

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.26:537.622.4

# НЕОДНОРОДНОСТЬ ПРОЦЕССОВ НАМАГНИЧИВАНИЯ В ЗАКАЛЕННОМ СОСТОЯНИИ ЛЕНТЫ АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2023 г. Н. А. Скулкина<sup>а</sup>, \*, \*\*, Е. С. Некрасов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: nadezhda-skulkina@yandex.ru

\*\*e-mail: nadezhda.skulkina@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.04.2023 г.

После доработки 22.04.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Представлены результаты исследования неоднородности процессов намагничивания в закаленном состоянии ленты аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B). Исследования показали, что первопричиной неоднородности магнитных характеристик и процессов намагничивания является неоднородность внутренних закалочных напряжений. Косвенной характеристикой таких напряжений служит объем доменов с ортогональной намагниченностью. В области смещения 180-градусных доменных границ обнаружены бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости и полевой сдвиг петель гистерезиса, которые являются следствием неоднородности ленты по ее толщине. Полевой сдвиг и асимметрия формы петель гистерезиса находят объяснение в рамках формирования однонаправленной обменной анизотропии на поверхности раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз компонент планарной намагниченности, ориентированных вдоль оси ленты. Исчезновение полевого сдвига и асимметрии петель гистерезиса по ширине ленты может быть интерпретировано уменьшением толщины оксидного антиферромагнитного слоя CoO из-за различия концентраций и глубины проникновения внедренных в поверхность ленты атомов кислорода и водорода при изготовлении ленты в результате взаимодействия с атмосферным паром.

**Ключевые слова:** аморфные магнитомягкие сплавы, закаленное состояние, термообработка, магнитная проницаемость, распределение намагниченности, неоднородность магнитных характеристик, полевой сдвиг петель гистерезиса, бимодальная полевая зависимость проницаемости

**DOI:** 10.31857/S0015323023600648, **EDN:** SQBUSW

## ВВЕДЕНИЕ

Оптимизация магнитных характеристик лент аморфных магнитомягких сплавов является важной научно-практической задачей. Вследствие высокого уровня закалочных напряжений и их неоднородности наблюдается существенная неоднородность магнитных характеристик в исходном состоянии лент быстрозакаленных сплавов. Это не способствует получению состояния с однородными характеристиками и после термообработки [1]. Исследования неоднородности магнитных свойств аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B) в закаленном состоянии показали [1], что по длине ленты имеет место периодическое синусоидальное изменение максимальной магнитной проницаемости ( $\mu_{\max}$ ) и объема доменов с ортогональной намагниченностью ( $V_{\text{орт}}$ ). Период изменения этих характеристик коррелирует с разме-

рами охлаждающего диска стандартных установок по производству ленты. При этом максимальная магнитная проницаемость и объем доменов с ортогональной намагниченностью изменяются в противофазе. Повышение объема доменов с ортогональной намагниченностью способствует усилению стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью и снижению максимальной магнитной проницаемости. Значения магнитных характеристик по длине ленты отличаются в 3 раза. Исследование двух серий образцов, полученных разрезанием ленты пополам, показало, что неоднородность магнитных характеристик по ширине ленты также весьма существенна. Значения максимальной магнитной проницаемости двух серий образцов находятся в пределах (28000–63000) и (69000–225000), а объемов доменов с ортогональной намагниченностью – (15.7–60) и (7.0–15.6)%. На участках, соответствующих максимальной магнитной проницаемости и минимальным зна-

**Таблица 1.** Магнитные характеристики ленты аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B в закаленном состоянии

| Образцы | $\mu_{\max}$ | $H_c$ , А/м | $V_{\text{орт}}$ , % | $\eta = V_{180}/V_{90}$ |
|---------|--------------|-------------|----------------------|-------------------------|
| Серия 1 | 50000        | 1.04        | 28.0                 | 2.4                     |
| Серия 2 | 196000       | 0.89        | 7.0                  | 2.6                     |

чениям объема доменов с ортогональной намагниченностью, обнаружена бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости, которая может быть следствием неоднородности характеристик по толщине ленты [1]. Основной причиной высокой неоднородности магнитных характеристик является неоднородность внутренних напряжений, обусловленная различной скоростью теплоотвода при изготовлении ленты.

Улучшение магнитных свойств аморфной ленты достигается в основном с помощью термообработок (ТО) в результате структурной релаксации и релаксации внутренних напряжений [2–5]. Тем не менее неоднородность внутренних напряжений в закаленном состоянии не способствует получению оптимального уровня магнитных характеристик и их однородности после термообработки, так как для релаксации разного уровня напряжений необходима различная длительность изотермической выдержки [1, 6–8].

Следовательно, изучение неоднородности лент аморфных магнитомягких сплавов в закаленном состоянии и влияния этого фактора на процессы намагничивания способствует возможности повышения однородности магнитных характеристик в закаленном состоянии и после термообработок. Поэтому в настоящей работе представлены результаты исследования связи процессов намагничивания с неоднородностью ленты в закаленном состоянии. Настоящая работа является продолжением исследований, представленных в работе [1].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах в форме полос, вырезанных из промышленной ленты шириной 20 мм производства НИИМЭТ (Калуга), размерами  $110 \times 10 \times 0.022$  мм. Сформировано две серии образцов, полученных разрезанием ленты на две части по ширине. Кривые намагничивания и петли гистерезиса измеряли индукционно-импульсным методом с погрешностью измерения магнитной индукции и поля, не превышающей 2%, магнитной проницаемости – 3%. Объем доменов с ортогональной намагниченностью ( $V_{\text{орт}}$ ) является косвенной характеристикой уровня внутренних напряжений. Его значения определяли по корреляционной зависимости между максималь-

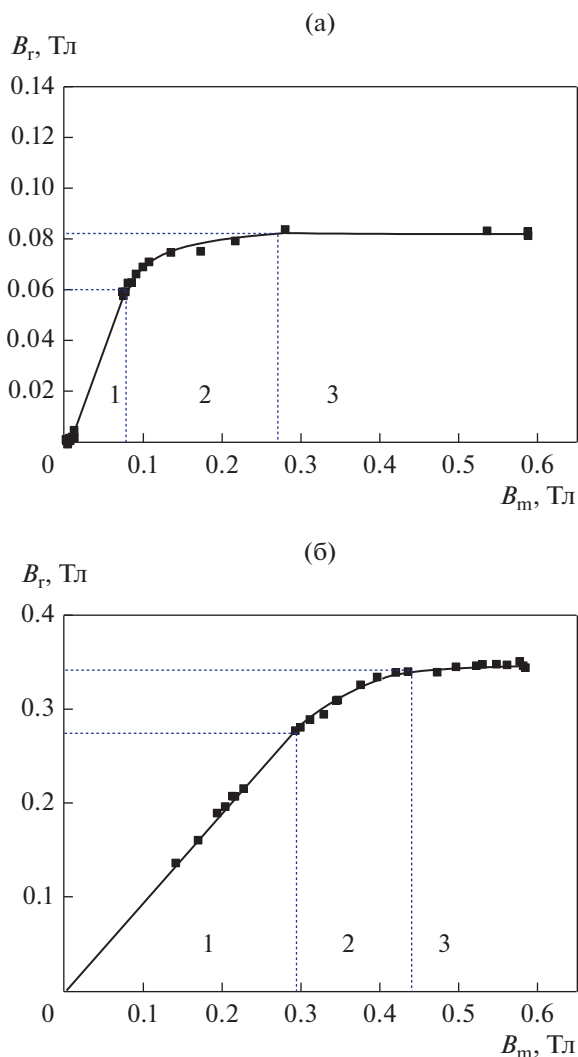
ными значениями остаточной индукции и относительным объемом доменов с ортогональной намагниченностью, полученной с помощью мессбауровских исследований [9, 10]. Распределение намагниченности в плоскости ленты: относительные объемы доменов с планарной намагниченностью ( $V_{\text{пл}}$ ), ориентированной вдоль ( $V_{180}$ ) и поперек оси ленты ( $V_{90}$ ), определяли с использованием зависимости остаточной индукции ( $B_r$ ) от максимальной ( $B_m$ ), измеренной по частным петлям гистерезиса. Относительная погрешность определения распределения намагниченности не превышала 5% [9, 10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены магнитные характеристики образцов исследуемого сплава, которым внутри серии соответствуют наибольшие значения максимальной магнитной проницаемости и наименьшие значения относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью.

Зависимости  $B_r(B_m)$ , измеренные для этих образцов, изображены на рис. 1. Штриховые линии разграничивают области, соответствующие различным процессам намагничивания. Линейный участок (область 1) соответствует процессам смещения 180-градусных доменных границ, поскольку они стабилизированы в объеме границы. Область 2 соответствует смещению 90-градусных доменных границ, стабилизированных в объеме домена. В области 3 протекают безгистерезисные процессы вращения намагниченности [9, 10]. Полевые зависимости магнитной проницаемости этих образцов отличаются по виду: для образца второй серии наблюдается бимодальная полевая зависимость, что соответствует большей неоднородности этой части ленты по толщине (рис. 2). Это может быть связано с различием уровня внутренних напряжений, обусловленного градиентом температуры в этом направлении при изготовлении ленты [1]. Максимальная магнитная проницаемость для образца 1 серии (рис. 2а) достигается при индукции 0.074 Тл, в то время как для образца 2 серии – в интервале индукций 0.79–0.293 Тл. Это соответствует области 1, представленной на рис. 1а и 2а, т.е. в области смещения 180-градусных доменных границ.

Петли гистерезиса, измеренные при напряженности магнитного поля и индукции, соответствующих максимальной магнитной проницаемости, показаны на рис. 3. В этом случае процессы перемагничивания образцов в обоих случаях осуществляются смещением 180-градусных доменных границ. Петля гистерезиса образца второй серии обладает высокой прямоугольностью. Прямоугольность петли гистерезиса первой серии образцов несколько ниже. Это обусловлено

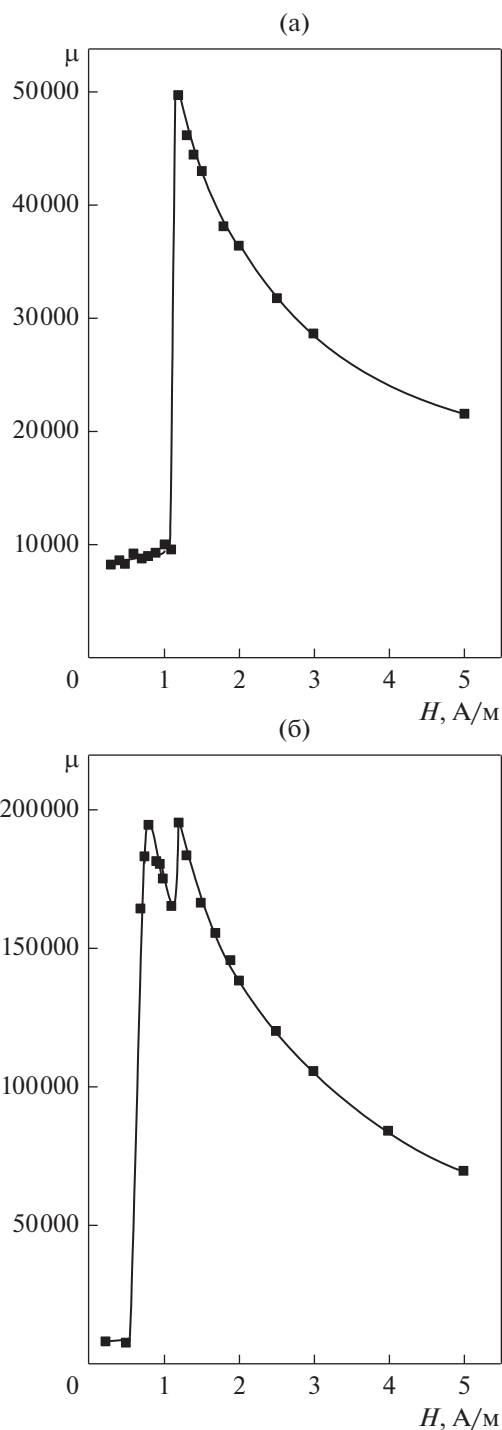


**Рис. 1.** Зависимость остаточной индукции от максимальной образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б).

более сильной стабилизацией границ доменов планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью, поскольку значения  $V_{орт}$  для этой серии образцов существенно выше.

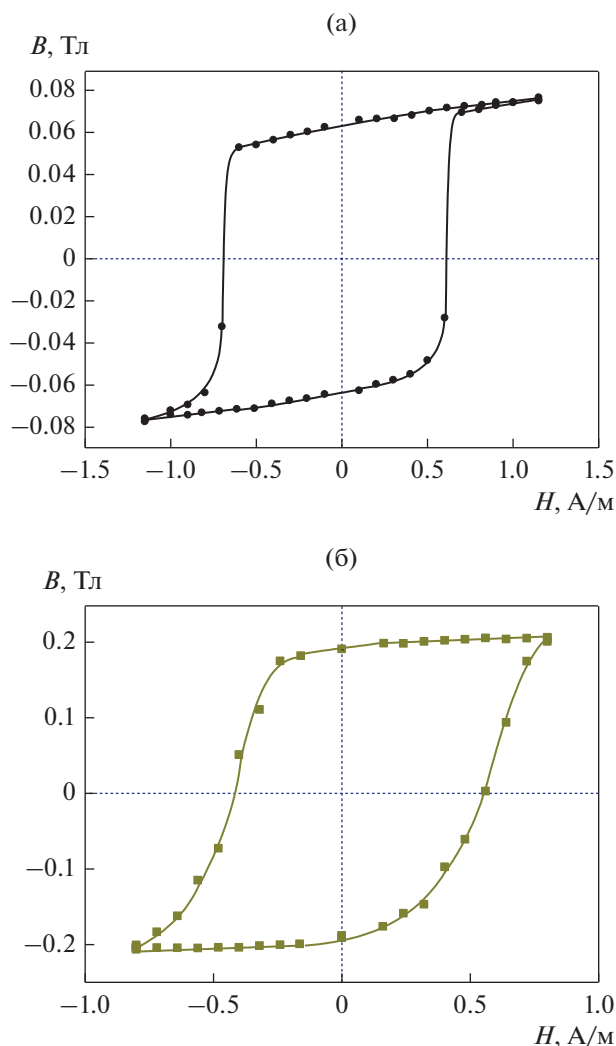
Особенность петель гистерезиса для образца серии 2 заключается в том, что в этой области наблюдаются асимметричные петли гистерезиса с полевым сдвигом. Различие коэрцитивных полей для петли, представленной на рис. 3, в этом случае составляет 33%. Для образца второй серии сдвиг петли гистерезиса в области слабых полей явно не выражен (не более 10%), тем не менее некоторая асимметрия петли имеет место.

На рис. 4 для сравнения приведены частные петли гистерезиса, измеренные в области смещения 180 и 90-градусных доменных границ, соответствующие участкам 1 и 2 рис. 1. Сравнитель-

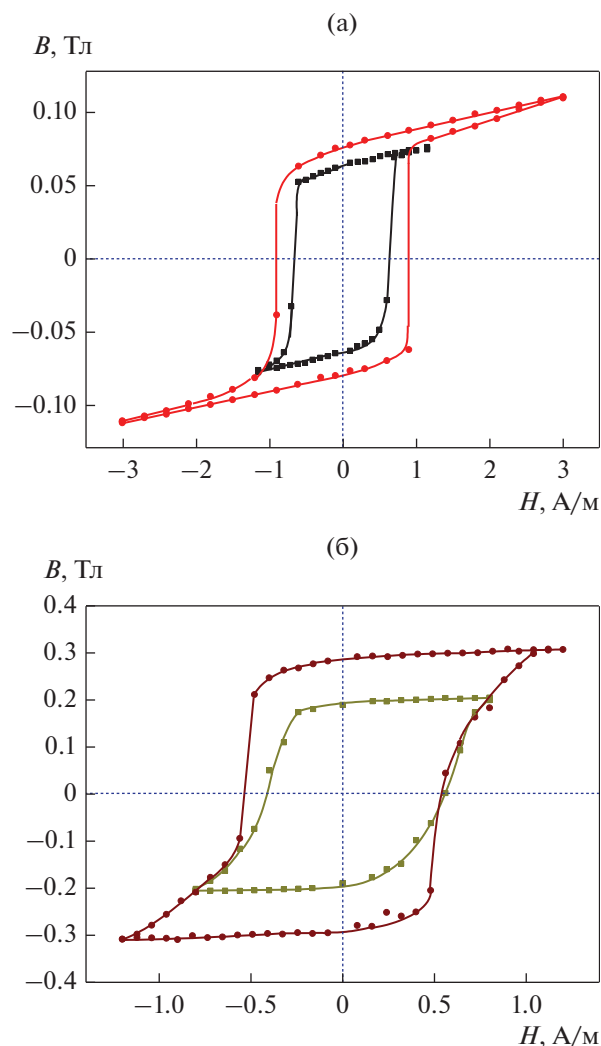


**Рис. 2.** Полевая зависимость магнитной проницаемости образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б).

ный анализ показывает, что участие смещения 90-градусных доменных границ в процессе перемангничивания способствует исчезновению полевого сдвига петель гистерезиса и асимметрии их формы, при этом коэрцитивная сила частных петель гистерезиса возрастает. Тем не менее форма



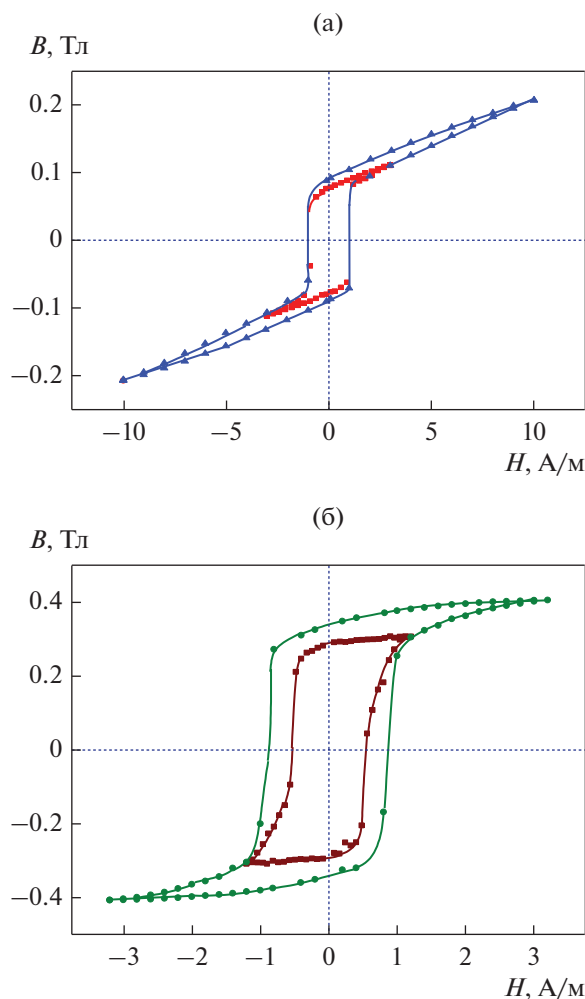
**Рис. 3.** Петли гистерезиса образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б), измеренные в области смещения 180-градусных доменных границ.



**Рис. 4.** Петли гистерезиса образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б), измеренные в области смещения 180 и 90-градусных доменных границ.

частных петель гистерезиса образцов 1 и 2 серий различна. Повышение роли смещения 90-градусных доменных границ в процессе перемангничивания способствует увеличению коэрцитивного поля частных петель гистерезиса (рис. 1б и 5б), которое достигает насыщения с уменьшением кривизны участка 2 зависимости  $B_r(B_m)$  (рис. 1а, рис. 5а). Увеличение магнитного поля влечет за собой изменение вида процессов намагничивания и перемангничивания образцов. На петлях обеих серий образцов в области вращения намагниченности (области 3 рис. 1) появляются безгистерезисные участки. Тем не менее эти петли совпадают с предельными петлями гистерезиса в той области полей, где процессы вращения намагниченности отсутствуют (рис. 6). При дальнейшем увеличении поля наблюдается лишь увеличение

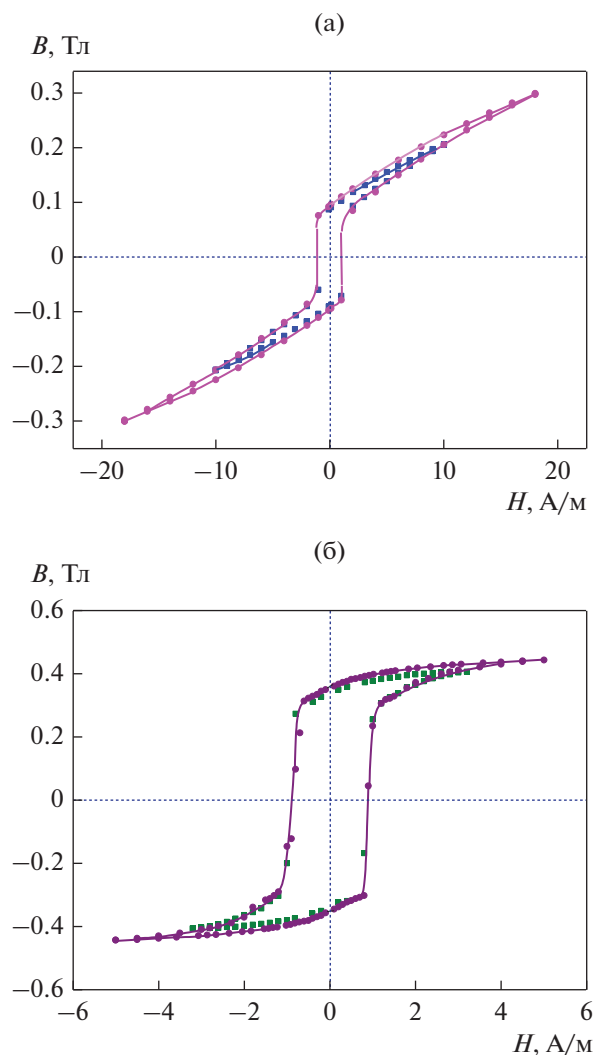
участка петель, соответствующего безгистерезисному вращению намагниченности (рис. 7). Процессы вращения намагниченности в этом случае также не приводят к росту коэрцитивной силы и полемому сдвигу петель гистерезиса (рис. 6, рис. 7), что соответствует известным литературным данным. Анализ петель гистерезиса двух исследуемых серий образцов показывает, что в одном и том же поле намагничивание и перемангничивание ленты осуществляется с помощью разных процессов. Этому способствует неоднородное распределение намагниченности по ширине ленты, которое связано с неоднородностью внутренних напряжений при ее изготовлении. В результате в разных частях ленты имеет место разная степень стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью.



**Рис. 5.** Петли гистерезиса образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б), измеренные в области смещения 90-градусных доменных границ.

Полевой сдвиг петель гистерезиса имеет место в тонких пленках в результате формирования однонаправленной обменной анизотропии на поверхности раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз [11–15]. Механизм возникновения обменной анизотропии связан с межслойным обменным взаимодействием между ферромагнитной и антиферромагнитно упорядоченными спинами атомов пленок, которое осуществляется через границу раздела между пленками. Поле обменного сдвига зависит от толщины антиферромагнитного слоя и исчезает при малых толщинах. Для сплава  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  критическая толщина антиферромагнитного слоя составляет около 6 нм.

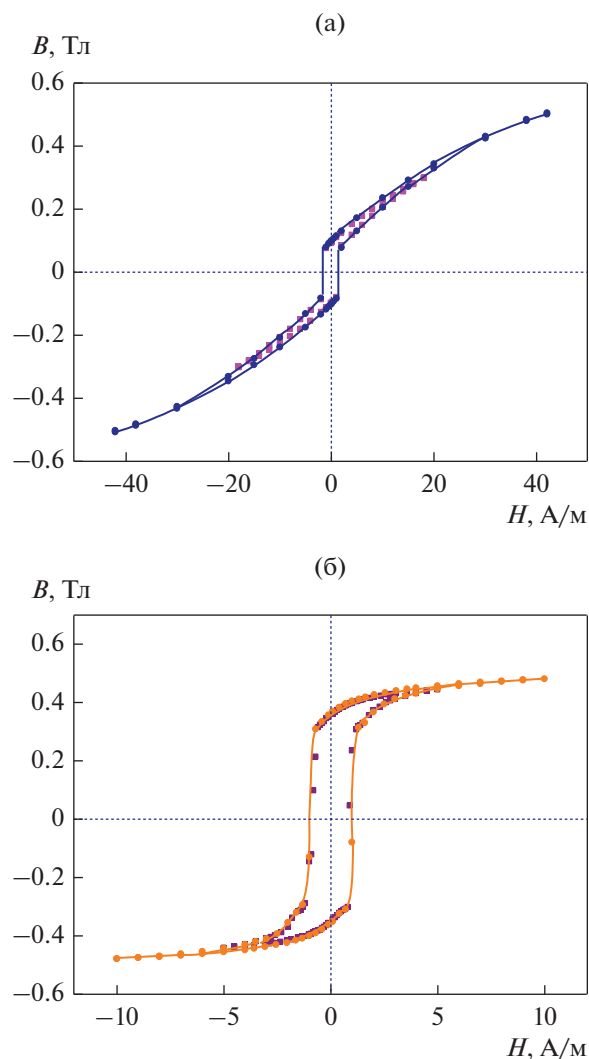
Полевой сдвиг петель гистерезиса обнаружен и при исследовании влияния термообработки на магнитные свойства ленты аморфного сплава  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  при температурах выше и ниже температур кристаллизации  $\epsilon$ -Co из аморфной матри-



**Рис. 6.** Петли гистерезиса образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б), измеренные в области смещения 90-градусных доменных границ и вращения намагниченности.

цы [16]. На основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, микроструктурного анализа и магнитных измерений показано, что полевой сдвиг петель гистерезиса имеет место при появлении кристаллов  $\epsilon$ -Co в объеме, а не на поверхностях ленты. Кристаллизация способствует появлению асимметрии петель гистерезиса и усилению сдвига петли с увеличением числа дискретных кристаллов  $\epsilon$ -Co или кристаллических кластеров. Полевые сдвиги петель гистерезиса, связанные с поверхностными магнитными фазами как в сплавах на основе железа, так и в сплавах на основе кобальта, могут приводить к асимметрии петель в область более низких индукций [16].

Анализируя представленные выше результаты этих разноплановых исследований, можно за-



**Рис. 7.** Петли гистерезиса образцов аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B серий 1 (а) и 2 (б), измеренные в области вращения намагниченности.

ключить, что общей причиной наблюдаемого полевого сдвига петель гистерезиса является наличие неоднородности исследуемых объектов по толщине. В настоящей работе представлены результаты исследования неоднородности магнитных характеристик ленты аморфного сплава в закаленном состоянии, следовательно, объемная кристаллизация в ленте не может быть причиной полевого сдвига петель гистерезиса в области смещения 180-градусных доменных границ. Значительно окисленный поверхностный слой глубиной до 150 нм имеет место даже в исходном (закаленном) состоянии ленты [17, 18]. Образующийся при этом оксид кобальта CoO является антиферромагнитным [13]. Заметим, что полевого сдвига петель гистерезиса наблюдается в области смещения 180-градусных доменных границ. Это дает основание предположить, что он обусловлен

формированием однонаправленной обменной анизотропии на поверхности раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз компонент планарной намагниченности, ориентированных вдоль оси ленты. Сравнивая образцы серий 1 и 2, видим, что полевого сдвига нивелируется по ширине ленты, а поле обменного сдвига уменьшается с уменьшением толщины антиферромагнитного слоя и исчезает при малых толщинах. Следовательно, можно предположить, что при изготовлении ленты градиенты теплоотвода способствуют формированию анизотропной концентрации по ширине и толщине внедренных в поверхность атомов кислорода и водорода при ее взаимодействии с атмосферным паром [6, 7].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B в закаленном состоянии, представленные в настоящей работе, показали, что неоднородность магнитных характеристик связана с соответствующей неоднородностью процессов намагничивания. Первопричиной этого является обусловленная изготовлением ленты неоднородность внутренних напряжений, косвенной характеристикой которых является объем доменов с ортогональной намагниченностью.

Помимо неоднородности ленты по длине и ширине существенную роль играет неоднородность по ее толщине. Следствием этого является наблюдаемая в ленте бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости и полевого сдвига петель гистерезиса в области смещения 180-градусных доменных границ.

Полевого сдвига и асимметрия формы петель гистерезиса находят объяснение в рамках формирования однонаправленной обменной анизотропии на поверхности раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз компонент планарной намагниченности, ориентированных вдоль оси ленты. Исчезновение полевого сдвига и асимметрии петель гистерезиса по ширине ленты может быть интерпретировано уменьшением толщины оксидного антиферромагнитного слоя CoO из-за различия концентраций и глубины проникновения внедренных в поверхность ленты атомов кислорода и водорода при изготовлении ленты.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FEUZ-2023-0020.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скулкина Н.А., Некрасов Е.С., Денисов Н.Д., Кузнецов П.А., Мазеева А.К. Неоднородность магнитных характеристик аморфного сплава на основе кобальта в закаленном состоянии // ФММ. 2021.

- Т. 122. № 11. С. 1135–1141.  
<https://doi.org/10.31857/S0015323021110140>
2. Dai J., Wang Y.G., Yang L., Xia G.T., Zeng Q.S., Lou H.B. Structural aspects of magnetic softening in Fe-based metallic glass during annealing // *Scr. Mater.* 2017. V. 127. P. 88–91.
  3. Орлова Н.Н. Влияние механических напряжений на структуру, фазовые превращения и свойства аморфных сплавов / Дис. ... канд. физ.-мат. наук. 01.04.07. Институт физики твердого тела РАН. Черноголовка, 2014. 133 с.
  4. Evenson Z., Koschine T., Wei S., Gross O., Bednarcik J., Gallino I., Kruzic J.J., Rätzke K., Faupel F., Busch R. The effect of low-temperature structural relaxation on free volume and chemical short-range ordering in a  $\text{Au}_{49}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}$  bulk metallic glass // *Scr. Mater.* 2015. V. 103. P. 14–17.
  5. Nagel C., Rätzke K., Schmidtke E., Wolff J. Free-volume changes in the bulk metallic glass  $\text{Zr}_{46.7}\text{Ti}_{8.3}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{B}_{27.5}$  and the undercooled liquid // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. № 17. P. 10224.
  6. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Мина О.А. Длительность изотермической выдержки во время термообработки на воздухе и магнитные свойства лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // *ФММ.* 2011. Т. 112. № 6. С. 613–619.
  7. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Мина О.А. Влияние параметров термообработки на магнитные свойства и распределение намагниченности в лентах аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // *ФММ.* 2013. Т. 114. № 5. С. 411–418.
  8. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Шубина Л.Н., Блинова О.В. Распределение намагниченности в исходном состоянии ленты аморфного магнитомягкого сплава и эффективность термической обработки // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 11. С. 1121–1129.  
<https://doi.org/0.7868/S0015323016110127>
  9. Скулкина Н.А. Распределение намагниченности и магнитные свойства кристаллических, аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов / Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук. 01.04.11. Уральский государственный университет, Екатеринбург, 2008, 340 с.
  10. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Михалицына Е.А., Денисов Н.Д., Чекис В.И. Влияние полимерного покрытия и прессующего давления на магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 12. С. 1248–1256.  
<https://doi.org/10.7868/S0015323017120026>
  11. Яминский И. В., Тишин А. М. Магнитная силовая микроскопия поверхности // *Успехи химии.* 1999. Т. 68. № 3. С. 194–205.
  12. Kools J.C.S. Exchange-Biased Spin-Valves for Magnetic Storage // *IEEE Trans. Magn.* 1996. V. 4(32). P. 3165–3184.
  13. Dan Dahlberg E., Miller B., Hill B., Jonsson B. J., Strom V., Rao K.V., Nogues J., Schuller I.K. Measurements of the ferromagnetic/antiferromagnetic interfacial exchange energy in CO/CoO and Fe/FeF<sub>2</sub> // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83. P. 6893.
  14. Berkowitz A.E., Takano K. Exchange anisotropy // *J. Magn. Magn. Mat.* 1999. V. 200. P. 552–570.
  15. Чернышова Т.А. Магнитные и магниторезистивные свойства спиновых клапанов с синтетическим ферритмагнетиком и микрообъектов на их основе: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11: Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург. 2018. 149 с.
  16. Shaikh A.K., Wexler D., Delamore G.W. Effect of annealing on the magnetic properties and microstructure of amorphous  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 1996. V. 152. № 3. P. 345–352.  
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00480-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00480-7)
  17. Flanders P.J., Liebermann H.H., Graham C.D. Changes in curie temperature, physical dimensions, and magnetic anisotropy during annealing of amorphous magnetic alloys // *IEEE Trans. Magn.* 1977. V. 13. № 5. P. 1541–1543.
  18. Bulavin L.A., Karbivskyy V., Artemyuk V., Karbivska L. Relaxation and vitrification processes of disordered iron-based systems // *Springer Proceed. Phys.* 2018. V. 197. P. 331–372.
  19. Masanori Fujinami Yusuke Ujihira. Transmission and conversion electron Mossbauer studies of the crystallization transformation in the quaternary amorphous  $\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{(4.5+x)}\text{C}_{3x}$  ( $x = 0, 2$ ) ribbons // *J. Non-Cryst. Solids.* 1985. V. 69. P. 361–369.