

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.2:537.622.4

ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОГО ОТЖИГА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МАГНИТНЫЙ ИМПЕДАНС АМОРФНЫХ ПРОВОЛОК НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2023 г. Д. А. Букреев^{а, *}, М. С. Деревянко^а, А. А. Моисеев^а, Г. В. Курляндская^б, А. В. Семиров^а

^аИркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

^бУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: da.bukreev@gmail.com

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 29.06.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Представлены результаты исследования влияния релаксационного отжига продолжительностью 2 ч при температуре 620 К на магнитоимпедансный эффект (МИ) в аморфных проволоках $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$. Обнаружено, что МИ на низких частотах переменного тока после термообработки заметно увеличивается, тогда как на высоких частотах он изменяется слабо. С помощью магнитоимпедансной томографии показано, что это связано с тем, что изменения магнитных свойств, вызванные термообработкой, неодинаковы в различных областях проволоки. Так, в поверхностной области толщиной около 2.5 мкм магнитная проницаемость остается практически неизменной, а во внутренних областях после отжига значительно увеличивается.

Ключевые слова: магнитоимпедансная томография, магнитный импеданс, метод конечных элементов, компьютерное моделирование, аморфные проволоки

DOI: 10.31857/S0015323023601204, EDN: CKTXDB

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные проволоки на основе кобальта, полученные быстрой закалкой в воду из расплава, привлекают внимание исследователей рядом интересных с точки зрения физики магнитных материалов эффектов, которые, в том числе, обладают и практической ценностью. Среди них особенно выделяется магнитоимпедансный эффект (МИ), состоящий в сильной зависимости электрического импеданса ферромагнитного проводника от напряженности внешнего магнитного поля [1]. Относительное изменение импеданса может достигать сотен процентов при изменении напряженности на единицы А/м. Высокочувствительные датчики магнитного поля на основе МИ могут быть востребованы как в технических [2, 3], так и в биомедицинских приложениях [4, 5].

Переменный ток достаточно высокой частоты распределен по сечению проводника неравномерно — плотность тока быстро убывает в направлении от поверхности вглубь проводника. На качественном уровне можно считать, что ток глав-

ным образом сосредоточен в поверхностном слое толщиной, равной толщине скин-слоя [6]:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \sigma \mu_0}}, \quad (1)$$

где f — частота переменного тока, μ_0 — магнитная постоянная, μ — эффективная циркулярная магнитная проницаемость, σ — удельная проводимость.

Таким образом, чем меньше δ , тем меньше эффективное сечение проводника и больше импеданс, который в случае однородного цилиндрического проводника может быть записан в следующем виде [6]:

$$\frac{Z}{R_{\text{DC}}} = \frac{1}{2} k r_n \frac{J_0(kr_n)}{J_1(kr_n)}, \quad (2)$$

где R_{DC} — сопротивление проводника постоянному току, $k = (1 + j)/\delta$, j — мнимая единица, J_0 и J_1 — функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков, r_n — радиус проводника.

Как видно из уравнения (1), при изменении магнитной проницаемости, вызванном внешним магнитным полем, будет изменяться и толщина

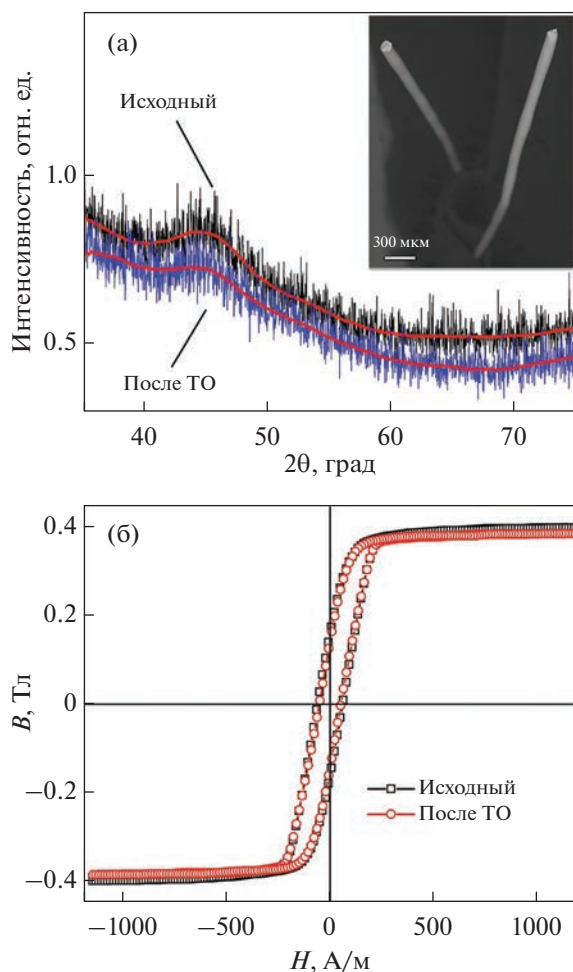


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и петли магнитного гистерезиса (б) аморфной проволоки $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ до и после термообработки. На вставке к рис. (а) – фотография проволоки, полученная с помощью СЭМ.

скин-слоя. Согласно уравнению (2), это вызовет изменение электрического импеданса, т.е. будет наблюдаться МИ.

Одним из способов улучшения магнитных и магнитоимпедансных свойств аморфных сплавов является термообработка. Термообработка вызывает структурную релаксацию, в результате которой уменьшаются закалочные напряжения, происходит уменьшение количества точечных дефектов и др. [7]. Поскольку анизотропия данного класса материалов имеет преимущественно магнитоупругую природу [8], термообработка приводит к уменьшению магнитной анизотропии и повышению магнитной проницаемости. Отметим, что в случае быстрозакаленных сплавов типа Finemet достижение высокой магнитной проницаемости, малой коэрцитивной силы и магнитной анизотропии с узкой дисперсией локальных осей анизотропии связано, главным образом, с формированием нанокристаллической структу-

ры в результате отжига при температурах выше 750 К [9, 10].

В случае аморфных сплавов на основе кобальта значительные улучшения магнитных свойств и МИ могут быть достигнуты термообработкой при температурах ниже начала процессов кристаллизации (около 650 К). Например, в работе [11] сообщали об увеличении МИ от 430 до 650% после отжига в течение 5 мин при 573 К. В работе [12] для аморфных проволок на основе кобальта была предложена термообработка и при более низких температурах. Было обнаружено, что продолжительная выдержка при температурах начиная с 370 К приводит к заметным изменениям МИ.

Изменения магнитных свойств и МИ аморфных проволок могут быть вызваны не только повышенными, но и очень низкими температурами. Например, в статье [13] обсуждали структурную релаксацию после криообработки в жидком азоте. Ее движущей силой являются волны сжимающих напряжений. Для наведения магнитной анизотропии в аморфных проводах используют как отжиг электрическим током [14], так и отжиг под нагрузкой или термомеханическую обработку [10, 15].

Из уравнений (1) и (2) следует, что магнитоимпедансный отклик аморфной проволоки зависит от особенностей распределения магнитных параметров по ее сечению, которое существенно неоднородно из-за неоднородного распределения закалочных напряжений [16] и влияния рельефа поверхности [17]. Распределение магнитных параметров изменяется в результате релаксационного отжига, не обязательно приводя к однородному их распределению [12]. Поэтому для целенаправленного выбора режима температурного воздействия важно установить распределение магнитных свойств как до, так и после термообработки, что может быть выполнено с помощью магнитоимпедансной томографии (МИТ) [17].

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств и МИ аморфных проводов CoFeNbSiB до и после термообработки. Полученные результаты интерпретируются с привлечением МИТ.

ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Образцами для экспериментального исследования МИ служили отрезки аморфной быстрозакаленной проволоки $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ радиусом $r_n = 85$ мкм и длиной 90 мм. Особенности поверхности и форма образцов исследованы в исходном состоянии с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JEOL JSM-7000 F для образцов, расположенных в вертикальном держателе (рис. 1а, вставка).

Измерения модуля электрического импеданса Z выполнены на измерительном комплексе магнитоимпедансной спектроскопии [18] в диапазоне частот переменного тока f 0.01–100 МГц, протекающего вдоль длины образца. Действующее значение силы тока составляло 1 мА. Вдоль длины образца было ориентировано и внешнее магнитное поле H , максимальная напряженность которого составляла $H_{\max} = \pm 12.3$ кА/м. С помощью измерительного комплекса также измеряли и сопротивление образца R_{DC} .

Для определения величины магнитоимпедансного эффекта использовали формулу:

$$\Delta Z/Z(H) = \frac{Z(H) - Z(H_{\max})}{Z(H_{\max})} \times 100\%. \quad (3)$$

Релаксационный отжиг образцов проводили при температуре 620 К в течение 2 ч. Их структурное состояние до и после термообработки исследовали на установке PANalytical X'Pert PRO X-ray Diffractometer в излучении CuK_α в интервале углов 2θ от 30° до 80° . Образцы закрепляли на кремниевом держателе типа “zero background”, не дающем дополнительного сигнала.

Петли магнитного гистерезиса получали индукционным методом. Перемагничивающее магнитное поле, ориентированное вдоль длины образца, изменяли с частотой 1 кГц, его амплитуда составляла 1200 А/м.

Распределение магнитной проницаемости по сечению провода оценивали с помощью магнитоимпедансной томографии (МИТ), которую выполняли так, как это описано в [17]. Исходными экспериментальными данными для МИТ служили зависимости приведенного импеданса от частоты переменного тока $Z(f)/R_{\text{DC}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские исследования показали, что до и после термообработки образцы находятся в аморфном состоянии – наблюдается очень широкий пик $2\theta \sim 45^\circ \pm 5^\circ$, соответствующий аморфному гало (рис. 1а). Петли гистерезиса после термообработки существенно не изменяются (рис. 1б). И до, и после термообработки индукция насыщения составляет около 0.4 Тл, анизотропия преимущественно продольная.

Изменения МИ после термообработки более существенны, что хорошо заметно по магнитопольным зависимостям $\Delta Z/Z(H)$ (рис. 2). При этом изменения наиболее выражены на низких частотах переменного тока. Как в случае исходных, так и термообработанных образцов можно выделить характерную частоту f_p . В первом случае она составляет 0.6 МГц, во втором – около 0.5 МГц. Если частота переменного тока $f < f_p$, то магнитоим-

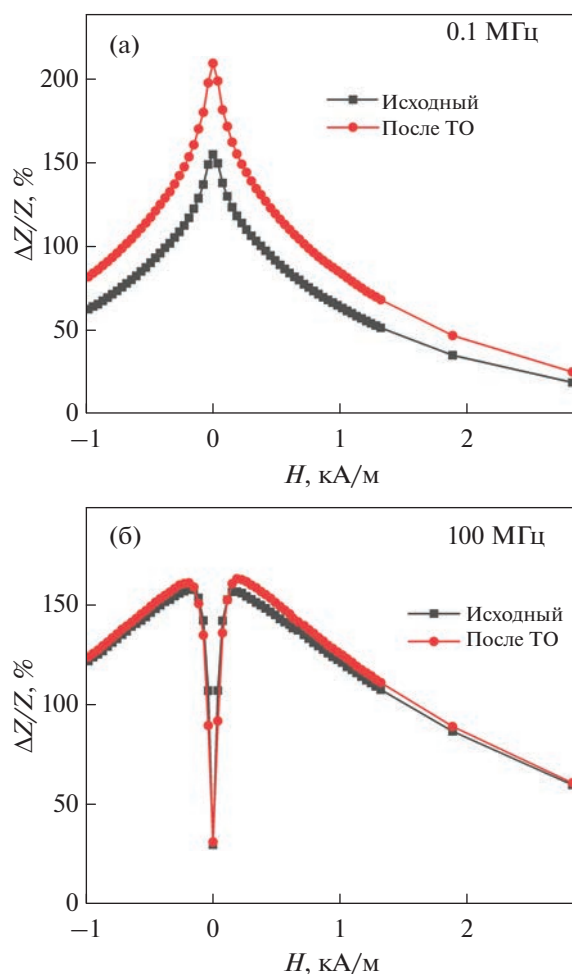


Рис. 2. Зависимости магнитоимпедансного эффекта от напряженности внешнего магнитного поля $\Delta Z/Z(H)$, полученные до и после термообработки аморфного провода $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ на частотах переменного тока: а – 0.1, б – 100 МГц.

педансные зависимости имеют вид “один пик” (рис. 2а). На частотах $f > f_p$ зависимости приобретают вид “два пика” (рис. 2б). Принимая во внимание скин-эффект, можно сделать вывод, что поверхностные области имеют преимущественно циркулярную анизотропию, а внутренние с учетом петле гистерезиса (рис. 1б) – преимущественно аксиальную.

Максимальный МИ $(\Delta Z/Z)_{\max}$ (соответствует пику на зависимости $\Delta Z/Z(H)$) в случае исходных образцов достигает наибольшего значения на частоте переменного тока около 3 МГц и составляет почти 900% (рис. 3а). После термообработки наибольшее значение $(\Delta Z/Z)_{\max}$ наблюдается вблизи 2.5 МГц. При этом оно составляет около 1000%, что может иметь практическое значение при разработке датчиков магнитного поля на основе МИ. Отметим, что после термообработки $(\Delta Z/Z)_{\max}$ увеличивается во всем исследованном частотном диа-

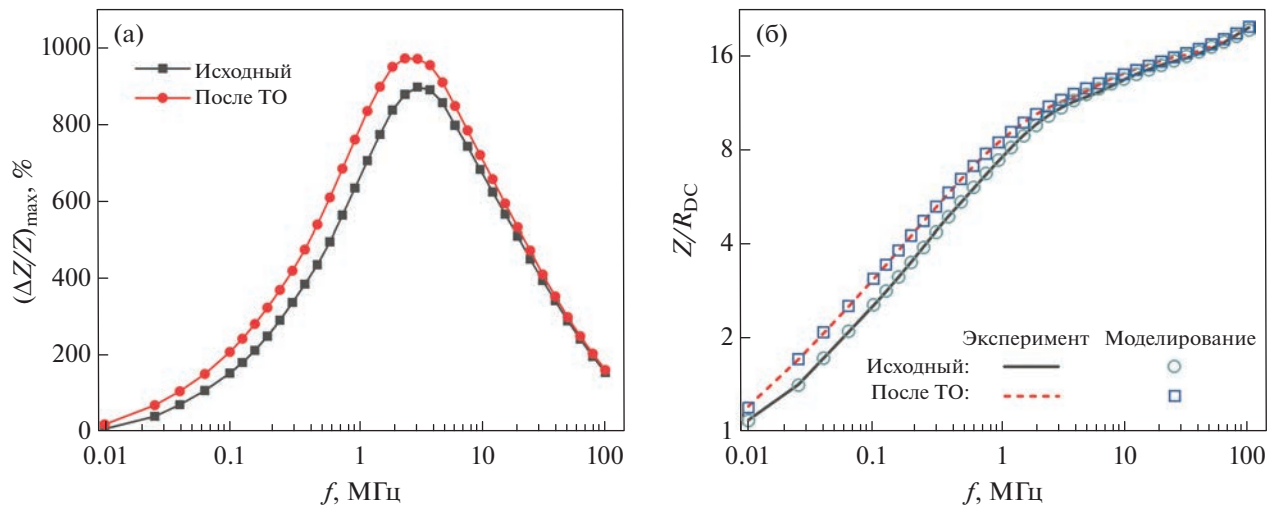


Рис. 3. Зависимости от частоты переменного тока наибольшего значения МИ $(\Delta Z/Z)_{\max}$ (а); приведенного импеданса $Z(f)/R_{DC}$ (сплошные линии — экспериментальные результаты, маркеры — результаты, полученные с помощью МИТ) (б).

пазоне, но особенно это выражено на частотах переменного тока менее 50 МГц.

Сравнивая частотные зависимости приведенного импеданса $Z(f)/R_{DC}$ исходных и термообработанных образцов (рис. 3б, линии), можно видеть, что они, имея существенные расхождения на низких частотах переменного тока, практически неотличимы при $f > 50$ МГц. На частоте 50 МГц в обоих случаях модуль импеданса составляет около 29 Ом. Согласно (2) этому значению Z соответствует толщина скин-слоя $\delta_1 \approx 3.5$ мкм. Поэтому можно сделать вывод, что основные изменения магнитных свойств после термообработки происходят во внутренних областях провода.

Детальная информация об изменениях магнитной проницаемости, происходящих в объеме

провода в результате термообработки, была получена с помощью МИТ. Согласно радиальным распределениям магнитной проницаемости (рис. 4) можно условно выделить несколько областей: внутреннюю, переходную и поверхностную. Внутренняя область имеет внешний радиус около 80 мкм. После термообработки ее магнитная проницаемость в целом значительно увеличивается. Так, до термообработки μ варьируется в пределах от 5000 до 10000, после термообработки — от 9000 до 15000. В обоих случаях магнитная проницаемость снижается по мере приближения к внешней границе области. Проницаемость поверхностной области толщиной около 2.5 мкм, напротив, после термообработки практически не изменяется. Эта область имеет самую низкую проницаемость, не превышающую 1600. Отметим, что размер этой области близок к толщине скин-слоя δ_1 . Между внутренней и поверхностной областями лежит переходная область, обладающая самой высокой проницаемостью, которая в результате термообработки становится еще выше, увеличиваясь от 14000 до 20000. Существование переходного слоя между поверхностной и внутренними областями аморфных магнитомягких проводов и его сильное влияние на МИ обсуждали и ранее [19]. Также нужно обратить внимание, что провод после термообработки однородным в магнитном отношении не становится — и до, и после термообработки магнитные проницаемости в разных областях сильно отличаются.

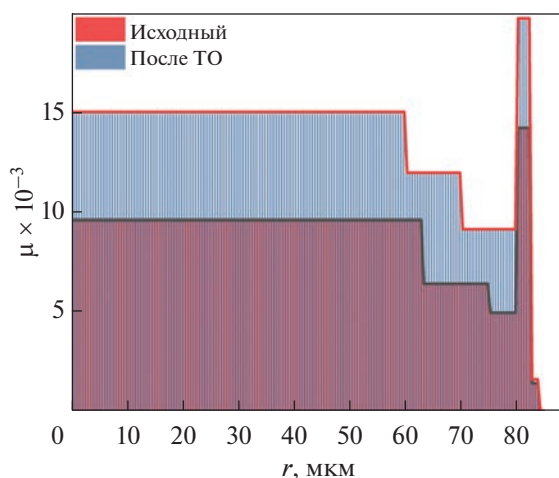


Рис. 4. Радиальное распределение магнитной проницаемости провода $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ до и после термообработки, восстановленное с помощью МИТ.

Расхождение частотных зависимости приведенного импеданса $Z(f)/R_{DC}$, рассчитанных с использованием описанных выше распределений магнитной проницаемости (рис. 3б, маркеры) и полученных экспериментально (рис. 3б, линии), не превышает 2%.

Анизотропия поверхностной области преимущественно циркулярная, поскольку магнитная проницаемость в ней невелика, а зависимости $\Delta Z/Z(H)$ на высоких частотах переменного тока (рис. 2б) имеют вид “два пика”. Такие же результаты были получены с помощью МИТ при исследовании проводов CoFeSiNbB диаметром 180 мкм [17]. В противоположность этому, внутренние области имеют преимущественно аксиальную анизотропию, о чем свидетельствуют большие значения магнитной проницаемости и характер зависимостей $\Delta Z/Z(H)$ на высоких частотах (рис. 2а).

Как было отмечено выше, с помощью рентгеновских исследований образование кристаллических структур в результате термообработки не выявлено. Поэтому наиболее вероятно, что описанные изменения магнитоимпедансных и магнитных свойств всех областей провода, за исключением поверхностной, вызваны структурной релаксацией, сопровождающейся уменьшением закалочных напряжений и снижением дефектности. Оба процесса способствуют увеличению магнитной проницаемости.

Одной из причин слабого изменения магнитной проницаемости поверхностной области является, вероятно, особое состояние поверхности проволоки, для которого характерны высокие уровни механических напряжений, дефектности и даже отличие по составу. Вероятно, для старта процессов структурной релаксации в поверхностной области провода необходимы более высокие температуры, либо увеличение продолжительности термообработки. Кроме того, особую роль может играть градиент температуры, возникающий при нагреве образца методом посадки в нагретую печь [20]. Поскольку релаксационные процессы сопровождаются дополнительными затратами энергии, радиальный градиент температуры в начальный период релаксационного отжига может зависеть от особенностей радиального распределения механических напряжений и точечных дефектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе исследования обнаружено, что после термообработки при температуре 620 К продолжительностью 2 ч быстрозакаленные провода $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ остаются в аморфном состоянии, петли магнитного гистерезиса изменяются слабо. МИ изменяется более существенно. При этом на частотах переменного тока ниже 50 МГц МИ увеличивается, а на более высоких частотах — практически не изменяется. С учетом скин-эффекта из этого следует, что термообработка приводит в основном к изменениям магнитных свойств во внутренних областях провода. Данный вывод подтверждается магнитоимпедансной томографией, согласно которой магнит-

ная проницаемость внешней области провода толщиной около 2.5 мкм после термообработки практически не изменяется, тогда как проницаемость областей, лежащих глубже, значительно увеличивается. Вероятной причиной увеличения магнитной проницаемости внутренних областей является релаксация закалочных напряжений, приводящая к уменьшению магнитоупругой анизотропии. В свою очередь поверхность провода имеет неоднородный рельеф с высокими уровнями механических напряжений и дефектности, которые в результате термообработки изменяются слабо, обуславливая незначительные изменения магнитной проницаемости поверхностной области.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00709, <https://rscf.ru/project/22-22-00709/> в Иркутском государственном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beach R.S., Berkowitz A.E. Giant magnetic field dependent impedance of amorphous FeCoSiB wire // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 3652–3654.
2. Gudoshnikov S., Tarasov V., Liubimov B., Odintsov V., Venediktov S., Nozdrin A. Scanning magnetic microscope based on magnetoimpedance sensor for measuring of local magnetic fields // JMMM. 2020. V. 510. P. 166938.
3. Makhotkin V.E., Shurukhin B.P., Lopatin V.A., Marchukov P.Yu., Levin Yu.K. Magnetic field sensors based on amorphous ribbons // Sens Actuators A. Phys. 1991. V. 27. P. 759–762.
4. Uchiyama T., Ma J. Development of pico tesla resolution amorphous wire magneto-impedance sensor for bio-magnetic field measurements // JMMM. 2020. V. 514. P. 167 t148.
5. Kumar A., Mohapatra S., Fal-Miyar V., Cerdeira A., García J.A., Srikanth H., Gass J., Kurlyandskaya G.V. Magnetoimpedance biosensor for Fe_3O_4 nanoparticle intracellular uptake evaluation // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 143902.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 621 с.
7. Kekalo I.B., Lubyany D.Z., Mogil'nikov P.S., Chichiba I.A. Processes of structural relaxation in the amorphous alloy $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3.7}\text{Cr}_{3.8}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{11}$ with a near-zero magnetostriction and their effect on the magnetic properties and the characteristics of magnetic noise caused by Barkhausen jumps // Phys. Met. Metal. 2015. V. 116. P. 645–655.
8. Kronmüller H., Fernengel W. The role of internal stresses in amorphous ferromagnetic alloys // Phys. Stat. Sol. (a). 1981. V. 64. P. 593–602.
9. Mushnikov N.V., Potapov A.P., Shishkin D.A., Protasov A.V., Golovnya O.A., Shchegoleva N.N., Gaviko V.S., Shunyaev K.Yu., Bykov V.A., Starodubtsev Yu.N., Belozorov V.Ya. Magnetic properties and structure of nanocrystalline FINEMET alloys with various iron contents // Phys. Met. Metal. 2015. V. 116. P. 663–670.

10. *Kurlyandskaya G.V., Lukshina V.A., Larrañaga A., Orue I., Zaharova A.A., Shishkin D.A.* Induced magnetic anisotropy features in FeCrSiBNbCu nanocrystalline alloy: Role of stress distribution proven by direct X-ray measurements // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 566. P. 31–36.
11. *Sarkar P., Vcelak J., Roy R.K., Panda A.K., Mitra A., Ripka P.* Co-Based Amorphous Material for Giant Magnetoimpedance and Fluxgate Sensing Cores // *IEEE Trans Magn.* 2015. V. 51. V. 1–4.
12. *Semirov A.V., Moiseev A.A., Bukreev D.A., Kudryavtsev V.O., Zakharov G.V., Gavriluk A.A., Sapozhnikov A.N.* Magnetoimpedance detection of the structural relaxation of amorphous ferromagnetic alloys // *Russian J. Nondestructive Testing.* 2010. V. 46. № 12. P. 887–891.
13. *Zaichenko S.G., Perov N.S., Glezer A.M., Gan'shina E.A., Kachalov V.M., Calvo-Dalborg M., Dalborg U.* Low-temperature irreversible structural relaxation of amorphous metallic alloys // *JMMM.* 2000. V. 215–216. P. 297–299.
14. *Semirov A.V., Gavriluk A.A., Kudryavtsev V.O., Moiseev A.A., Bukreev D.A., Semenov A.L., Ushchapovskaya Z.F.* The effect of annealing on impedance properties of elastically deformed soft magnetic wires // *Russian J. Nondestructive Testing.* 2007. V. 43. № 10. P. 639–642.
15. *Serikov V.V., Kleinerman N.M., Volkova E.G., Lukshina V.A., Potapov A.P., Svalov A.V.* Structure and magnetic properties of nanocrystalline FeCuNbSiB alloys after a thermomechanical treatment // *Phys. Met. Metall.* 2006. V. 102. P. 268–273.
16. *Antonov A.S., Borisov V.T., Borisov O.V., Pozdnyakov V.A., Prokoshin A.F., Usov N.A.* Residual quenching stresses in amorphous ferromagnetic wires produced by an in-rotating-water spinning process // *J. Phys. D Appl. Phys.* 1999. V. 32. V. 1788–1794.
17. *Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Svalov A.V., Semirov A.V.* The Study of the Distribution of Electrical and Magnetic Properties over the Conductor Cross-Section Using Magnetoimpedance Tomography: Modeling and Experiment // *Sensors.* 2022. V. 22. P. 9512.
18. *Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V., Savin P.A., Kurlyandskaya G.V.* Magnetoimpedance and Stress-Impedance Effects in Amorphous CoFeSiB Ribbons at Elevated Temperatures // *Materials.* 2020. V. 13. P. 3216.
19. *Chen D.-X., Pascual L., Fraga E., Vazquez M., Hernandez A.* Magnetic and transport eddy-current anomalies in cylinders with core-and-shell regions // *JMMM.* 1999. V. 202. P. 385–396.
20. *Курляндская Г.В., Левит В.И.* Материаловедение. Монокристаллы: учебное пособие. Екатеринбург: УрФУ, 2011. 170 с.

Relaxation Annealing Influence on the Magnetic Properties and Magnetic Impedance of Amorphous Co-Based Wires

D. A. Bukreev^{1, *}, M. S. Derevyanko¹, A. A. Moiseev¹, G. V. Kurlyandskaya², and A. V. Semirov¹

¹*Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia*

²*Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620102 Russia*

*e-mail: da.bukreev@gmail.com

Abstract—The results of a study of the influence of the 2 hours relaxation annealing at a temperature of 620 K on the magnetoimpedance effect (MI) in amorphous $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ wires are presented. It was found that MI at low ac frequencies after heat treatment increases noticeably, while it changes slightly at high frequencies. Using magneto-impedance tomography, it is shown that this is due to the fact that the changes in magnetic properties caused by heat treatment are not the same in different regions of the wire. Thus, in the surface region with a thickness of about 2.5 μm , the magnetic permeability remains almost unchanged, but in the internal regions it increases significantly after annealing.

Keywords: magneto-impedance tomography, magnetoimpedance, finite element method, computer simulation, amorphous wires