпературных сверхпроводниковых (ВТСП) двигателей, работающих при криогенных температурах. Авторы [88] указывают на перспективность применения аморфных сплавов 5БДСР и 2НСР в качестве сердечников электротехнических ВТСП-устройств. При этом конструкция витого кольцевого ферромагнитопровода из ленточных сплавов позволяет упростить систему крепления и снизить величину удельных потерь, возникающих по причине как сложности конструкции и наличия большого количества элементов в ней, так и из-за наличия в кристаллических материалах текстуры в результате проката листов. Применение этих сплавов также позволяет снизить количество отходов материала, что в

настоящее время является одной из приоритетных задач с точки зрения экономии природных ресурсов и снижения загрязнения окружающей среды. Однако работ по исследованию свойств аморфных сплавов, включая функциональные и эксплуатационные, при воздействии экстремально низких температур на данный момент относительно мало, и эта область представляет непосредственный интерес для будущих исследований.

Для расширения диапазона рабочих частот экранирующих материалов необходимо также рассматривать и области более высоких частот. При повышении частоты защита объекта повышается за счёт более эффективного отражения падающей волны от металлической поверхности. В ряде случаев отражённая волна является нежелательным фактором, поэтому необходимо реализовывать защиту объекта путём поглощения падающей волны в толще материала. Если предполагается, что ослабление поля внутри защищаемого объёма достаточно высоко, то эффективность защиты можно оценить по коэффициенту отражения [89]:

$$K_{отр} = \frac{w-1}{w+1} \quad (1.9)$$

где w – волновое сопротивление материала.

При этом, чем ближе $K_{отр}$ к нулю, тем более эффективен защитный материал. В идеальном случае $K_{отр} = 0$ при $w=1$.

Волновое сопротивление можно найти по следующей формуле [90]:

$$w = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \operatorname{th}\left(2\pi i \sqrt{\varepsilon\mu} \frac{d}{\lambda}\right) \quad (1.10)$$

По формулам (1.9) и (1.10) можно сказать, что наибольшую эффективность защиты от ЭМИ посредством его поглощения обеспечивает материал с соизмеримыми магнитными и диэлектрическими свойствами. Причём более высокие значения этих характеристик обеспечивают большее рассеяние ЭМИ в объёме материала за счёт электромагнитных потерь, определяемых мнимой частью магнитной и диэлектрической проницаемостей.

Известные кристаллические материалы, такие как ферриты различных химических составов, карбонильное железо и другие мелкодисперсные порошки на основе железа, обеспечивают высокий уровень поглощения в достаточно узком резонансном диапазоне частот. В этом направлении перспективными также являются аморфные и нанокристаллические магнитомягкие сплавы. Широкие возможности управления

свойствами таких материалов, а также создания на их основе порошков различных фракций в качестве наполнителей для металл-полимерных композитов позволяют получать композиционные материалы, защищающие в заданном диапазоне частот.

Выводы по главе 1

1. Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе Co и Fe являются наиболее перспективными в области создания металлополимерных магнитных экранов, однако они не до конца изучены и требуют более глубоких исследований по определению механизмов формирования стабильных магнитных и экранирующих свойств.

2. Наиболее эффективным способом стабильного получения требуемых значений магнитной проницаемости в аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавах является термическая обработка, приводящая к релаксации внутренних закалочных напряжений, а также образованию нанокристаллической структуры. Однако на практике из-за различных изменений в технологическом процессе состояние ленты перед термической обработкой может различаться, и требуется разработать единый подход к определению режимов термической обработки исходной ленты, обеспечивающий получение требуемого уровня свойств.

3. Недостаточно изученным является вопрос влияния меди как основного структурообразующего элемента в нанокристаллических сплавах системы Fe-Cu-Nb-Si-B на их динамические магнитные свойства.

4. Из-за термодинамической неравновесности аморфные и нанокристаллические сплавы подвержены ускоренному старению при воздействии различных внешних факторов. Основными факторами, приводящими к деградации свойств, являются повышенная температура эксплуатации и воздействие агрессивных сред, в частности, водород- и кислородсодержащие растворы. Необходимо изучить изменения магнитных и экранирующих свойств под воздействием этих факторов с целью выявления пределов применимости исследуемых материалов и поиска способов повышения эксплуатационных характеристик.

5. Одним из основных технологических этапов получения металлополимерных магнитных экранов является нанесение полимерного покрытия, выполняющего несколько функций: связующего, придающего эластичные свойства и защищающего от внешних агрессивных факторов. Однако такие покрытия также могут влиять на

магнитные и экранирующие свойства аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов. Необходимо изучить механизмы влияния покрытий на свойства ленты и разработать технологические режимы нанесения покрытий, не приводящих к значительной деградации свойств.

6. Одним из перспективных направлений в области создания экранирующих материалов является расширение диапазона рабочих частот за счёт применения нанокристаллических материалов с различной степенью кристалличности. В связи с чем необходимо исследовать влияние технологических режимов термической обработки на процессы нанокристаллизации в нанокристаллических магнитомягких сплавах и их взаимосвязь с динамическими магнитными свойствами с целью дальнейшей разработки широкополосного радиоэкранирующего материала.

Постановка цели и задач исследования

Целью настоящей работы является повышение экранирующих характеристик металлополимерных экранов на основе лент аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов кобальта и железа за счёт изучения механизмов перераспределения намагниченности и формирования магнитных свойств в процессе технологических переделов ленты при изготовлении экрана.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать режимы термической обработки лент аморфных сплавов системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B, обеспечивающие формирование стабильных воспроизводимых магнитных свойств, на основе анализа исходного распределения намагниченности в объёме ленты и расчёта оптимальной длительности изотермической выдержки:

– Установить корреляционную зависимость между магнитной проницаемостью и распределением намагниченности в объёме ленты;

– Исследовать влияние водяного пара на распределение намагниченности и статические магнитные свойства лент аморфных сплавов системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B с целью разработки метода определения знака магнитострикции насыщения;

– Расширить диапазон применяемых композиций за счёт разработки новых режимов термической обработки.

2. Определить влияние полимерного покрытия на распределение намагниченности и максимальную магнитную проницаемость в экранах с целью усовершенствования технологии его нанесения для снижения потерь магнитных свойств

3. Выявить влияние содержания меди в нанокристаллическом сплаве системы Fe-Cu-Nb-Si-B на закономерности формирования структуры и статических и динамических магнитными свойствам для расширения рабочего диапазона частот экранов.

4. Провести лабораторные и натурные климатические испытания для оценки стабильности свойств лент аморфных и нанокристаллических сплавов и металлополимерных экранов на их основе при воздействии эксплуатационных факторов.

ГЛАВА 2. Используемые материалы. Методическое и метрологическое обеспечение создания электромагнитных экранов

2.1 Исследуемые материалы

Материалы: аморфные сплавы системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B АМАГ-172 с различным содержанием никеля, АМАГ-170 и сплавы системы Fe-Nb-Cu-Si-B АМАГ-200 с различным содержанием меди. Химические составы сплавов представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Т а б л и ц а 2.1 – Химический состав сплавов АМАГ-170 и АМАГ-172

| Сплав | Массовое содержание, % | | | | | | |
|----------|------------------------|-----|-----|------|------|------|--------------------------------|
| | Co | Fe | Cr | Si | Ni | Mn | B |
| АМАГ-172 | 78,5 | 5,5 | 0,8 | 1,1 | 12,4 | 1,4 | Содержание не контролировалось |
| АМАГ-172 | 66,9 | 5,1 | 1,6 | 10,5 | 11 | 2,3 | 2,6 |
| АМАГ-172 | 80,5 | 4,4 | 1,7 | 1,4 | 10,5 | 1,5 | Содержание не контролировалось |
| АМАГ-172 | 80,5 | 3,9 | 1,9 | 4,1 | 6,7 | 2,3 | Содержание не контролировалось |
| АМАГ-172 | 82,5 | 4,5 | 1,8 | 1,8 | 6,1 | 1,9 | Содержание не контролировалось |
| АМАГ-172 | 78,8 | 5,6 | 1,8 | 2,4 | 7,4 | 1,8 | Содержание не контролировалось |
| АМАГ-172 | 75,8 | 5,0 | 1,7 | 1,8 | 9,3 | 1,6 | Содержание не контролировалось |
| АМАГ-170 | 69,6 | 9,7 | 6,2 | 1,8 | 1,8 | 11,3 | 2,6 |

Т а б л и ц а 2.2 – Химический состав партий сплава АМАГ-200

| № п/п N | Массовое содержание, % | | | | |
|------------|------------------------|-----|-----|------|-----|
| | Fe | Cu | Nb | Si | B |
| 1 | 78,9 | 0,0 | 7,1 | 12,9 | 1,1 |
| 2 | 78,0 | 0,8 | 6,9 | 13,0 | 1,3 |
| 3 | 77,8 | 1,5 | 6,4 | 12,4 | 1,8 |
| 4 | 75,8 | 3,2 | 6,5 | 12,5 | 2,0 |

Полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) плёнка со специальным клеевым подслоем производства GMP для изготовления образцов металлополимерного экрана.

2.2 Определение распределения намагниченности по объёму ленты

Распределением намагниченности по объёму ленты можно принята модель соотношения объёмов доменов с намагниченностью, направленной вдоль оси ленты V_{180} , с намагниченностью, направленной в плоскости ленты перпендикулярно оси ленты V_{90} и с намагниченностью, направленной ортогонально плоскости ленты $V_{орт}$. В построении модели распределения намагниченности количество соответствующих доменов определялось относительным объёмом проекций доменов вдоль выбранных трёх направлений. Тогда справедливо равенство $V_{180}+V_{90}+V_{орт} = 100 \%$, где $V_{180}+V_{90} = V_{пл}$ – доля доменов с намагниченностью в плоскости ленты.

Методика определения распределения намагниченности по объёму ленты описана в работах [38, 91]. Она основана на анализе семейства частных петель гистерезиса образцов. Измерения проводились на навитых из лент тороидальных образцах по методике согласно ГОСТ 8.377 и на плоских образцах индукционно-импульсным методом с использованием изготовленного в рамках Соглашения о субсидии № 14.625.21.0018 от 28.11.2014 г. стенда по определению распределения намагниченности (рисунок 2.1) с однополосочным пермеаметром, позволяющего определять основные параметры петли гистерезиса и основной кривой намагничивания магнитомягких сплавов: B_r , μ_{max} , $\mu_{нач}$, H_c , B_s .



Рисунок 2.1 – Стенд по определению распределения намагниченности с однополосочным пермеаметром

Далее по измеренным параметрам частных петель гистерезиса для исследуемого образца строится зависимость остаточной магнитной индукции B_r от максимальной магнитной индукции B_m (рисунок 2.2). По ней определяется значение остаточной магнитной индукции B_{rs} , соответствующее окончанию процессов вращения векторов

намагниченности и выходу образца в состояние насыщения. Далее вычисляется отношение B_{rs}/B_s , где B_s – индукция насыщения исследуемого сплава.

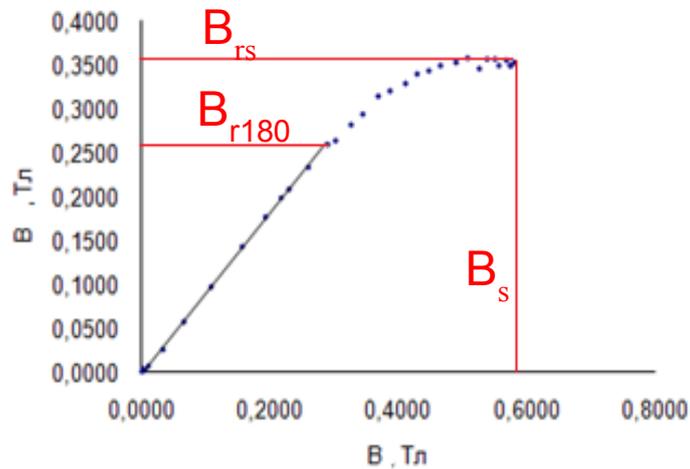


Рисунок 2.2 – Зависимость остаточной индукции от максимальной индукции для образцов сплава АМАГ-172 в состоянии поставки.

По полученному из анализа мессбауэровских спектров универсальному градуировочному графику $B_{rs}/B_s(V_{орт})$ [3838] (рисунок 2.3), для вычисленного значения B_{rs}/B_s определяется доля доменов с ортогональной намагниченностью $V_{орт}$.

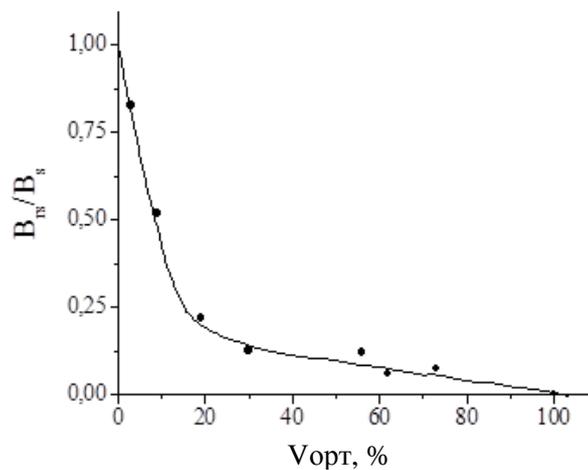


Рисунок 2.3 – Градуировочный график зависимости относительных значений остаточной индукции от объема доменов с ортогональной намагниченностью [38].

Далее находят остальные составляющие намагниченности: долю доменов с намагниченностью вдоль оси ленты:

$$V_{180} = B_{r180}/B_{rs} * V_{орт} \quad (2.1)$$

и долю доменов с намагниченностью поперёк оси ленты:

$$V_{90} = V_{\text{пл}} - V_{180} \quad (2.2).$$

Таким образом, данный метод позволяет дать оценочные значения всех составляющих распределения намагниченности.

2.3 SQUID-магнитометрия

В данной работе SQUID-магнитометрия использовалась для определения температуры Кюри исследуемых сплавов. Эта характеристика важна при назначении температуры ТО, так как при ТО ниже T_c ещё сохраняется спонтанная намагниченность в материале и при взаимодействии поверхности с атомами водорода и кислорода водяных паров воздуха, пары атомов ориентируются перпендикулярно результирующему вектору намагниченности, создавая дополнительную анизотропию, в результате чего на конечные свойства материала может повлиять магнитная наследственность образца. Поэтому целесообразней проводить ТО при температурах выше T_c .

Определение точки Кюри производилось на SQUID-магнитометре Quantum Design MPMS XL7 (УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина) (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Внешний вид SQUID-магнетометра.

Данный магнитометр позволяет измерять индукцию насыщения, коэрцитивную силу, магнитную проницаемость, гистерезисные потери, магнитосопротивление, эффект Холла, температуру Кюри, а также электрические и некоторые другие характеристики в диапазоне температур 1,9-800 К.

Результаты измерений для сплавов АМАГ-170 и АМАГ-172 представлены на рисунках 2.5 и 2.6.

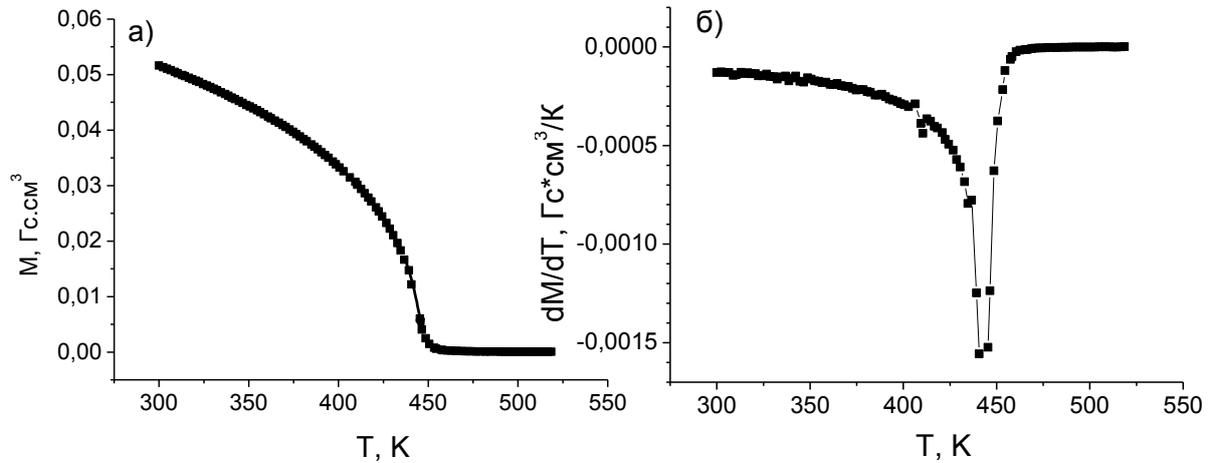


Рисунок 2.5 – Температурные зависимости магнитного момента (а) и dM/dT (б), измеренные для образцов сплава АМАГ-170

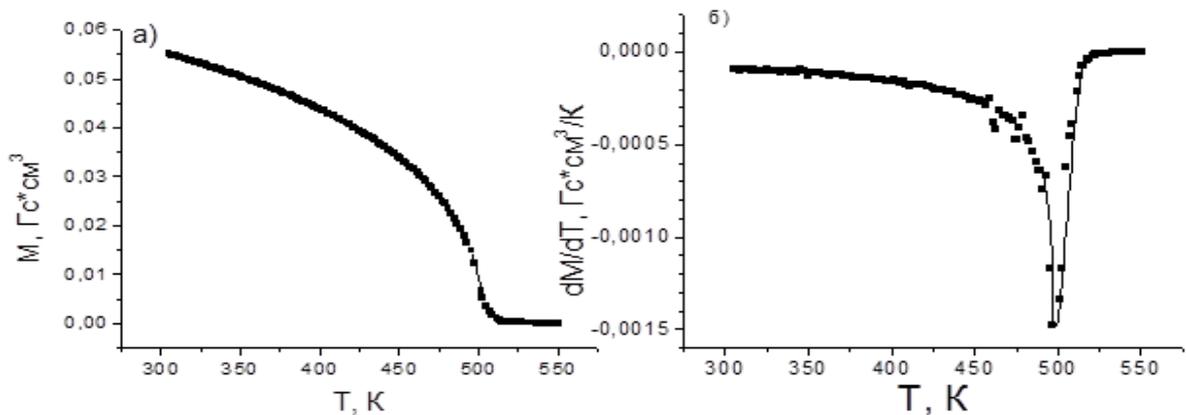


Рисунок 2.6 – Температурные зависимости магнитного момента (а) и dM/dT (б), измеренные для образцов сплава АМАГ-172.

В соответствии с полученными результатами для сплава АМАГ-170 $T_c = 440 \text{ K}$ ($167 \text{ }^\circ\text{C}$), для АМАГ-172 – $T_c = 497 \text{ K}$ ($224 \text{ }^\circ\text{C}$). Таким образом, термическую обработку необходимо проводить при более высоких температурах.

2.4 Определение температуры кристаллизации аморфных сплавов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Температура кристаллизации $T_{кр}$ аморфного сплава – это одна из важных характеристик, определяющих пределы структурных превращений, влияющих на конечные магнитные свойства, и необходимая для назначения температурных интервалов термической обработки сплавов.

Одним из оперативных методов определения этой характеристики является метод ДСК [92]. Принцип метода заключается в непрерывном нагреве образца с определённой скоростью и регистрации разницы теплового потока от него и эталона. При протекании каких-либо процессов, приводящих к структурным изменениям, таких как фазовые превращения, химические реакции, кристаллизация, стеклование и т.д., происходит выделение или поглощение тепла. То есть превращения могут быть либо экзотермические, либо эндотермические. При этом на ДСК-кривых в интервалах температур превращения проявляются пики либо впадины, свидетельствующие о соответствующем резком изменении теплового потока. По наличию и положению этих пиков можно определить температуры начала и окончания структурных превращений. На рисунке 2.7 приведена ДСК-кривая сплава АМАГ-172.

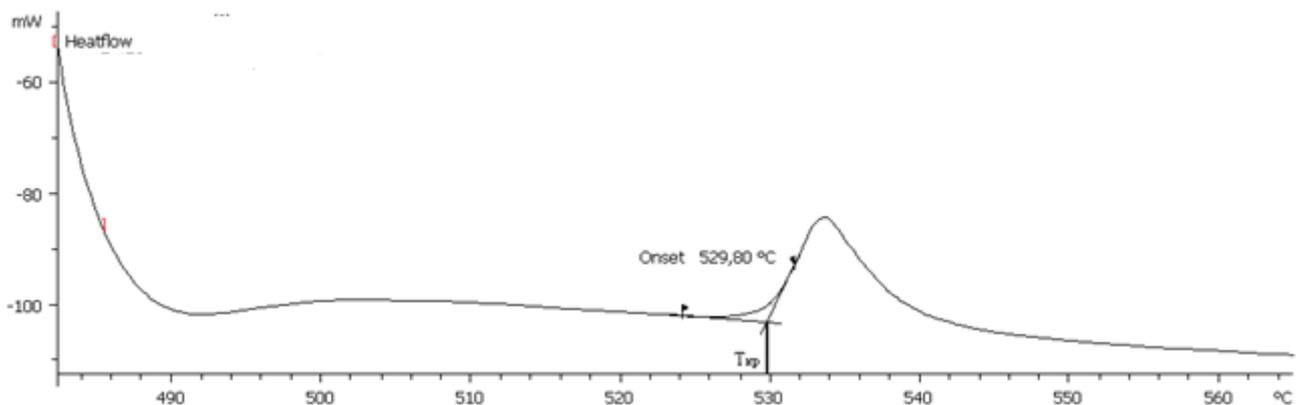


Рисунок 2.7 – ДСК-кривая аморфного сплава АМАГ-172

Регистрация кривой, указанной на рисунке 2.7, осуществлялась на установке совмещённого термогравиметического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (TGA/DSC) Mettler-Toledo AG с установленным программным обеспечением (ПО) STAR. Температура начала кристаллизации определяется путём построения с помощью ПО касательных к прямолинейному участку кривой и к левому склону пика превращения. Пересечение этих касательных принимается за температуру начала кристаллизации. Температуру окончания превращения определяют аналогичным способом по правому склону пика. В случае со сплавом АМАГ-172 можно видеть, то температура начала кристаллизации составляет порядка 530 °С. Исследование

температуры кристаллизации аморфных и нанокристаллических сплавов является важной методической задачей с точки зрения назначения температуры ТО для реализации различных структурных механизмов формирования магнитных свойств. Метод ДСК позволяет определять температуры начала и конца кристаллизации с точностью до 0,1 °С.

2.5 Рентгеновская дифракция для определения степени аморфности и размеров нанокристаллитов

Нанокристаллические сплавы, получаемые методом контролируемой кристаллизации, в исходном состоянии являются рентгеноаморфными. Последующая термическая обработка при температурах, близких к температуре кристаллизации, приводит к изменениям структуры с выделением наноразмерных кристаллитов, в результате чего она становится аморфно-нанокристаллической. При анализе структуры таких сплавов основной задачей является количественная оценка доли нанокристаллитов в объеме получаемого образца и их размеров. Поскольку после термической обработки сплав становится двухфазной системой, то задача сводится к количественному фазовому анализу, для которого применяются методы рентгеноструктурного анализа.

Для съёмки дифрактограмм использовался рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance (НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»). При этом сплавы, прошедшие ТО при температурах выше 500 °С, то есть близко к $T_{кр}$, дают суперпозицию диффузного гало и пика кристаллической фазы на тех же угловых позициях (рисунок 2.8).

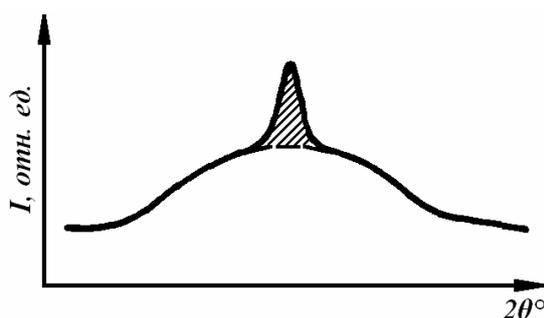


Рисунок 2.8 – Выделение кристаллической фазы (заштрихованная часть) на основе аморфной.

При количественном фазовом анализе главным измеряемым параметром является интенсивность получаемых пиков. Интегральная интенсивность отражения HKL

некоторой фазы при съёмке на дифрактометре с фокусировкой по Бреггу–Брентано, согласно источнику [93], выражается следующим образом:

$$I_{HKL}^{\alpha} = k \cdot P(\Theta)_{HKL}^{\alpha} \cdot |F|_{\alpha}^2 \cdot 0,5\mu_{\alpha}^{-1} \cdot P_{HKL}^{\alpha} \cdot V_{\alpha}^{-2} \cdot C_{\alpha} \quad (2.3)$$

где k – величина, постоянная для всех линий дифрактограммы, ее величина определяется интенсивностью и сечением первичного пучка лучей, длиной волны излучения, характеристикой элемента и т.д.; $P(\Theta)_{HKL}^{\alpha}$ – угловой фактор интенсивности; при симметричной съёмке, $P(\theta)_{HKL}^{\alpha} = \frac{1+\cos^2\theta_{HKL}}{2}$; $|F|_{\alpha}^2$ – структурный фактор; μ_{α} – коэффициент линейного поглощения образца; V_{α} – объем элементарной ячейки фазы; C_{α} – объемная доля фазы; P_{HKL}^{α} – множитель повторяемости.

$$\text{Для двухфазной системы:} \quad C_{\beta} = 1 - C_{\alpha}. \quad (2.4)$$

Таким образом, зная экспериментально измеренную интенсивность отражения определённой фазы, можно рассчитать её концентрацию по отношению к другим фазам, присутствующим в исследуемом материале. Однако возникает сложность с математическим описанием интенсивности аморфного гало, так как на данный момент отсутствует удовлетворительная модель структуры аморфного состояния. Для практических целей определения концентрации кристаллической фазы использована формула, предложенная Хуангом, упоминаемая в работе [94]:

$$C_{cr} = \frac{I_{cr}}{I_{cr} + \alpha I_{am}}, \quad (2.5)$$

где I_{cr} и I_{am} – интегральные интенсивности кристаллической и аморфной фаз соответственно; α – параметр Хуанга, зависящий от исследуемой системы, $\alpha = 1,05$ для сплавов типа Finemet.

Таким образом, по экспериментально полученным интегральным интенсивностям аморфного гало и отражения от кристаллической фазы можно оценить соотношение аморфной и кристаллической составляющих в исследуемом нанокристаллическом сплаве АМАГ-200.

Для изучения процесса кристаллизации в сплаве АМАГ-200 предварительно проводился рентгенофазовый анализ отожжённых при 550 °С образцов. В результате данного анализа было обнаружено, что сплав АМАГ-200, рентгеноаморфный в исходном состоянии, кристаллизуется с одновременным выделением двух фаз: твёрдого раствора кремния в α -железе (α -Fe(Si)) и фазы, близкой по составу к Fe_3Si с гранцентрированной

кубической решёткой с параметром ячейки 5,66 Å. Поэтому следующим этапом расчёта является разделение пиков, соответствующих этим двум фазам, и отдельное измерение их интегральных интенсивностей. Используя формулу (2.3) и обозначив фазу α -Fe(Si) за α , а фазу Fe₃Si за β , получим следующее соотношение:

$$\frac{I_{HKL}^{\alpha}}{I_{H_1K_1L_1}^{\beta}} = \frac{P(\Theta)_{HKL}^{\alpha} \cdot |F|_{\alpha}^2 \cdot 0,5\mu_{\alpha}^{-1} \cdot P_{HKL}^{\alpha} \cdot V_{\alpha}^{-2}}{P(\Theta)_{H_1K_1L_1}^{\beta} \cdot |F|_{\beta}^2 \cdot 0,5\mu_{\beta}^{-1} \cdot P_{H_1K_1L_1}^{\beta} \cdot V_{\beta}^{-2}} \cdot \frac{C_{\alpha}}{1 - C_{\alpha}} \quad (2.6)$$

Таким образом, отношение интегральных интенсивностей выбранных аналитических линий α - и β фаз линейно зависит от величины $C_{\alpha}/(1-C_{\alpha})$:

$$\frac{I_{HKL}^{\alpha}}{I_{H_1K_1L_1}^{\beta}} = K_{\alpha\beta} \cdot \frac{C_{\alpha}}{1 - C_{\alpha}} \quad (2.7)$$

Поскольку интенсивности фаз α и β известны из эксперимента, то для нахождения объёмного соотношения двух фаз требуется найти коэффициент пропорциональности $K_{\alpha\beta}$. Одним из методов его нахождения является съёмка нескольких эталонных образцов с известным объёмным соотношением указанных двух фаз с построением градуировочного графика (рисунок 2.9). При съёмке образца, содержащего, указанные фазы в неизвестном соотношении, последнее можно найти по построенному графику, зная интенсивности их дифракционных отношений на определённых углах.

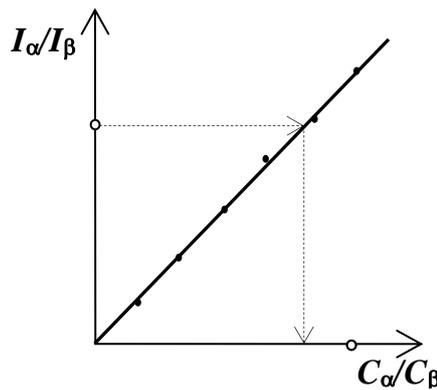


Рисунок 2.9 – Градуировочный график для определения концентраций фаз по отношению интенсивностей их отражений

Для более оперативной оценки соотношения кристаллических фаз применяют безэталонный метод, рассчитав $K_{\alpha\beta}$ при известных структурных параметрах. Поскольку фазы α -Fe и Fe₃Si хорошо изучены, то можно воспользоваться справочниками [95, 96].

В результате расчёта получаем следующее значение коэффициента пропорциональности:

$$K_{\text{Fe}_3\text{Si}} = 11,61.$$

Таким образом, по измеренной интегральной интенсивности можно оценить соотношение кристаллических фаз $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, Fe_3Si и аморфной фазы.

Для определения среднего размера кристаллитов использовали формулу Шеррера:

$$D_{\text{окр}} = \frac{k\lambda}{FWHM(2\theta)\cos\theta_{\text{max}}}, \quad (2.8)$$

где $D_{\text{окр}}$ – размер областей когерентного рассеяния. При размере кристаллитов менее 100 нм можно условно принять размер областей когерентного рассеяния за размер кристаллитов; k – коэффициент, зависящий от формы кристаллических выделений. Если принять, что при кристаллизации из аморфного состояния формируются изотропные кристаллы, то их форма принимается за близкую к сферической, тогда $k = 0,9$; $FWHM(2\theta)$ – полная ширина на полувысоте пика; θ_{max} – положение дифракционного максимума.

Методика определения степени кристалличности и среднего размера наноразмерных выделений в аморфной матрице может применяться для более широкого класса материалов и входит в метрологический комплекс оперативных методов контроля структуры НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» [97].

2.6 Климатические испытания

На данный момент не существует стандартных методик для проведения оценки влияния климатических факторов на функциональные свойства экранов на основе аморфных и нанокристаллических сплавов, поэтому за методическую основу по проведению лабораторных испытаний был принят ГОСТ 9.401-91 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов» как наиболее близкого ввиду применения полимерного покрытия для изготовления экранов. Методика заключается в исследовании комплексного влияния климатических факторов на свойства материала. Был выбран метод 16 (таблица 2.3), соответствующий условиям неотопливаемого помещения в умеренном и холодном климате с промышленным типом атмосферы (условия эксплуатации УХЛ2 и УХЛ3 по ГОСТ 15150-69).

Т а б л и ц а 2.3 – Условия проведения климатических испытаний

| Климатический фактор | Время воздействия, ч | Относительная влажность воздуха, % | Температура, °С | Оборудование |
|---|----------------------|------------------------------------|-----------------|--|
| Повышенная влажность без конденсации влаги при повышенной температуре | 2 | 97±3 | 40±2 | камера тепла и влаги |
| Воздействие сернистого газа (концентрация 5 мг/м ³) | 2 | 97±3 | 40±2 | камера соляного тумана и сернистого газа |
| Пониженная температура | 6 | не нормируется | -30±3 | камера холода |
| Повышенная температура | 5 | не нормируется | 60±2 | термокамера |
| Пониженная температура | 3 | не нормируется | -60±3 | камера холода |
| Выдержка на воздухе | 6 | ≤80 | 15-30 | |

Испытания проводили следующим образом:

Образцы размещали в кассеты дугообразно (расположение образцов в кассете представлено на рисунке 2.10) и помещали в камеру тепла и влаги (типа KTLK 1250 фирмы «Feutron», ГДР) и выдерживали при температуре (40±2) °С и относительной влажности воздуха (97±3) % в течение 2 ч. Из камеры тепла и влаги образцы переносили в камеру соляного тумана и сернистого газа (VSN 500 фирмы «Heraeus VÖTSCH», ФРГ) и выдерживали при концентрации сернистого газа (5±1) мг/м³, температуре (40±2) °С и относительной влажности воздуха (97±3) % в течение 2 ч. Из камеры соляного тумана и сернистого газа образцы переносили в камеру тепла и холода (VLK 08/500 фирмы «Heraeus VÖTSCH», ФРГ) и выдерживали при температуре минус (30±3) °С в течение 6 ч. Из камеры тепла и холода образцы переносили в термокамеру (12 КТВГ -0,4-001, фирмы «Волгоградский машиностроительный завод», Россия) и выдерживали при температуре (60±2) °С в течение 5 ч, затем образцы переносили в камеру холода и выдерживали при температуре минус (60±3) °С в течение 3 ч. Затем образцы извлекали из камеры холода и выдерживали на воздухе при температуре 15-30 °С и относительной влажности воздуха не более 80 % в течение 6 ч.

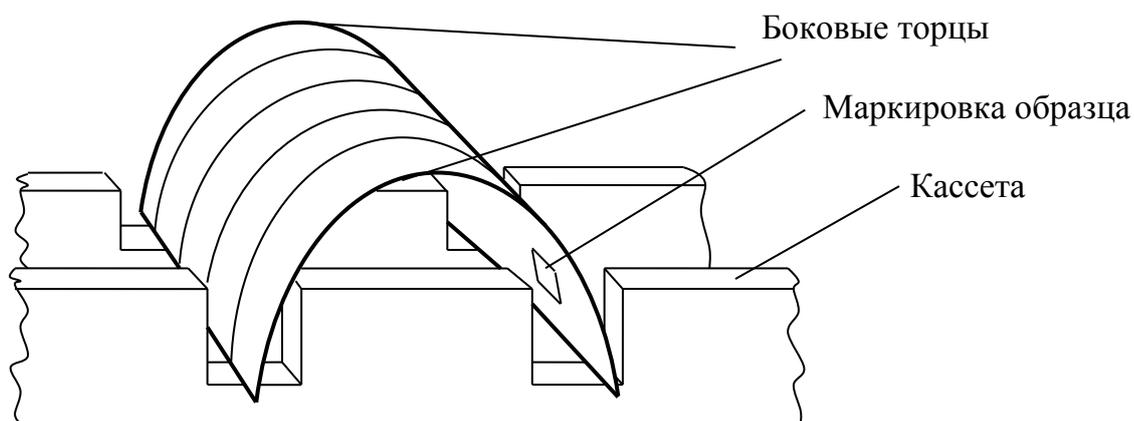


Рисунок 2.10 – Расположение образца при испытаниях в кассете

Один цикл испытаний составлял 24 часа. Испытания являются ускоренными: согласно ГОСТ 9.401-91, 15 циклов соответствуют примерно двум годам эксплуатации в условиях УХЛ2 и УХЛ3. Было изготовлено 9 образцов экранов, которые представляли собой прямоугольные листы шириной 160 мм, длиной 175 мм и толщиной 60 мкм.

Расчёт изменения коэффициента экранирования при более длительном сроке службы производился по методике ГОСТ 9.707 (приложение 6) с использованием следующей формулы:

$$x_{\tau} := a_0 + \frac{a_1}{\tau_i + 1} + \frac{a_2}{(\tau_i + 1)^2}, \quad (2.9)$$

где x_{τ} – изменяющийся во времени параметр материала (в нашем случае коэффициент экранирования); τ_i – срок эксплуатации; a_0 , a_1 , a_2 – расчётные коэффициенты. Данная модель применяется для расчёта поведения монотонно изменяющейся характеристики при сроке службы изделия, превышающем соответствующее количество циклов ускоренных испытаний.

Натурные климатические испытания проводились в Геленджикском центре климатических испытаний им. Г.В. Акимова ВИАМ (ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова). Плоские образцы металлополимерного экрана крепились на соответствующую по размеру фанерную кассету (рисунок 2.11) матовой стороной наружу и экспонировались на стенде под навесом с ежедневным опрыскиванием морской водой в течение 1 года.

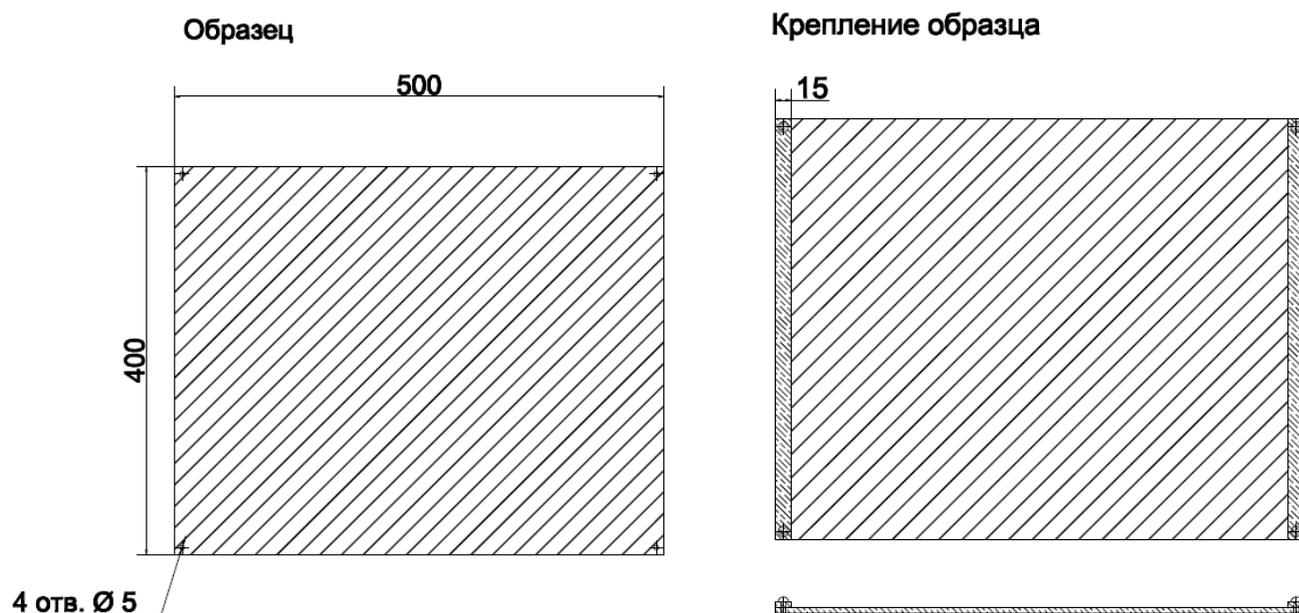


Рисунок 2.11 – Схема подготовки и крепления образца на плоскую основу для проведения натуральных климатических испытаний.

По климатическим признакам район ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова принадлежит к умеренно теплому климату с мягкой зимой (в соответствии с ГОСТ 16350) и повышенной коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039), что позволяет изучать комплексное влияние естественно воздействующих факторов (переменные температуры, влажность, агрессивные среды) на изменение коэффициента экранирования металлополимерных экранов при их эксплуатации, а также в условиях, заведомо более агрессивных для проведения ускоренных испытаний и назначения необходимых коэффициентов запаса.

2.7 Метод определения адгезии полимерного покрытия к металлической ленте

Суть метода заключается в определении прочности клеевых соединений материалов под действием разрывной нагрузки при расслаивании. При определении сопротивления расслаиванию образец расслаивают и измеряют усилие, необходимое для отделения слоёв комбинированного материала друг от друга. За основу были взяты следующие нормативные документы на методику проведения испытаний: ГОСТ 9.507-88 ЕСЗКС и ГОСТ 52145-2003.

В качестве образцов по данной методике для испытаний на расслаивание изготавливаются прямоугольные образцы шириной $(15,0 \pm 0,2)$ мм и длиной (150 ± 5) мм из комбинированного материала (металлополимерного композита). Перед испытанием

один конец образца предварительно расслаивают вручную. Для облегчения расслаивания конец образца не более чем на 10 мм погружают в растворитель (этилацетат), ослабляющий прочность связи между слоями. Если образец невозможно расслоить, испытание не проводят, и в качестве результата испытания записывают: «материал не расслаивается».

Для предотвращения растяжения эластичного слоя образца перед испытанием допускается его армировать – на внешнюю поверхность эластичного слоя образца наклеить лейкопластырь или любую липкую ленту.

В качестве образцов для исследований в работе использовались металлические полоски с нанесённой полимерной плёнкой (рисунок.2.12)

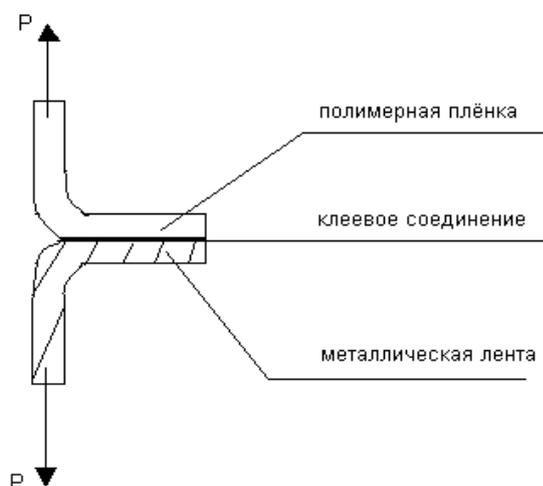


Рисунок 2.12 – Образец для испытаний на сопротивление расслоению,

Образцы изготавливались нестандартных размеров: чтобы обеспечить эквивалентность ширины образцов, то за неё принимали ширину ленты в состоянии поставки – $(20,0 \pm 0,5)$ мм, длину образца брали исходя из возможностей имеющегося оборудования для испытаний, длина клеевого соединения образцов на расслоение составляла – (20 ± 3) мм, образцов на сдвиг – $(20,5 \pm 0,5)$ мм.

Испытание проводилось на разрывной машине Instron Electropuls 1000 (рисунок 2.13) с пределом измерения силы 1 кН, оборудованной программным обеспечением Bluehill (рисунок 2.14). По методике образец в зажимах закрепляли следующим образом: в неподвижный зажим – слой с меньшим удлинением, в подвижный – слой с большим удлинением.



Рисунок 2.13 – Разрывная машина Instron Electropuls E1000.

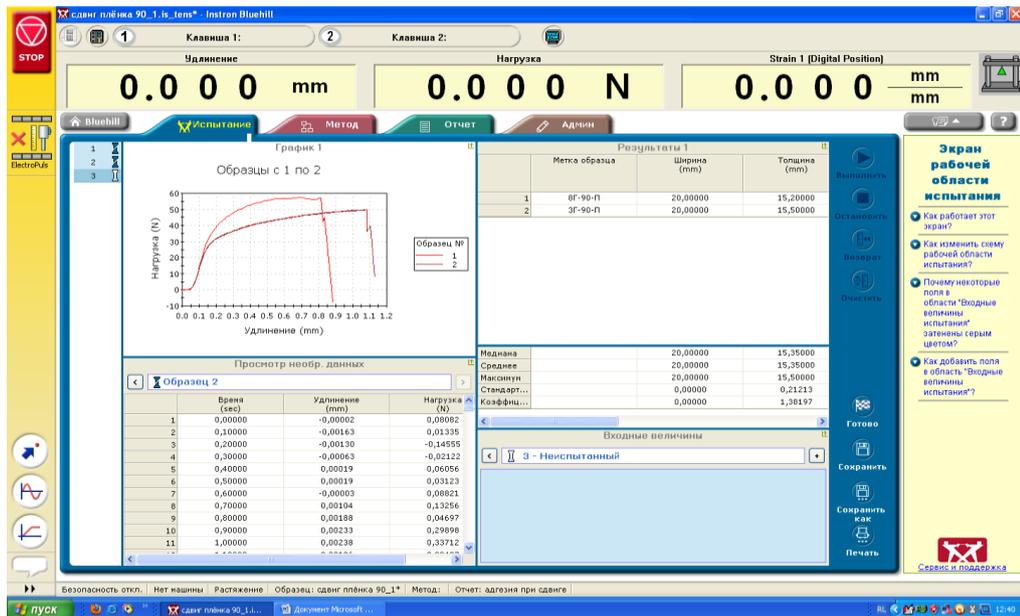


Рисунок 2.14 – Рабочая область программы Bluehill для регистрации данных механических испытаний.

В процессе испытания на расслаивание образец растягивают за отделённые концы поперёк клеевого соединения, при этом определяют не менее пяти значений нагрузки по показаниям регистрирующего прибора (рисунок 2.15), считываемых при расслаивании рабочего участка. В процессе испытания рекомендовано нераслаиваемый участок поддерживать пинцетом таким образом, чтобы угол между расслоённой и нераслоённой частями образца составлял 90° .

Если в процессе испытания происходит обрыв одного из слоёв образца, необходимо провести повторное испытание на вновь подготовленных образцах. Если при повторных испытаниях вновь происходит обрыв, регистрируют нагрузку, при которой произошёл обрыв образца. При этом образец считается выдержавшим испытание.

Сопротивление расслаиванию комбинированного материала X , Н/м, рассчитывают по формуле:

$$X = P/V, \quad (2.10)$$

где P – среднее значение нагрузки расслаивания, Н;

V – ширина образца, м.

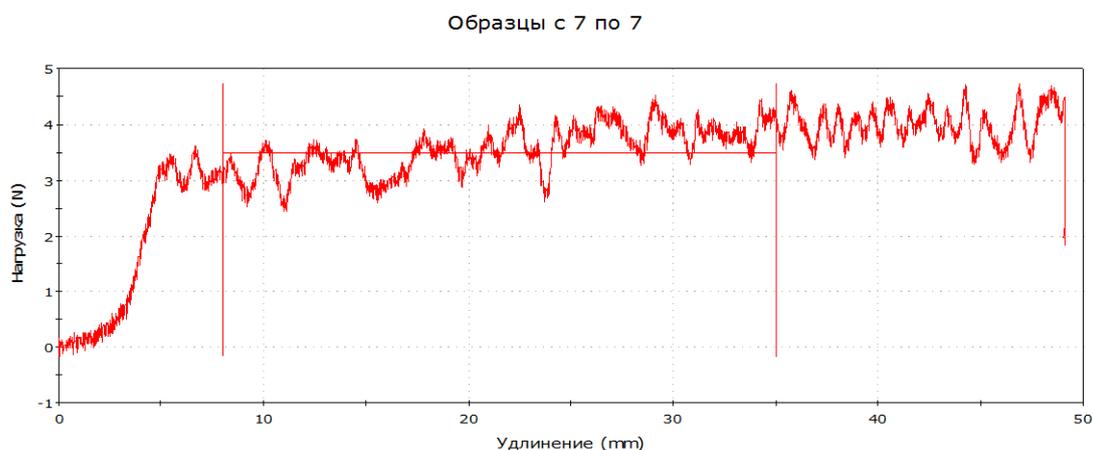


Рисунок 2.15 – Вид графика при испытании на расслоение

Среднеарифметическое значение нагрузки расслаивания определяют по результатам шести параллельных измерений.

Данный метод позволил изучить влияние температуры нанесения полимерного покрытия на адгезию и, как следствие, магнитные свойства лент, и таким образом подобрать оптимальные режимы, обеспечивающие стабильность свойств металлополимерного экрана.

2.8 Измерение коэффициента экранирования

Измерения коэффициента экранирования $K_{\text{экр}}$ образцов проводились по методике, основанной на работах [98, 99] на разработанном и собранном в рамках Соглашения о субсидии № 14.625.21.0018 от 28.11.2014 г. с Минобрнауки РФ стенде по определению эффективности магнитных экранов (рисунки 2.16 и 2.17). Измерительная система основана на определении магнитной индукции поля, созданного катушкой поля (рисунок 2.16) и сравнении с полем, ослабленным экраном. Система предназначена для определения $K_{\text{экр}}$ цилиндрических, плоских и П-образных экранирующих конструкций по следующему соотношению:

$$K_{\text{экр}} = V_{\text{вх}} (\text{без экрана}) / V_{\text{вых}} (\text{с экраном}) \quad (2.11)$$

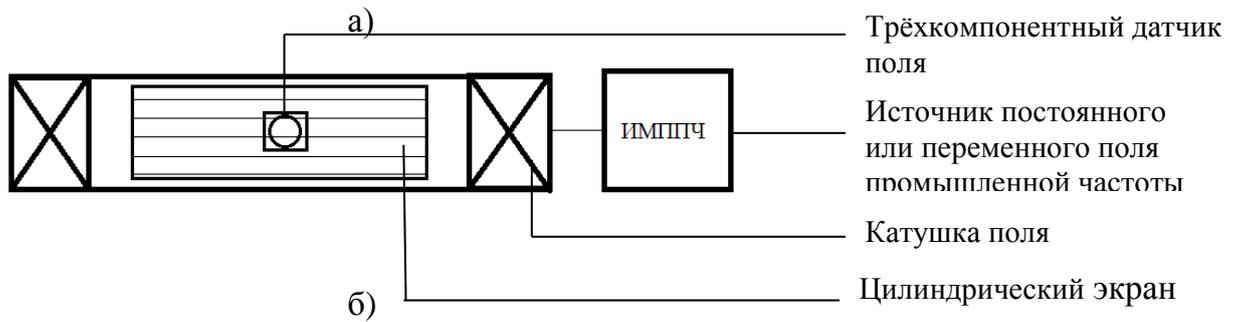
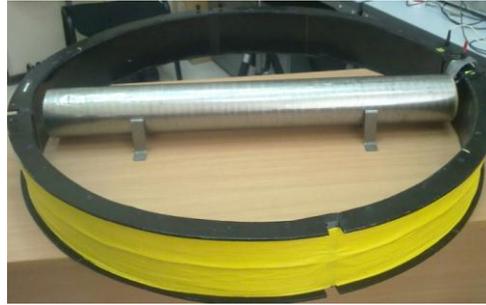
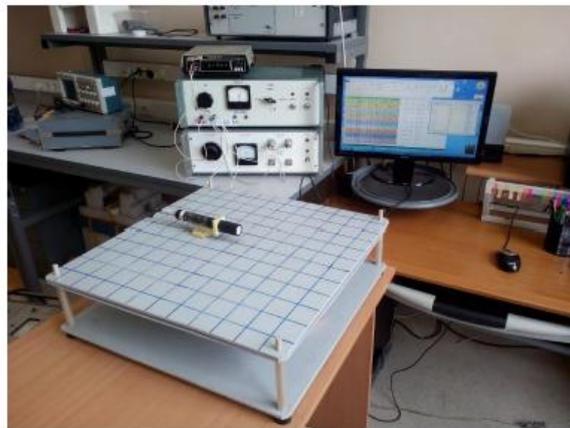


Рисунок 2.16 – Измерение цилиндрического экрана в катушке поля: а) внешний вид катушки с испытываемым экраном; б) принципиальная схема испытательной установки



а)

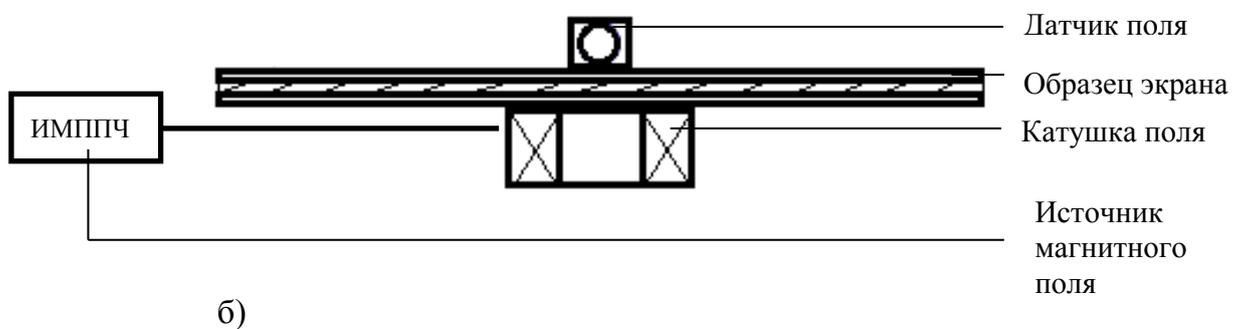


Рисунок 2.17 – Измерение плоского экрана: а) внешний вид стенда по измерению эффективности экранирования; б) принципиальная схема стенда.

Перед проведением измерений строилась градуировочная зависимость величины поля в центре катушки от задаваемого напряжения в отсутствие экранирующей конструкции (рисунок 2.18). После этого проводились измерения сигнала датчика поля, помещенного внутрь цилиндрического образца (рисунок 2.16 а) или над плоским экраном или П-образным экраном (рисунок 2.17 а) и рассчитывалась степень ослабления магнитного поля или коэффициент экранирования по формуле (2.11).

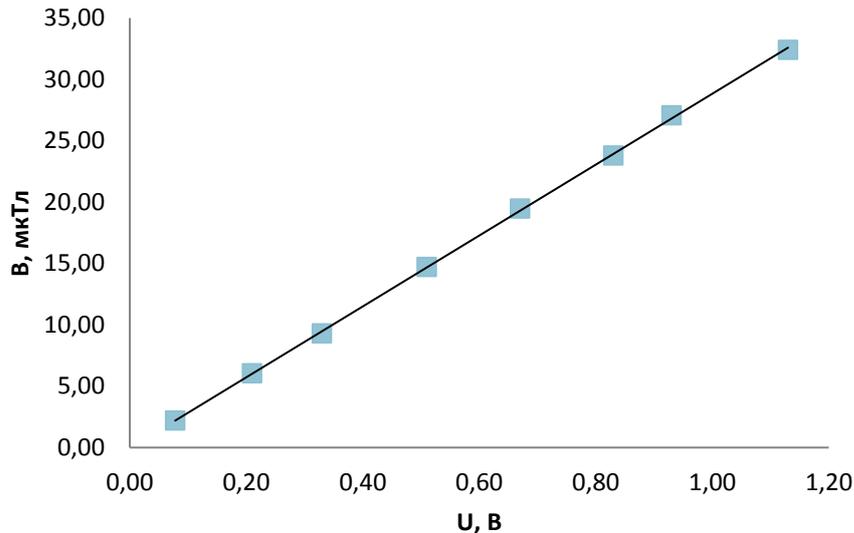


Рисунок 2.18 – Градуировочная зависимость индукции магнитного поля B от напряжения U , подаваемого на источник магнитного поля (катушку).

По измерениям в разных полях с заданным шагом строилась зависимость коэффициента экранирования от внешнего магнитного поля, пересчитанного в напряжённость по силе тока, протекающего в обмотке катушки, при заданном напряжении. Такие зависимости подобно полевым зависимостям магнитной проницаемости, обладают экстремальным характером с выраженным максимумом (рисунок 2.19).

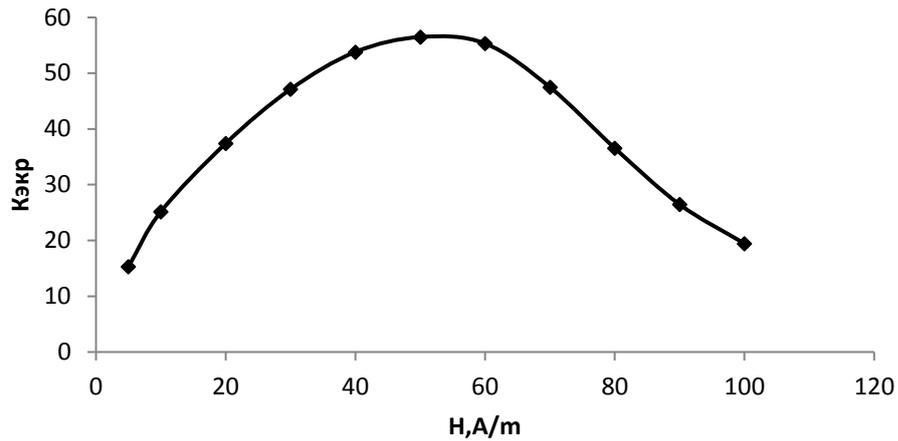


Рисунок 2.19 – Типичная полевая зависимость коэффициента экранирования магнитного экрана на примере изготовленного металлополимерного экрана.

В качестве характеристики экранирующего материала принимали значение максимального коэффициента экранирования и фиксировали напряжённость или индукцию внешнего магнитного поля, при которых достигался этот максимум.

2.9 Наблюдение доменной структуры с применением магнитооптического эффекта Керра

Визуализация доменной структуры исследуемых образцов проводилась на микроскопе Evico magnetics GmbH (УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина) (рисунок 2.20).



Рисунок 2.20 – Внешний вид магнитооптического микроскопа с реализацией эффекта Керра

Магнитооптический эффект Керра заключается в следующем. На образец с намагниченностью в плоскости поверхности падает свет, поляризованный параллельно

направлению падения луча. Вектор напряжённости электрического поля E падающего света и вектор намагничённости m в образце приводят к возникновению Лоренцевского смещения электронов. Если скорость электронов, вызванная силой Лоренца, проецируется на плоскость, перпендикулярную направлению отражённого луча, возникает магнитооптическая амплитуда K (рисунок 2.21) (подобная K -компонента также бы возникла, если бы свет был поляризован перпендикулярно плоскости падения). Интерференция нормально отражённой компоненты N и керровской компоненты K приводит к повороту светового луча на малый угол Φ_K , зависящий от намагничённости. Такой поворот приводит к формированию доменного контраста при прохождении отражённого света через анализатор. Анализатор устанавливается под углом $\beta > \Phi_K$ для обеспечения оптимальной визуализации доменов. Действие компенсатора показано на рисунке 2.21 с. Он трансформирует эллиптическую световую волну в линейную посредством выделения двух взаимно перпендикулярных компонент волны.

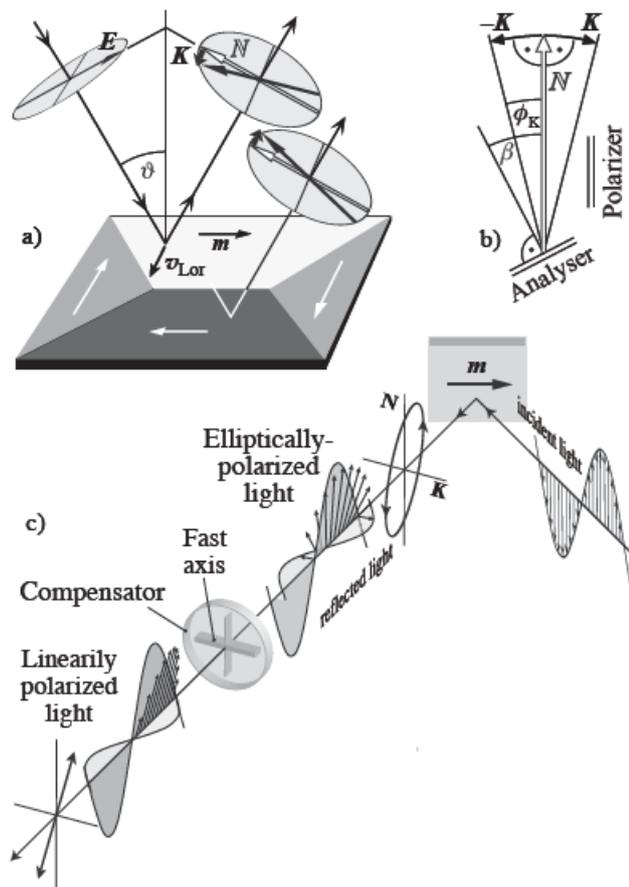


Рисунок 2.21 – Общая схема реализации магнитооптического эффекта Керра:

- a) взаимодействие падающего светового луча с ферромагнитным образцом;
- b) появление компоненты K ; c) схема действия компенсатора [100].

Закон контраста в эффекте Керра заключается в следующем: контраст пропорционален компоненте намагниченности, направленной вдоль направления распространения отражённого светового луча. При наклонном падении света контраст формируется как для компонент намагниченности в плоскости образца, так и не в плоскости (суперпозиция меридионального и полярного эффектов Керра). Если направление падающего луча повернуть на 180° , контраст в плоскости образца поменяет знак, в то время как контраст не в плоскости не изменится. Это явление можно использовать для разделения контрастов путём формирования суммы или разницы между левым и правым падением луча (рисунок 2.22).

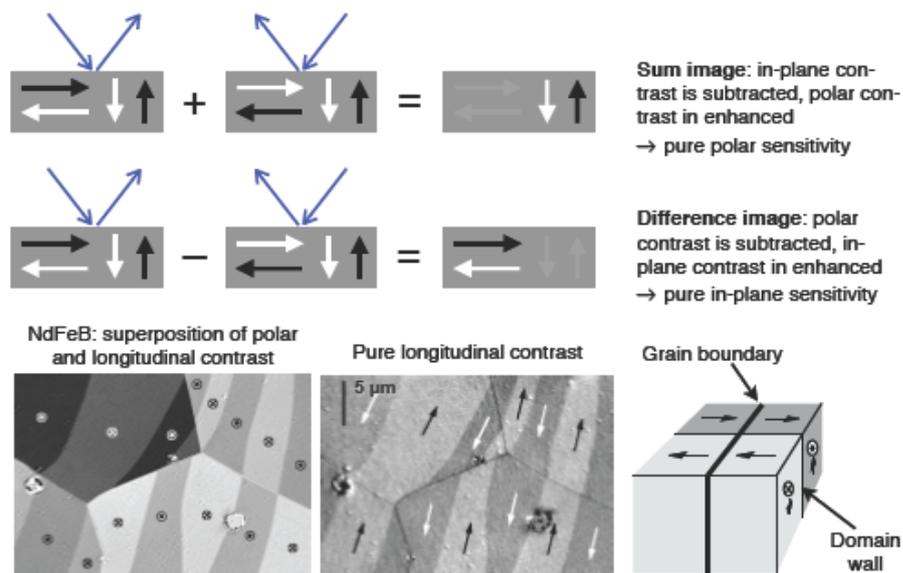


Рисунок 2.22 – Схема формирования контраста в магнитооптической микроскопии с использованием эффекта Керра [100].

Образец для анализа методом магнитооптической микроскопии с использованием эффекта Керра должен быть идеально ровным. Не требуют особой обработки образцы тонких магнитных плёнок аморфных и нанокристаллических сплавов, в том числе многослойные. При необходимости исследования кристаллических образцов, например, электротехнических сталей или постоянных магнитов на основе редкоземельных элементов проводится механическая и электрохимическая полировка образца. Однако для исследования лент аморфных и нанокристаллических сплавов, полученных методом спиннингования расплава, такие обработки являются неприемлемыми, так как в результате искажается картина распределения намагниченности и, как следствие,

наблюдается неистинная доменная структура. Данный факт затрудняет анализ таких образцов из-за естественного наличия неровности поверхности в результате получения лент, а также из-за необходимости дополнительного крепления лент на предметный столик для предотвращения его смещения в магнитном поле микроскопа, что тоже вносит искажения в картину доменной структуры. В связи с этим данный метод можно использовать в качестве способа визуализации для проверки выводов, сделанных на основании расчётных методов исследования распределения намагниченности.

Выводы по главе 2

1. Для экспериментальных исследований были выбраны аморфные и нанокристаллические сплавы системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B и Fe-Nb-Cu-Si-B как наиболее перспективные для получения высоких значений статической и динамической магнитной проницаемости и применения в качестве основы металлополимерных магнитных экранов.

2. Выбран комплекс методов, позволяющих изучить структуру и свойства лент аморфных и нанокристаллических сплавов и полимерных покрытий для обеспечения формирования стабильных магнитных свойств. Предложен набор методик для комплексного изучения структуры и магнитных свойств аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов для построения функциональных зависимости технология-структура-свойства с высокой степенью достоверности.

3. Одним из основных методов исследования был выбран способ анализа распределения намагниченности по объёму ленты по корреляционным зависимостям объёмных долей доменов с взаимно ортогональной намагниченностью от остаточной намагниченности сплава.

ГЛАВА 3. Экспериментальные исследования аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта

3.1 Влияние режимов термической обработки на магнитные свойства

В главе 1 в разделе 1.5 показано, что одним из наиболее простых и эффективных способов повышения магнитных свойств аморфных сплавов является термическая обработка при температурах значительно ниже температур кристаллизации, приводящая, к активизации диффузионных процессов и, как следствие, к перераспределению намагниченности по объёму ленты, однако нет единого подхода к выбору ТО с точки зрения получения стабильных магнитных свойств.

По проведённому анализу научно-технической литературы основными механизмами формирования свойств сплавов с аморфной структурой являются следующие:

1. Релаксация закалочных напряжений при нагреве до температур, значительно меньших температуры объёмной кристаллизации, в результате которой облегчаются процессы намагничивания и повышается магнитная мягкость сплава;

2. Формирование аморфно-кристаллического слоя на поверхности ленты аморфного сплава в результате неравномерности процессов кристаллизации, присутствующих и при температурах, значительно ниже температуры кристаллизации: при этом преимущественно кристаллизация начинается с поверхности. Образующийся аморфно-кристаллический слой из-за разности удельных объёмов кристаллических выделений и остаточной аморфной матрицы вызывает растягивающие напряжения в плоскости ленты, приводящие к перераспределению намагниченности по объёму ленты, в результате чего также изменяются и свойства.

3. Взаимодействие поверхности ленты с атомами водорода и кислорода, присутствующих в атмосферных парах воды, диффузионная способность которых повышается при нагреве до температур термообработки. При этом внедрённые атомы индуцируют дополнительные напряжения в плоскости ленты, что также приводит к перераспределению намагниченности и изменению свойств.

Данные механизмы хорошо изучены на аморфных сплавах на основе железа типа Fe-B-Si-C с ярко выраженной положительной константой магнитострикции. В них при формировании плоских или псевдоодноосных растягивающих напряжений, вызываемых

различными факторами при ТО, намагниченность ориентируется в их направлении. Исследований, посвящённых изучению механизмов формирования магнитных свойств сплавов на основе кобальта существенно меньше.

В работе проведены исследования по экспериментальному поиску режима термической обработки аморфных сплавов на основе кобальта, обеспечивающего высокий уровень максимальной магнитной проницаемости, необходимой для получения конкурентоспособного коэффициента экранирования готового экрана. На рисунке 3.1 эти данные представлены в виде набора графиков, соответствующих постоянной температуре обработки. Как видно из рисунка, зависимости обладают сложным характером, который интерпретируется в работе с точки зрения перераспределения намагниченности в объёме ленты.

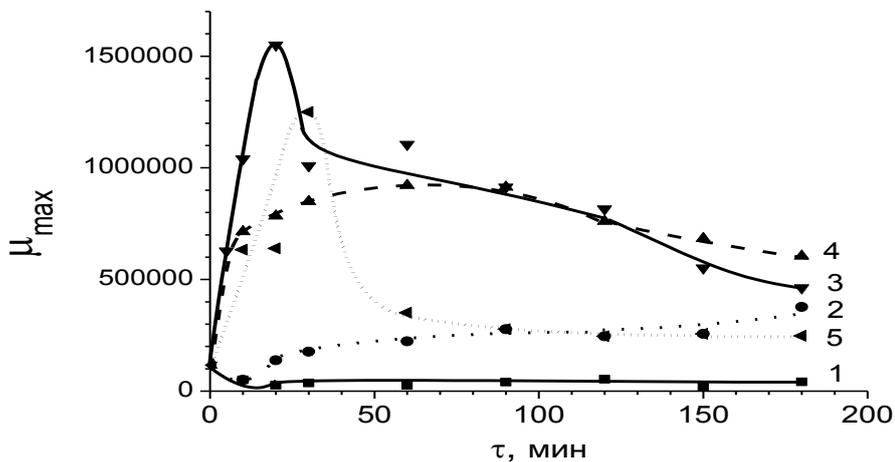


Рисунок 3.1 – Зависимость максимальной магнитной проницаемости от длительности изотермической выдержки во время термической обработки на воздухе при температурах 200, 250, 300, 350 и 400 °C (кривые 1, 2, 3, 4, и 5 соответственно).

Точка $\tau=0$ соответствует исходному состоянию сплава.

Магнитные характеристики и доли доменов с намагниченностью вдоль основных геометрических направлений ленты определяли по методикам, описанным в разделе 2.2. В исходном состоянии исследуемый сплав АМАГ-172 обладает максимальной магнитной проницаемостью порядка 120000 и значениями объема доменов с ортогональной намагниченностью $\sim 10\%$. Термическая обработка при 200 °C во всем интервале длительностей изотермической выдержки приводит к снижению максимальной магнитной проницаемости (рисунок 3.1, кривая 1). В свою очередь это связано с ростом объема доменов с ортогональной намагниченностью в среднем до 35 % и усилением

степени стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью. При слабо развитых процессах релаксации внутренних закалочных напряжений при этой температуре полученный результат можно объяснить взаимодействием поверхности ленты при ТО с атмосферным водяным паром, который является неотъемлемым параметром термообработки на воздухе. В результате химической реакции происходит наводороживание и оксидирование поверхности ленты. При этом внедренными в поверхность ленты атомами индуцируются преимущественно плоские растягивающие напряжения [40, 51, 52, 101], которые в материалах с отрицательной магнитострикцией, каковым является сплав АМАГ-172 по данным, представляемым производителями, например, [82], вызывают переориентацию намагниченности перпендикулярно плоскости ленты.

Повышение температуры отжига активизирует диффузионные процессы, в том числе процессы взаимодействия поверхности ленты с атомами водорода и кислорода из внешней среды. При температуре 250 °С и длительности изотермической выдержки 10 мин, так же, как и при 200 °С, наблюдается уменьшение максимальной магнитной проницаемости, которое обусловлено теми же причинами (рисунок 3.1, кривая 2). Слабое монотонное возрастание максимальной магнитной проницаемости с увеличением длительности изотермической выдержки в интервале 20-180 мин свидетельствует об отсутствии кардинальных структурных изменений, в частности, объёмной кристаллизации. Некоторое увеличение максимальной магнитной проницаемости может быть связано с повышением роли энергии анизотропии формы вследствие релаксации внутренних напряжений, однако большему росту μ_{\max} в данном случае препятствуют внедрённые при взаимодействии с парами воды атомы, стабилизируя ДГ и затрудняя их движение. Таким образом, при данных температурах процессы релаксации внутренних напряжений недостаточно ярко выражены и не преобладают над индуцированными поверхностными напряжениями. Низкие значения μ_{\max} могут быть связаны с тем, что данные температуры термообработки несколько ниже температуры Кюри для исследуемого сплава, составляющей по данным приведённых в разделе 2.3 измерений 224 °С, поэтому не происходит полное перемагничивание в направлении плоскости ленты при данных температурах и усиливается анизотропия за счёт упорядочивания атомов ферромагнитных элементов, что не позволяет получить максимальные значения этой характеристики.

Несколько иная зависимость максимальной магнитной проницаемости от длительности изотермической выдержки наблюдается при температурах отжига 300-400 °С. В этом случае даже при малых длительностях изотермической выдержки наблюдается увеличение максимальной магнитной проницаемости. Зависимости $\mu_{\max}(\tau)$ имеют вид кривых с максимумом (рисунок 3.1, кривые 3, 4, 5), причем при температуре 300 °С наибольшие значения μ_{\max} наблюдаются в достаточно широкой области длительностей изотермической выдержки. При этом происходит снижение относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью до 5-6 %. Известно [101101], что кроме релаксации внутренних закалочных напряжений при термообработке на воздухе на формирование уровня магнитных свойств оказывают влияние преимущественно плоские растягивающие напряжения. Такие напряжения индуцируются при взаимодействии с атмосферным водяным паром, как уже указывалось выше, а также формированием поверхностного аморфно-кристаллического слоя [102]. При отжиге ленты в диапазонах 300-400 °С с выдержкой 60-10 мин, сплав остается рентгеноаморфным. Образование нанокристаллических областей в аморфной матрице происходит при термообработке и при температурах значительно ниже температуры кристаллизации, преимущественно на поверхности [48]. Локальное уменьшение объема в месте образования кристаллитов приводит к индуцированию растягивающих напряжений в аморфной матрице. Эти напряжения являются объемными, но до определенной толщины поверхностного аморфно-кристаллического слоя их объемная (перпендикулярная к плоскости ленты) компонента в лентах аморфных сплавов с положительной магнитострикцией насыщения не вызывает увеличения $V_{\text{орт}}$. Ход зависимости $\mu_{\max}(\tau)$ становится понятным, если предположить, что при температурах изотермической выдержки 300-400 °С активность диффузионных процессов достаточна для формирования структурного состояния ленты с положительной магнитострикцией насыщения, так как именно в этом случае при образовании поверхностного аморфно-кристаллического слоя намагниченность ориентируется вдоль оси ленты, и, тем самым, увеличиваются значения μ_{\max} . Возможность формирования состояния ленты с разным знаком магнитострикции во время термообработки сплавов на основе кобальта показана в работах [4040, 44]. Достижение наибольшего значения μ_{\max} соответствует параметрам отжига, формирующего поверхностный аморфно-кристаллический слой оптимальной толщины. Уменьшение максимальной магнитной проницаемости при повышении

длительности изотермической выдержки связано с возрастанием роли объемной компоненты растягивающих напряжений, способствующих увеличению объема доменов с ортогональной намагниченностью и, вследствие этого, усилением степени стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью.

На рисунке 3.2 представлена зависимость максимальной магнитной проницаемости от температуры отжига на воздухе для изохронных длительностей изотермической выдержки 10 и 180 мин. Видно, что с увеличением длительности изотермической выдержки рост μ_{\max} начинается при меньшей температуре. Этот факт находит подтверждение в рамках предположения о смене знака магнитострикции насыщения в процессе отжига и связи этого явления со структурным состоянием ленты. Сдвиг максимума на кривых $\mu_{\max}(t)$ тоже может быть связан с различием формируемого в процессе отжига структурного состояния ленты, например, различием размера образующихся кристаллитов, толщины поверхностного аморфно-кристаллического слоя.

Увеличение максимальной магнитной проницаемости на порядок по сравнению с исходным закалённым состоянием за счёт применения ТО позволяет создавать экранирующие конструкции на основе отожженных лент с коэффициентом экранирования постоянных полей и полей промышленной частоты до 100 и выше [103].

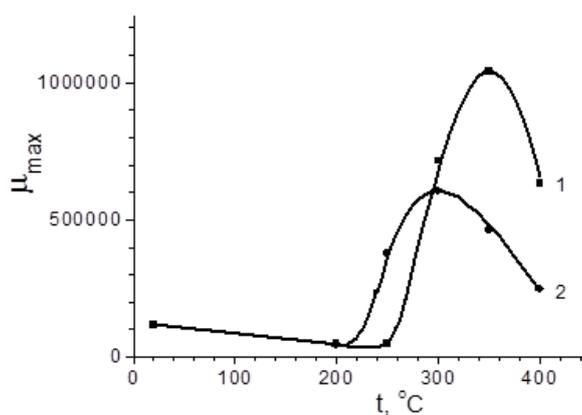


Рисунок 3.2 – Зависимость максимальной магнитной проницаемости от температуры отжига на воздухе для изохронных длительностей изотермической выдержки 10 и 180 мин (кривые 1 и 2 соответственно).

Однако из-за отсутствия общего подхода к выбору режимов ТО с целью получения стабильных магнитных свойств, необходимо более глубокое понимание механизмов их формирования, в первую очередь, на этой технологической стадии получения металлополимерного экрана. Реализация механизмов формирования свойств при ТО

позволит управлять ими за счёт назначения режима ТО по результатам более подробного анализа свойств и распределения намагниченности в исходном состоянии.

3.2 Влияние распределения намагниченности по объёму ленты на магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта

Согласно данным предыдущего раздела, оптимальные свойства ленты формируются при ТО в диапазоне температур 300-400 °С с длительностью выдержки 10-60 мин. Однако зачастую для новых партий сплава одни и те же режимы не дают удовлетворительного результата, что приводит к нестабильности значений получаемых свойств и большой доле отбраковки исходного материала. Для выявления механизмов формирования магнитных свойств аморфных сплавов на основе кобальта и разработки новых режимов ТО был проведён анализ изменения распределения намагниченности по объёму ленты в зависимости от температуры и длительности выдержки при ТО.

При проведении термических обработок для сплавов системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B была установлена зависимость максимальной магнитной проницаемости от ортогональной намагниченности (рисунок 3.3 а). Вид данной зависимости схож с зависимостью для железных сплавов, исследованных в работе [51] (рисунок 3.3 б), что может говорить о действии тех же механизмов при формировании магнитных свойств в сплавах на основе кобальта, что и в аморфных сплавах на основе железа, и принципиальной возможности применения тех же подходов при назначении режимов термической обработки.

Из графика видно существенное влияние ортогональной намагниченности на максимальную магнитную проницаемость. В случае сплавов на основе кобальта влияние ортогональной намагниченности на μ_{\max} более существенно: снижение $V_{\text{орт}}$ от 35 до 5 % приводит к увеличению μ_{\max} от $50 \cdot 10^3$ до $800 \cdot 10^3$, то есть более, чем на порядок. При определении степени влияния объёмной доли доменов с планарной намагниченностью на максимальную магнитную проницаемость зависимости качественно отличаются от полученных для магнитострикционных сплавов на основе железа, однако строгого влияния не прослеживается.

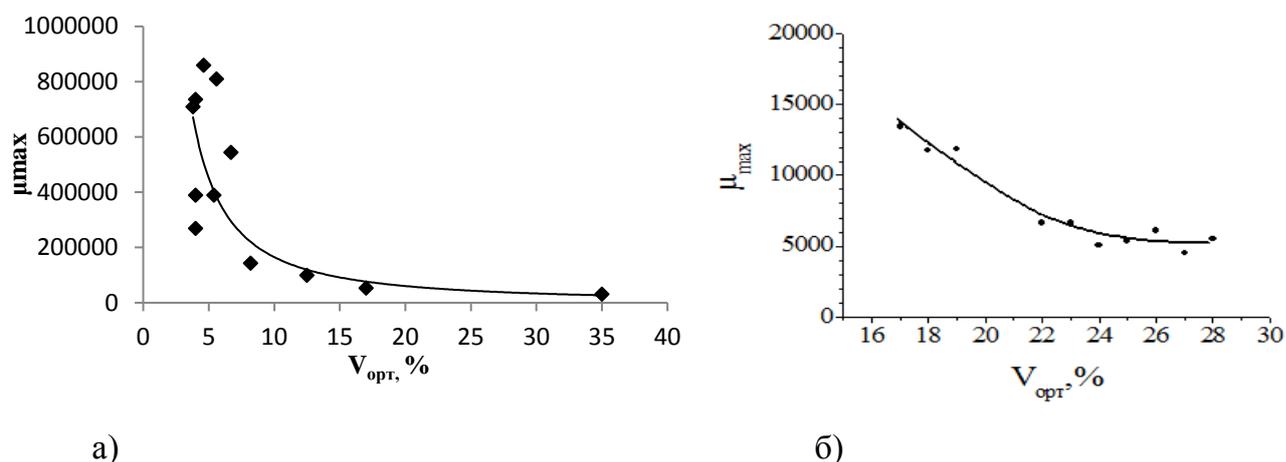


Рисунок 3.3 – Зависимость максимальной магнитной проницаемости от объемной доли доменов с ортогональной намагниченностью а) экспериментально полученная для сплава АМАГ-172 б) для сплава Fe-B-Si-C, полученная в работе [5151].

Таким образом, определяющим фактором в формировании магнитных свойств аморфных сплавов на основе кобальта, так же как и для сплавов на основе железа, является значение ортогональной намагниченности, косвенно указывающей на уровень внутренних закалочных напряжений. Управляя данной характеристикой при термообработке можно добиваться требуемых значений магнитных свойств, в частности, магнитной проницаемости $\mu_{\text{нач}}$ и μ_{\max} .

Поскольку, согласно работе [4949], уровень $V_{\text{орт}}$ зависит как от уровня закалочных напряжений, так и от формируемого при ТО поверхностного аморфно-кристаллического слоя, то при некоторой его толщине наблюдается минимум $V_{\text{орт}}$ и, соответственно, максимум μ_{\max} . Следовательно, существует оптимальное время ТО, при котором достигаются наибольшие магнитные свойства. Оптимальная длительность выдержки рассчитывалась по методике [38]:

$$\tau_{\text{опт}} = (V_{\text{орт}}/\alpha)^3, \quad (3.1)$$

где α – коэффициент, связанный с активностью диффузионных процессов, рассчитываемый следующим образом:

$$\alpha = 1290,2x^3 - 2903x^2 + 2177,7x - 544,51, \quad (3.2)$$

$$\text{где } x = T_{\text{то}}/T_{\text{кр}}, \quad (3.3)$$

где $T_{\text{то}}$ – температура термической обработки,

$T_{\text{кр}}$ – температура кристаллизации.

Наиболее важным с точки зрения получения стабильных магнитных свойств представлялось применение данной методики определения оптимальной длительности изотермической выдержки для партий сплавов на основе кобальта, для которых свойства, полученные посредством стандартного режима ТО при температуре 350 °С, с длительностью изотермической выдержки 30 мин [99], не являлись конкурентно способными.

Как отмечается в работе [9999], важным этапом в технологии изготовления магнитных экранов является входной контроль исходного материала. Исследуемый аморфный сплав АМАГ-172 представляет собой сплав системы Co-Fe-Ni-Cr-Si-B с добавкой марганца (таблица 2.1).

Сплав состава с содержанием Ni 9-11 масс.% по данным рентгенофлуоресцентного анализа обладает близкой к нулю магнитострикцией насыщения, согласно заявляемой производителем [82] информации, что позволяет получать высокие значения максимальной магнитной проницаемости, необходимой при создании эффективных магнитных экранов. Заявляемые производителем [8282] характеристики данного сплава представлены в таблице 3.1.

Т а б л и ц а 3.1 – Основные заявляемые характеристики.

| | B _s , Тл | H _c , А/м | μ _{max} | T _{кр} , °С | T _c , °С | λ _s |
|----------|---------------------|----------------------|------------------|----------------------|---------------------|-------------------|
| АМАГ-172 | 0,6 | 0,24 | 100000 | 520 | 235 | -10 ⁻⁷ |

Для обеспечения близкой к нулю магнитострикции необходимо тщательно подбирать соотношение входящих в состав элементов, так как данное свойство определяется преимущественно химическим составом, в особенности, для кристаллических сплавов [1818]. По природе ферромагнитные элементы (Fe, Co, Ni) обладают не только различными значениями магнитострикции, но и разным её знаком. Так, кобальт и железо обладают положительной магнитострикцией, никель – отрицательной. Путем варьирования их соотношения представляется возможным добиться состояния с нулевой магнитострикцией насыщения.

На практике часто химический состав не совпадает с заявляемым, и различие бывает довольно существенным. Однако для входного контроля определять полный химический состав сплава, содержащего бор, является весьма трудоёмким. Поэтому для оперативной оценки химического состава использовался метод экспресс-

рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Поскольку данным методом не контролируется содержание бора, то общий химический состав сплава несколько отличается от полного химического состава. По определённому таким методом составу сплав должен соответствовать показателям из технических условий [104], указанным в таблице 3.2. Результаты входного контроля различных партий представлены в таблице 3.3.

Т а б л и ц а 3.2 – Заявляемый состав сплава АМАГ-172 по результатам рентгенофлуоресцентного анализа.

| Марка лент | Массовая доля элементов, % | | | | | |
|------------|----------------------------|-----|-----|----|-----|-----|
| | Co | Fe | Ni | Cr | Mn | Si |
| АМАГ-172 | 81,1 | 4,1 | 9,3 | 1 | 0,7 | 3,8 |

Т а б л и ц а 3.3 – Химический состав разных партий ленты сплава АМАГ-172 по результатам рентгенофлуоресцентного анализа

| № партии | Массовая доля элементов, % | | | | | |
|----------|----------------------------|------|------|------|-------|------|
| | Co | Fe | Cr | Si | Ni | Mn |
| 6796 | 83,17 | 3,91 | 1,89 | 4,13 | 3,99 | 2,29 |
| 6829 | 82,45 | 4,54 | 1,84 | 1,76 | 6,1 | 1,92 |
| 6883 | 78,84 | 5,63 | 1,76 | 2,36 | 7,41 | 1,75 |
| 7026 | 75,79 | 4,97 | 1,74 | 1,79 | 9,25 | 1,56 |
| 6404 | 77,59 | 5,2 | 1,64 | 0 | 11 | 1,25 |
| 7023 | 78,46 | 5,46 | 0,81 | 1,08 | 12,35 | 1,36 |
| 6007 | 80,45 | 4,43 | 1,71 | 1,4 | 10,51 | 1,49 |
| 7025 | 78,21 | 5,53 | 1,81 | 3,06 | 10,1 | 1,29 |

По значениям, представленным в таблице 3.3, можно отметить различия в содержании кремния и в соотношении кобальта и никеля. Кремний, наряду с бором, добавляется в качестве основного аморфизатора. Для получения стабильного аморфного состояния необходимо вводить в сумме порядка 20 ат. % аморфизаторов. Полный химический анализ подтверждает соответствие соотношения количества аморфизаторов к суммарному количеству металлических элементов.

Никель, кобальт и железо являются основными элементами, формирующими магнитные свойства сплава, поэтому их соотношение является важным при оценке применимости сплава для создания эффективных магнитных экранов. Благодаря большим атомным числам содержание этих элементов с достаточно высокой точностью определяется методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии, в связи с чем он и был выбран для входного контроля лент.

Как уже отмечалось выше, основные различия наблюдаются в соотношении кобальта и никеля. Наиболее оптимальные свойства после ТО показывают партии с содержанием никеля 10 ± 1 масс.%. При эмпирическом подборе режимов термической обработки для сплавов, содержащих менее 9 масс.% никеля, не удается получить приемлемых свойств, в частности, достигается сравнительно низкая максимальная магнитная проницаемость, не позволяющая использовать эти партии для изготовления экранов. В связи с этим был применён метод расчётного назначения режима термической обработки для партий с различным содержанием никеля: 11 и 6,7 масс.%.

Поскольку объём доменов с ортогональной намагниченностью является косвенной характеристикой внутренних напряжений, то в этом предположении для релаксации большего уровня внутренних напряжений и большего роста поверхностного аморфно-кристаллического слоя требуется большее время выдержки при одной и той же температуре. Исходя из того, что сплав АМАГ-172 с содержанием никеля меньше заявляемого должен обладать положительной магнитострикцией насыщения, было проведено изучение возможности применения подхода к расчёту оптимальной длительности изотермической выдержки, подобного подходу для аморфных сплавов на основе железа с положительной магнитострикцией насыщения [4949].

Расчёт проводился по формулам (3.1)-(3.3), его результаты представлены в таблице 3.4.

Пример расчёта:

Исходные данные:

$$V_{\text{орт}} = 9,1 \text{ \%}; T_{\text{кр}} = 520 \text{ }^\circ\text{C}; T_{\text{ТО}} = 375^\circ\text{C}.$$

Расчет:

$$x = T_{\text{ТО}}/T_{\text{кр}} = 0,72;$$

$$\alpha/\alpha_0 = 1290,2x^3 - 2903x^2 + 2177,7x - 544,51 = 0,088;$$

$$\tau_{\text{опт}} = (V_{\text{орт}}/\alpha)^3 = 1,12 \text{ мин.}$$

Для проверки расчетного времени выдержки были проведены термообработки с разными выдержками, близкими к расчетным, и измерены значения максимальной магнитной проницаемости после термообработки. Результаты представлены на рисунке 3.4.

Т а б л и ц а 3.4 – Расчет оптимальной длительности выдержки для партий сплава АМАГ-172.

| № Партии | Ni, % | Vорт, % | Tто, °C | Tкр, °C | Расчетное топт, с |
|----------|-------|---------|---------|---------|-------------------|
| 928-22 | 11 | 9,1 | 375 | 520 | 67 |
| 6796 | 6,7 | 8,8 | 375 | 525 | 220 |

При рассмотрении графиков на рисунке 3.4 можно отметить, что были получены высокие значения максимальной магнитной проницаемости порядка 800 000 при выдержках, близких к расчетным, как для стандартной партии, так и для партии, обедненной никелем. Отличие экспериментальных значений оптимальной выдержки от расчетных можно объяснить различием нагревательных систем и различием по толщине образцов, поскольку экономически более целесообразно термообрабатывать плоский пакет лент или навитый из ленты тороид, обладающие определённой толщиной, в результате чего для прогрева заготовки необходимо дополнительное время. Поэтому требуется экспериментальная проверка расчетных значений, однако область поиска значительно сужается и требуется намного меньший объем экспериментов для назначения режима термической обработки для каждой новой партии сплава. Однако правильность расчёта подтверждается высокими получаемыми значениями максимальной магнитной проницаемости.

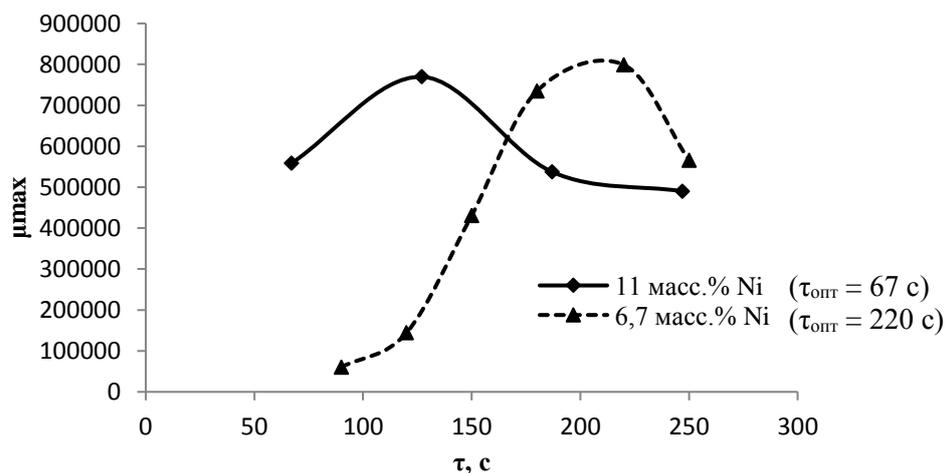


Рисунок 3.4 – Влияние длительности изотермической выдержки на магнитную проницаемость для партий с разным содержанием Ni.

Для оценки влияния толщины образца на получаемые значения μ_{\max} после различных выдержек была построена зависимость, представленная на рисунке 3.5. Для этого изготавливали новые образцы тороидальной формы разной толщины от 1,5 до 5 мм

и проводили термическую обработку при 380 °С с различными выдержками, несколько превышающими рассчитанную для них длительность изотермической выдержки, составившей $\tau_{\text{опт}} = 4$ мин, исходя из предыдущих данных о получении наибольших свойств при больших выдержках.

Из полученных зависимостей следует, что при увеличении толщины образца необходимо к расчётной изотермической выдержке добавлять время на его прогрев, которое по экспериментальным оценкам составляет порядка 2,5 мин/мм. Однако по рисунку также можно отметить, что образцы с большей толщиной обладают в целом меньшими свойствами, чем с меньшей толщиной, что может объясняться неодинаковостью скоростей нагрева и охлаждения образцов различной толщины и, как следствие, формирование различных структурных состояний на разных участках.

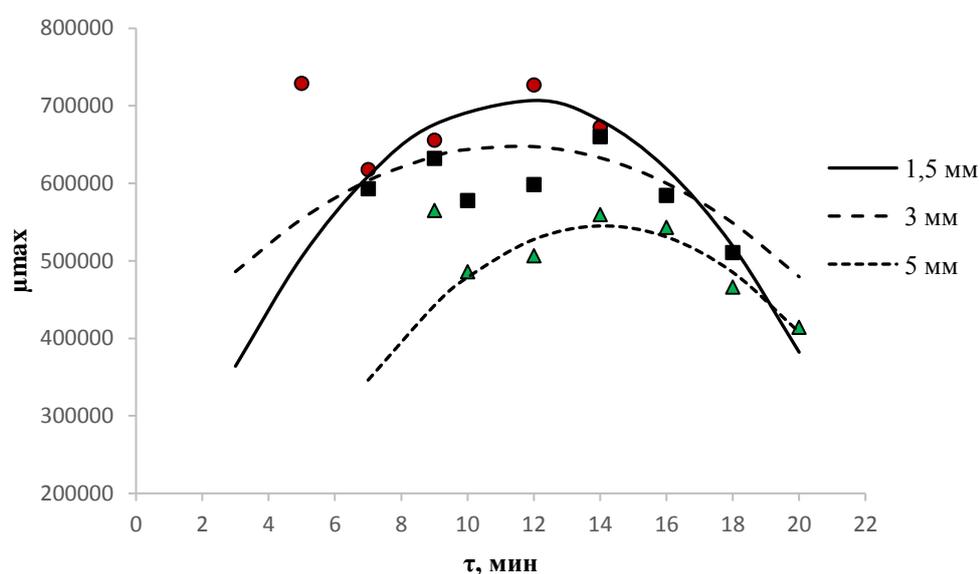


Рисунок 3.5 – Зависимость максимальной магнитной проницаемости от реального времени термической обработки образцов сплава АМАГ-172 разной толщины с расчётным оптимальным временем изотермической выдержки при 380 °С – 4 мин.

Помимо партий с пониженным содержанием никеля существуют партии, проходящие входной контроль по составу, однако также показывающие низкие значения μ_{max} после экспериментально подобранных режимов ТО для стандартных партий. Данное различие возникает в результате любых изменений в технологическом режиме получения лент. И при сохранении аморфной структуры партии ленты могут обладать различной магнитной структурой или распределением намагниченности. Поэтому были также выбраны образцы из различных партий с одинаковым содержанием никеля и различным

исходным значением $V_{орт}$, для них были рассчитаны длительности изотермической выдержки для выбранных температур и проведена термообработка по назначенному режиму. Результаты расчёта и ТО представлены в таблице 3.5. Из таблицы 3.5 видно, что в результате отжигов получено состояние образцов с высокими значениями максимальной и начальной проницаемости. Различие значений μ_{max} в этом случае составило около 6%, что не превышает предела погрешности измерения магнитной проницаемости.

Т а б л и ц а 3.5 – Магнитные характеристики образцов ленты АМАГ-172 в исходном (закаленном) состоянии и после термообработки на воздухе.

| Серия | Состояние ленты | $t_{отж}, ^\circ\text{C}$ | $\tau_{опт}$ | μ_0 | μ_{max} | $V_{орт}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ |
|-------|-----------------|---------------------------|--------------|---------|-------------|---------------|---------------|--------------|
| I | Исх | - | - | 13 000 | 32000 | 35 | 30 | 35 |
| | ТО | 400 | 13 мин | 48 000 | 860000 | 4,6 | 84 | 11 |
| II | Исх | - | - | 5 000 | 144000 | 8,2 | 77 | 15 |
| | ТО | 380 | 40 с | 36 000 | 810000 | 5,6 | 82 | 12 |

Тем не менее, благодаря разработанным с помощью найденной корреляции между $V_{орт}$ и μ_{max} режимам ТО, магнитная проницаемость образцов стабильно достигает значений порядка 800 000, что позволит в дальнейшем получить металлополимерный магнитный экран на основе сплава, со стабильными магнитными и экранирующими свойствами. Результаты опубликованы в работе [105].

3.3 Влияние водяного пара и воды на распределение намагниченности и магнитные свойства сплавов на основе кобальта

Вследствие низких значений магнитострикции насыщения даже в исходном закаленном состоянии аморфные магнитомягкие сплавы на основе кобальта обладают высокими значениями максимальной магнитной проницаемости по сравнению с лентами аморфных сплавов на основе железа. Для выявления физических причин влияния термической обработки на распределение намагниченности и магнитные свойства необходимо исследовать влияние напряжений, индуцированных поверхностным слоем ленты в результате внедрения атомов водорода и кислорода в ее поверхность при взаимодействии с водяным паром, как одного из механизмов формирования магнитных свойств.

Одним из параметров ТО на воздухе является воздействие паров воды, присутствующих в атмосфере, и способных повлиять на распределение намагниченности в объёме ленты из-за её высокой чувствительности к различным внешним воздействиям. При этом для сплавов с близкой к нулю магнитострикцией насыщения, каковыми являются сплавы системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B АМАГ-170 и АМАГ-172, механизмы изменения магнитных свойств при ТО под воздействием естественных водяных паров практически не изучены.

Взаимодействие воды и водяного пара с поверхностью ленты сплавов на основе кобальта, прошедшей ТО, было подтверждено анализом массового содержания кислорода в образцах методом восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа в печи сопротивления позволяющего определять содержание кислорода в диапазоне 0,00002-3,0 масс.% с относительной погрешностью $\pm 1\%$. Результаты определения содержания кислорода в образцах в зависимости от их состояния представлены на рисунке 3.10.

По рисунку 3.10 видно, что даже кратковременное воздействие воды или водяного пара приводит к увеличению содержания кислорода, что говорит о его внедрении в ленту при образовании тонких оксидных плёнок на поверхности в результате химического взаимодействия.

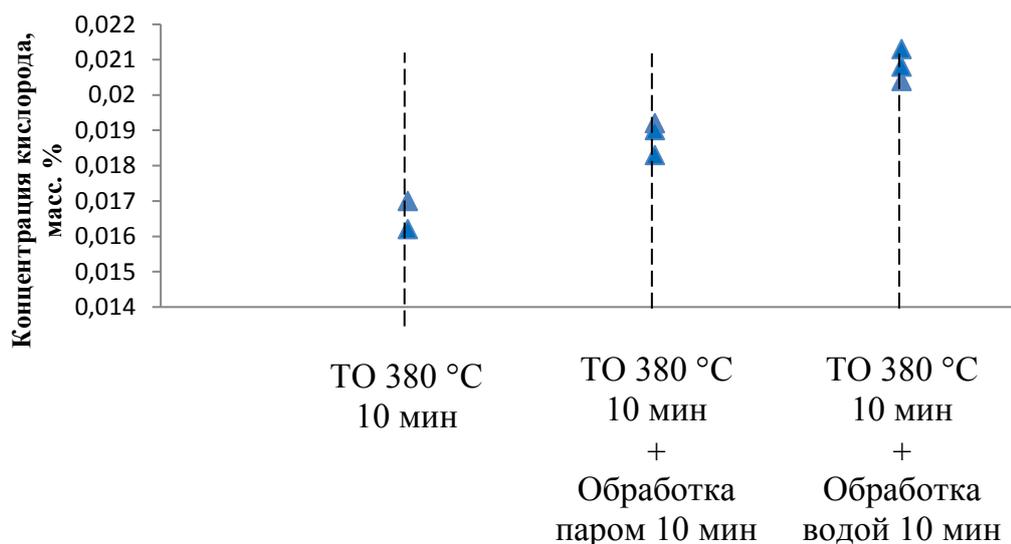


Рисунок 3.10 – Зависимость содержания кислорода в сплаве АМАГ-172 от вида обработки.

Стоит также отметить, что взаимодействие с атмосферным кислородом наблюдается и в ходе самой термической обработки (рисунок 3.11). Наблюдается тенденция к увеличению содержания кислорода при увеличении времени выдержки при ТО, особенно это заметно при длительных выдержках порядка 60 минут, что говорит о процессах окисления ленты, то есть при ТО также происходит внедрение атомов кислорода в поверхность ленты, что в итоге может влиять на структурное состояние ленты и, как следствие, на её магнитные свойства.

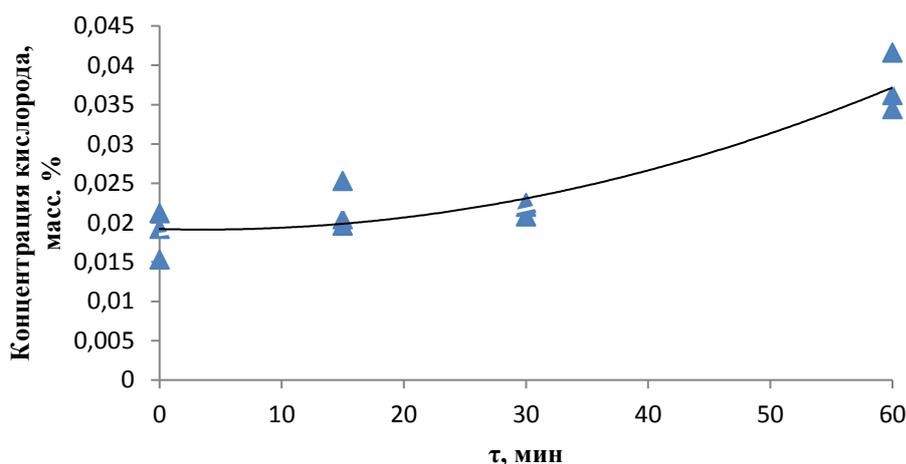


Рисунок 3.11 – Зависимость содержания кислорода в сплаве АМАГ-172 от времени выдержки при ТО с $T = 380^{\circ}\text{C}$

Проведены исследования влияния направленного воздействия водяного пара на поверхность ленты на распределение намагниченности по её объёму. Перед этим образцы подвергались различным ТО. Ленты, прошедшие ТО, далее обрабатывались водяным паром атмосферного давления с температурой в зоне воздействия 95°C в течение 10 минут. После обработки паром производилось удаление конденсата, и сразу проводился анализ распределения намагниченности и магнитных свойств.

Изучение воздействия водяного пара проводили на примере сплава АМАГ-170, магнитострикция которого, согласно данным производителя [82], в исходном состоянии является положительной. С целью снижения уровня внутренних закалочных напряжений и формирования поверхностного аморфно-кристаллического слоя оптимальной толщины образцы исследуемого сплава отжигали на воздухе при 380°C , оптимальная длительность изотермической выдержки при этой температуре, рассчитанная по формулам (3.1) – (3.3), составляла 2 мин.

Для оценки влияния водяного пара на распределение намагниченности и магнитные свойства брали образцы в разных состояниях:

- исходном (состояние поставки);
- после ТО на воздухе с длительностью изотермической выдержки ниже оптимальной;
- после ТО на воздухе по оптимальному режиму (с поверхностным аморфно-кристаллическим слоем оптимальной толщины);
- после ТО на воздухе с длительностью изотермической выдержки, превышающей оптимальную (толщина поверхностного аморфно-кристаллического слоя существенно превышала оптимальную).

Максимальная магнитная проницаемость исследуемых образцов в закалённом состоянии составляла порядка 30000 (рисунок 3.6), относительный объем доменов с ортогональной намагниченностью – 15%, объем доменов с планарной намагниченностью ($V_{пл}$), ориентированной вдоль (V_{180}) и поперек (V_{90}) оси ленты, 74 и 11 %, соответственно. Обработка паром поверхности ленты в закаленном состоянии практически не оказывает влияния на распределение намагниченности (таблица 3.6) и максимальную магнитную проницаемость (рисунок 3.6), поскольку в этом случае уровень напряжений, индуцируемых внедренными в поверхность ленты атомами водорода и кислорода, меньше уровня внутренних закалочных напряжений.

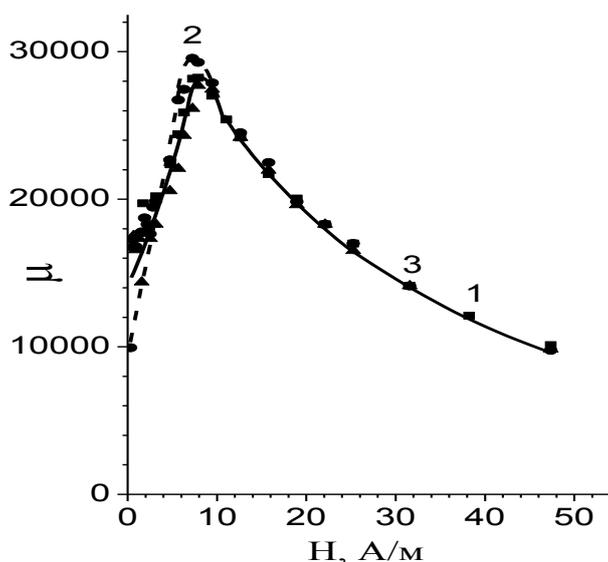


Рисунок 3.6 – Зависимость магнитной проницаемости от поля для образцов сплава АМАГ-170 в исходном закаленном состоянии, после обработки паром сразу и через 2 дня, кривые 1, 2 и 3 соответственно.

Т а б л и ц а 3.6 – Влияние обработки паром на распределение намагниченности в образцах ленты сплава АМАГ-170 в исходном состоянии

| Состояние ленты | $V_{орт}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ | V_{180}/V_{90} |
|---------------------------------------|---------------|---------------|--------------|------------------|
| Состояние поставки | | | | |
| Исходное | 15,0 | 74 | 11,4 | 6,4 |
| Непосредственно после обработки паром | 15,0 | 78 | 6,7 | 11,7 |
| Через 3 дня после обработки паром | 15,0 | 73 | 11,8 | 6,2 |

Термообработка на воздухе при 380 °С приводит к существенному перераспределению намагниченности по объёму ленты сплава АМАГ-170. При этом из таблицы 3.7 видно, что термическая обработка способствует некоторому уменьшению значения относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью $V_{орт}$, уменьшается степень остроты магнитной текстуры в плоскости ленты, характеризуемая отношением V_{180}/V_{90} . Это обеспечивает рост максимальной магнитной проницаемости сплава АМАГ-170 на порядок по сравнению с исходными значениями, до уровня 300 000, даже при длительностях выдержки, отличающихся (существенно ниже или выше) от оптимальной.

Т а б л и ц а 3.7 – Изменение распределения намагниченности в образцах ленты АМАГ-170 в исходном состоянии и после термообработки на воздухе при 380 °С

| Состояние ленты | $V_{орт}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ | V_{180}/V_{90} |
|--|---------------|---------------|--------------|------------------|
| Исходное | 15,0 | 74 | 11,4 | 6,4 |
| ТО с длительностью изотермической выдержки, существенно превышающей оптимальную (40 мин) | 11,5 | 51 | 37 | 1,4 |
| ТО с длительностью изотермической выдержки, превышающей оптимальную (8 мин) | 11,0 | 69 | 20 | 3,5 |
| ТО с оптимальной длительностью изотермической выдержки (2 мин) | 7,7 | 84 | 8,4 | 10,0 |

Обработка поверхности ленты паром после отжига с длительностью выдержки 40 мин, существенно превышающей оптимальную, приводит к увеличению максимальной магнитной проницаемости (таблица 3.8, рисунок 3.7). Это является следствием уменьшения относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью в результате действия преимущественно плоских растягивающих напряжений, индуцированных внедренными в поверхность ленты атомами водорода и

кислорода при взаимодействии поверхности ленты с водяным паром. Следовательно, в этом случае после термической обработки в ленте исследуемого сплава формируется состояние с положительной магнитострикцией.

Т а б л и ц а 3.8 – Влияние обработки паром на распределение намагниченности в образцах ленты Co-Fe-Ni-Cr-Mn-Si-B в исходном (закаленном) состоянии и после термообработки на воздухе при 380 °С.

| Состояние ленты | $V_{\text{орт}}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ | V_{180}/V_{90} |
|--|----------------------|---------------|--------------|------------------|
| ТО с длительностью изотермической выдержки, существенно превышающей оптимальную (40 мин) | | | | |
| Исходное (через 40 дней после ТО) | 67 | 20 | 13 | 1,6 |
| Сразу после обработки паром | 11,5 | 73 | 15 | 4,9 |
| Через 2 дня после обработки паром | 15,0 | 64 | 21 | 3,0 |
| ТО с оптимальной длительностью изотермической выдержки (2 мин) | | | | |
| ТО | 8,8 | 70 | 21 | 3,3 |
| Непосредственно после обработки паром | 11,0 | 74 | 14,9 | 5,0 |
| Через 2 дня после обработки паром | 8,8 | 76 | 15,2 | 5,0 |
| ТО с длительностью изотермической выдержки ниже оптимальной (40 с) | | | | |
| ТО | 6,2 | 71 | 22,6 | 3,1 |
| Непосредственно после обработки паром | 7,5 | 89 | 3,4 | 26 |
| Через 2 дня после обработки паром | 7,0 | 81 | 12 | 6,8 |

Причина увеличения максимальной магнитной проницаемости и сдвига максимума на зависимости магнитной проницаемости от поля в область более слабых полей после обработки поверхности ленты паром заключается в том, что внедрёнными в поверхность ленты атомами водорода и кислорода индуцируются преимущественно плоские растягивающие напряжения. Они способствуют уменьшению $V_{\text{орт}}$, а преобладающее влияние энергии анизотропии формы приводит к повышению относительного объема доменов с планарной намагниченностью, ориентированной вдоль оси ленты, что свойственно состоянию с положительной магнитострикцией. Ослабление степени стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью способствует достижению максимальной магнитной проницаемости в области более слабых полей.

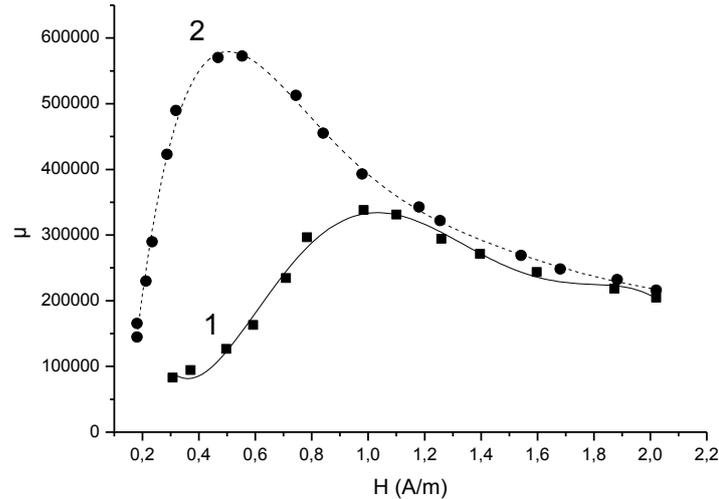


Рисунок 3.7 – Зависимость магнитной проницаемости от поля для образцов сплава АМАГ-170 после термообработки на воздухе при 380 °С с длительностью изотермической выдержки, существенно превышающей оптимальную, непосредственно после термообработки (кривая 1) и после ТО и обработки паром сразу (кривая 2).

Из таблицы 3.8 видно, что через 2 дня имеет место некоторое снижение эффекта обработки поверхности ленты паром вследствие увеличения объема доменов с ортогональной намагниченностью. Это происходит в результате частичного выхода внедренных атомов с поверхности ленты и снижению уровня индуцируемых ими преимущественно плоских растягивающих напряжений, аналогично тому, как это имело место в результате электролитического оксидирования и наводороживания поверхности сплавов на основе железа с положительной магнитострикцией насыщения в работах [49, 5151]. Другим фактором, оказывающим влияние на снижение максимальной магнитной проницаемости в результате взаимодействия поверхности ленты с водяным паром, является перераспределение намагниченности в плоскости ленты: наблюдается увеличение относительного объема доменов с планарной намагниченностью, ориентированной поперек ее оси и уменьшение степени остроты магнитной текстуры. Поскольку результирующая намагниченность в плоскости ленты ориентирована вдоль ее оси (таблица 3.8), повышенная концентрация внедренных в поверхность немагнитных атомов создается поперек оси ленты, индуцируя в этом направлении псевдоодноосное растяжение.

Термическая обработка на воздухе ленты исследуемого сплава при 380 °С с длительностью изотермической выдержки, превышающей оптимальную (8 минут), способствует формированию состояния с поверхностным аморфно-кристаллическим слоем, толщина которого также превышает оптимальную. В этом случае непосредственно после термообработки значение относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью практически такое же, как и после термообработки с длительностью изотермической выдержки, существенно превышающей оптимальную и составляет 11 %.

Термообработка с оптимальной длительностью изотермической выдержки позволяет получить состояние с наибольшими значениями максимальной магнитной проницаемости. Обработка образцов паром в этом случае приводит не к снижению, а повышению относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью и уменьшению максимальной магнитной проницаемости (рисунок 3.8).

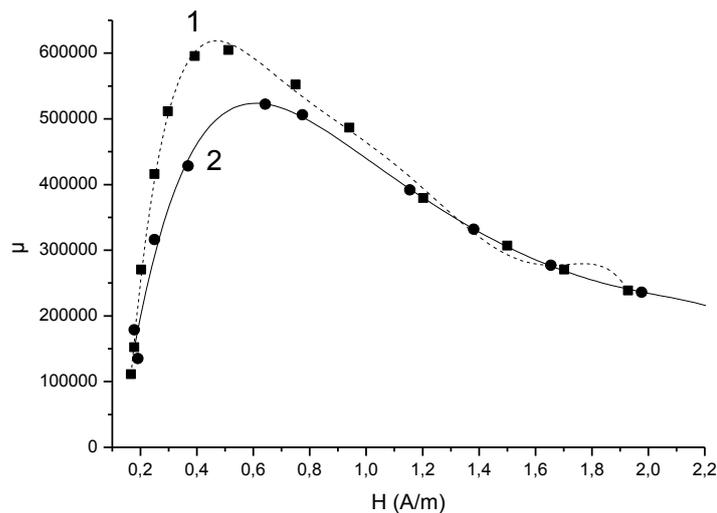


Рисунок 3.8 – Зависимость магнитной проницаемости от поля для образцов сплава АМАГ-170 после термообработки на воздухе при 380 °С с оптимальной длительностью изотермической выдержки, непосредственно после термообработки (кривая 1) и после ТО и обработки паром сразу (кривая 2).

Переориентация намагниченности в направлении, перпендикулярное растягивающим напряжениям, индуцированным обработкой паром, возможна в случае состояния с отрицательной магнитострикцией. На основании этого можно заключить, что в результате термической обработки с оптимальной длительностью изотермической выдержки в ленте формируется состояние с отрицательной магнитострикцией. Из

таблицы 3.8 видно, что в этом случае также имеет место перераспределение намагниченности в плоскости ленты: увеличивается V_{180} и уменьшается V_{90} , повышая степень остроты магнитной текстуры в плоскости ленты, что свойственно состоянию с отрицательной магнитострикцией. В этом случае отрицательная магнитострикция способствует переориентации намагниченности в направлении, перпендикулярное растяжению, т.е. вдоль оси ленты. Непосредственно после обработки ленты паром наблюдается некоторое уменьшение μ_{\max} и сдвиг максимума на зависимости магнитной проницаемости от поля в область больших полей. Это связано с усилением стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью. В течение 2 дней эффект также частично снимается, и свойства и распределение намагниченности возвращаются к значениям, близким к исходным в состоянии сразу после термообработки.

С целью выявления связи структурного состояния ленты со знаком магнитострикции проводили термическую обработку образцов с длительностью изотермической выдержки ниже оптимальной (40 с.). В результате такой обработки достигаются существенно меньшие значения максимальной магнитной проницаемости (рисунок 3.9), т.к. имеет место преимущественно аморфное состояние поверхности. Как и в случае термообработки с оптимальной длительностью изотермической выдержки, обработка ленты паром, индуцирующая преимущественно плоские растягивающие напряжения, приводит к увеличению относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью. Псевдоодноосное растяжение в плоскости ленты поперек ее оси способствует увеличению объема доменов с планарной намагниченностью, ориентированной вдоль оси ленты. Через 2 дня наблюдается уменьшение $V_{\text{орт}}$ и V_{180} (таблица 3.9). Следовательно, и в данном случае формируется состояние ленты с отрицательной магнитострикцией.

Исследование влияния термообработки на воздухе на распределение намагниченности и магнитные свойства аморфного магнитомягкого сплава АМАГ-170 на основе кобальта показывает, что физические причины формирования уровня магнитных свойств те же, что и для сплавов на основе железа. Изменение магнитных свойств после отжига происходит в результате релаксации обусловленных закалкой внутренних напряжений, а также под действием напряжений, индуцированных внедренными в поверхность ленты атомами водорода и кислорода при ее взаимодействии с атмосферным

водяным паром, и формированием поверхностного аморфно-кристаллического слоя. Для образцов исследуемого сплава установлена зависимость знака магнитострикции от структурного состояния ленты, которое получается в результате термической обработки.

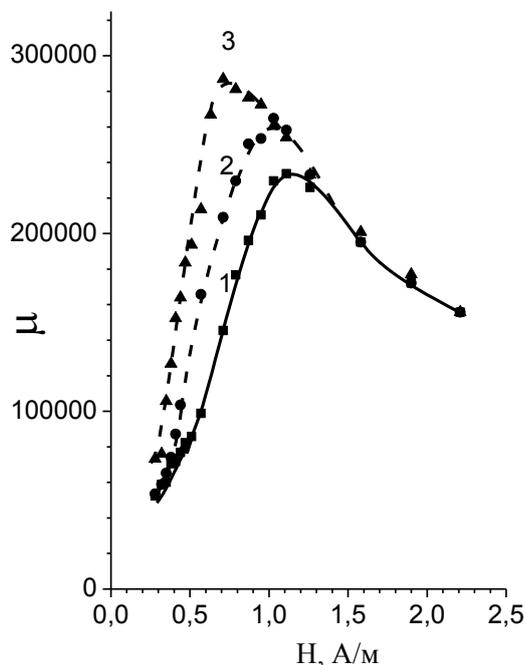


Рисунок 3.9 – Зависимость магнитной проницаемости от поля для образцов сплава АМАГ-170 после термообработки на воздухе при 380 °С с длительностью изотермической выдержки ниже оптимальной (кривая 1), непосредственно после обработки паром и через 2 дня (кривые 2 и 3 соответственно).

Как уже отмечалось ранее, сплав АМАГ-172 системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B заявляется производителем как сплав с близкой к нулю отрицательной магнитострикцией насыщения. Однако для сплава АМАГ-170 с заявляемой положительной магнитострикцией насыщения была выявлена смена знака λ_s при разных режимах ТО, что можно связать с изменением структурного состояния. Поэтому необходимо установить наличие подобной особенности у сплава АМАГ-172, то есть установить, меняется ли у него знак магнитострикции в зависимости от структурного состояния, получаемого в результате ТО.

После обработки паром исходной (не прошедшей ТО) ленты сплава АМАГ-172 объём доменов с ортогональной намагниченностью не изменяется (таблица 3.9), однако происходит перераспределение намагниченности в плоскости ленты с увеличением

объёмной доли доменов, ориентированных вдоль оси ленты, и повышением остроты текстуры, что говорит об отрицательной λ_s , аналогично поведению лент сплава АМАГ-170.

Т а б л и ц а 3.9 – Максимальная магнитная проницаемость и распределение намагниченности в закаленном состоянии аморфного сплава АМАГ-172 до и после обработки паром.

| Состояние ленты | μ_{\max} | $V_{\text{орт}}, \%$ | $V_{\text{пл}}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ | V_{180}/V_{90} |
|-----------------|--------------|----------------------|---------------------|---------------|--------------|------------------|
| Исходное | 106000 | 12 | 88 | 64 | 24 | 2,70 |
| Обработка паром | 117000 | 12 | 88 | 71 | 17 | 4,22 |

Помимо обработки паром для исследования изменений знака магнитострикции была использована обработка водой комнатной температуры в течение 10-15 минут. В этом случае происходит аналогичное химическое взаимодействие среды с поверхностью ленты, что должно приводить к аналогичному перераспределению намагниченности в объеме ленты. Результаты исследований опубликованы в работе [106].

Так, при взаимодействии поверхности ленты сплава, прошедшей ТО при 380 °С в течение 10 мин, что соответствует рассчитанной $\tau_{\text{орт}}$, с водой происходит увеличение количества доменов с ортогональной намагниченностью (таблица 3.10). Однако ТО по другим режимам может приводить к противоположному эффекту. Так, ТО при 380 °С в течение 40 мин, что существенно превышает рассчитанную $\tau_{\text{орт}}$, приводит к уменьшению объёма доменов с ортогональной намагниченностью (таблица 3.11). Переориентация намагниченности в плоскость ленты за счёт наведения растягивающих напряжений в этом направлении говорит о положительном знаке магнитострикции насыщения в данном случае. Результаты исследования взаимодействия с водой поверхности ленты, предварительно отожженной на воздухе при 350 °С с длительностью изотермической выдержки 15 мин представлены в таблице 3.12.

Т а б л и ц а 3.10 – Максимальная магнитная проницаемость и распределение намагниченности аморфного сплава АМАГ-172 после термообработки на воздухе при 380 °С с длительностью изотермической выдержки 10 мин и после обработки водой ($\lambda_s < 0$)

| Состояние ленты | μ_{\max} | $V_{\text{орт}}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ | V_{180}/V_{90} |
|--------------------|--------------|----------------------|---------------|--------------|------------------|
| ТО | 410000 | 13,0 | 70 | 16,8 | 4,2 |
| ТО+Обработка водой | 400000 | 14,3 | 78 | 8,0 | 10,0 |

Т а б л и ц а 3.11 – Максимальная магнитная проницаемость и распределение намагниченности аморфного сплава АМАГ-172 после термообработки на воздухе при 380 °С с длительностью изотермической выдержки 40 мин и после обработки водой ($\lambda_s > 0$)

| Состояние ленты | μ_{\max} | $V_{\text{орг}}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ | V_{180}/V_{90} |
|----------------------------|--------------|----------------------|---------------|--------------|------------------|
| ТО | 250000 | 67 | 29,8 | 3,2 | 9,3 |
| ТО + обработка водой | 350000 | 14,5 | 63 | 22,2 | 2,9 |
| ТО | 250000 | 56 | 40 | 4,4 | 9,0 |
| ТО обработка соленой водой | 350000 | 12,4 | 61 | 26,7 | 2,3 |

Т а б л и ц а 3.12 – Максимальная магнитная проницаемость и распределение намагниченности аморфного сплава АМАГ-172 после термообработки на воздухе при 350 °С с длительностью изотермической выдержки 15 мин и после обработки водой ($\lambda_s > 0$)

| Состояние ленты | μ_{\max} | $V_{\text{орг}}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ | V_{180}/V_{90} |
|-----------------|--------------|----------------------|---------------|--------------|------------------|
| ТО | 540000 | 10,7 | 67 | 22 | 3,1 |
| Обработка водой | 510000 | 10,5 | 58 | 32 | 1,82 |

Видно, что обработка поверхности ленты водой практически не приводит к изменению относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью. Тем не менее, в плоскости ленты наблюдается увеличение объема доменов с планарной намагниченностью, ориентированной поперек оси ленты, т.е. в направлении плоских псевдоодноосных растягивающих напряжений, индуцированных внедренными в поверхность ленты атомами водорода и кислорода. Такое перераспределение намагниченности соответствует состоянию с небольшими положительными значениями магнитострикции насыщения.

Качественно аналогичные результаты взаимодействия поверхности ленты с водой получены для образцов, отожженных при 350 °С с длительностью изотермической выдержки 40 мин (таблица 3.13). Отличительной особенностью является обработка водой поверхности ленты образцов, у которых после отжига наблюдаются сравнительно высокие значения относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью. В этом случае обработка поверхности ленты водой приводит к существенному снижению $V_{\text{орг}}$ и повышению максимальной магнитной проницаемости.

Т а б л и ц а 3.13 – Максимальная магнитная проницаемость и распределение намагниченности аморфного сплава АМАГ-172 после термообработки на воздухе при 350 °С с длительностью изотермической выдержки 40 мин и после обработки водой ($\lambda_s > 0$)

| Состояние ленты | μ_{\max} | $V_{\text{opt}}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ | V_{180}/V_{90} |
|-----------------|--------------|----------------------|---------------|--------------|------------------|
| ТО | 520000 | 32 | 51 | 17,0 | 3,0 |
| Обработка водой | 640000 | 17 | 49 | 34 | 1,45 |

На основе анализа результатов можно заключить, что и в этом случае формируется состояние ленты с положительной магнитострикцией насыщения.

По проведённым исследованиям сплавов АМАГ-170 и АМАГ-172 установлено наличие зависимости знака магнитострикции насыщения от структурного состояния ленты, формируемого при различных режимах термической обработки, что согласуется с литературными данными [4444, 107].

Таким образом, направленное воздействие водяного пара или воды на поверхность аморфных сплавов на основе кобальта может служить в качестве метода определения знака λ_s аморфных сплавов, с помощью которого была установлена смена знака λ_s в аморфных сплавах на основе кобальта в результате различных режимов ТО, которые приводят к изменению структурного состояния.

Смена знака магнитострикции подтверждается проведённым прямым экспериментом по воздействию внешних упругих растягивающих напряжений, которые в одних случаях приводят к некоторому увеличению магнитной проницаемости за счёт более крутого хода основной кривой намагничивания (рисунок 3.10 а), что свидетельствует о положительном знаке магнитострикции. После других режимов ТО магнитная проницаемость, наоборот, несколько уменьшается, а кривая намагничивания идёт более полого (рисунок 3.10 б). Эксперимент проводился путём подвешивания к образцу ленты плоской формы грузов массой 0,5 кг с пересчётом массы на напряжения при толщине ленты 20 мкм и ширине 200 мм и намагничивания ленты в этом состоянии с измерением основной кривой намагничивания. При снятии нагрузки свойства возвращаются к первоначальным.

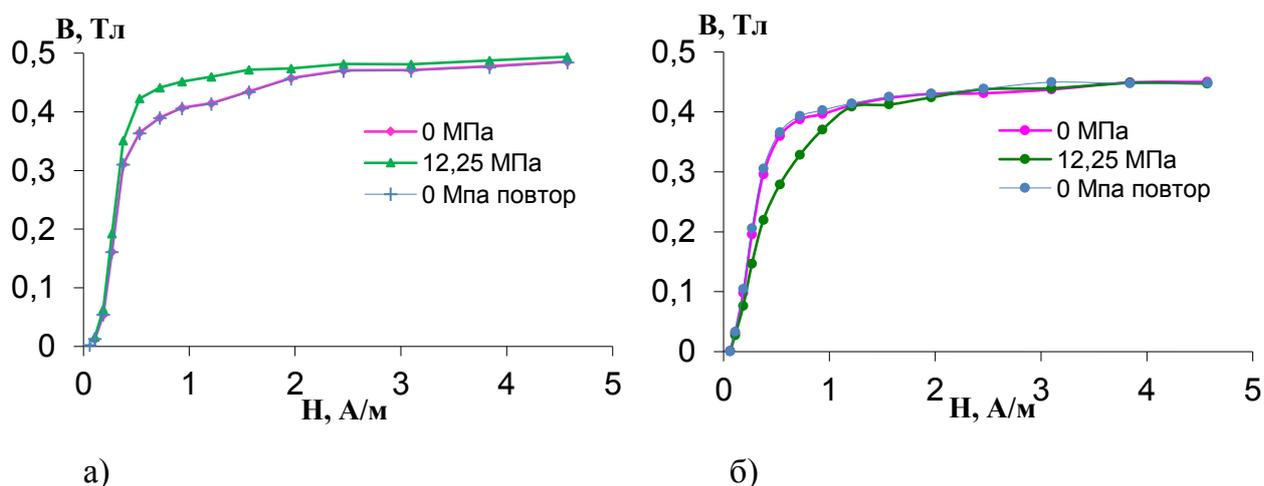


Рисунок 3.10 – Кривые намагничивания плоских образцов сплава АМАГ-172 после термической обработки а) $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ мин}$; б) $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ мин}$ при приложении растягивающей нагрузки.

Знак магнитострикции важен не только с точки зрения изучения механизмов формирования магнитных свойств аморфных и нанокристаллических сплавов, но и при прогнозировании поведения аморфной ленты в готовом экране в условиях эксплуатации, когда на неё могут влиять различные факторы, предполагающие механическое воздействие. Установленное влияние пара и воды имеет принципиальное значение, так как при воздействии полимерного покрытия могут индуцироваться напряжения, и знание знака λ_s может дать объяснение изменению магнитной проницаемости.

3.4 Влияние технологического полимерного покрытия на свойства лент и распределение намагниченности

Одним из этапов получения рулонного экранирующего материала [8181] является нанесение на прошедшие ТО ленты двустороннего полимерного покрытия. В работе использовалась полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) плёнка с клеевым подслоем, выполняющая роль эластичного связующего, а также придающая защитные свойства при воздействии агрессивных факторов. Однако влияние самого покрытия на магнитные свойства лент аморфных сплавов ранее не изучалось.

Технология нанесения покрытия заключается в прокатывании пакета лент между двумя слоями полимерной плёнки с нанесённым клеевым слоем подогретыми валками (рисунок 3.11).

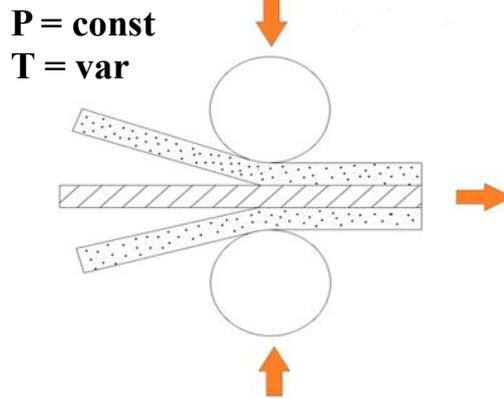


Рисунок 3.11 – Схема нанесения полимерного покрытия на аморфную металлическую ленту.

Нагрев необходим для размягчения изначально твёрдой ПЭТФ-плёнки и расплавления клеевого слоя. Благодаря такой технологии обеспечиваются высокие значения адгезии плёнки к аморфной металлической ленте. Адгезия измерялась по методу определения сопротивления расслоению, описанному в разделе 2.7.

По представленным на рисунке 3.13 результатам видно, что температура нагрева 60 °С обеспечивает сопротивление расслоению порядка 100 Н/м. Данное значение соответствует минимальным требованиям к материалам на основе металлической фольги и полимерных плёнок, приведённых в ГОСТ Р 52145, однако в этом же ГОСТе указывается на возможность ручного расслоения материала при таких значениях адгезии. Эта особенность не является браковочным признаком для комбинированных материалов, используемых в пищевой промышленности, однако она неприемлема в случае металлополимерных магнитных экранов, использующихся для создания более ответственных конструкций.

При увеличении температуры подогрева адгезия резко возрастает и при температуре 90 °С её значение составляет порядка 600 Н/м. В этом случае расслоение плёнки и ленты без использования специальных средств, таких как разрывная машина, невозможно. При дальнейшем увеличении температуры также наблюдается рост адгезии, однако не такой значительный. При температуре 130 °С её значение составляет порядка 800 Н/м. Из рисунка 3.12 также видно, что адгезия плёнки к блестящей и матовой стороне ленты неодинакова и в первом случае она ниже, разница составляет порядка 11-17 %. Это объясняется особенностями получения ленты методом спиннингования расплава, в результате чего формируются две качественно разные поверхности ленты:

свободная поверхность, охлаждающаяся на воздухе и имеющая блестящий вид, и контактная, охлаждающаяся на поверхности диска-холодильника и имеющая матовый вид. Контактная или матовая сторона в результате частично перенимает рельеф диска с большим значением шероховатости и обеспечивает большее сцепление с ПЭТФ-плёнкой и, как результат, большее значение адгезии. Таким образом, при изготовлении металлополимерного экрана на практике целесообразно производить нанесение покрытия с разной температурой подогрева плёнки, наносимой на разные поверхности ленты: для матовой стороны подогревать плёнку несколько меньше, чем для блестящей. Результаты по определению адгезии ПЭТФ-плёнки к аморфной ленте опубликованы в работе [108].

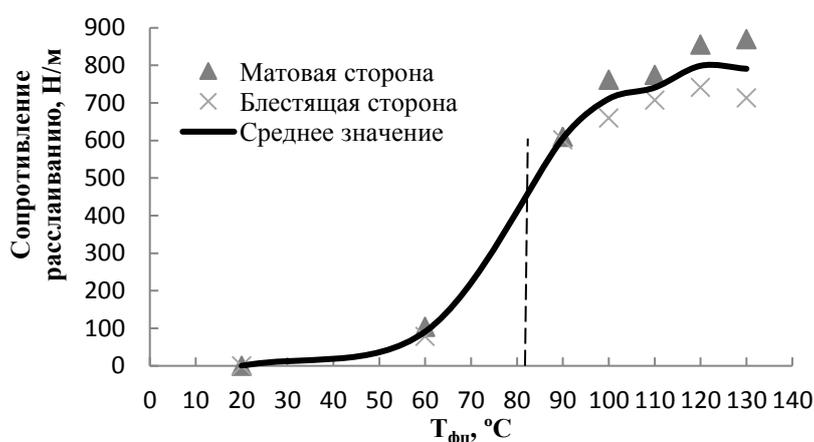
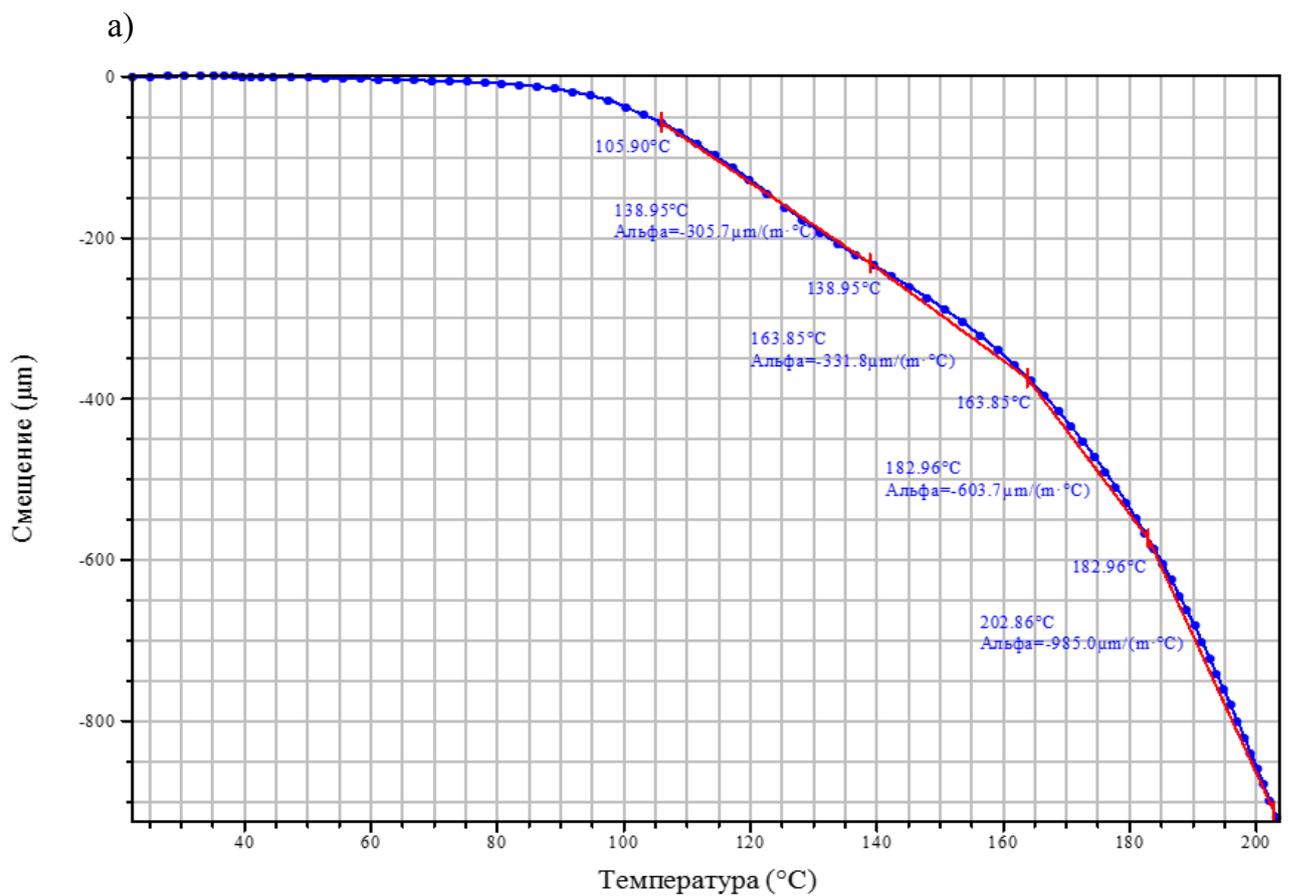
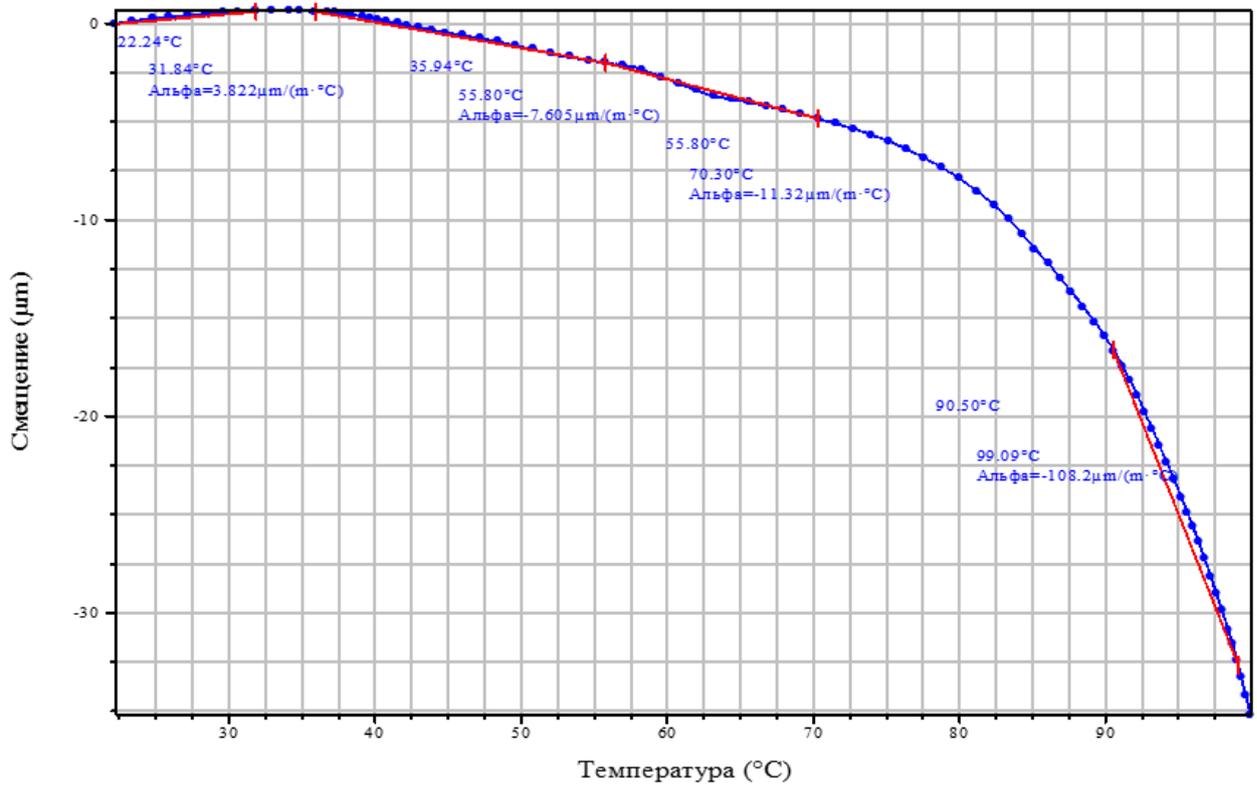


Рисунок 3.12 – Зависимость сопротивления расслаиванию плёнки от металлической ленты АМАГ-172, прошедшего ТО, от температуры формирования покрытия.

При охлаждении полученного рулонного экрана до комнатной температуры из-за высокой эластичности ПЭТФ-плёнки возникает её усадка, вызывающая сжимающие напряжения на поверхности аморфной ленты. Методом регистрации линейного смещения образца при нагреве была оценена линейная усадка используемой ПЭТФ-плёнки (рисунок 3.13). Исследовались образцы прямоугольной формы размером 17,30 x 5,50 x 0,06 мм. По анализу полученной кривой можно заключить, что относительная деформация плёнки при нагреве до 130 °C составляет порядка 1 %. Такая величина деформации является существенной даже для эластичных полимерных материалов и может в результате приводить к изменению магнитных свойств аморфной ленты.



б)

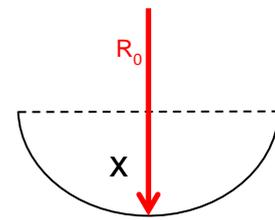
Рисунок 3.13 – Линейная усадка ПЭТФ-плёнки при нагреве в диапазоне температур
а) 20-100 °C; б) 20-205 °C

Для оценки деформаций ленты с нанесённым покрытием было проведено одностороннее нанесение покрытия на ленту, в результате чего наблюдался её изгиб (рисунок 3.14). По средней стреле прогиба $x = 3,2$ мм был рассчитан радиус кривизны изгиба $R = 65,4$ мм. Для расчёта относительной деформации была использована формула:

$$\varepsilon = \frac{t}{R_0} \cdot 100 \%, \quad (3.4)$$

где t – толщина ленты; R_0 – радиус кривизны изгиба.

По оценочному расчёту величина относительных упругих деформаций в продольном направлении составляет порядка 0,03 %.



R_0 - Радиус кривизны;
 x – стрела прогиба

Рисунок 3.14 – Схема определения радиуса кривизны при поперечном изгибе ленты с односторонним полимерным покрытием.

Для оценки наличия изменений магнитных свойств при нанесении покрытия был проведён ряд экспериментов по влиянию режима термической обработки и режима нанесения покрытия на максимальную магнитную проницаемость лент сплава АМАГ-172, прошедших ТО. На рисунке 3.15 представлены результаты, полученные по средним значениям для нескольких образцов, изготовленных по одинаковым режимам. При этом наблюдается снижение μ_{\max} на 20-80 % с увеличением температуры нанесения покрытия. Однако при анализе отдельных образцов (таблица 3.14) выявлены случаи снижения проницаемости менее чем на 17 %, что является значимым практическим результатом для получения стабильных магнитных свойств на стадии нанесения полимерного покрытия для изготовления экрана.

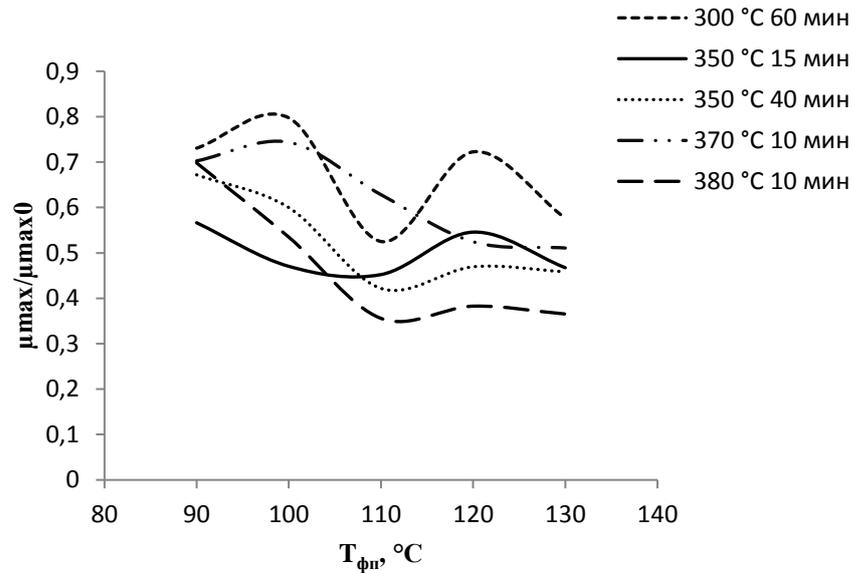


Рисунок 3.15 – Зависимость относительного изменения максимальной магнитной проницаемости ленты сплава АМАГ-172 от режима термической обработки и температуры формирования покрытия.

Как указывалось ранее, ПЭТФ-плёнка при нагреве даёт усадку, в результате чего на поверхности ленты формируются сжимающие напряжения, переориентирующие намагниченность в сплавах с положительной магнитострикцией насыщения в направлении, перпендикулярное плоскости ленты, и тем самым снижая магнитную проницаемость сплава. В связи с этим состояние лент с отрицательной магнитострикцией насыщения, получаемое за счёт ТО при 380 $^\circ\text{C}$ в течение 10 мин (раздел 3.3) должно было приводить к стабилизации магнитных свойств и получению требуемых характеристик. Однако вопреки ожиданиям после данной ТО наблюдается наиболее сильное падение μ_{\max} (рисунок 3.16). Это говорит о необходимости дальнейшего глубокого анализа механизмов формирования свойств в работе.

Для этого были проведены исследования по влиянию полимерного покрытия на ленту с разным структурным состоянием. Результаты приведены в таблице 3.15. Как видно из таблицы, состояние после ТО более чувствительно к нанесению полимерного покрытия по сравнению с исходным. При этом магнитная текстура в плоскости ленты намного менее острая, что говорит о напряжениях как вдоль оси ленты, так и поперёк, а также о стабилизации границ доменов сжимающими напряжениями, приводящее к уменьшению μ_{\max} .

Т а б л и ц а 3.14 – Влияние полимерного покрытия на поверхности ленты АМАГ-172 в отожженном состоянии, на максимальную магнитную проницаемость

| Т _{то} , °С | τ _{то} , мин | μ _{max} | Т _{фп} , °С | τ _{фп} , мин | μ _{max} | Изменение, % |
|----------------------|-----------------------|------------------|----------------------|-----------------------|------------------|--------------|
| 300 | 60 | 518000 | 90 | 5 | 300000 | -42,1 |
| 300 | 60 | | 90 | 10 | 443000 | -14,5 |
| 300 | 60 | | 100 | 5 | 280000 | -45,9 |
| 300 | 60 | | 100 | 10 | 290000 | -44,0 |
| 350 | 15 | 490000 | 90 | 5 | 370000 | -24,5 |
| 350 | 15 | | 90 | 10 | 240000 | -51,0 |
| 350 | 15 | | 100 | 5 | 420000 | -14,3 |
| 350 | 15 | | 100 | 10 | 370000 | -24,5 |
| 350 | 40 | 548000 | 90 | 5 | 297000 | -45,8 |
| 350 | 40 | | 90 | 10 | 511000 | -6,8 |
| 350 | 40 | | 100 | 5 | 219000 | -60,0 |
| 350 | 40 | | 100 | 10 | 150000 | -72,6 |
| 380 | 10 | 390000 | 90 | 5 | 102000 | -73,8 |
| 380 | 10 | | 90 | 10 | 284000 | -27,2 |
| 380 | 10 | | 100 | 5 | 310000 | -20,5 |
| 380 | 10 | | 100 | 10 | 273000 | -30,0 |
| 380 | 40 | 505000 | 90 | 5 | 310000 | -38,6 |
| 380 | 40 | | 90 | 10 | 215000 | -57,4 |
| 380 | 40 | | 100 | 5 | 500000 | -1,0 |
| 380 | 40 | | 100 | 5 | 420000 | -16,8 |
| 380 | 40 | | 100 | 10 | 406000 | -19,6 |
| 400 | 10 | 503000 | 90 | 5 | 419000 | -16,7 |
| 400 | 10 | | 90 | 10 | 202000 | -59,8 |
| 400 | 10 | | 100 | 5 | 345000 | -31,4 |
| 400 | 10 | | 100 | 10 | 363000 | -27,8 |
| 400 | 30 | 260000 | 90 | 5 | 29000 | -88,8 |
| 400 | 30 | | 90 | 10 | 38000 | -85,4 |
| 400 | 30 | | 100 | 5 | 250000 | -3,8 |
| 400 | 30 | | 100 | 10 | 370000 | 42,3 |

Т а б л и ц а 3.15 – Влияние двустороннего полимерного покрытия, формируемого при 100 °С в течение 7 мин на ленте сплава АМАГ-172 в исходном закаленном состоянии и после термообработки при 380 °С с длительностью изотермической выдержки 10 мин.

| Состояние ленты | μ _{max} | V _{орт} , % | V ₁₈₀ , % | V ₉₀ , % | V ₁₈₀ /V ₉₀ |
|---------------------|------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Закаленное+покрытие | 163000 | 5,0 | 92 | 3 | 33 |
| ТО+покрытие | 273000 | 17,3 | 48 | 34 | 1,4 |

При анализе зависимости распределения намагниченности от температуры формирования покрытия наблюдается значительное увеличение объёмной доли доменов с ортогональной намагниченностью при температурах 110 °С и выше (рисунок 3.16). Термическая обработка при 380 °С в течение 10 мин приводит к формированию состояния с отрицательной магнитострикцией, что при увеличении сжимающих напряжений в плоскости ленты с повышением температуры формирования покрытия должно приводить к некоторому уменьшению количества доменов с ортогональной намагниченностью из-за общего перераспределения намагниченности. Однако резкое увеличение объёмной доли доменов с ортогональной намагниченностью может говорить о дополнительной смене знака магнитострикции при формировании покрытия в области температур 110-120 °С. В связи с чем можно сделать вывод о целесообразности нанесения покрытия при температурах 90-100 °С с целью обеспечения достаточной адгезии без существенной деградации магнитных характеристик.

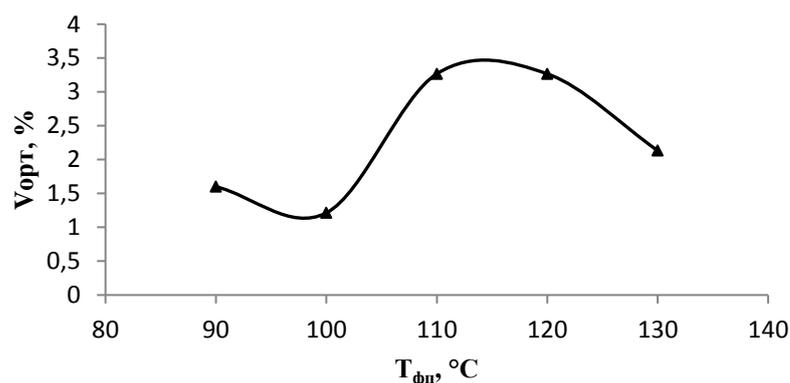


Рисунок 3.16 – Зависимость объёмной доли доменов с ортогональной намагниченностью в сплаве АМАГ-172, прошедшего термическую обработку при 380 °С в течение 10 мин от температуры формирования покрытия.

Помимо сжимающих напряжений, вызываемых усадкой полимерного покрытия, при его формировании действуют краткосрочные сжимающие напряжения вдоль толщины ленты, вызываемые давлением прокатных валков технологического оборудования. Была проведена оценка влияния этого фактора на изменение свойств и распределения намагниченности в ленте, прошедшей ТО. Максимальное время нахождения ленты в зоне нагрева по опытным оценкам составляет 10 минут, поэтому был проведён ряд экспериментов по созданию тех же технологических условий с воздействием некоторого постоянного давления и нагрева в диапазоне температур 90-130 °С, но без нанесения

покрытия. Результаты исследований показали, что технологическая выдержка при такой температуре с воздействием сжимающего давления без нанесения покрытия в большинстве случаев не приводит к снижению максимальной магнитной проницаемости (рисунок 3.18 а), в то время как нанесение покрытия при тех же температурно-временных параметрах приводит к значительной деградации свойств (рисунок 3.17 б).

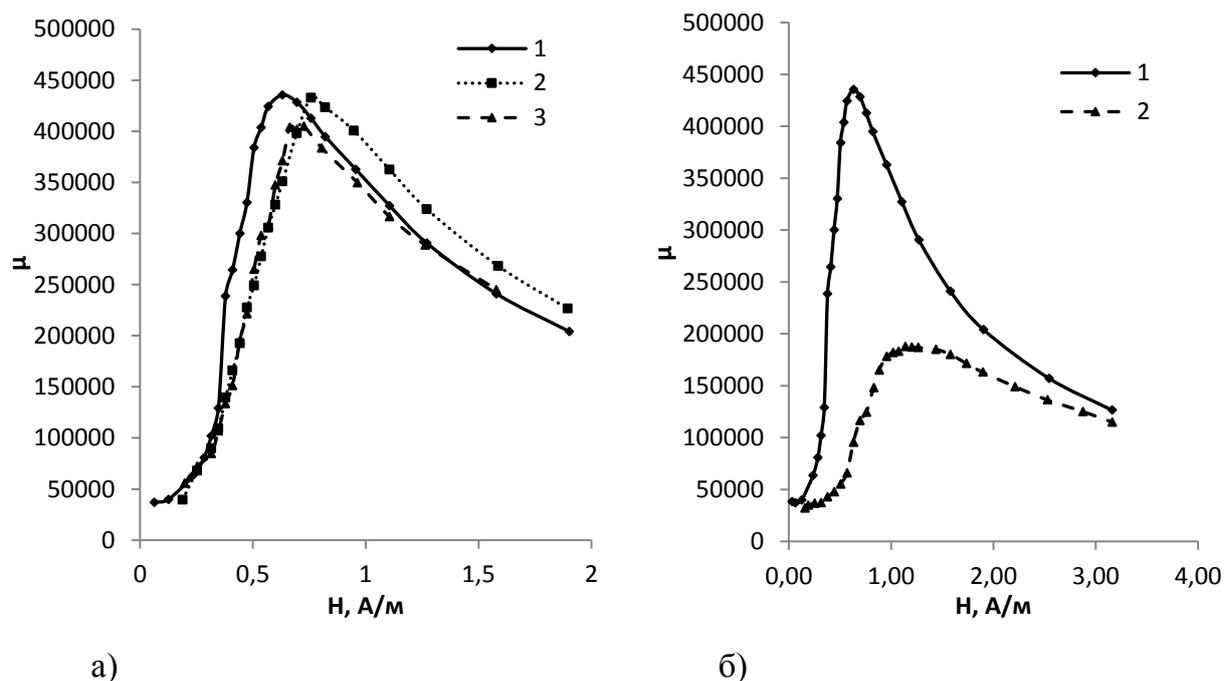


Рисунок 3.17 – Полевая зависимость магнитной проницаемости для образцов 1- термообработанного по режиму 350 °С 40 мин а) 2-образец, прошедший ТО и имитацию нанесения полимерного покрытия по режиму 90 °С 10 мин; 3- образец, прошедший ТО и имитацию нанесения полимерного покрытия по режиму 130 °С 10 мин; б) 2-образец, прошедший ТО и нанесение полимерного покрытия по режиму 130 °С 10 мин.

Однако при отсутствии видимых изменений в магнитной проницаемости было выявлено некоторое перераспределение намагниченности по объёму ленты. В таблице 3.16 представлены результаты для лент с разным знаком магнитострикции. В состоянии ленты с отрицательной магнитострикцией насыщения намагниченность переориентируется в направлении сжимающих напряжений, объём доменов с ортогональной намагниченностью возрастает. В результате магнитостатического взаимодействия увеличение стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью приводит к

уменьшению максимальной магнитной проницаемости. В состоянии же ленты с положительной магнитострикцией насыщения прессующее давление, наоборот, способствует переориентации намагниченности перпендикулярно сжимающим напряжениям. Относительный объем доменов с ортогональной намагниченностью уменьшается, что влечет за собой некоторое повышение μ_{\max} . Заметим, что в этом случае получили состояние материала с полимерным покрытием, максимальная магнитная проницаемость которого не снизилась по сравнению с термообработкой. В целом, таблица 3.16 подтверждает полученные ранее данные о смене знака магнитострикции, получаемом в результате формирования различного структурного состояния посредством ТО.

Т а б л и ц а 3.16 – Влияние прессующего давления и полимерного покрытия на магнитные характеристики.

| ТО | 380 °С 10 мин ($\lambda_s < 0$) | | | 380 °С 40 мин ($\lambda_s > 0$) | | |
|---------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|
| | μ_{\max} | $V_{\text{орт, \%}}$ | Изменение $V_{\text{орт}}$ | μ_{\max} | $V_{\text{орт, \%}}$ | Изменение $V_{\text{орт}}$ |
| Исходное состояние | 520000 | 18,0 | - | 250000 | 62 | |
| Прессующее давление | 400000 | 23,2 | ↑ | 310000 | 15 | ↓ |
| Полимерное покрытие | 280000 | 17 | ↓ | 254000 | 24 | ↑ |

В таблице 3.17 показано более полное влияние прессующего давления и полимерного покрытия на распределение намагниченности и максимальную магнитную проницаемость образцов сплава АМАГ-172 после термообработки при 350 °С с длительностью изотермической выдержки 15 мин, формирующей, как это было показано выше, состояние с положительной магнитострикцией насыщения. Полимерное покрытие формировали при 100 °С в течение 7 мин, режим прессующего давления идентичен.

Т а б л и ц а 3.17 – Влияние прессующего давления и полимерного покрытия на магнитные характеристики ленты после термообработки на воздухе при 350 °С с длительностью изотермической выдержки 15 мин.

| Состояние ленты | μ_{\max} | $V_{\text{орт, \%}}$ | $V_{180, \%}$ | $V_{90, \%}$ |
|---------------------|--------------|----------------------|---------------|--------------|
| ТО | 400000 | 28,0 | 56 | 16,4 |
| Прессующее давление | 380000 | 18,5 | 43 | 38 |
| Полимерное покрытие | 231000 | 28,0 | 29,0 | 43 |

Видно, что влияние прессующего давления и полимерного покрытия на относительный объем доменов с ортогональной намагниченностью аналогично приведенному в таблице 3.17 для образцов исследуемого сплава в состоянии с положительной магнитострикцией насыщения: после отжига при 380 °С с длительностью изотермической выдержки 40 мин. Анализ распределения намагниченности в плоскости ленты показывает, что воздействие прессующего давления и формирование полимерного покрытия после отжига при 350 °С приводят к снижению магнитной анизотропии в плоскости ленты и существенному увеличению объема доменов с планарной намагниченностью, ориентированной поперек оси ленты.

Анализ результатов исследования влияния полимерных покрытий на распределение намагниченности и магнитную проницаемость сплавов на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией насыщения показывает, что формируемое покрытие приводит к перераспределению намагниченности в ленте и снижению максимальной магнитной проницаемости. Степень снижения магнитной проницаемости зависит от состояния ленты с определенным знаком магнитострикции насыщения. Минимальная (меньше 17%) степень снижения наблюдается при формировании покрытия на ленте в состоянии с положительной магнитострикцией насыщения, поскольку прессующее давление при формировании покрытия частично компенсирует сжимающие напряжения от полимерного покрытия. Это дает возможность получения плоского металлполимерного магнитного экрана, обладающего высокими значениями максимальной магнитной проницаемости. Повышение максимальной магнитной проницаемости в ленте в состоянии с отрицательной магнитострикцией насыщения под действием неоднородных напряжений может быть использовано для получения цилиндрического металлполимерного экрана, так как в этом случае в экране будут действовать дополнительные сжимающие напряжения, вызванные изгибом, соответствующим радиусу цилиндрической конструкции, и способствующие частичному восстановлению магнитных свойств.

При помощи магнитооптического эффекта Керра было получено изображение доменной структуры сплава АМАГ-172 (рисунок 3.18). Исследуемые образцы обладали размерами 15×10×0,020 мм. На рисунке 3.18 а-в показан вид доменной структуры лент в закаленном состоянии, после ТО по режиму 350 °С, 15 мин в продольном поле 8 А/м без покрытия и в поперечном поле 0,8 А/м с полимерным покрытием. При наблюдении

доменной структуры край образца фиксировали на подложке с помощью клея. Вид поверхностной доменной структуры в области приклеивания показан на рисунке 3.18 г. Вид доменной структуры образцов в исходном и термообработанном состоянии (рисунок 3.18 а и б) является типичным для магнитомягких аморфных материалов с близкой к нулю магнитострикцией и минимальным уровнем внутренних напряжений. В данном случае преобладает анизотропия формы, поэтому намагниченность преимущественно ориентирована вдоль самого длинного направления в ленте, то есть вдоль её оси.

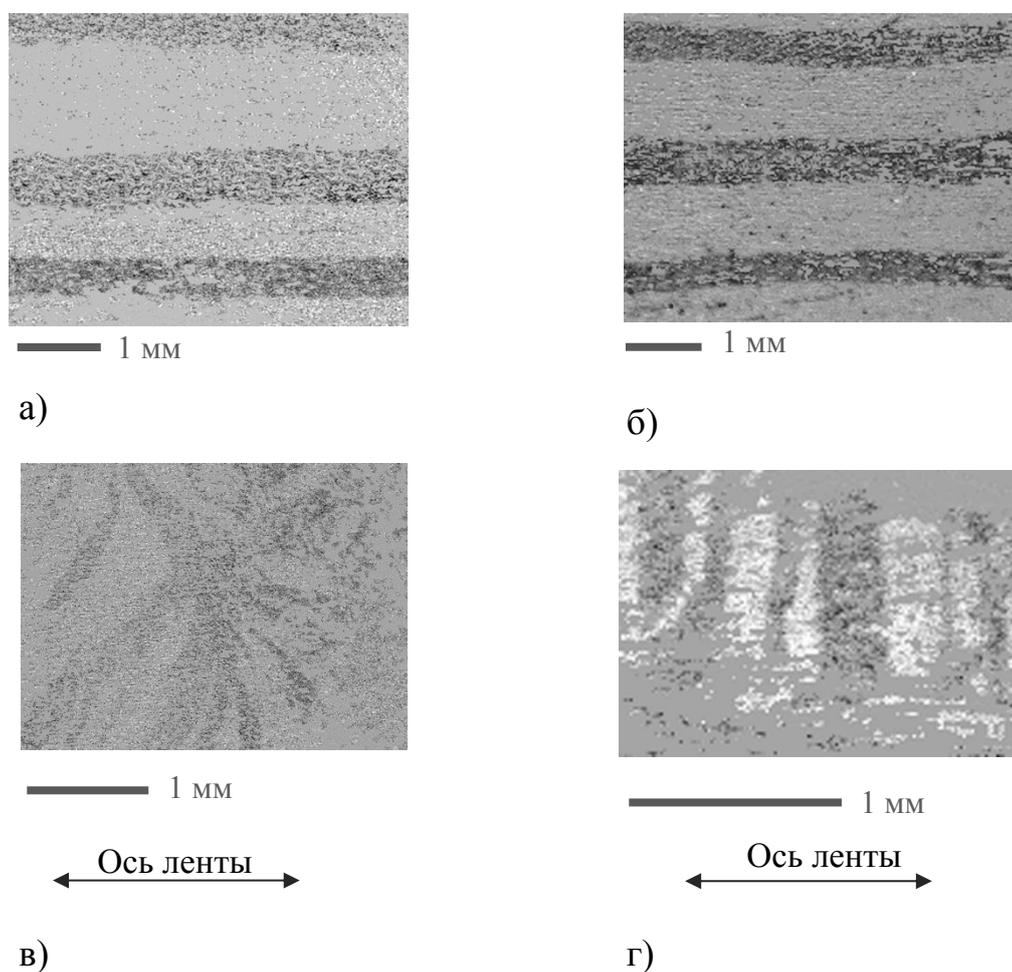


Рисунок 3.18 – Вид поверхностной доменной структуры образцов ленты аморфного сплава АМАГ-172 а) в закаленном состоянии в продольном поле 0,8 А/м без покрытия; б) после ТО по режиму 350 °С, 15 мин без покрытия в продольном поле 8 А/м; в) после ТО по режиму 350 °С, 15 мин с полимерным покрытием в поперечном поле 0,8 А/м; г) после ТО по режиму 350 °С, 15 мин в области клеевой фиксации в продольном поле 0,8 А/м;

Под действием полимерного покрытия и клея наблюдается перестройка доменной структуры, что подтверждает представленные в таблице 3.17 результаты о переориентации намагниченности в плоскости ленты под действием индуцированных полимерным покрытием плоских сжимающих напряжений. Также можно сделать вывод, что доменная структура аморфных сплавов с близкой к нулю магнитострикцией насыщения чувствительна к внешним воздействиям, в том числе при необходимых операциях монтажа, например, при клеевом креплении (рисунок 3.18 г).

Проведённые и опубликованные в работе [109] исследования показывают, что изучение механизмов формирования магнитных свойств в аморфных сплавах на основе кобальта при воздействии различных технологических факторов, например, таких как прессующие давления и формирование полимерных покрытий, позволяет оптимизировать режимы обработки исходной ленты, обеспечивающие сохранение до 80 % полученных после ТО свойств, обеспечивая требуемый уровень магнитных и экранирующих свойств и их стабильность в процессе технологических переделов ленты при изготовлении металлополимерного экрана.

Выводы по главе 3

1. Установлено, что определяющим фактором в формировании магнитных свойств аморфных сплавов системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B является доля доменов с ортогональной намагниченностью. Снижение $V_{орт}$ от 35 до 5 % позволяет повысить максимальную магнитную проницаемость от 50 000 до 800 000, то есть более, чем на порядок.

2. На основе экспериментальных данных показано, что за счёт применения разработанных режимов термической обработки, получены высокие значения максимальной магнитной проницаемости, составляющие не менее 800 000. Для партий сплава АМАГ-172, обеднённого никелем, термическая обработка, позволившая получить требуемый результат, проводилась при температуре 375 °С в течение 3-4 мин. Для партий сплава АМАГ-172 в разном исходном напряжённом состоянии термическая обработка проводилась при 400 °С в течение 13 мин. Полученный результат позволит расширить диапазон применяемых для изготовления металлополимерных экранов сплавов по составу, исходным магнитным свойствам и распределению намагниченности.

3. Экспериментально показано, что при кратковременном воздействии воды и водяного пара на ленту аморфных сплавов системы Co-Ni -Fe-Cr-Mn-Si-B происходит химическое взаимодействие с поверхностью ленты, при этом содержание кислорода в сплаве возрастает на 15-25 % по сравнению с состоянием сразу после термообработки.

4. Экспериментально установлено, что химическое взаимодействие с водой и водяным паром вызывает изменение распределения намагниченности по объёму лент аморфного сплава системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B. При этом выявлено, что характер изменения принципиально различается для лент, прошедших термическую обработку по разным режимам: в одних случаях доля доменов с ортогональной намагниченностью несколько уменьшается, в других – увеличивается, – что свидетельствует о смене знака магнитострикции насыщения в зависимости от получаемого в результате термической обработки структурного состояния ленты исследуемых сплавов.

5. Установлено, что при нанесении полимерного покрытия на аморфную ленту на основе кобальта индуцируются поверхностные напряжения, вызванные его усадкой, что является основной причиной снижения магнитной проницаемости ленты. Степень снижения максимальной магнитной проницаемости различна для состояний с разным знаком магнитострикции. Наименьшая степень снижения имеет место для состояния с положительной магнитострикцией насыщения в результате наличия сжимающего напряжения поперёк ленты, возникающего в технологическом процессе нанесения покрытия и приводящего в этом случае к перераспределению намагниченности в плоскость ленты, частично компенсируя действие усадочных напряжений. Определены режимы термической обработки аморфной ленты, приводящие к состоянию с положительной магнитострикцией и минимальному (менее 20 %) снижению магнитной проницаемости покрытия. К таким режимам относятся $T = 300; 350; 380; 400$ °C и $\tau = 60; 15; 40; 10$ мин соответственно. При этом полимерное покрытие необходимо наносить при температурах 90-100 °C с целью обеспечения достаточной адгезии и наибольшему сохранению полученных после термической обработки магнитных свойств.

6. Выявлено изменение вида поверхностной доменной структуры лент сплава АМАГ-172 при нанесении полимерного покрытия. При этом показано перераспределение намагниченности под действием индуцированных покрытием напряжений, что подтверждает полученные расчётные данные.

ГЛАВА 4 Экспериментальные исследования аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов на основе железа

Для расширения рабочего диапазона частот экранов на основе аморфных и нанокристаллических сплавов были проведены исследования по влиянию состава и структуры сплава АМАГ-200 на его статические и динамические магнитные свойства. Результаты опубликованы в статье [110].

Высокие магнитные свойства сплавов типа Finemet, к которым относится сплав АМАГ-200, обусловлены аморфно-кристаллической структурой с размером кристаллитов размером менее 100 нм в объёме аморфной матрицы (см. раздел 1.5). В работе исследовались партии АМАГ-200 с различным содержанием меди (раздел 2.1) как основного структурообразующего элемента.

4.1 Влияние меди на динамические свойства сплава АМАГ-200

Зависимости магнитной проницаемости лент с разным содержанием меди от частоты, исследованные с помощью анализатора импеданса и материалов Agilent E4991A, представлены на рисунке 4.1. Видно, что в исходном состоянии на частоте 1 МГц значения магнитной проницаемости всех образцов сопоставимы и находятся в пределах 210-280 (рисунок 4.1 а). После термической обработки образцов наблюдаются более существенные различия в частотных зависимостях их магнитной проницаемости, разница в значениях может достигать до 3500, при этом снижение магнитной проницаемости с ростом частоты происходит более интенсивно по сравнению с образцами в исходном состоянии.

Термообработка в интервале температур 430-550 °С приводит к значительному повышению магнитных свойств ленты по сравнению с исходным состоянием. Магнитная проницаемость на частоте 1 МГц более чем в 10 раз выше (рисунок 4.1 б.). В данном случае она также превышает динамическую магнитную проницаемость сплава АМАГ-172, прошедшего ТО (рисунок 4.1 в), что делает нанокристаллические сплавы на основе железа, в частности сплав АМАГ-200, более перспективными для применения при частотах выше 1 МГц.

Однако дальнейшее повышение температуры ТО приводит к деградации магнитных свойств АМАГ-200. Так при температуре отжига 630 °С наблюдается резкое снижение

магнитной проницаемости, значение которой в некоторых случаях оказывается ниже, чем в исходном состоянии (рисунок 4.1 а, б).

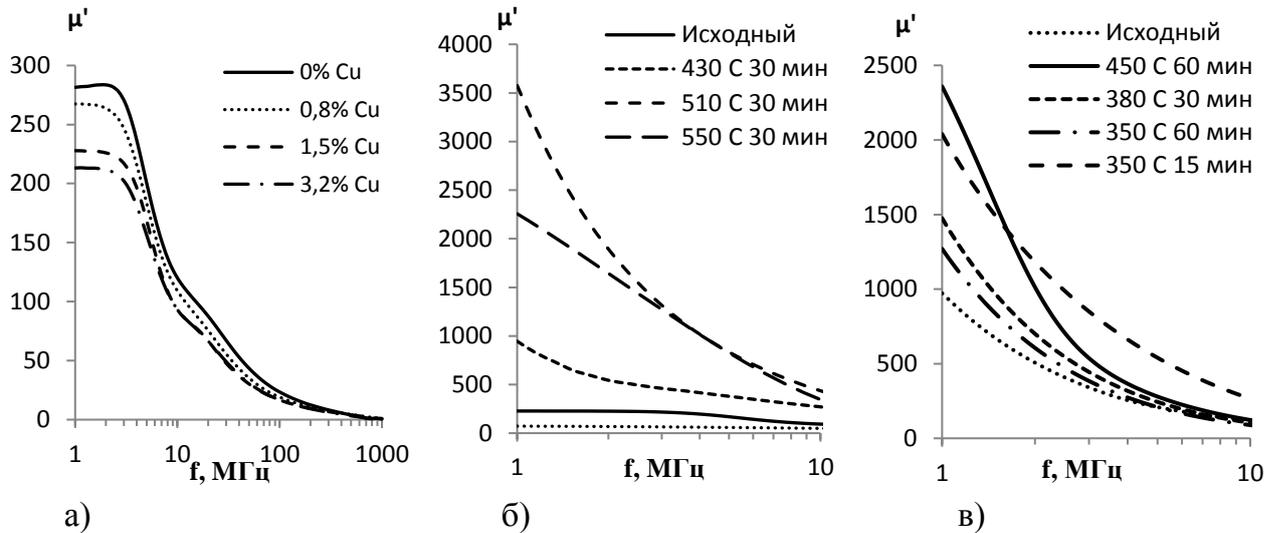


Рисунок 4.1 – Частотные зависимости магнитной проницаемости а) исходных лент сплава АМАГ-200 с различным содержанием меди; б) лент сплава АМАГ-200 с содержанием меди 1,5 масс. % после термической обработки при различных температурах в течение 30 мин; в) лент сплава АМАГ-172 после различных режимов ТО

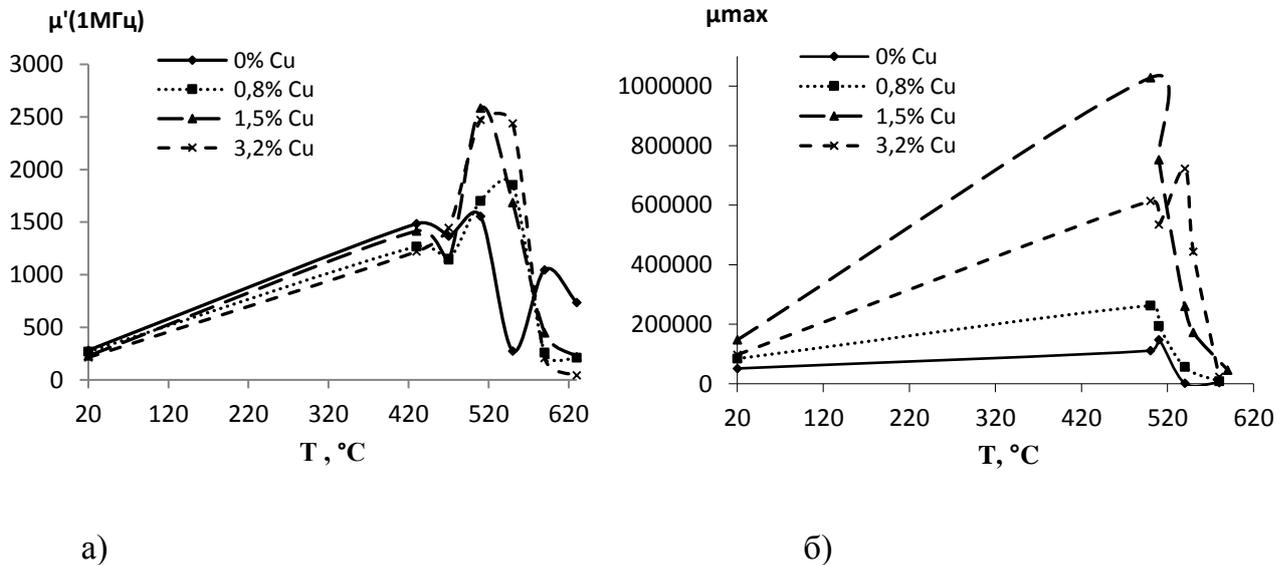


Рисунок 4.2 – Зависимость среднего значения а) магнитной проницаемости на частоте 1 МГц и б) максимальной статической магнитной проницаемости от температуры ТО; температура 20 °С соответствует исходному состоянию без ТО.

Зависимости магнитной проницаемости на частоте 1 МГц от температуры обработки представлены на рисунке 4.2 а. Для сравнения различных режимов ТО также приведены

зависимости статической магнитной проницаемости от температуры и времени выдержки для АМАГ-200 с различным содержанием меди (рисунок 4.2 б).

При температурах выше 550 °С наблюдается резкое снижение магнитной проницаемости. При содержании меди в сплаве от 1,5 до 3,2 масс.% магнитные свойства на частоте 1 МГц практически совпадают. Заметным исключением среди исследуемых образцов являются образцы, не содержащие медь. При температуре 550 °С в них наблюдается резкое снижение магнитной проницаемости, а при дальнейшем повышении температуры отжига значение магнитной проницаемости снова возрастает (рисунок 4.2 а). Следует отметить, что значения статической магнитной проницаемости при различных температурах термообработки демонстрируют чёткую зависимость от содержания меди (рисунок 4.2 б). Поскольку температуры ТО близки к $T_{кр}$, в разделе 1.5 указывалось, что для сплавов типа Finemet наибольшая магнитная мягкость наблюдается за счёт реализации механизма объёмной нанокристаллизации из аморфного состояния, то есть формирования двухфазного состояния, то применение методики определения распределения намагниченности в имеющемся виде для анализа влияния структурных изменений не совсем корректно. Для структурных исследований были выбраны более традиционные методы.

4.2 Эволюция структуры сплава АМАГ-200 в процессе термической обработки

Для выяснения причин влияния содержания меди на высокочастотные свойства исследуемых образцов были проведены эксперименты по определению температуры кристаллизации сплавов и их фазового состава после различных режимов термообработки методами ДСК и рентгеноструктурного анализа, описанными в разделах 2.4 и 2.5 соответственно. Полученные кривые ДСК показывают, что сплавы с различным содержанием меди кристаллизуются в несколько стадий с разными температурами начала кристаллизации (рисунок 4.3). В результате обработки полученных кривых определены значения этих температур (таблица 4.2).

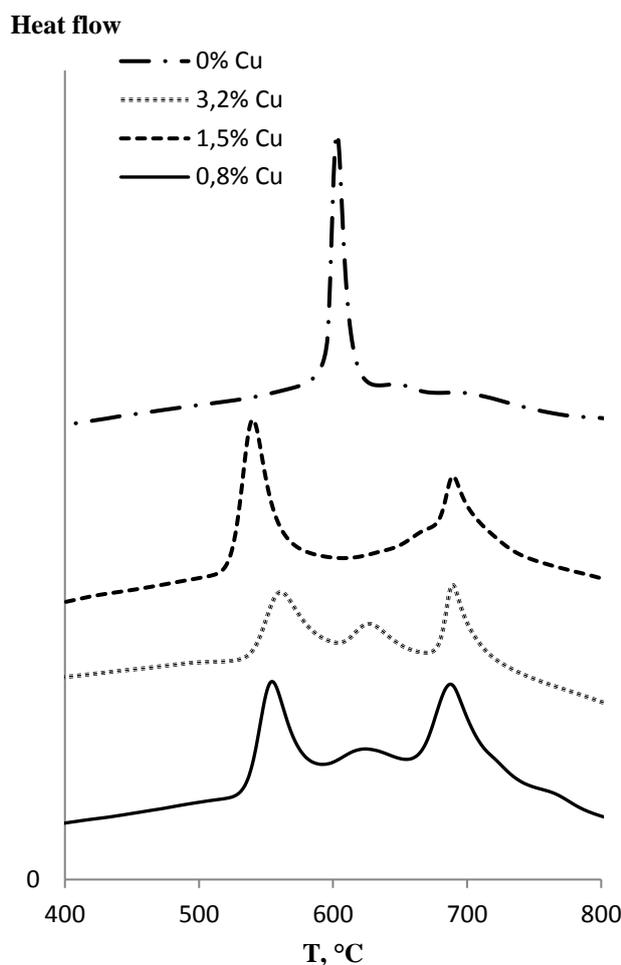


Рисунок 4.3 – Кривые ДСК сплава АМАГ-200 с различным содержанием меди.

Т а б л и ц а 4.2 – Температуры начала кристаллизации сплава АМАГ-200 с разным содержанием меди.

| Содержание Cu, масс % | T ₁ , | T ₂ , °C | T ₃ , °C |
|-----------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| 0 | 595 | - | - |
| 0,8 | 538 | 601 | 680 |
| 1,5 | 524 | 679 | - |
| 3,2 | 535 | 599 | 665 |

Как видно из рисунка 4.3 и таблицы 4.2 процессы кристаллизации протекают неодинаково в сплавах, содержащих разное количество меди. Так, на кривой образца, в составе которого нет меди, присутствует только один пик, значительно превышающий площади пика на кривых других образцов и заметно сдвинутый в сторону более высоких температур, что говорит об отсутствии в исходном состоянии центров кристаллизации, которыми и является медь в сплавах типа Finemet.

Раздвоение пика кристаллизации у образцов, содержащих медь, свидетельствует об изменении механизмов кристаллизации сплава при добавлении меди.

Исследование процесса первичной кристаллизации при ТО до 550 °С методом дифракции синхротронного излучения [111], для сплава со стандартным содержанием меди 1,5 масс.%, показало, что на дифрактограммах образцов, отожжённых при 510 и 550 °С проявляются кольца, которых нет в образцах, не прошедших ТО (рисунок 4.4), что, очевидно, связано, с ростом новых кристаллитов.

При этом в железной аморфной матрице, представляющей собой основу сплава АМАГ-200, равномерно распределены кристаллиты Fe_3Si , Fe_3Si_2 и, возможно, Cu_3Fe_{17} , которая, по-видимому, и выступает в качестве центров кристаллизации, берущей начало в зонах, обогащённых медью. Определить вклад каждого из этих компонентов в дифрактограммы из полученных экспериментальных данных оказалось невозможным из-за недостаточного разрешения экспериментальной установки.

Поведение абсолютных выходов свидетельствует о том, что число кристаллитов растёт при отжиге до температуры 510 °С. При температурах отжига 510 °С и 550 °С происходит увеличение размеров кристаллитов, о чем говорит тот факт, что появляются новые рефлексы.

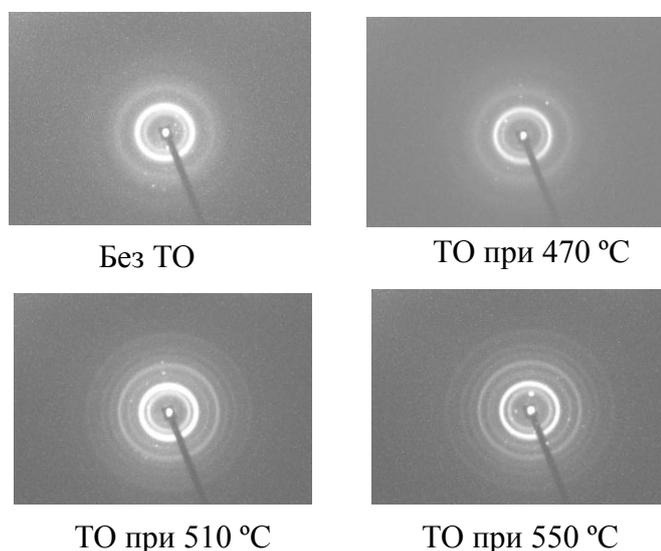


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы синхротронного излучения, полученные для образцов АМАГ-200 при разных температурах термической обработки

Также можно отметить, что при анализе структуры ленты по её толщине наблюдается неоднородность по размеру кристаллитов: он растёт от свободной поверхности ленты к контактной.

Согласно исследованиям, проведённым в [56], в сплаве на стадии первичной кристаллизации также образуются кристаллиты, обогащённые железом и кремнием. С помощью картотеки JCPDS определено, что близкие межплоскостные расстояния и соответствующие интенсивности дифракционных максимумов имеют α -Fe и Fe_3Si с ОЦК решеткой.

Согласно литературным источникам [27, 5555], в сплавах системы Fe-Nb-Si-B, есть не содержащих медь, при нагреве до определённых температур в аморфной матрице одновременно начинают выделяться фаза типа Fe_3Si и бориды, что подтверждается проведённым в данной работе рентгеноструктурным анализом. В образцах, не содержащих медь, при термообработке на 590°C , методом рентгеновской дифракции обнаруживались кристаллиты борида, близкого к Fe_{23}B_6 (рисунок 4.5), размером порядка 13 нм. Но при добавлении меди температура выделения данных фаз резко изменяется, причём выделение Fe_3Si происходит при более низкой температуре, а выделение боридов – при более высокой.

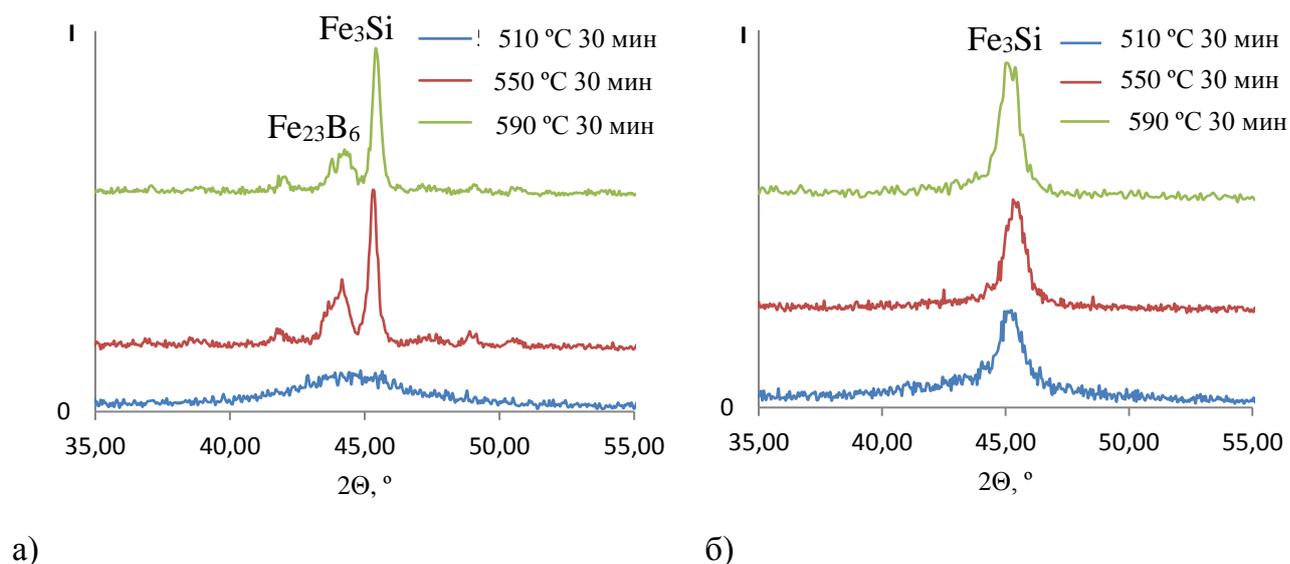


Рисунок 4.5 – Дифрактограммы образцов АМАГ-200 с содержанием меди а) 0 масс.% и б) 3,2 масс.% после различных режимов термообработки.

Как видно на рисунке 4.5 б, в сплаве с содержанием 3,2 масс.% меди даже после отжига при 590°C бориды не выделились, что согласуется с результатами ДСК. С увеличением температуры в сплаве наряду с появлением новых центров кристаллизации происходит рост уже образовавшихся кристаллов, кинетика этого роста также различна для сплавов с разным содержанием меди (рисунок 4.6).

Из зависимостей, например, видно, что в образцах без меди и с содержанием 0,8 масс. % наблюдается более резкий рост среднего размера кристаллитов при достижении 550 и 590 °С соответственно, хотя при этом объёмное содержание кристаллитов растёт медленнее, чем в образцах с содержанием меди 1,5 и 3,2 масс.%. Это говорит о недостаточной скорости образования центров кристаллизации в этих образцах в связи с низким содержанием меди.

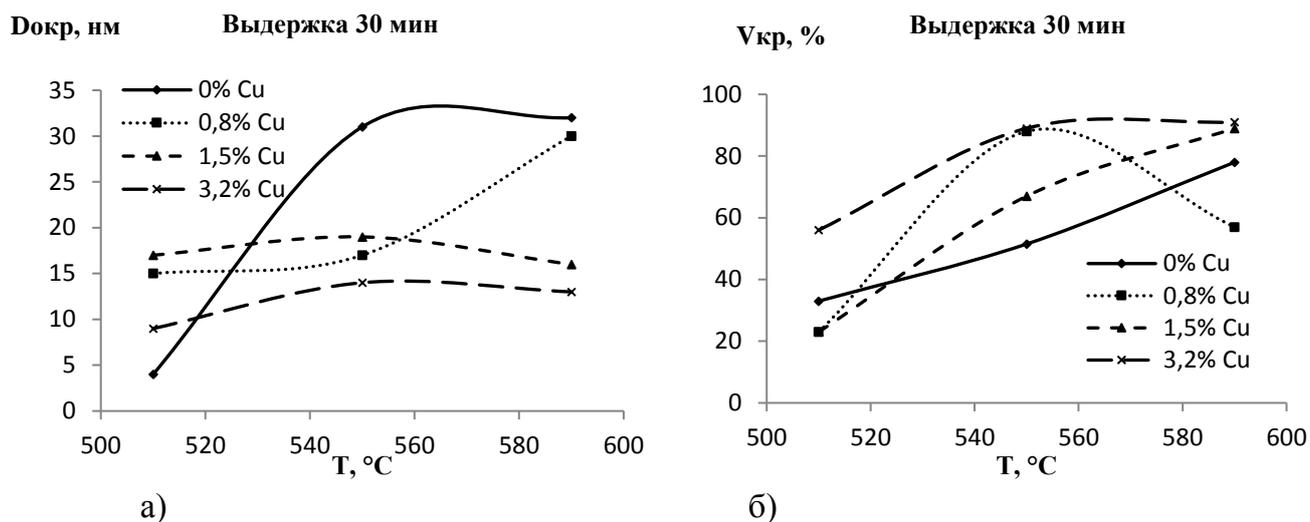


Рисунок 4.6 – Влияние температуры отжига на а) средний размер ОКР; б) объёмное содержание кристаллической фазы в аморфной матрице, время выдержки 30 мин.

Если вернуться к оценке влияния структуры образцов, полученной в результате различных режимов термообработки, на их магнитные свойства, то можно утверждать, что на формирование высокой магнитной проницаемости оказывают комплексное воздействие как размер выделившихся кристаллитов фазы типа Fe_3Si , так и их объёмное содержание. Причём оптимальные свойства достигаются в сплаве АМАГ-200 с содержанием меди 1,5 масс. %, в котором термообработкой получено порядка 20 об. % фазы типа Fe_3Si со средним размером зерна порядка 17 нм.

Интересным представляется результат, полученный для образцов, не содержащих медь, прошедших ТО при температурах 510-630 °С. Ранее было отмечено резкое уменьшение свойств в данных образцах при температуре 550 °С. После ТО при этой температуре средний размер кристаллитов составляет 32 нм, Снижение же свойств можно связать с резким ростом размера кристаллитов в аморфной матрице, который происходит неравномерно, и в результате существенного разброса по размерам кристаллитов

происходит нарушение обменных взаимодействий, что приводит к негативному влиянию на магнитные свойства. Дальнейшее выравнивание фазового объёмного состава позволяет несколько повысить магнитную проницаемость. Причём следует также отметить, что в данном случае бориды не вносят вклад в формирование магнитных свойств.

Процессы кристаллизации, происходящие в образцах, содержащих медь, привели к деградации магнитных свойств при температурах отжига выше 550 °С за счёт образования большого количества кристаллической фазы в аморфной матрице, что также приводит к нарушению обменных механизмов магнитного взаимодействия в материале. Здесь следует отметить, что на формирование динамических магнитных свойств большое влияние оказывает структурное состояние поверхности материала из-за явления скин-эффекта [112]. Этим объясняется относительно несущественная разница в результатах, полученных для образцов с разным содержанием меди, по сравнению с различием в значениях статической магнитной проницаемости (рисунок 4.2 б). Влияние поверхностных эффектов в сплаве АМАГ-200 на его высокочастотные магнитные свойства требует более детального изучения.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что более высокие значения магнитной проницаемости при частоте 1 МГц, составляющие порядка 3000-4000, получены посредством применения различных режимов ТО в зависимости от изменений в химическом составе сплава, при этом высокое значение магнитной проницаемости сохраняется и при больших частотах, вплоть до 10 МГц. Благодаря более высоким динамическим магнитным свойствам сплава АМАГ-200 по сравнению с аморфными сплавами на основе кобальта и многих кристаллических аналогов, а также возможности управлять структурой и свойствами сплава в широких пределах посредством изменения режимов термической обработки, данный сплав является перспективным для его применения в высокочастотных устройствах, в том числе в радиопоглощающих металлополимерных композитах. В частности, ленты сплава АМАГ-200 показали себя превосходным исходным материалом для получения порошкового наполнителя различных фракций для систем электромагнитной защиты в широком диапазоне частот [113].

Результаты, полученные в ходе исследования различных режимов термической обработки сплава, а также получения из него порошкового материала методом ударно-

дезинтеграторно-активаторной обработки, были использованы при разработке нескольких технических решений и запатентованы [114, 115], что представляет собой научную и практическую значимость.

Выводы по главе 4

1. Посредством изучения и реализации процессов кристаллизации аморфного сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-B определено, что для обеспечения контролируемой кристаллизации с достижением нанокристаллического состояния и получения как статических, так и динамических магнитных свойств необходимо присутствие меди, кластеры которой являются центрами кристаллизации в сплавах типа Finemet.

2. Получение нанокристаллического состояния позволило достичь значений действительной части динамической магнитной проницаемости не менее 2500 в диапазоне частот до 1 МГц и не менее 1000 в диапазоне частот до 5 МГц. При этом оптимальное содержание меди находится в более широком диапазоне концентраций – 1,5-3,2 масс.%, что позволяет применять партии с достаточно большим разбросом по исходному химическому составу. Однако статические магнитные свойства показывают большую чувствительность к содержанию меди.

3. Наибольшие достигнутые значения статической максимальной магнитной проницаемости, составляющие порядка 10^6 наблюдаются после термической обработки при 510 °C для сплавов с содержанием меди 1,5 масс. %.

ГЛАВА 5. Стабильность магнитных свойств исследуемых сплавов

Для оценки возможности долгосрочного применения изготавливаемых металлополимерных экранов были проведены исследования по воздействию различных внешних факторов, свойственных условиям потенциальной эксплуатации, на магнитные и экранирующие свойства. Одним из основных факторов при эксплуатации является температура, а также время её воздействия. В главе рассмотрены вопросы температурно-временной стабильности лент кобальтовых аморфных сплавов в диапазоне температур от -60 до +150 °С. Помимо этого при эксплуатации существенную роль играет воздействие климатических факторов, влияние которых на экранирующие свойства металлополимерных экранов также рассмотрено в работе.

5.1 Температурное старение сплава АМАГ-172

Для изучения влияния температуры на изменение функциональных характеристик аморфного сплава АМАГ-172 и металлополимерных экранов на его основе были проведены эксперименты по воздействию циклических температур согласно режиму 16, приведённому в разделе 2.6, с использованием только температурной камеры, результаты представлены на рисунке 5.1. Видно, что после проведения температурных испытаний лент исследуемого сплава, прошедших ТО, в интервале температур от -60 до +60 °С, свойственных большинству практических применений экранирующих материалов, в том числе использующихся для экранирования кабельных трасс, которые в нормальном рабочем режиме по требованиям должны нагреваться не более, чем до 60 °С, максимальная магнитная проницаемость на протяжении 45 температурных циклов, по 24 часа каждый, существенно не изменяется (рисунок 5.1 а). Уменьшение значений максимальной магнитной проницаемости составляет не более 10 %. Воздействие переменной температуры и длительной изотермической выдержки при температуре +60 °С на магнитные экраны с полимерным покрытием, сформированным при температурах 90-130 °С, также практически не оказывает влияния на коэффициент экранирования (рисунок 5.1 б). Длительная выдержка при постоянной температуре 60 °С также не приводит к значительному снижению магнитной проницаемости (рисунок 5.2), она остаётся стабильной, её падение не превышает 3 % после 500 ч выдержки.

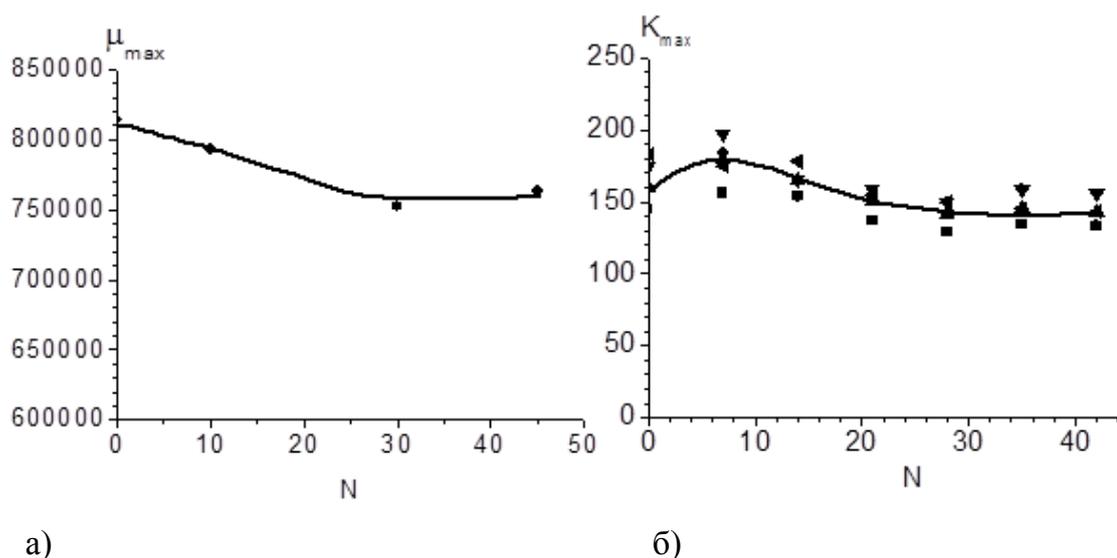


Рисунок 5.1 – Зависимость а) максимальной магнитной проницаемости образцов аморфного сплава АМАГ-172 и б) коэффициента экранирования композиционных экранов с полимерным покрытием, сформированным по разным режимам, от числа циклов воздействия переменной температуры в диапазоне от -60 до $+60$ °С.

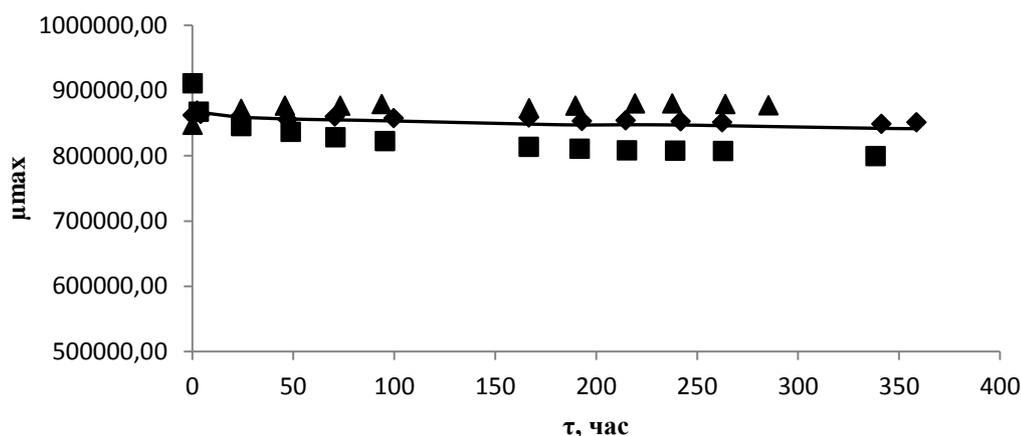


Рисунок 5.2 – Зависимость максимальной магнитной проницаемости прошедших ТО образцов аморфного сплава АМАГ-172 от длительности изотермической выдержки при 60 °С.

При исследовании температурного изменения максимальной магнитной проницаемости установлено наличие необратимых изменений в магнитных свойствах при температурах выше 80 °С [116]. Увеличение температуры до 150 °С вызывает резкое уменьшение μ_{max} (рисунок 5.3 а). При уменьшении температуры значение максимальной магнитной проницаемости не возвращается к исходному и продолжает снижаться при повторном повышении температуры. На рисунке 5.3 а кривая 1 соответствует первому

циклу измерения магнитной проницаемости при равномерно повышаемой температуре от 20 до 150 °С, кривая 2 соответствует второму циклу измерения того же образца, предварительно охлаждённого после первого цикла до 100 °С, при равномерном повышении температуры от 100 до 150 °С и кривая 3 соответствует третьему циклу нагрева образца от 100 до 150 °С. Индукция насыщения закономерно снижается с ростом температуры (рисунок 5.3 б). При этом значения B_s , полученные в данном эксперименте, хорошо согласуются с результатами SQUID-магнитометрии, проведённой в Главе 2 (раздел 2.7) с целью определения температуры Кюри исследуемых сплавов, что говорит о хорошей сходимости метода и возможности получать с его помощью достоверные данные.

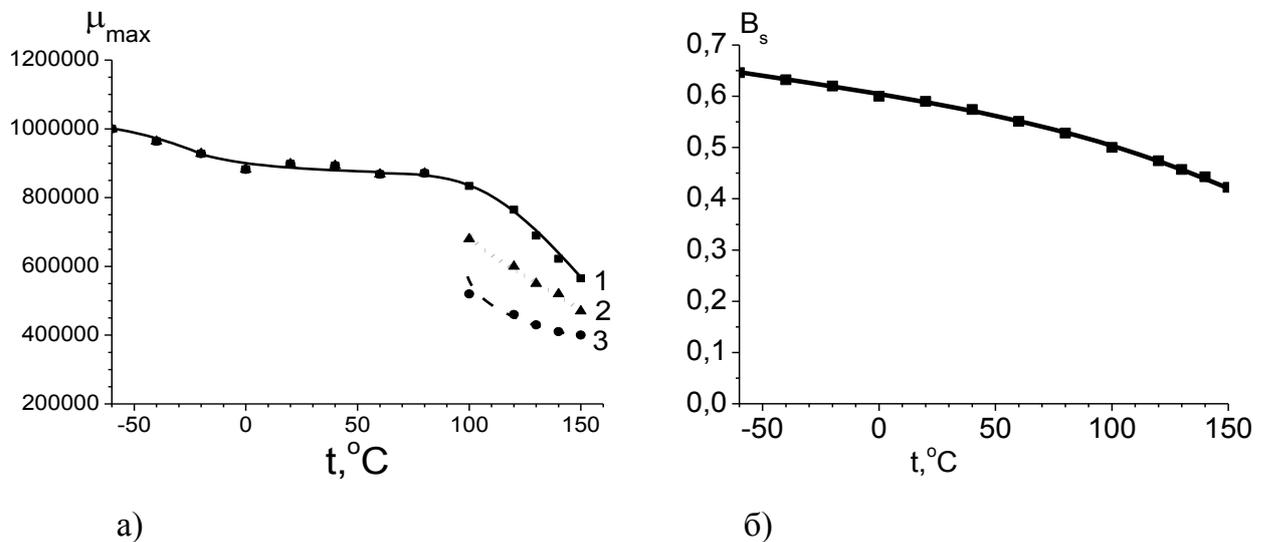


Рисунок 5.3 – Температурная зависимость максимальной магнитной проницаемости отожженных образцов аморфного сплава Co-Ni-Fe-Cr-Si-B для трех измерений (кривые 1, 2 и 3 соответственно) (а) и индукции насыщения (б).

В связи с обнаруженной необратимостью изменений магнитной проницаемости были проведены исследования влияния длительных изотермических выдержек при 100 и 150 °С на максимальную магнитную проницаемость отожженных образцов аморфного сплава АМАГ-172. Результаты этих исследований показали, что с ростом длительности изотермической выдержки наблюдается уменьшение μ_{\max} по логарифмическому закону (рисунок 5.4 а), что подтверждается представлением данной зависимости в логарифмическом масштабе (рисунок 5.4 б) и согласуется с имеющимися литературными данными по другим сплавам [3030].

Эта зависимость выражается следующим уравнением:

$$\lg t = \lg \left(\tau_0 \ln \frac{\mu_{\max}}{\mu_{\max_1}} \right) + \frac{Q}{k_B T} \lg e \quad (5.1)$$

где τ_0 – постоянная времени релаксации;

μ_{\max} – значение максимальной магнитной проницаемости, измеренное при данной температуре после определенной выдержки;

μ_{\max_1} – первоначальное значение максимальной магнитной проницаемости сплава;

Q – энергия активации процесса релаксации, Дж;

k_B – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура испытаний, К.

По виду прямых на рисунке 5.4 б можно судить о предполагаемом различии в постоянных времени релаксации для сплавов при различной температуре старения.

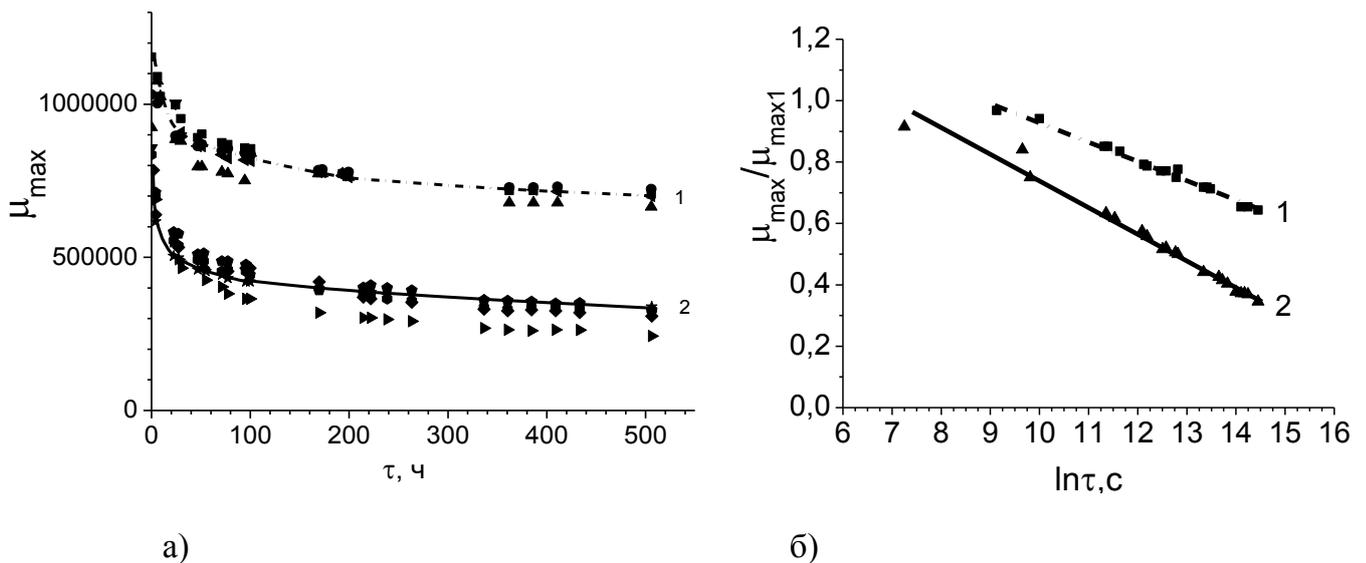


Рисунок 5.4 – Зависимость (а) максимальной магнитной проницаемости и (б) относительного изменения максимальной магнитной проницаемости прошедших ТО образцов аморфного сплава Co-Ni-Fe-Cr-Si-B от длительности изотермической выдержки при 100 и 150 °С (кривые 1 и 2 соответственно).

Результаты исследований, полученные в работе, могут быть использованы для прогнозирования поведения ленты при более длительных выдержках, а также при разработке методик ускоренных испытаний на старение аморфных и нанокристаллических лент. Например, расчеты, проведенные в предположении одинаковой энергии активации на всех стадиях процесса старения, показывают, что

максимальная магнитная проницаемость снизится на 50 % при 100 °С через 4860, а при 120 °С – через 910 часов. Однако эти расчеты требуют дальнейшей экспериментальной проверки.

На рисунке 5.5 представлены кривые намагничивания, измеренные на одних и тех же образцах при 20 и 150 °С. Нумерация кривых соответствует последовательности состояний ленты: сначала измерения проводили при комнатной температуре в исходном (закаленном) состоянии и после термообработки, затем при 150 °С после часовой изотермической выдержки, далее после выдержки 500 ч при этой же температуре, затем ленту охлаждали и снова проводили измерение при комнатной температуре. После этого образцы повторно отжигали по первоначальному режиму и при комнатной температуре измеряли кривую намагничивания. Наблюдаемое уменьшение магнитной индукции в полях больших 10 А/м при нагревании до 150 °С связано с температурным изменением индукции насыщения. Обращает на себя внимание тот факт, что после выдержки 500 ч при 150 °С намагничивание образца при комнатной температуре происходит в более высоких полях (кривая 5 на рисунке 5.5), но при повторном отжиге такого образца поля намагничивания снова уменьшаются практически до исходных значений для термообработанного образца (кривая 6 на рисунке 5.5). Это свидетельствует об отсутствии кардинальных изменений структурного состояния ленты, включая объёмную кристаллизацию, которые могли бы быть необратимыми после всех проводимых операций.

Ход кривых намагничивания и зависимость максимальной магнитной проницаемости от длительности изотермической выдержки при 150 °С показывают, что при нагревании и последующей изотермической выдержке наблюдается снижение μ_{\max} (рисунки 5.4 и 5.5). Последующее охлаждение до 20 °С не приводит к возвращению значений максимальной магнитной проницаемости к первоначальным (кривые 2 и 5, рисунок 5.5). По виду полученных кривых намагничивания можно сказать, что прямолинейные участки, отвечающие за процессы необратимого смещения доменных границ, для разных случаев параллельны между собой, что может говорить об одном и том же механизме смещения ДГ. Однако начальные участки кривых намагничивания, отвечающие за обратимое смещение ДГ, различаются в исследованных состояниях. Можно отметить, что при увеличении длительности выдержки при температуре испытаний 150 °С (ср. кривые 3 и 4 на рисунке 4.9), процессы обратимого смещения ДГ

имеют место в более широком интервале полей, вплоть до 1 А/м. Обратимое смещение ДГ характеризуется тем, что при снятии внешнего магнитного поля ДГ возвращаются в исходное положение и образец переходит в размагниченное состояние. Таким образом, при длительных выдержках при повышенных температурах происходит стабилизация ДГ, что затрудняет процессы намагничивания и, как следствие, приводит к снижению магнитной проницаемости. Одной из причин стабилизации ДГ могут выступать внедрённые при взаимодействии с атмосферными парами воды атомы кислорода и водорода благодаря их повышенной диффузионной способности при температурах испытаний. А поскольку данные температуры ниже точки Кюри, то немагнитные атомы упорядочиваются в направлении, перпендикулярном общему вектору намагниченности, тем самым декорируя ДГ и затрудняя их движение

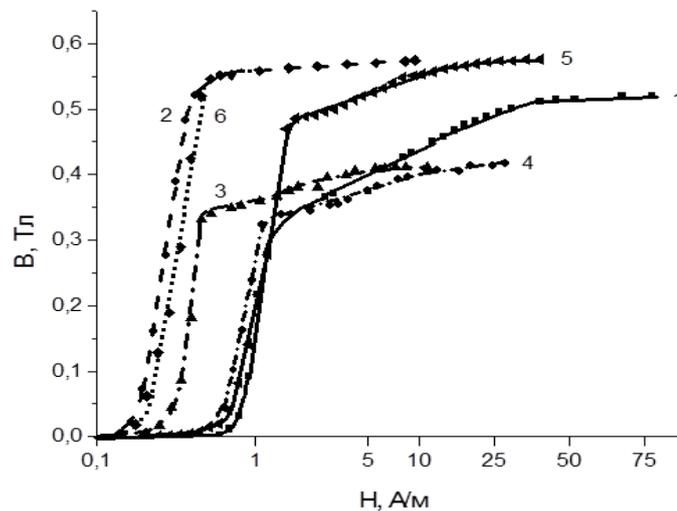


Рисунок 5.5 – Кривые намагничивания образцов ленты аморфного сплава АМАГ-172, измеренные при 20 °С (кривые 1, 2, 5, 6) и при 150 °С (кривые 3 и 4) в исходном закаленном состоянии (кривая 1), после ТО (кривая 2), после выдержки при 150 °С в течение 1 ч (кривая 3) и 500 ч (кривая 4), после охлаждения (кривая 5) и после вторичной ТО (кривая 6); нумерация кривых соответствует последовательности состояний ленты.

Для анализа причин изменения свойств были проведены структурные исследования и определение распределения намагниченности в исследуемых образцах. Был проведен рентгеноструктурный анализ в температурной камере при температуре 150 °С с использованием оборудования ЦКП «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов», находящегося на базе НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей». Исходя из полученных

дифрактограмм (рисунок 5.6), можно утверждать, что сплав АМАГ-172 остается рентгеноаморфным после термической обработки, а также в течение длительной выдержки при температуре 150 °С. По дифрактограммам были проанализированы изменения межплоскостного расстояния по максимальному углу (рисунок 5.7) и полной ширины на полувысоте (рисунок 5.8) псевдоаморфного гало.

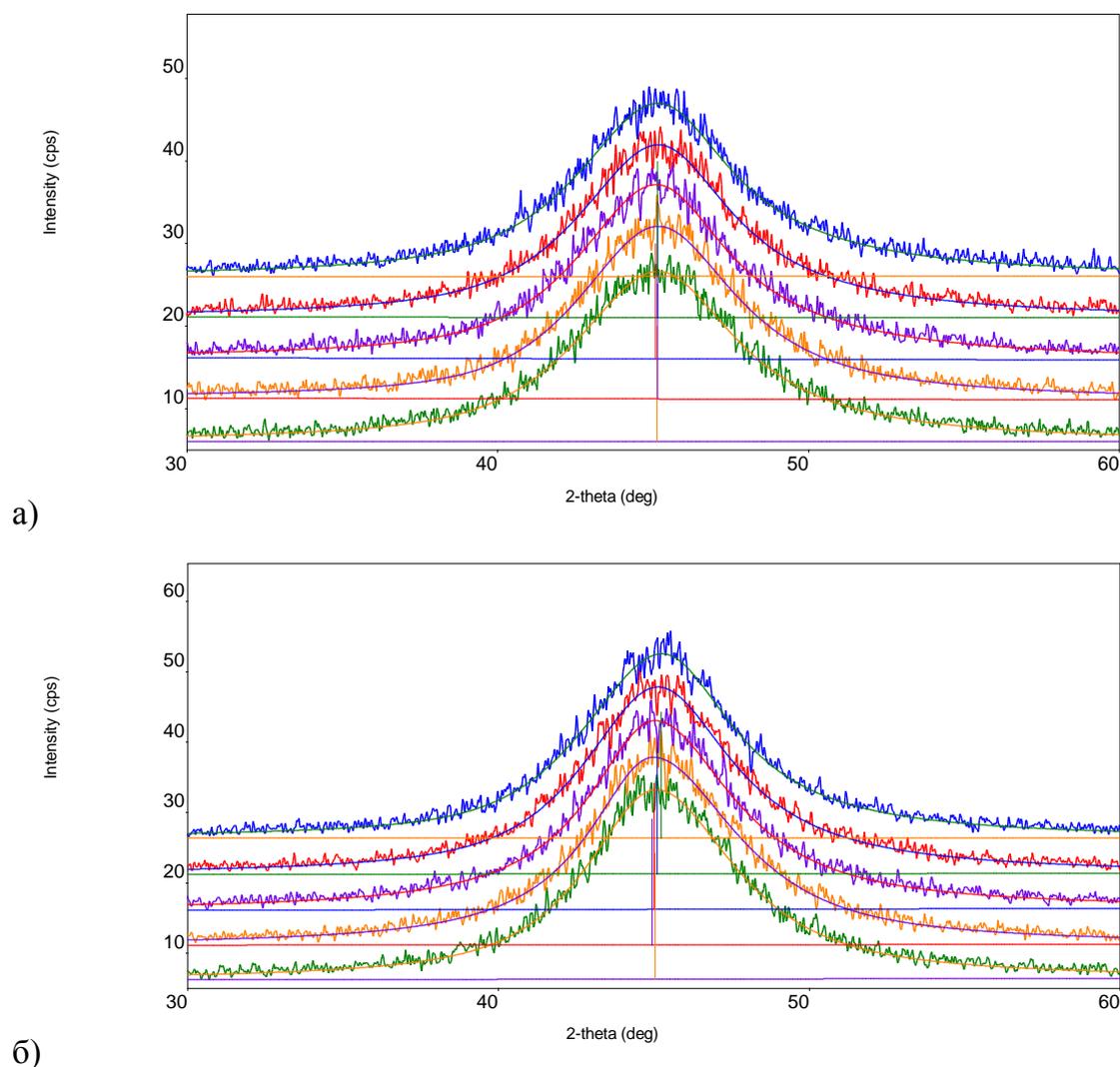


Рисунок 5.6 – Участок дифракционного спектра сплава АМАГ-172 (а) в исходном состоянии; (б) после термообработки 350 °С 15 мин, снятые при температуре 150 °С (время выдержки увеличивается снизу вверх).

С течением времени при температуре 150 °С данные параметры практически не изменяются. Однако наблюдается интересный эффект для сплава в исходном состоянии: после остывания до комнатной температуры наблюдается некоторое увеличение межплоскостного расстояния упорядоченных областей, что может свидетельствовать о проявлении диффузионных процессов даже при такой, относительно низкой температуре, значительно ниже температуры кристаллизации.

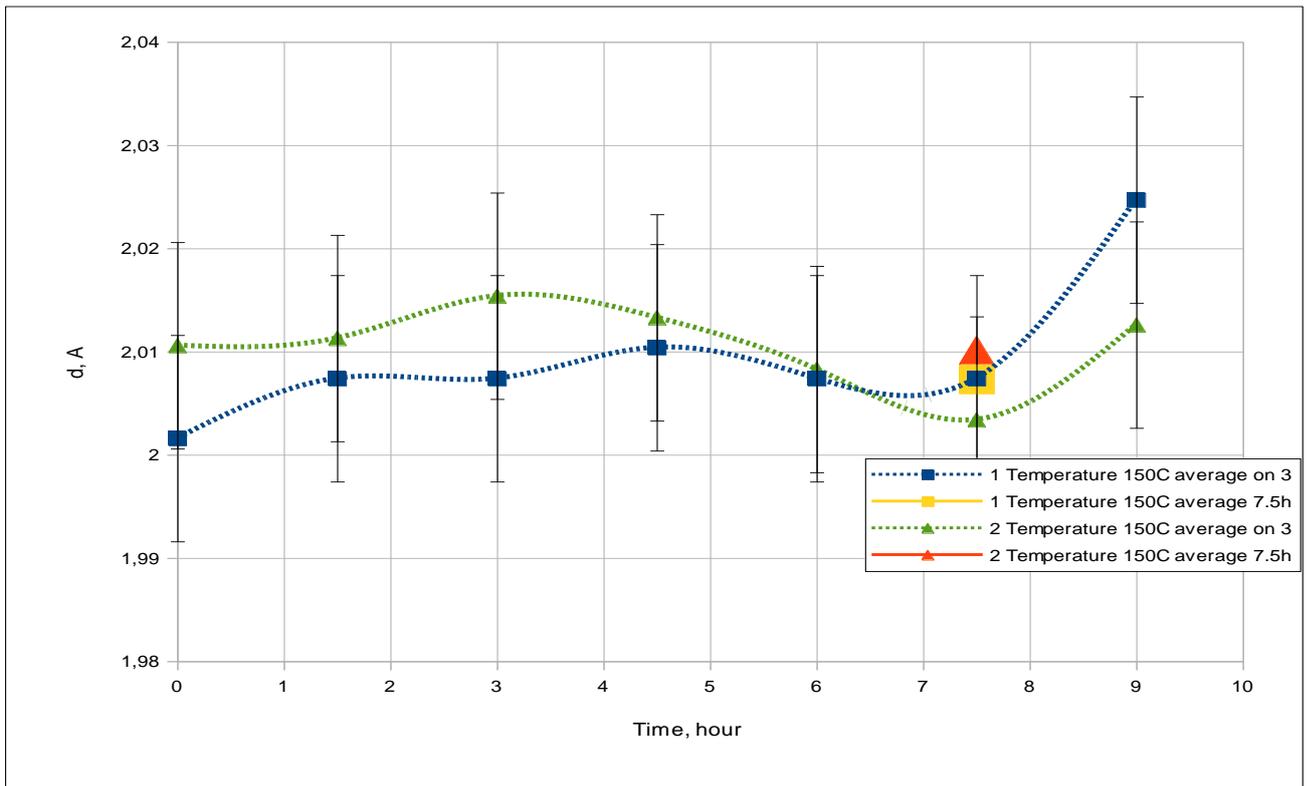


Рисунок 5.7 – Зависимость межплоскостного расстояния, отвечающего центру тяжести дифракционного максимума АМАГ-172 до, после и во время выдержки при температуре 150 °С в течение 7,5 ч.

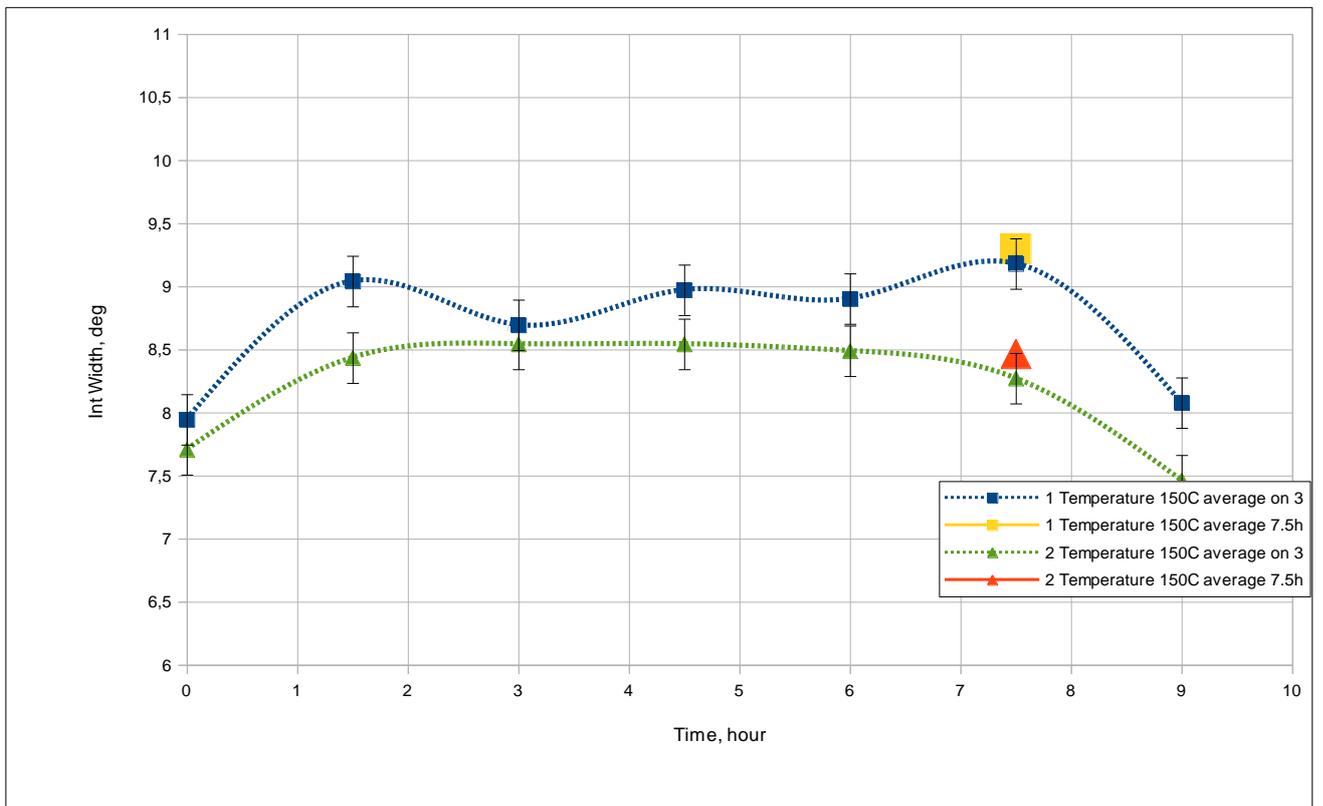


Рисунок 5.8 – Зависимость интегральной ширины дифракционных максимумов образцов АМАГ-172 до, после и во время выдержки при температуре 150 °С в течение 7,5 ч.

На рисунках 5.7 и 5.8 точки, соответствующие исходному образцу и образцу после исследований, полученные при комнатной температуре, представлены на графике по шкале времени в точках 0 и 9 ч соответственно. Кроме того, представлены средние точки по всему интервалу исследования при времени выдержки, равном 7,5 ч.

Для понимания физических причин соответствующего изменения максимальной магнитной проницаемости и хода кривых намагничивания был проведен анализ распределения намагниченности в различных состояниях ленты, результаты которого представлены в таблице 5.1.

Т а б л и ц а 5.1 – Распределение намагниченности в различных состояниях ленты сплава АМАГ-172:

| Состояние ленты | $V_{орт}$ | V_{180} | V_{90} , |
|--------------------|-----------|-----------|------------|
| Исходное | 8 | 77 | 15 |
| ТО | 4 | 77 | 19 |
| ТО + 150 °С, 500 ч | 4 | 66 | 30 |

Из таблицы видно, что термообработка приводит к снижению относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью вследствие релаксации внутренних напряжений и усиления роли энергии анизотропии формы, а также преимущественно плоских растягивающих напряжений, индуцированных взаимодействием поверхности с атмосферным водяным паром и поверхностным аморфно-кристаллическим слоем. Тем не менее, относительный объем доменов с планарной намагниченностью, ориентированной вдоль оси ленты (V_{180}), не изменяется, а происходит повышение объема доменов с планарной намагниченностью, ориентированной поперек ее оси (V_{90}). Поскольку температура ТО выше точки Кюри, анизотропные напряжения, обусловленные взаимодействием поверхности ленты с атмосферным паром, индуцируются на стадии охлаждения при температуре ниже точки Кюри. В этом случае результирующая намагниченность ориентирована вдоль оси ленты. Повышенная концентрация внедренных в поверхность ленты атомов водорода и кислорода образуется поперек ее оси, индуцируя псевдоодноосное растяжение в этом направлении, как это было при направленном воздействии водяного пара или воды. Такие напряжения при положительной магнитострикции насыщения приводят к увеличению значений V_{90} . Тем не менее, уменьшение объема доменов с ортогональной намагниченностью является основным фактором повышения максимальной магнитной проницаемости в результате

отжига, поскольку магнитоэстатическое взаимодействие границ доменов с планарной намагниченностью с доменами с ортогональной намагниченностью способствует наиболее сильной степени их стабилизации [38].

Нагрев образцов до 150 °С и изотермическая выдержка в течение часа вызывает уменьшение максимальной магнитной проницаемости. При увеличении длительности изотермической выдержки до 500 часов наблюдается дальнейшее снижение μ_{\max} . Снижение магнитной проницаемости практически в 3 раза после пятисотчасовой выдержки при температуре 150 °С показывает, что в настоящее время применение лент магнитомягкого аморфного сплава АМАГ-172 ограничено температурным интервалом эксплуатации до порядка 100 °С. Так как температура 150 °С ниже точки Кюри, а длительность изотермической выдержки существенно больше времени охлаждения, поперек оси ленты в ее плоскости индуцируются растягивающие напряжения более высокого уровня. Именно эти напряжения при неизменном значении $V_{\text{орт}}$ приводят к перераспределению намагниченности в плоскости ленты. Уменьшение объема доменов с планарной намагниченностью, ориентированной вдоль оси ленты и соответствующее увеличение V_{90} в этом случае обуславливают уменьшение максимальной магнитной проницаемости.

При повторной термообработке образцов максимальная магнитная проницаемость приближается к первоначальным значениям (рисунок 5.5, кривые 2 и 6). Поскольку температура изотермической выдержки выше точки Кюри, диффузионные процессы приводят к нивелированию анизотропии напряжений, индуцированных внедренными в поверхность ленты атомами водорода и кислорода. Повышается роль энергии анизотропии формы, которая способствует увеличению относительного объема доменов с планарной намагниченностью, ориентированной вдоль оси ленты. В результате этого наблюдается восстановление магнитных свойств.

5.2 Временное старение сплава на основе кобальта

Изменения в структуре аморфных сплавов, приводящие к их полной кристаллизации, происходят и при комнатной температуре, однако требуют большего времени, чем при повышенной температуре. Поэтому наряду с выбором оптимального режима термической обработки для модельного сплава АМАГ-170 проводились исследования образцов на предмет изменения свойств и распределения намагниченности

при вылёживании. Согласно исследованиям, проведённым в разделе 3.2, оптимальный режим ТО для сплава АМАГ-170 представляет собой $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2\text{ мин}$.

Исследования показали, что после термической обработки на воздухе при $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ с длительностью изотермической выдержки, существенно превышающей оптимальную, имеет место достаточно сильное изменение максимальной магнитной проницаемости с течением времени (рисунок 5.9). Через 14 дней после термообработки снижение μ_{max} составило 17%, через 40 дней – 34%. Такое изменение максимальной магнитной проницаемости является следствием перераспределения намагниченности в ленте.

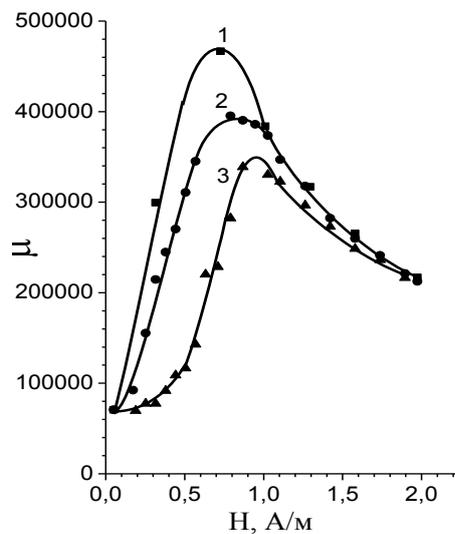


Рисунок 5.9 – Зависимость магнитной проницаемости от поля для образцов сплава АМАГ-170 после термообработки на воздухе при $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ с длительностью изотермической выдержки, существенно превышающей оптимальную, непосредственно после ТО, через 14 и 40 дней, кривые 1, 2 и 3 соответственно

Из таблицы 5.2 видно, что в течение 40 дней относительный объем доменов с ортогональной намагниченностью увеличился с 11,5 до 67 % за счет соответствующего уменьшения относительного объема доменов с планарной намагниченностью. Перераспределение намагниченности в ленте с течением времени связано с протеканием диффузионных процессов при комнатной температуре, которое приводит к дальнейшей кристаллизации поверхности ленты. Увеличение толщины поверхностного аморфно-кристаллического слоя способствует повышению объемной компоненты растягивающих напряжений и ее влияния на распределение намагниченности в ленте: росту объема

доменов с ортогональной намагниченностью. Усиление степени стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью является основной причиной уменьшения значений максимальной магнитной проницаемости и сдвига максимума на зависимости магнитной проницаемости от поля в область больших полей.

Т а б л и ц а 5.2 – Изменение распределения намагниченности с течением времени в образцах ленты АМАГ-170 после термообработки на воздухе при 380 °С.

| Состояние ленты | $V_{\text{орт}}, \%$ | $V_{180}, \%$ | $V_{90}, \%$ | V_{180}/V_{90} |
|--|----------------------|---------------|--------------|------------------|
| ТО с длительностью изотермической выдержки, существенно превышающей оптимальную (40 мин) | | | | |
| ТО | 11,5 | 51 | 37 | 1,4 |
| Через 14 дней после ТО | 22,5 | 45 | 33 | 1,4 |
| Через 40 дней после ТО | 67 | 20 | 13 | 1,6 |
| ТО с длительностью изотермической выдержки, превышающей оптимальную (8 мин) | | | | |
| ТО | 11,0 | 69 | 20 | 3,5 |
| Через 20 дней после ТО | 13,5 | 61 | 26 | 2,4 |
| Через 40 дней после ТО | 15,0 | 68 | 17 | 4,0 |
| Через 10 месяцев после ТО | 2 | 98 | 0 | - |
| ТО с оптимальной длительностью изотермической выдержки (2 мин) | | | | |
| ТО | 7,7 | 84 | 8,4 | 10,0 |
| Через 40 дней после ТО | 8,8 | 70 | 21 | 3,3 |
| Через 10,5 месяцев после ТО | 1,5 | 98 | 0 | - |

При термообработке с рассчитанной длительностью оптимальной изотермической выдержки наблюдается более высокая временная стабильность магнитной проницаемости: на протяжении 30 дней её значение снизилось только на 4 %: с 645 000 до 620 000, что не превышает погрешность измерений. Результаты влияния длительной выдержки при комнатной температуре также представлены в таблице 5.2. Из таблицы видно, что на протяжении 40 дней наблюдается увеличение $V_{\text{орт}}$. Это может быть связано с увеличением в пределах оптимальной толщины поверхностного аморфно-кристаллического слоя, которое влечет за собой увеличение преимущественно плоских растягивающих напряжений.

При отрицательной магнитострикции такие напряжения способствуют переориентации намагниченности в направлении, перпендикулярное плоскости ленты. Снижение остроты магнитной текстуры в плоскости ленты может быть обусловлено индуцированием псевдоодноосного растяжения вдоль оси ленты в результате

анизотропной кристаллизации поверхности. На стадии охлаждения при температурах ниже точки Кюри под действием энергии анизотропии формы результирующая намагниченность ориентируется вдоль оси ленты. Поэтому взаимодействие поверхности ленты с атмосферным паром приводит к образованию повышенной концентрации внедренных в поверхность ленты атомов водорода и кислорода поперек ее оси [117], ингибируя в этом направлении поверхностную кристаллизацию. Преобладание скорости поверхностной кристаллизации вдоль оси ленты индуцирует в этом направлении псевдоодноосное растяжение, которое в данном случае способствует переориентации намагниченности поперек оси ленты в ее плоскости.

Как указывалось ранее, аморфно-кристаллический слой оптимальной толщины формирует необходимый и достаточный уровень плоских растягивающих напряжений для достижения распределения намагниченности, обеспечивающего наибольшую магнитную мягкость. При росте толщины аморфно-кристаллического слоя начинает больше проявляться объёмная компонента напряжений, приводящая к переориентации распределения намагниченности поперёк плоскости ленты для сплавов с положительной константой магнитострикции. В связи с этим была оценена временная стабильность образцов сплавов, прошедших ТО с выдержками, превышающими оптимальную и значительно превышающих оптимальную.

Исследование изменения магнитной проницаемости и распределения намагниченности с течением времени выявило интересные особенности: через 10 месяцев во всех случаях наблюдается уменьшение относительного объёма доменов с ортогональной намагниченностью. Например, для образцов, прошедших термическую обработку с длительностью изотермической выдержки, превышающей оптимальную, $V_{орт}$ уменьшается до 2 %. В плоскости ленты формируется состояние, при котором практически отсутствуют домены с планарной намагниченностью, ориентированной поперёк оси ленты. Эти факторы способствуют некоторому повышению максимальной магнитной проницаемости по сравнению с её значением через 40 дней после отжига. С изменением структурного состояния ленты в сплаве возможно изменение знака магнитострикции. Учитывая, что в лентах с малой и высокой степенью кристалличности формируется состояние с отрицательной магнитострикцией, можно заключить, что полученное нами промежуточное состояние с положительной магнитострикцией является метастабильным.

Аналогичные результаты получены для образцов, прошедших ТО с длительностью изотермической выдержки, существенно превышающей оптимальную. На протяжении 9,5 месяцев произошло уменьшение $V_{\text{орт}}$ до 5,2 % при повышении остроты магнитной текстуры в плоскости ленты. Тем не менее, наблюдается некоторое снижение максимальной магнитной проницаемости на фоне повышения общего уровня внутренних напряжений в объеме ленты. В образцах, прошедших термическую обработку с оптимальной длительностью выдержки на протяжении 10 месяцев также имеет место немонотонная зависимость $V_{\text{орт}}$ с течением времени. В этом случае через 10 месяцев формируется состояние со значениями $V_{\text{орт}}$ 1,5 % и высокой степенью остроты магнитной текстуры в плоскости ленты. Это также может быть связано с протеканием процессов кристаллизации, повышающих уровень внутренних напряжений в ленте и усилением роли объёмной компоненты растягивающих напряжений. Переход от состояния с малой степенью к состоянию с высокой степенью кристалличности, по-видимому, сопровождается изменением знака магнитострикции с отрицательного на положительный в промежуточном состоянии, что является положительным фактором с точки зрения изготовления металлополимерного экрана, как это было показано в разделе 3.4, и позволяет прогнозировать длительную работоспособность экрана без значительной деградации магнитных и экранирующих свойств.

5.3 Воздействие климатических факторов

При планировании использования исследуемого сплава для изготовления экранов необходимо учитывать фактор старения структуры и последующего изменения магнитных свойств под влиянием также комплексного воздействия различных факторов, свойственных длительной эксплуатации, в том числе климатических.

Согласно работе [39], термообработка аморфных сплавов при температурах существенно ниже температуры кристаллизации способствует стабилизации аморфного состояния за счет диффузионных процессов, приводящих к уменьшению свободного объема в ленте, однако недостаточных для упорядочивания атомов в кристаллическую структуру. Тем не менее, аморфное состояние металлических сплавов является нетипичным для них и является стабильным условно, способным переходить в кристаллическое состояние даже при комнатной температуре с течением времени.

На данный момент не существует стандартных методик оценки стабильности структуры и свойств аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов ввиду относительно недавнего их появления на рынке материалов и недостаточного количества исследований в данном направлении. Поэтому было решено провести лабораторные исследования по влиянию климатических факторов на коэффициент экранирования экранов на основе аморфной ленты, прошедшей термическую обработку.

В работе впервые проведена попытка оценки изменения экранирующих свойств защитных экранов на основе аморфного магнитомягкого сплава АМАГ-172 при воздействии климатических факторов (переменная температура, повышенная влажность, соляной туман) в лабораторных и естественных условиях.

Для испытаний были изготовлены образцы металлополимерного экрана из лент сплава АМАГ-172, прошедших ТО по одному из выбранных режимов $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15\text{ мин}$, позволяющих получать высокие магнитные характеристики. В лабораторных условиях было проведено 45 циклов (1080 часов) климатических испытаний образцов по методу 16 ГОСТ 9.401-91 (см. раздел 2.6). Через каждые 15 циклов на трёх образцах измерялся коэффициент экранирования однослойного экрана на цилиндрической основе. Поскольку для материала АМАГ-172 существует нелинейная зависимость коэффициента экранирования от напряжённости магнитного поля (рисунок 5.10), то за исследуемую величину был принят максимальный коэффициент экранирования.

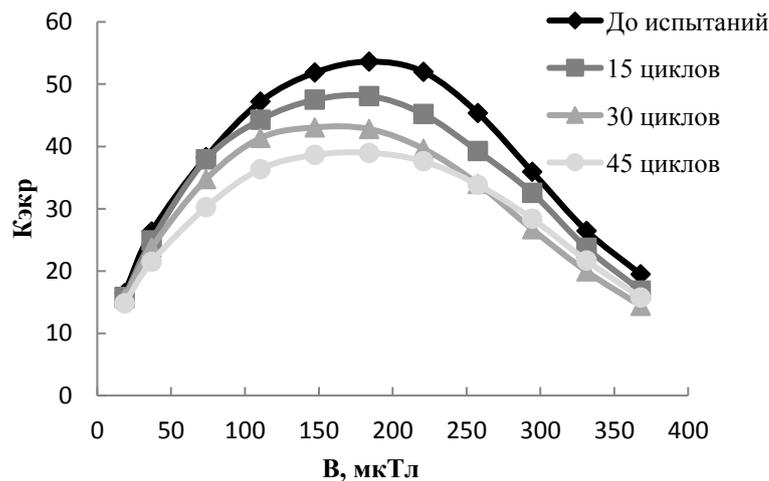


Рисунок 5.10 – Зависимости коэффициента экранирования от индукции внешнего магнитного поля в ходе климатических испытаний.

Как видно из рисунка 5.10, после климатических испытаний наблюдается общее снижение коэффициента экранирования. Результаты измерений представлены в таблице 5.3.

Т а б л и ц а 5.3 – Максимальные значения коэффициента экранирования образцов в ходе климатических испытаний

| Продолжительность испытаний, циклы | Среднее значение максимального коэффициента экранирования ($K_{\text{экр (max)}}$) экранов на основе сплава АМАГ-172 по трём образцам |
|------------------------------------|---|
| До испытаний | 54 |
| 15 | 51 |
| 30 | 43 |
| 45 | 39 |

Несмотря на полученные результаты по температурным испытаниям в том же диапазоне с отсутствием значительных изменений магнитной проницаемости, коэффициент экранирования снижается более существенно при воздействии климатических факторов, что свидетельствуют о наличии сложного комплексного воздействия переменной температуры, влажности и агрессивной среды.

По полученным данным по методике прогнозирования (см. раздел 2.3) было рассчитано возможное изменение коэффициента экранирования магнитных экранов на основе АМАГ-172 при более продолжительном сроке службы (рисунок 5.11).

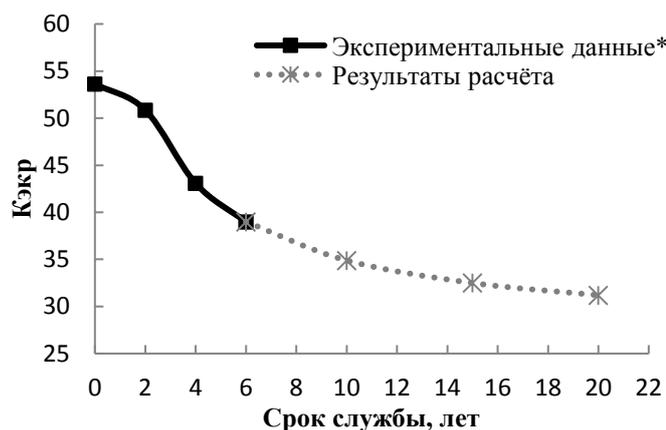


Рисунок 5.11 – Прогнозируемое изменение коэффициента экранирования экранов на основе АМАГ-172 при эксплуатации.

*Здесь количество циклов переведено в срок службы: 15 циклов испытаний соответствуют 2 годам эксплуатации согласно ГОСТ 9.401-91.

Полученная кривая прогноза показывает, что максимальный коэффициент экранирования ($K_{\text{экр (max)}}$) защитных магнитных экранов на основе АМАГ-172 после 6 лет

эксплуатации может снизиться на 27%, после 10 лет – на 35%, после 15 лет – на 40% и далее снижение практически отсутствует.

Так как испытания проводились при жёстких климатических условиях, включающих в себя воздействие промышленной атмосферы, которая может содержать сернистый газ концентраций от 20 до 250 мг/(м² x сут) (от 0,035 до 0,31 мг/м³) по классификации ГОСТ 15150, и больших амплитуд переменных температур, то данное снижение коэффициента экранирования защитных экранов можно считать допустимым. При этом коэффициент экранирования в одном слое остаётся достаточно высоким, чтобы использовать экраны для экранирования устройств, работающих при промышленной частоте, и составляет не менее 30.

Помимо коэффициента экранирования в ходе климатических испытаний оценивался внешний вид экранов. К концу 45-го цикла испытаний продукты коррозии образовались менее чем на 1% поверхности (рисунок 5.12), большей частью по стыкам лент. Также наблюдалось небольшое потускнение образцов.



а)

б)

в)

г)

Рисунок 5.12 – Вид образцов металлополимерных экранов на основе сплава АМАГ-172 до и после климатических испытаний: а) исходный образец б) образец после 15 циклов испытаний в) после 30 циклов г) после 45 циклов.

Тест на пористость ПЭТФ-плёнки защитных экранов показал отсутствие пробоя, как до испытаний, так и после 45 циклов ускоренных климатических испытаний, что свидетельствует об их сплошности и целостности. Линейные размеры образцов после климатических испытаний не изменились. Масса образцов экранов после 45 циклов климатических испытаний увеличилась на 0.23%. Если перед испытаниями средняя масса по образцам составляла 6.06705 г, то концу испытаний она составляла 6.08108 г. Таким образом, существует факт незначительного влагопоглощения образцами, чем и

объясняется образование продуктов коррозии. Полученные результаты были опубликованы в работе [108].

Для определения тенденции изменения экранирующих свойств металлополимерных экранов в натуральных условиях были изготовлены дополнительные образцы экранов из лент, прошедших ТО по разным режимам, однако также обеспечивающим требуемые магнитные свойства: $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ мин}$; $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15\text{ мин}$; $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ мин}$. Натурные испытания проводили на однослойных плоских экранах согласно методике, описанной в разделе 2.6. Результаты измерений представлены на рисунке 5.13. На рисунке 5.14 представлены фотографии экранов в ходе испытаний.

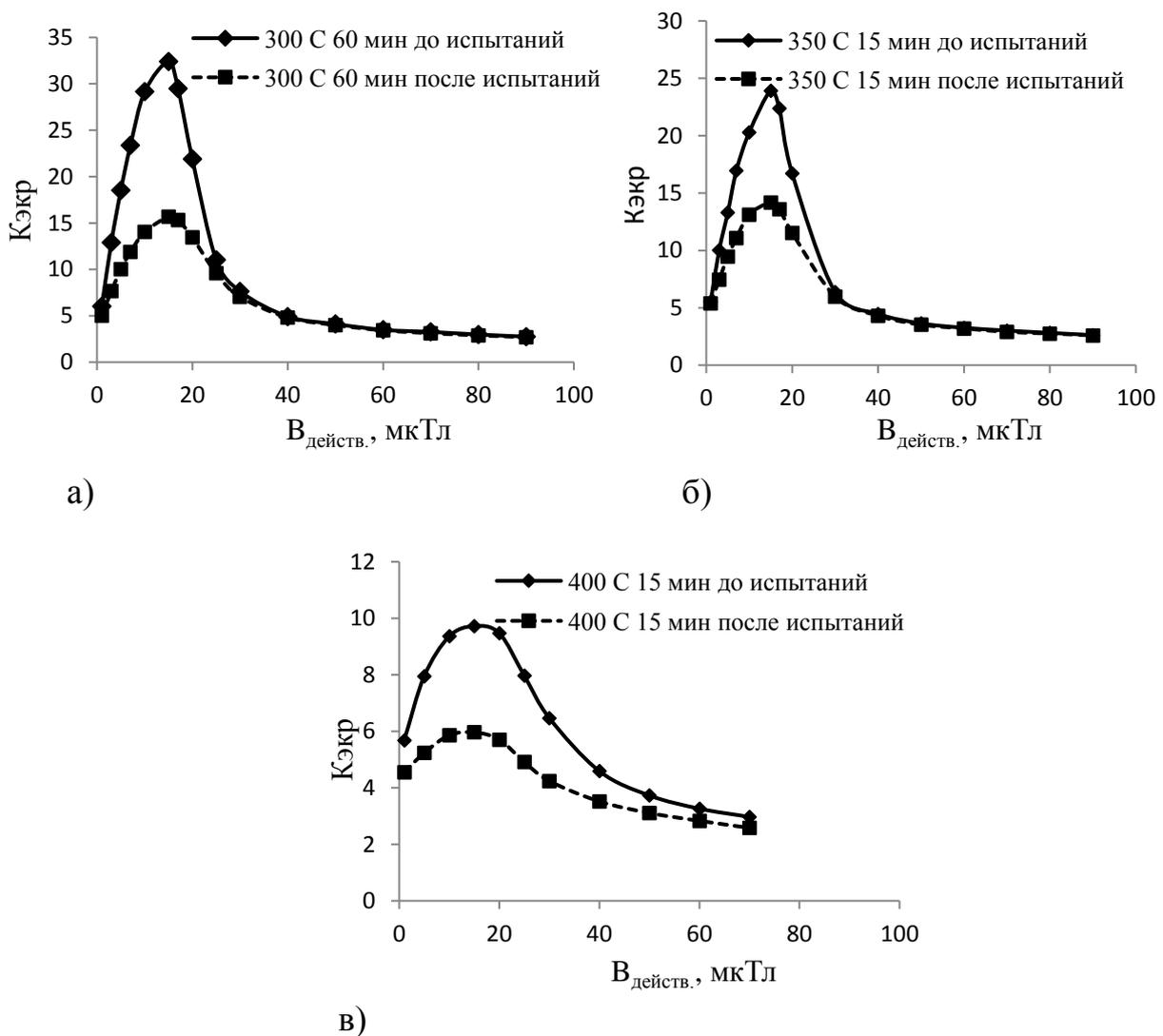


Рисунок 5.13 – Изменение коэффициента экранирования после годовой экспозиции под тентом в морском субтропическом климате образцов экранов на основе аморфного сплава АМАГ-172, прошедшего термическую обработку по режимам а) $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ мин}$; б) $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15\text{ мин}$; в) $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15\text{ мин}$.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.14 – Внешний вид металлополимерных экранов на основе сплава АМАГ-172 в ходе натуральных климатических испытаний: а) непосредственно перед испытаниями; б) через 3 месяца испытаний; в) через 6 месяцев испытаний; г) через 8 месяцев испытаний.

Исследование работоспособности полученных экранов в условиях непосредственного воздействия климатических факторов обнаружило достаточно существенное снижение коэффициента экранирования, причём в случае лабораторных испытаний это происходило без заметного формирования продуктов коррозии. Данный факт может говорить о влиянии влажности окружающей среды без формирования видимого оксидного слоя, однако сопровождающееся внедрением атомов водорода и кислорода, приводящее к перераспределению намагниченности и изменению магнитных свойств. По проведённым в настоящей работе исследованиям механизмов формирования свойств сплавов при взаимодействии поверхности ленты с водяным паром даже при кратковременном воздействии подтверждает возможность такого поведения лент при

незначительном оксидировании и наводороживании. Однако комплексное воздействие нескольких агрессивных факторов. При этом значение коэффициента экранирования после годовой экспозиции в агрессивном морском климате остаётся достаточно высоким, порядка 30, и позволяет длительно использовать экран при непосредственном воздействии климатических факторов и назначать коэффициенты запаса с учётом длительной эксплуатации и требуемого уровня свойств.

Выводы по главе 5

1. Показано, что температуры эксплуатации от -60 до $+60^{\circ}\text{C}$ существенно не влияют на магнитные свойства лент АМАГ-172. Это позволяет длительно использовать материал в данном температурном интервале. Тем не менее повышение рабочей температуры до 100 градусов и выше при длительных выдержках приводит к снижению максимальной магнитной проницаемости сплава, что ограничивает применимость материала при этих температурах. Полученные результаты по изменению магнитных свойств исследуемого сплава в зависимости от температуры и длительности изотермической выдержки могут быть использованы для прогнозирования их изменения при эксплуатации магнитных экранов.

2. Обнаружена тенденция к снижению коэффициента экранирования готовых экранов на основе сплава АМАГ-172 при комплексном воздействии климатических факторов, включающих в себя повышенную влажность, переменные положительные и отрицательные температуры, сернистый газ и среду NaCl . При лабораторных испытаниях после 45 суток снижение составляло порядка 28 %, при натурных испытаниях после 1 года – порядка 50 %. При этом коэффициент экранирования после испытаний сохранялся на уровне 30, что также является высоким показателем и превышает некоторые традиционные материалы.

ГЛАВА 6. Практическое использование результатов работы

Посредством реализации различных механизмов формирования магнитных свойств посредством применения разработанных режимов термической обработки и нанесения полимерного покрытия на ленты аморфных и нанокристаллических сплавов был получен рулонный металлополимерный экран с улучшенными защитными свойствами, который в дальнейшем использовался для изготовления различных экранирующих конструкций.

В ООО «НИИ «Севкабель» магнитный экран был использован для создания принципиально нового кабельного аксессуара, не являющегося элементом конструкции кабеля – подвижного магнитного экрана специальной конструкции – концентратора (рисунок 6.1).

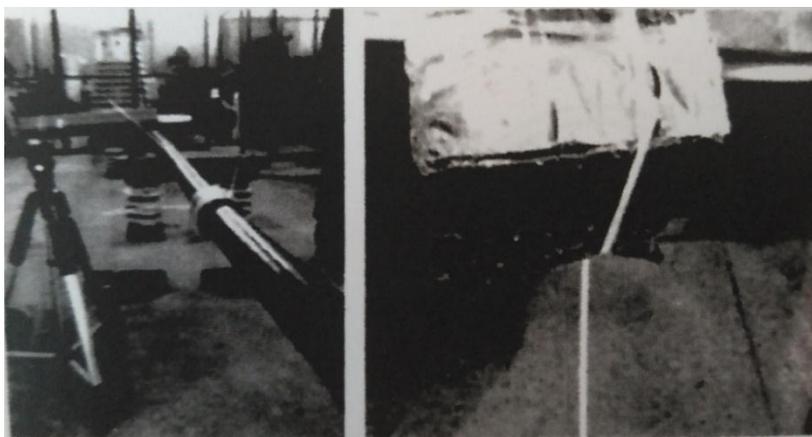


Рисунок 6.1 – Магнитный экран, надвинутый поверх кабеля [118].

Были проведены испытания конструкции при различных вариантах прокладки кабелей, результаты которых свидетельствуют об актуальности и перспективности применения магнитных экранов из лент аморфных сплавов для изготовления концентраторов магнитного поля. При этом технические параметры данных сплавов сохраняют свои магнитные свойства при деформациях, а режимы термической обработки, предложенные в диссертационной работе, позволяют управлять магнитными свойствами этих сплавов и применять их под конкретные цели. Акт использования результатов диссертационной работе приведён в Приложении А.

Схожая задача по экранированию силовых кабелей была решена с помощью применения полученного экрана в АО «НПП «Исток» им. Шокина». В данном случае электромагнитное излучение, создаваемое силовыми кабельными линиями, негативно

влияло на работоспособность прецизионного измерительного и технологического оборудования.

Изготовленный магнитный металлополимерный рулонный экран был использован для изготовления конструкции, экранирующей более чем в 10 раз магнитное поле промышленной частоты, создаваемое силовыми кабелями и позволяющей обеспечить защиту высокоточного и высокочувствительного технологического оборудования предприятия. Акт использования результатов диссертационной работы представлен в Приложении Б.

Весьма актуальной задачей является исследование воздействия резко сниженного геомагнитного поля (гипогеомагнитных условий) на живые системы. Данная задача представляет интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и при решении земных экологических проблем и при обеспечении безопасности пилотируемых космических полётов вне магнитосферы Земли. Полученный по результатам диссертационной работы магнитный металлополимерный экран на основе аморфных и нанокристаллических сплавов, обладающий высокими стабильными магнитными и экранирующими характеристиками, был использован для изготовления уникального экранирующего устройства (камеры) для биологических исследований (рисунок 6.2).



Рисунок 6.2 – Магнитоэкранированная камера на основе металлополимерного магнитного экрана

С помощью изготовленного устройства ГНЦ РФ ИМБП РАН было обеспечено проведение исследований воздействия гипогеомагнитных условий на биологические объекты, рассматриваемые как перспективные элементы биогенеративных систем жизнеобеспечения для космических пилотируемых кораблей и для баз на небесных телах, не имеющих собственного магнитного поля. Акт использования результатов работы представлен в Приложении В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что определяющим фактором в формировании магнитных свойств аморфных сплавов системы Co-Ni -Fe-Cr-Mn-Si-B является доля доменов с ортогональной намагниченностью. Снижение $V_{орт}$ от 35 до 5 % позволяет повысить максимальную магнитную проницаемость от 50 000 до 800 000, то есть более, чем на порядок.

2. На основе экспериментальных данных показано, что за счёт применения разработанных режимов термической обработки получены высокие значения максимальной магнитной проницаемости не менее 800 000 после термической обработки сплава АМАГ-172, обеднённого никелем, а также в разном исходном напряжённом состоянии, что позволит снизить количество брака по составу при приёмке ленты.

3. Экспериментально показано, что при кратковременном воздействии воды на ленту аморфных сплавов системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B происходит химическое взаимодействие с поверхностью ленты, при этом содержание кислорода в сплаве возрастает на 15-25 % по сравнению с состоянием после термической обработки.

4. Экспериментально установлено, что взаимодействие с химически активной средой (водой и водяным паром) вызывает изменение распределения намагниченности по объёму лент аморфных сплавов системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B. При этом выявлено, что характер изменения принципиально различается для лент, прошедших термическую обработку по разным режимам: в одних случаях доля доменов с ортогональной намагниченностью несколько уменьшается, в других, наоборот, – увеличивается – что свидетельствует о смене знака магнитострикции насыщения в зависимости от получаемого в результате термической обработки структурного состояния ленты исследуемых сплавов.

5. Установлено, что при нанесении полимерного покрытия на аморфную ленту на основе кобальта индуцируются поверхностные напряжения, вызванные усадкой, что является основной причиной снижения магнитной проницаемости ленты. Степень снижения максимальной магнитной проницаемости различна для состояний с разным знаком магнитострикции насыщения. Наименьшая степень снижения имеет место для состояния с положительной магнитострикцией насыщения в результате наличия сжимающего напряжения перпендикулярно плоскости ленты, возникающего в технологическом процессе нанесения покрытия и приводящего в этом случае к

перераспределению намагниченности в плоскость ленты, частично компенсируя действие усадочных напряжений. Определены режимы термической обработки аморфной ленты, приводящие к состоянию с положительной магнитострикцией насыщения и минимальному (менее 20 %) снижению магнитной проницаемости ленты с покрытием.

6. Выявлено изменение вида поверхностной доменной структуры лент сплава системы Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B при нанесении полимерного покрытия. При этом показано перераспределение намагниченности под действием индуцированных покрытием напряжений, что подтверждает полученные расчётные данные.

7. Посредством изучения процессов кристаллизации аморфного сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-B определено, что для обеспечения контролируемой кристаллизации с получением нанокристаллического состояния необходимо присутствие меди, кластеры которой являются центрами кристаллизации в сплавах типа Finemet. Получение нанокристаллического состояния позволило достичь значений действительной части динамической магнитной проницаемости не менее 2500 в диапазоне частот до 1 МГц и не менее 1000 в диапазоне частот до 5 МГц. При этом оптимальное содержание меди находится в более широком диапазоне концентраций – 1,5-3,2 масс.%, что позволяет применять партии с достаточно большим разбросом по исходному химическому составу. Однако статические магнитные свойства показывают большую чувствительность к содержанию меди. Наибольшие достигнутые значения максимальной магнитной проницаемости, составляющие порядка 10^6 наблюдаются при содержании меди 1,5 масс. %.

8. Показано, что температуры эксплуатации от -60 до $+60$ °C существенно не влияют на магнитные свойства лент АМАГ-172. Это позволяет длительно использовать материал в данном температурном интервале. Тем не менее повышение рабочей температуры до 100 °C и выше при длительных выдержках приводит к снижению максимальной магнитной проницаемости сплава, что ограничивает применимость материала при этих температурах. Полученные результаты по изменению магнитных свойств исследуемого сплава в зависимости от температуры и длительности изотермической выдержки могут быть использованы для прогнозирования их изменения при эксплуатации магнитных экранов.

9. Обнаружена тенденция к снижению коэффициента экранирования готовых экранов на основе сплава АМАГ-172 при комплексном воздействии климатических

факторов, включающих в себя повышенную влажность, переменные положительные и отрицательные температуры, сернистый газ и среду NaCl. При лабораторных испытаниях после 45 суток снижение составляло порядка 27 %, при натуральных испытаниях после 1 года – порядка 50 %. При этом коэффициент экранирования после испытаний сохранялся на уровне 30, что также является высоким показателем и превышает некоторые традиционные материалы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.Г. Григорьев. Электромагнитное загрязнение окружающей среды как фактор воздействия на человека и биосистемы. // Материалы конференции "Электромагнитная безопасность. Проблемы и пути решения", Саратов, 28-30 августа 2000, с. 6-13
2. Ю.Н. Максимов, В.Г. Сонников, В.Г. Петров и др. Технические методы и средства защиты // СПб.: Издательство Полигон, 2000, 320 с.
3. В. Краузе. Конструирование приборов в 2-х кн. // пер. с нем. В.Н. Пальянова, под ред. О.Ф. Тищенко, М.: Машиностроение, 1987, 384 с.
4. А.С. Пресман. Электромагнитные поля и живая природа // М.: Наука, 1968, 288 с.
5. Leeka I. Kheifrits, Raymond S. Greenberg, Raymond R. Neutra, Gordon L. Hester, Charles L. Poole, David P. Rall and Gall Lundell Electric and Magnetic Field and Cancer: Case Study // American Journal of Epidemiology. 2001, V. 154, № 12, pp. 50-59.
6. Н.Г. Птицына, Дж. Виллорези, Л.И. Дорман, Н. Юччи, М.И. Тясто. Естественные и техногенные низкочастотные магнитные поля как факторы, потенциально опасные для здоровья // Успехи физических наук, 1998, Т. 168, № 7, с. 767-791.
7. В.А. Богущ, Т.В. Борботько, А.В. Гусинский и др. Электромагнитные излучения. Методы и средства защиты // под ред. Л.М. Лынькова, Мн.: Бестпринт, 2003, 406 с.
8. А.М. Вишневский, Б.Н. Городецкий, А.И. Горшков. Проблема обеспечения электромагнитной совместимости в судостроении // Технологии ЭМС, 2015, № 2(53), с. 31-37.
9. А.А. Хорев. Способы защиты объектов информатизации от утечки информации по техническим каналам: экранирование // Специальная техника, 2012, № 3, с.45-62.
10. Davis J.G., Bennett R.L., Brent R.L. et al. Health effects of low frequency electric and magnetic fields // Oak Ridge Associated Universities Panel, 1992. Prep. for the Committee on Interagency Radiation Research and Policy Coordination.
11. Floderus B. et. al. Occupational exposure to electromagnetic fields in relation to leukemia and brain tumors. A case control study // Cancer Causes and Control, 1993, № 4, pp. 465-476.
12. CIGRE Working Group. Electric and magnetic fields and cancer. An update // Electra, 1995, V. 161, pp. 131-141.
13. Физическая энциклопедия, под ред. Прохорова А.М., // М.: Советская энциклопедия, 1990, Т. 2.

14. Преображенский А.А. Расчёт однослойных магнитных экранов // Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук, Ленинград : Ленинградский электротехнический институт им. В.И. Ульянова (Ленина), 1953 г.
15. Ю.Я. Реутов. Классические защитные экраны // Екатеринбург : УрО РАН, 2006, 72 с.
16. В.Д. Бучельников. Физика магнитных доменов // Соросовский образовательный журнал, 1997, № 12, с. 92-99.
17. Г.С. Кандаурова. Природа магнитного гистерезиса // Соросовский образовательный журнал, 1997, № 1, с. 100-106.
18. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы // Учебник для студ. Вузов по спец. "Проводники и диэлектрики", изд. 3-е., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1986, 352 с.
19. H. Kronmüller, W. Fernengel. The role of internal stresses in amorphous ferromagnetic alloys // Phys. Stat. Sol (a), 1981, V. 64, pp. 593-602.
20. Е.А. Дорофеева, А.Ф. Прокошин. О формировании магнитной анизотропии и доменной структуры в аморфных металлических сплавах // Физика металлов и металловедение, 1982, Т. 54, № 5, с. 946-952.
21. Yi Liu, D.J. Selmyer, Daisuke Shindo. Handbook of Advanced magnetic materials // Springer, 2003, V.1, 373 p.
22. А.П. Потапов. Физическое обоснование и реализация методов направленного воздействия на функциональные свойства магнитомягких аморфных и нанокристаллических материалов // Автореферат диссертации на соискание учёной степени д.ф.-м.н., Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2008 г.
23. И.С. Мирошниченко Закалка из жидкого состояния // М.: Металлургия, 1982, 168 с.
24. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы, под ред. Ц. Масумото // перев. с яп. Е.Н. Поляка под редакцией к.т.н. И.Б. Кекало. М.: Металлургия, 1987, 328 с.
25. К.М., Херд Многообразие видов магнитного упорядочения в твёрдых телах // Успехи физических наук, 1984, Т. 142, 2, с. 331-355.
26. A. Yoshizawa, Y.S. Oguma, K. Yamauchi. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine structure // J. Appl. Phys. 1988, № 64, pp. 6044-6046.
27. G. Herzer. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Transactions on Magnetism, 1990, V. 26, № 5, pp. 1397-1402.

28. G. Herzer. Nanocrystalline soft magnetic alloys // Edited by K.H.J. Buschow. Handbook of Magnetic Materials, Elsevier Science B.V., 1997, Vol. 10, pp. 415-463.
29. А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии // М.: Физматлит, 2005. 416 с. ISBN 5-9221-0582-5.
- 30 . Стародубцев Ю.Н., Белозеров В.Я. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов // Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2002, 384 с.
- 31 . Гойхенберг Ю.Н., Рощин В.Е., Ильин С.И. Структура и магнитные свойства аморфных сплавов в зависимости от степени кристаллизации // Вестник ЮУрГУ, 2011, № 14, с. 24-28.
- 32 . Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, 2002, Т. XLVI, № 5, с. 57-63.
33. E. Estevez-Rams, J. Fidler, M. Dahlgren, R. Groessinger et al. A structural investigation of amorphous and nanocrystalline $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$ // Journal of Physics D: Applied Physics, 1996, № 29, pp. 848-854.
34. Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферримагнетики // Пер. с нем., М.: Мир, 1982, 296 с.
35. O. Kohmoto, N. Uchida et al. Magnetic domain structure of rapidly quenched Fe-Cu-Nb-Si-B alloys observed by Lorentz microscopy // Materials transactions, 1990, V. 31, № 9, pp. 820-823.
36. J.D. Livingston, W.G. Morris. Magnetic domains in amorphous metal ribbons // Applied Physics, 1985, V. 57, № 1, pp. 3555-3559.
37. Schäfer, R. Domains in "extremely" soft magnetic materials // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, № 215-216, pp. 652-663.
- 38 . Н.А. Скулкина. Распределение намагниченности и магнитные свойства кристаллических, аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов // Автореферат диссертации на соискание учёной степени д.ф.-м.н., Екатеринбург: УрГУ им. А.М.Горького, 2008 г.
39. Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стёклах // М.: Metallurgia, 1991, 158 с.

40. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Степанова Е.А., Шубина Л.Н., Кузнецов П.А., Мазеева А.К. Механизмы формирования магнитных свойств аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта в результате термообработки на воздухе // Физика металлов и металловедение, 2015, Т. 116, № 12, с. 1242-1249.
41. Г.Е. Абросимова. Эволюция структуры металлических стекол при внешних воздействиях // Диссертация на соискание учёной степени д.ф.-м.н., Черноголовка, 2012 г.
42. T. Gloriant, S. Surinach, M.D. Baro. Stability and crystallization of Fe-Co-Nb-B amorphous alloys // Journal of Crystalline Solids, 2004, № 333, pp. 320-326.
43. А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.Е. Громов, В.В. Коваленко. Механическое поведение аморфных сплавов // Новокузнецк: Издательство СиБГИУ, 2006, 416 с.
44. Иванов, О.Г. Особенности формирования физических свойств и разработка новых аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта // Автореф. дис. на соиск. степени к.т.н., М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004 г.
45. F. Alves, R. Barrue. Anisotropy and domain patterns of flash stress-annealed soft amorphous and nanocrystalline alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, № 254-255, pp. 155-157.
46. И.Л. Морозов. Термостабильность структурных и динамических магнитных характеристик аморфных металлических лент на основе железа // Автореферат на соискание учёной степени к.ф.-м.н., Улан-Удэ: Иркутский государственный университет, 2012 г.
47. Е.А. Степанова. Магнитные свойства и состояние поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов // Автореферат диссертации на соискание учёной степени к.ф.-м.н., Екатеринбург: УрГУ им. А.М.Горького, 2004 г.
48. Иванова Е.В., Якимов И.И., Скулкина Н.А., Катаев В.А. Контроль кристаллизации аморфных лент с помощью модифицированного метода рентгеновской дифракции // Материалы Шестого Всероссийского совещания вузов по физике магнитных материалов, Иркутск, 1992, с. 64-65.
49. Скулкина Н.А., Иванов О.А. Магнитомягкие материалы. Физические воздействия и магнитные свойства // Lambert Academic Publishing, 2010, 404 с.
50. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами // М.: Металлургия, 1989, 496 с.

- 51 . Скулкина Н.А., Иванов О.А., Степанова Е.А., Павлова И.О. Влияние электролитического оксидирования и наводороживания на распределение намагниченности и магнитные свойства лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // ФММ, 2011, Т. 111, № 5, с. 480-485.
52. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А. Взаимодействие с паром поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // ФММ, 2014, Т. 115, № 6, с. 483-490.
53. K.Hono, D.H.Ping. Atom Probe Studies of Nanocrystallization of Amorphous Alloys. // *Materials Characterization*, 2000, № 44, pp. 203-217.
54. А.В. Серебряков, А.Ф. Гуров, Ю.Б. Левин, Н.И. Новохатская. Нанокристаллизация аморфных сплавов $Fe_{74.5-x}Si_{13.5}B_9Cu_xNb_3$ ($x=0.6$ и 1.0) // *Физика металлов и металловедение*, 2006, Т. 101, № 6, с. 598-606.
55. M. Onhuma, K. Hono, S. Linderoth, J.S. Pedersen, Y. Yoshizawa, H. Onodera. Small-Angle Neutron Scattering and Differential Scanning Calorimetry Studies on the Copper Clustering Stage of Fe-Si-B-Nb-Cu Nanocrystalline Alloys // *Acta Materialia*, 2000, № 48, pp. 4783-4790.
56. П.А. Кузнецов, А.И. Беляева, М.С. Михайлов, О.С. Сергеева. Влияние режима отжига на кинетику кристаллизации и магнитные характеристики нанокристаллического магнитомягкого сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-B // *Вопросы материаловедения*, 2008, № 2(54), с. 113-121.
57. M.E. Henry, F. Johnson, H. Okumura, T. Ohkubo, V.R.V. Ramanan, D.E. Laughlin. The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials // *Scripta Materialia*, 2003, Т. 48, № 7, pp. 881-887.
58. J. Petzold. Advantages of softmagnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications // *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2002, № 242-245, pp. 84-89.
59. J. Petzold. Applications of Nanocrystalline Softmagnetic materials for modern electronic devices // *Scripta Materialia*, 2003, № 48, pp. 895-901.
60. А.М. Глезер, А.И. Потекаев, А.О. Черетаева. Температурно-временная стабильность аморфных сплавов // Томск: Издательство НТЛ, 2015, 192 с.
61. Дмитриева Н.В., Лукашина В.А., Носкова Н.И., Потапов А.П. Магнитная анизотропия, наведённая отжигом под нагрузкой, её термическая стабильность и структура сплава $Fe_5Co_{72}Si_{15}B_8$ // *Физика металлов и металловедение*, 2007, Т. 104, № 1, с. 56-62.

62. Шулика В.В., Потапов А.П., Носкова Н.И. Магнитные свойства, температурно-временная стабильность свойств аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа и кобальта с дестабилизированной доменной структурой // Физика металлов и металловедение, 2007, Т. 104, № 3, с. 241-244.
63. Пустов Ю.А., Балдохин Ю.В., Опара Б.К., Колотыркин П.Я., Овчаров В.П., Кислогуб И.А. О термической стабильности аморфного сплава Fe-Cr-B // Физика металлов и металловедение, 1988, Т. 65, № 1, с. 159-167.
64. Пустов Ю.А., Балдохин Ю.В., Лабутин В.Ю., Опара Б.К., Овчаров В.П., Колотыркин П.Я., Кислогубов И.А. Процессы окисления и сегрегации элементов при изотермическом отжиге аморфного сплава Fe-Cr-B // Поверхность. Физика, химия, механика, 1989, № 11, с. 130-138.
65. Лабутин В.Ю., Нефедов В.И., Макогина К.И., Юдина Л.А., Юдин В.В. Рентгеноэлектронное и электронно-микроскопическое исследования аморфных сплавов $Fe_{67}Ni_6Si_{11}B_{16}$ и $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ // Поверхность. Физика, химия, механика, 1992, Т. 66, № 12, с. 95-101.
66. Куценюк И.Б., Соломонова И.В., Томилин И.А. Термодинамическая стабильность аморфных металлических сплавов // Журнал физической химии, 1992, Т. 66, № 12, с. 3198-3204.
67. Васильева О.Я., Куценюк И.Б., Томилин И.А. Термодинамические свойства аморфной металлической системы Co-Fe-Si-B // Журнал физической химии, 1993, Т. 67, № 6, с. 1153-1155.
68. Федоров В.А., Ушаков И.В., Пермякова И.Е., Калабушкин А.Е. Особенности структурных превращений в металлическом стекле системы Co-Fe-Cr-Si при термической обработке // Вестник ТГУ. 2004, Т. 9, № 3, с. 385-389.
69. Т.Г. Круткина. Изучение сопротивления коррозии магнитомягких аморфных сплавов на основе кобальта и железа // Автореферат диссертации на соискание учёной степени к.х.н., Пермь: Пермский ордена Трудового Красного Знамени Государственный университет им. А.М.Горького, 1994 г.
70. А.В. Стрюков, А.С. Глушко, А.Г. Рябухин, Е.В. Шарлай, А.В. Рошин. Электрохимическое поведение аморфных сплавов на основе железа и кобальта в щелочном электролите // Вестник ЮУрГУ, серия "Химия", выпуск 10, 2012, № 36, с. 45-51.

71. В.В., Притула. Подземная коррозия трубопроводов и резервуаров // М.: "Акела", 2003, 225 с.
72. Великоцкий М.А., Егурцов С.А. К проблеме оценки коррозионной активности многолетнемерзлых дисперсных грунтов криолитозоны // Криосфера Земли, 2008, Т. XII, № 3, с. 50-57.
73. R. Nowoosielski, A. Zajdel, A. Baron, S. Lesz. Influence of crystallisation anamorphous $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11.5}\text{B}_{11.5}$ alloy on corrosion behavior // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007, V. 20, № 1-2, pp. 168-170.
74. S. Lim, T.H. Noh, Y.J. Bae, H.K. Chae, Y.S. Choi. The magnetic properties of Fe-based amorphous ribbons coated with various oxides using the sol-gel process // Journal of materials science, 2003, № 32, pp. 3219-3225.
75. A.A. Taysioglu, A. Peksoz, Y. Kaya et. al. GMI effect in CuO coated Co-based amorphous ribbons // Journal of alloys and compounds, 2009, № 487, pp. 38-41.
76. Ю.Н. Драгошанский, В.И. Пудов. Влияние лазерной обработки и неорганических магнитоактивных покрытий на динамические магнитные свойства магнитомягких материалов // Неорганические материалы, 2013, Т. 49, № 7, с. 714-722.
77. Драгошанский Ю.Н., Ханжина Т.А. Свердловск. Аморфная электротехническая сталь с электроизоляционным покрытием // Материалы Науч.-технич. конференции "Управление структурой и свойствами аморфных магнитомягких материалов", 1988, с. 25.
78. www.gammamet.ru [В Интернете]
79. www.magnetec.de. [В Интернете]
80. www.hitachi-metals.co.jp. [В Интернете]
81. Кузнецов П.А., Фармаковский Б.В., Аскинази А.Ю., Орлова Я.В., Песков Т.В. Магнитный и электромагнитный экран. Патент на изобретение № 2274914, РФ, 20.04.2006 г.
82. www.mstator.ru [В Интернете]
83. Горланова М.А., Скулкина Н.А., Ханжина Т.А., Широкова Е.А., Иванов О.А. Влияние электроизоляционного покрытия на магнитные и электромагнитные свойства аморфного сплава $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ // Материалы V Всесоюзной конференции "Аморфные прецизионные сплавы: технология, свойства, применения", Ростов Великий, 23-27 сентября 1991 г., с. 86-87.

84. Morito N., Maeda C., Kitano Y. Magnetic properties of amorphous Fe-B-Si alloy with surface films // Kausaki steel technical report, 1990, № 23, pp. 32-40.
85. www.ptb.de. [В Интернете]
86. D. Coen, U. Schläpfer, S. Ahlfors, M. Hämmäläinen and E. Halgren. New Six-Layer Magnetically-Shielded Room for MEG // Proc. of the 13th Int. Conf. on Biomagnetism, Jena, Germany, 2002, pp. 919-921.
87. K. Kato, Y. Yamazaki, H. Matsuba, C. Sumi and S. Sato. Active Magnetic Shield for Biomagnetic Measurement // Proc. Int. Conf. on Biomagnetism, Espoo, Finland, 2000, pp. 965-967.
88. Чубраева Л.И., Андреев Е.Н., Волков Д.А., Орлов А.Р., Тимофеев С.С., Шишлаков В.Ф. Исследование характеристик магнитных материалов при криогенных температурах // Перспективные материалы, 2010, № 9, с. 63-67.
89. Кацеленбаум, Б.З. Высокочастотная электродинамика // М.: Наука, 1966, 240 с.
90. Алимин, Б.Ф. Современные разработки поглотителей электромагнитных волн и радиопоглощающих материалов // Зарубежная радиоэлектроника, 1989, № 2, с. 75-82.
91. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Степанова Е.А. Оценочный расчёт распределения намагниченности в лентах аморфных магнитомягких сплавов // Изв. Академии наук. сер. физ. 2001, Т. 65, № 10, с. 1483-1486.
92. Я. Шестак. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ // Пер. с англ., М.: Мир, 1987, 456 с.
93. Д.М., Васильев. Дифракционные методы исследования структур // СПб: Изд-во СПбГТУ, 1998, 504 с.
94. Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Н.Н. Холстинина. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах // Физика твёрдого тела, 2010, Т. 52, № 3, с. 417-423.
95. Миркин Л.И. Справочник по рентгено-структурному анализу поликристаллов // Под ред. Я.С. Уманского, М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961, 864 с.
96. А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкин, А.М. Братковский и др. Физические величины. Справочник. // М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
97. Мазеева А.К., Рамалданова А.А., Яковлева Н.В., Бобкова Т.И., Геращенко Е.Ю., Фармаковский Б.В. Изучение наноструктурного состояния функциональных покрытий

различного класса с помощью оперативных методов контроля // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2012, № 4, с. 181-188.

98. Cardelli, A. Faba, A. Masinelli. Experimental analysis in low frequency magnetic shields // Physica B., 2001, № 306, с. 62-66.

99. П.А. Кузнецов. Разработка новых материалов на основе магнитомягких аморфных и нанокристаллических сплавов для электромагнитной защиты и технологии их получения // Автореферат диссертации на соискание учёной степени д.т.н., Санкт-Петербург, 2012 г.

100. A. Hubert, R. Schäfer. Magnetic Domains: The analysis of magnetic microstructure // Springer, 1998, 696 p.

101. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Талипов А.Г., Щекотурова И.С. Физические причины влияния термической обработки на магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа // ФММ, 2005, Т. 99, № 3, с. 34-40.

102. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Широкова Е.А., Катаев В.А., Иванова Е.В., Цепелев В.С., Скворцов К.А. Влияние поверхностной кристаллизации и термовременной обработки расплава перед аморфизацией на магнитные свойства аморфных магнитомягких сплавов // Материалы Российского семинара "Структурная наследственность в процессах сверхбыстрой закалки расплавов", Ижевск, 1995, с. 8-10.

103. Гудошников С.А., Венедиктов С.Н., Гребенщиков Ю.Б., Кузнецов П.А., Маннинен С.А., Криволапова О.Н., Труханов К.А., Круглов О.С., Спасский А.В. Экранирующая камера для ослабления магнитного поля Земли на основе рулонных магнитных материалов // Измерительная техника, 2012, № 3, с. 58-61.

104. ТУ ЯеО.021.180-91. Лента аморфная из прецизионных магнитомягких сплавов АМАГ-170, АМАГ-172 и АМАГ-200. Технические условия.

105. Мазеева А.К. Защита судового оборудования и экипажа от негативного воздействия электромагнитного излучения промышленной частоты с использованием нанокристаллических материалов на основе кобальта // Сборник трудов Всероссийского конкурса «Молодой кораблестроитель – инженер года 2016». СПб.; АО «ЦТСС». 2016, с. 47-57.

106. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Кузнецов П.А., Мазеева А.К. Влияние термообработки на воздухе и химически активной среды на магнитные свойства аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта // Физика металлов и металловедение, 2016, Т.117, № 10, с.1015-1022

107. Кекало И.Б., Могильников П.С. Влияние изгибных напряжений на высокочастотные магнитные свойства и временную их стабильность в аморфном сплаве на основе кобальта с очень низкой магнитострикцией // Журнал технической физики, 2015, Т. 85, № 12, с. 80-87.
108. Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Обыденных Н.Ф. Оценка влияния климатических факторов на коэффициент экранирования композиционных магнитных экранов на основе ускоренных испытаний // Вопросы материаловедения, 2011, № 1(65), с. 130-135.
109. Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Скулкина Н.А., Блинова О.В., Михалицына Е.А. Влияние полимерного покрытия на магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта Сборник тезисов VII Байкальской конференции "Магнетизм. Магнитные наноматериалы", Иркутск, 22-26 августа 2016, с. 73-74.
110. Юранова Т.Ю., Мазеева А.К., Мухамедзянова Л.В., Фурмон М.С., Кузнецов П.А., Пескова А.С. Исследование влияния содержания меди на высокочастотные и статические магнитные свойства сплава типа Finemet // Вопросы материаловедения, 2012, № 1(69), с. 52-58.
111. Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Беляев А.Д. Исследование кристаллизации аморфных сплавов типа Finemet с помощью современных дифракционных методов // Национальная молодежная научная школа для молодых ученых, аспирантов и студентов старших курсов по современным методам исследований наносистем и материалов "Синхротронные и нейтронные исследования" (СИН-нано-2015), Сборник аннотаций докладов, Москва, 06-11 июля 2015 г.
112. R. Lebourgeois, S. Berenguer etc. Analysis of the initial complex permeability versus frequency of soft nanocrystalline ribbons and derived composites // JMMM, 2003, Т. 254-255, pp. 191-194.
- 113 . Мазеева А.К., Каширина А.А., Геращенко Е.Ю. Новые композиционные материалы для эффективной защиты технических средств и персонала от электромагнитного излучения // Изобретательство, Т.16, № 8, 2016, с. 19-24.
- 114 . Мазеева А.К., Фармаковский Б.В., Самоделкин Е.А., Геращенко Е.Ю., Рамалданова А.А. Многослойный композиционный материал для защиты от электромагнитного излучения. Патент на изобретение № 2529494 РФ, опубликован 27.09.2014 г.

- 115 . Мазеева А.К., Геращенко Е.Ю., Самоделкин Е.А., Фармаковский Б.В., Кузнецов П.А., Рамалданова А.А., Способ получения нанокристаллического порошка. Патент на изобретение № 2530076 РФ, опубликован 10.10.2014 г.
- 116 . А.К. Мазеева, П.А. Кузнецов. Влияние термической обработки на структуру и магнитные свойства аморфного сплава Co-Ni-Fe-Cr-Si-B и его термическая стабильность // Физика металлов и металловедение, 2016, Т. 117, № 9, с. 887-894.
- 117 . Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А. Взаимодействие поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов с паром на разных стадиях термической обработки // Физика металлов и металловедение, 2015, Т. 116, № 11, с. 1143-1152.
- 118 . М.В. Доронин, Г.В. Грешняков. Надвижные магнитные экраны специальной конструкции, собранные из листов аморфных магнитомягких сплавов // Вопросы материаловедения, 2017, № 1(89), с. 108-113.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

| | |
|--------------|---|
| ЭМС | Электромагнитная совместимость |
| МП | Магнитное поле |
| ЭМП | Электромагнитное поле |
| ТО | Термическая обработка |
| T_c | Температура Кюри |
| $T_{кр}$ | Температура кристаллизации |
| $K_{экр}$ | Коэффициент экранирования |
| $V_{орт}$ | Объёмная доля доменов с ортогональной намагниченностью |
| $V_{пл}$ | Объёмная доля доменов с планарной намагниченностью |
| V_{180} | Объёмная доля доменов с намагниченностью, ориентированной вдоль оси ленты |
| V_{90} | Объёмная доля доменов с намагниченностью, ориентированной поперёк оси ленты |
| ОЛН | Ось лёгкого намагничивания |
| ИМА | Индукцированная магнитная анизотропия |
| ТМО | Термомагнитная обработка |
| ДГ | Доменная граница |
| ДСК | Дифференциальная сканирующая калориметрия |
| μ_{max} | Максимальная магнитная проницаемость |
| σ | Растягивающие напряжения |
| λ_s | Магнитострикция насыщения (константа магнитострикции) |
| H_c | Коэрцитивная сила |
| J_s | Намагниченность насыщения |
| B_s | Магнитная индукция насыщения |
| АМС | Аморфный металлический сплав |
| ЭИП | Электроизоляционное покрытие |
| ПО | Программное обеспечение |
| $T_{ТО}$ | Температура термической обработки |
| $\tau_{опт}$ | Оптимальная длительность изотермической выдержки |
| $T_{фп}$ | Температура формирования покрытия |

| | |
|-----------|---------------------------------------|
| ПЭТФ | Полиэтилентерефталат |
| $V_{кр}$ | Объёмная доля кристаллической фазы |
| ОКР | Области когерентного рассеяния |
| $D_{окр}$ | Размер области когерентного рассеяния |

**НИИ СЕВКАБЕЛЬ**

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «НИИ СЕВКАБЕЛЬ»

Конвентная линия, д.40, Санкт-Петербург, Россия, 199106

ОКПО 71378736

ИНН 7801254487

www.sevkaabel.ru

телефон: (812) 322-75-89

ОГРН 1037800131379

КПП 780101501

e-mail: niikabel@sevkaabel.ru

факс: (812) 322-79-64

Акт № 47

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор, к.ф.-м.н.

Г.Г. Ковалев
2017г.

АКТ

Об использовании результатов диссертационной работы
Мазеевой Алины Константиновны*«Формирование стабильных магнитных свойств в аморфных и нанокристаллических сплавах кобальта и железа для защитных металлополимерных экранов на их основе»*

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящим подтверждаем, что изготовленный по результатам диссертационной работы Мазеевой Алины Константиновны, металлополимерный магнитный экран на основе аморфного сплава АМАГ-172, был использован для создания принципиально нового кабельного аксессуара, не являющегося элементом конструкции кабеля – подвижного магнитного экрана специальной конструкции (концентратора).

Были проведены испытания по экранированию силовых кабельных трасс при различных вариантах прокладки кабелей. Результаты испытаний свидетельствуют об актуальности и перспективности применения магнитных экранов из лент аморфных сплавов для изготовления концентраторов магнитного поля. При этом технические параметры данных сплавов сохраняют свои магнитные свойства при деформациях, а режимы термической обработки, предложенные в диссертационной работе, позволяют управлять магнитными свойствами этих сплавов.

Главный конструктор, к.т.н.

Г.В. Грешняков

Заведующий лабораторией

А.В. Матзеев



**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО - ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ИСТОК» ИМЕНИ А.И.ШОКИНА»**

«УТВЕРЖДАЮ»

Исполнительный директор –
первый заместитель генерального директора
Е.В. Истомин
2017 г.



Акт

внедрения результатов диссертационной работы
Мазеевой Алины Константиновны
«Формирование стабильных магнитных свойств в аморфных и
нанокристаллических сплавах кобальта и железа для защитных
металлополимерных экранов на их основе»
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Задачей проводимых работ являлась защита прецизионного измерительного и технологического оборудования от электромагнитного излучения, создаваемого силовыми кабельными линиями, путем пассивного экранирования.

Изготовленный магнитный металлополимерный рулонный экран, являющийся результатом комплексных исследований по достижению высокого уровня магнитных и экранирующих свойств аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов на основе кобальта и железа, проведенных Мазеевой Алиной Константиновной в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, был использован для изготовления конструкции, экранирующей более чем в 10 раз магнитное поле промышленной частоты, создаваемое силовыми кабелями и позволяющей обеспечить защиту высокоточного и высокочувствительного технологического оборудования предприятия.

Заместитель главного инженера

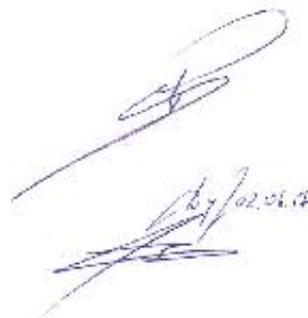
Язвенко В.И.

Пачальник НПК-4

Лапин В.Г.

Начальник лаборатории № 370

Зубров В.Н.





Акт

внедрения результатов диссертационной работы

Мазевой Алины Константиновны

«Формирование стабильных магнитных свойств в аморфных и нанокристаллических сплавах кобальта и железа для тапиртных металлополимерных экранов на их основе»

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Исследование воздействия на живые системы резко сниженного геомагнитного поля (так называемых гипогеомагнитных условий) является весьма актуальной задачей не только в научно-фундаментальном плане и при решении земных экологических проблем, но также при обеспечении безопасности планируемых космических полетов вне магнитосферы Земли (околосолнечные полеты и длительное пребывание на Луне, полеты в дальнем космосе и длительное пребывание на Марсе). Для проведения подобных исследований необходимы экранирующие устройства из материалов с высокой магнитной проницаемостью и обладающие стабильностью своих свойств. Этим вопросам посвящена диссертационная работа Алины Константиновны Мазевой.

Металлополимерный экранирующий материал на основе аморфных и нанокристаллических сплавов, являющийся результатом комплексных исследований по достижению высокого уровня магнитных и экранирующих свойств и их стабильности, проведенных Мазевой А.К. в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, был использован для изготовления уникального экранирующего устройства (камеры) для биологических исследований.

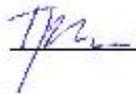
Высокая экранирующая способность материала позволила успешно провести в интересах планируемой космонавтики важные исследования биологического действия гипогеомагнитных условий, моделирующих гипогеомагнитные условия околосолнечного пространства и дальнего космоса.

В частности, было исследовано воздействие гипоманнитных условий на биологические объекты, которые рассматриваются как перспективные элементы биорегенеративных систем жизнеобеспечения для космических пилотируемых кораблей и для баз на небесных телах, не имеющих собственного магнитного поля (Луна, Марс и др.).

Зав. отделом О-10 ГИЦ РФ ИМБП РАН «Радиационная безопасность пилотируемых космических полетов», канд. физ.-мат наук

 В.А. Шуршаков

Главный научный сотрудник лаборатории О-101 ГИЦ РФ – ИМБП РАН
«Исследование воздействия радиационных факторов космического полета на безопасность экипажей», докт. техн. наук

 К.А. Труханов