

УДК 621.318.1:544.023.232

МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОСЛОЙНЫХ КОНДЕНСАТОВ Fe–Cu, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

С. Е. Литвин, Г. Г. Дидикин, Д. В. Шурин, В. В. Полотнюк

Приведены результаты исследования структуры и магнитных характеристик (H_{cB} , B_r и B_r/B_s) микрослойных конденсатов (МСК) Fe–Cu, полученных способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме, в зависимости от концентрации железа и температуры подложки в исходном состоянии и после прокатки с последующей термической обработкой.

Results of investigation of structure and magnetic characteristics (H_{cB} , B_r and B_r/B_s) of microlayer condensates Fe–Cu, produced by the method of electron beam evaporation and condensation in vacuum, depending on concentration of iron and substrate temperature in initial state and after rolling and subsequent heat treatment are shown.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и осаждение; микрослойные конденсаты

Создание новых магнитотвердых материалов с высокой магнитной энергией $(BH)_{\max}$ является актуальной задачей. При ее решении исследователи используют ферромагнитные элементы — железо, никель, кобальт и их сплавы, сплавы марганца, серебра и алюминия, редкоземельные металлы (РЗМ) и их сплавы. Разработаны также магнитные сплавы на основе марганца, серебра и алюминия, характеризующиеся ферромагнитными свойствами.

Существуют магнитомягкие и магнитотвердые ферромагнитные материалы. В литом виде чистые ферромагнитные металлы (железо, кобальт, никель) относятся к магнитомягким материалам (таблица).

Новые магнитотвердые материалы получают следующими способами:

синтезом новых соединений из чистых элементов;

созданием материалов, имеющих структуру с однодоменными частицами.

По первому способу синтезированы магнитотвердые материалы Sm–Co и Nd–Fe–B. Материалы, получаемые по второму способу, имеют магнитную энергию $(BH)_{\max}$ и коэрцитивную силу, измеренную по магнитной индукции (H_{cB}), далекие от теоретических расчетов (таблица).

Цель настоящей работы заключалась в формировании в диамагнитной матрице однодоменных ферромагнитных частиц. Доменная структура массивного ферромагнетика возникает в результате минимизации энергии взаимодействия, энергии кристаллографической анизотропии, магнитостатической и магнитострикционной энергий. Обменное взаимодействие минимально при параллельном расположении спинов электронов. Энергия кристаллографической анизотропии определяет существование в кристалле осей «легкого» и «трудного» намагничивания. Магнитостатическое взаимодействие между полюсами доменов приводит к замыканию магнитных потоков доменов и уменьшает количество полюсов образца. Магнитострикция возникает в результате стремления доменов изменить свою длину.

Домены — это области ферромагнетика, спонтанно намагниченные до насыщения и располагающиеся преимущественно вдоль направлений «легкого» намагничивания. Замыкающие домены, а также граничные переходные слои между доменами увеличивают внутреннюю энергию образца, которая конкурирует таким образом с «выигрышем» энергии за счет замыкания магнитных потоков. Если диаметр D частиц ферромагнетика уменьшать, то магнитостатическая энергия, пропорциональная



Магнитные свойства некоторых магнитотвердых материалов						
Сплав	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³	H_{cB} , кА/м	B_r , Тл	Температура Кюри, °С	Способ получения	Литература
Армко-железо	–	0,072	0,001	768	Литой	[1]
Fe	310	290	1,40	768	Теория	[2]
Fe	4	26	0,70	770	Сферические частицы	[3]
Fe	17	61	0,90	770	Удлиненные частицы	[3]
Co	–	0,941	–	1020	Литой	[3]
Ni	–	0,564	0,004	358	»»	[4]
4SmCo ₅	255	600	0,90	724	Теория	[1, 5]
SmCo ₅	254	780	1,13	720	Монокристалл	[5]
SmCo ₅	190	716	1,05	710	Порошковая технология	[6]
Sm ₂ Co ₁₇	294	–	–	860	Теория	[5]
Sm ₂ (CoFe) ₁₇	462	–	–	880	»»	[5]
Sm ₂ (CoCuFeZr) ₁₇	209	949	1,05	860	Порошковая технология	[7]
Sm ₂ (CoCuFeZr) ₁₇	239	462	1,15	860	»»	[6]
NdFeB	955	–	–	315	Теория	[8]
Nd ₂ Fe ₁₄ B	255	–	–	–	Порошковая технология	[8]
NdFeBCoAl	326	875	1,32	–	»»	[8]
NdFeBCo	525	–	–	395	»»	[8]
CuNiCo	4	56	0,50	–	Сплав	[3]
CuNiFe	8	46	0,70	–	»»	[3]
FeCo	6	43	0,75	980	Сферические частицы	[3]
FeCo	26	78	1,08	980	Удлиненные частицы	[3]
FeCrCoMo	20	80	1,25	–	Сплав	[3]

$D3$, убывает быстрее, чем энергия границ между доменами, пропорциональная $D2$. При определенных размерах частицы ферромагнетика становятся однодоменными. По оценкам работ [9, 10], максимальный критический диаметр однодоменных частиц железа равен 20 нм.

Пока ферромагнитные частицы имеют многодоменную структуру, их взаимодействие с внешним магнитным полем сводится преимущественно к смещению границ между доменами. Чтобы препятствовать этому перемещению в материале, искусственно создают центры закрепления доменной стенки (вводят примеси, создают зеренную структуру и др.).

В магнитотвердых материалах на основе РЗМ процессы смещения границ доменов превалируют над процессами вращения, поэтому высокая магнитная энергия, характерная для РЗМ, является следствием сильной кристаллической анизотропии [1].

По мере приближения размеров ферромагнитных частиц к однодоменному состоянию преобладающим механизмом перемагничивания становится процесс синхронного (когерентного) вращения большинства индивидуальных атомных магнитных моментов. Этому процессу препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц, из чего вытекает, что в материале требуется создавать сильную анизотропию матрицы и частиц. Чтобы перемагнитить однодоменную частицу, необходимо приложить магнитное поле в 5... 10 раз сильнее, чем в случае многодоменной структуры с центрами закрепления, а тем более без них.

В таблице приведены теоретические и экспериментальные данные по магнитным характеристикам материалов на основе железа. У армко-железа коэрцитивная сила магнитной индукции H_{cB} меньше на четыре порядка теоретической и на три порядка, полученной у сплавов и на моделях со сферическими и удлиненными частицами железа. Теоретический предел магнитной энергии железа (310 кДж/м³) выше, чем у сплавов Sm–Co. Учитывая трудности технологии изготовления интерметаллидов на основе самария и кобальта, а также большую стоимость сплавов на основе самария и ниобия, преимущества и актуальность разработки магнитных сплавов на основе железа являются очевидными.

Матрицей для частиц железа в разрабатываемом магнитотвердом материале выбрали медь. Взаимная растворимость железа и меди не превышает 5 % [11], что гарантирует сохранение магнитных свойств частиц железа вследствие диффузии меди. Материалы системы Fe–Cu имеют также высокую пластичность и хорошую взаимную смачиваемость.

Однодоменные частицы железа удлиненной формы предполагали получать в микрослойных конденсатах (МСК) с медной матрицей (в том числе в МСК с распадающимися слоями), осаждаемых из паровой фазы на поверхность стальной подложки с использованием технологии электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме.

Получены массивные (до 1 мм) МСК Fe–Cu. Исходными материалами служили слитки железа и меди электронно-лучевого переplava диаметром

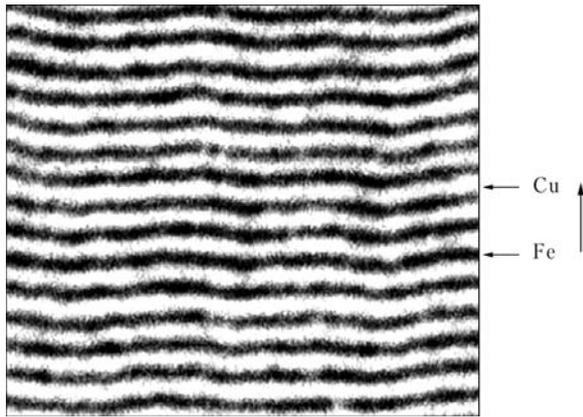


Рис. 1. Структура конденсата Fe–Cu с расчетной толщиной слоев железа $d = 0,23$ мкм; $T_{\text{п}} = 600$ °C; $f_{\text{Fe}} = 0,41$; исходное состояние; стрелкой показано направление конденсации, $\times 10000$

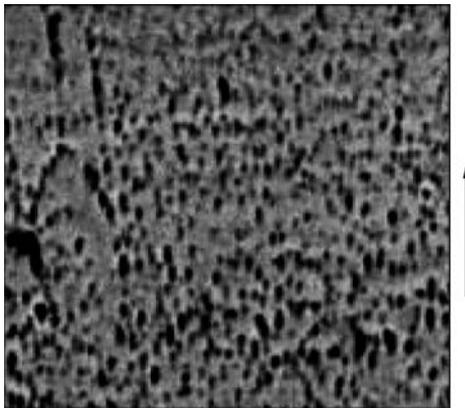


Рис. 2. Структура конденсата Fe–Cu с расчетной толщиной слоев железа $d = 0,05$ мкм; $T_{\text{п}} = 600$ °C; $f_{\text{Fe}} = 0,53$; железо – темное; стрелкой показано направление конденсации, $\times 10000$

69,5 мм. Осаждение паровых потоков меди и железа осуществляли на вращающуюся с угловой скоростью $\omega = 0,050 \dots 2,33$ об/мин стальную подложку диаметром 500 мм; подложку располагали на расстоянии 280 мм от поверхности испарения. Шероховатость поверхности подложки соответствовала 8 классу чистоты обработки.

С помощью диафрагмы по радиусу подложки получены конденсаты с объемной долей железа $f_{\text{Fe}} = 0,23 \dots 0,84$ и расчетной толщиной микрослоев железа $d_{\text{Fe}} = 5 \dots 250$ мкм при температуре подложки $T_{\text{п}} = 400$ и 600 °C. Отделения конденсатов от подложки достигали благодаря осаждению на ее поверхность слоя CaF_2 толщиной до 20 мкм.

Структуру и магнитные свойства полученных конденсатов исследовали в исходном состоянии и после прокатки при комнатной температуре с последующим отжигом; степень обжатия ϕ при прокатке составляла 40...92 %, температура отжига $T_{\text{отж}}$ – 400...800 °C, 1 ч в вакууме.

Химический состав конденсатов определяли спектрофотометрическим и дифференциально спектрофотометрическим методами; микроструктуру в поперечном сечении образцов анализировали на растровом электронном микроскопе Cam Scan 4D. Остаточную магнитную индукцию B_r и коэрцитив-

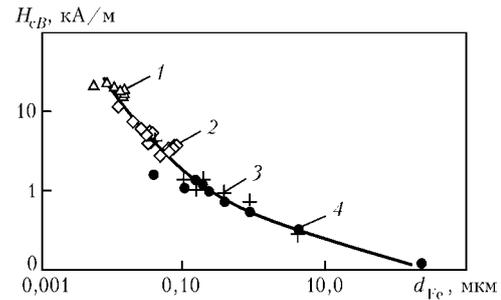


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы H_{cB} МСК Fe–Cu ($T_{\text{п}} = 400$ °C) от толщины слоя железа d и температуры отжига $T_{\text{отж}}$, °C: 1 – 600; 2 – 400; 3 – исходный; 4 – 800

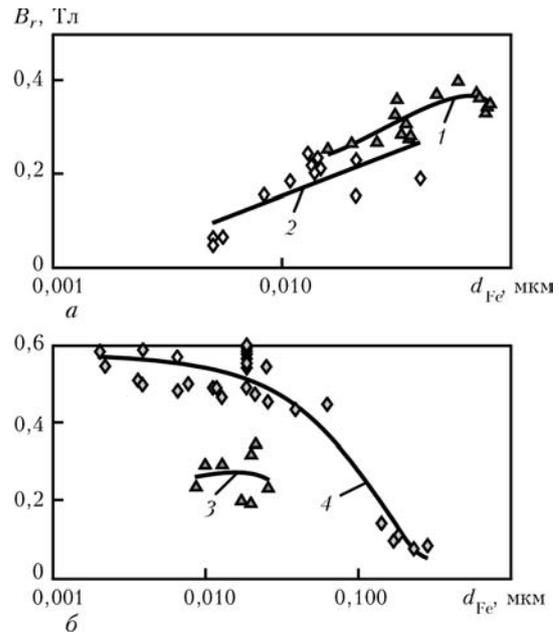


Рис. 4. Зависимость намагниченности B_r МСК Fe–Cu от толщины слоя железа d при $T_{\text{п}}$, °C: а, б – $T_{\text{п}}$ равно соответственно 400 и 600; 1–3 – $T_{\text{отж}}$ составляет соответственно 400, 600 и 600; 4 – исходный

ную силу по магнитной индукции H_{cB} определяли баллистическим методом при комнатной температуре.

При $T_{\text{п}} = 600$ °C конденсаты имели структуру чередующихся непрерывных микрослоев железа и меди толщиной выше 0,1 мкм. На рис. 1 представлена микроструктура МСК Fe–Cu с расчетной толщиной микрослоев железа $d = 0,23$ мкм и объемной долей железа $f_{\text{Fe}} = 0,41$, полученных при температуре конденсации подложки $T_{\text{п}} = 600$ °C. В конденсатах с $d < 0,1$ мкм ($T_{\text{п}} = 600$ °C) слои распадаются, образуя дисперсную структуру материала.

На рис. 2 приведена характерная структура конденсата с распадающимися слоями ($d = 0,05$ мкм, $T_{\text{п}} = 600$ °C): частицы железа среднего размера $0,8 \times 0,15$ мкм окружены медной матрицей и имеют преимущественно вытянутую форму. При уменьшении толщины слоя до $d = 0,02$ мкм ($f_{\text{Fe}} = 0,64$; $T_{\text{п}} = 600$ °C) размер частиц железа составил $0,15 \dots 0,23$ мкм. В МСК Fe–Cu ($< 0,05$ мкм; $T_{\text{п}} = 400$ °C; $f_{\text{Fe}} = 0,55$) микрослои железа и меди распадаются, причем частицы железа размером менее 0,15 мкм имеют сферическую форму.

Исследованы магнитные характеристики МСК Fe–Cu с расчетной толщиной $d = 0,016 \dots 250$ мкм

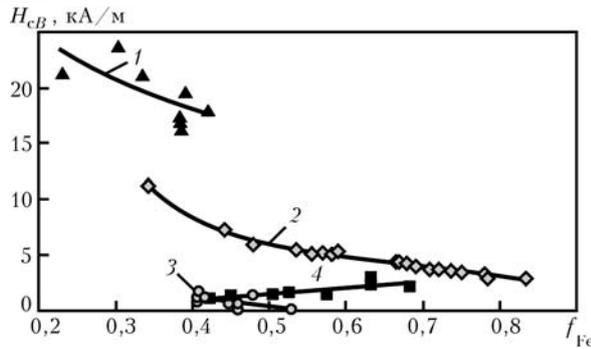


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы H_{CB} МСК Fe-Cu, полученного при $T_n = 400$ °C, от объемной доли железа f_{Fe} и температуры отжига, °C: 1 – 600; 2 – 400; 3 – 800; 4 – $T_n = 600$

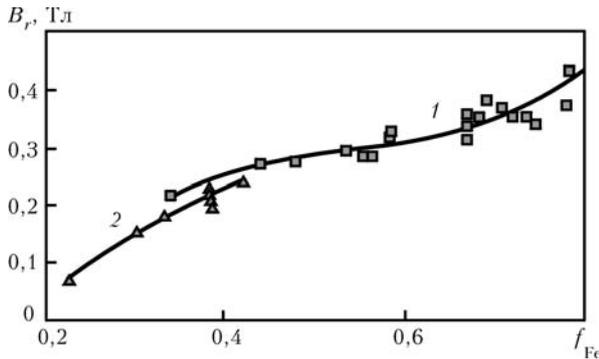


Рис. 6. Зависимость намагниченности B_r МСК Fe-Cu ($T_n = 400$ °C) от объемной доли железа f_{Fe} при $T_{отж}$, °C: 1 – 400; 2 – 600

($f_{Fe} = 0,53$, $T_n = 400$ и 600 °C) и $d < 0,03$ мкм ($T_n = 400$ °C), после отжига в вакууме при значениях температуры 400, 600 и 800 °C, 1 ч.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости коэрцитивной силы H_{CB} и намагниченности B_r от расчетной толщины слоев железа. Установлено, что с уменьшением толщины слоя железа коэрцитивная сила H_{CB} возрастает, достигая наибольшего значения в конденсатах с $d < 0,03$ мкм после отжига при температуре 600 °C. После отжига при температуре 800 °C значение H_{CB} ниже исходного (рис. 3). Наиболее высокие значения H_{CB} и B_r получены в конденсатах ($T_n = 400$ °C) с распадающимися слоями с расчетной толщиной слоев $d < 0,2$ мкм и размером частиц железа до 0,15 мкм.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости H_{CB} и B_r от объемной доли железа в медной матрице МСК Fe-Cu с распавшимися слоями, имеющими $d < 0,1$ мкм ($T_n = 400$ и 600 °C). Значение H_{CB} в материалах, полученных при $T_n = 400$ °C ($T_{отж} = 400$ и 600 °C), намного выше, чем в конденсатах, полученных при $T_n = 600$ °C (рис. 5). Увеличение объемной доли железа в МСК ($T_n = 400$ °C) приводит к снижению уровня H_{CB} от 24 ($f_{Fe} < 0,4$) до 2 кА/м ($f_{Fe} = 0,84$) (рис. 5).

Остаточная индукция B_r , наоборот, повышается с увеличением f_{Fe} : при $f_{Fe} = 0,4$ B_r составила 0,25 Тл, а при $f_{Fe} = 0,8$ достигла максимума – 0,43 Тл (рис. 6).

В ходе исследований установлено, что наибольшие значения $B_r/B_s = 0,25...0,45$ имели образцы МСК, полученных при $T_n = 400$ °C.

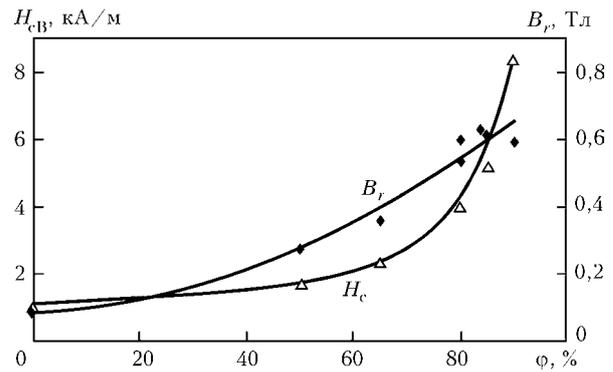


Рис. 7. Зависимость коэрцитивной силы H_{CB} и намагниченности B_r от степени обжатия конденсата Fe-Cu ($f_{Fe} = 0,41$; $T_n = 600$ °C; $T_{отж} = 400$ °C, 1 ч)

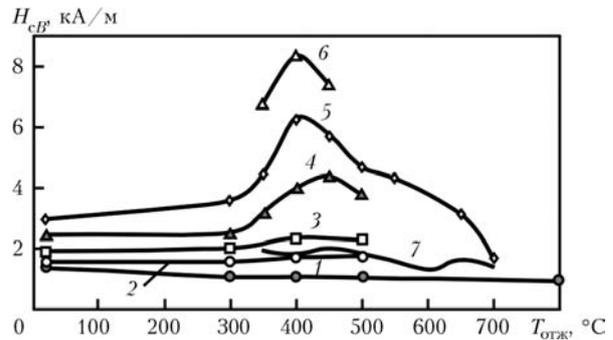


Рис. 8. Зависимость коэрцитивной силы H_{CB} от температуры отжига $T_{отж}$ МСК Fe-Cu с $f_{Fe} = 0,41$ (38 % Fe, $T_n = 600$ °C) от степени обжатия ϕ , %: 1 – исходный; 2 – 50; 3 – 65; 4 – 80; 5 – 85; 6 – 90; 7 – 89 ($f_{Fe} = 55$ % Fe)

Конденсаты чистого железа ($f = 1$), полученные послойной ($d = 0,76$ мкм) конденсацией при температуре конденсации $T_n = 600$ °C, имели коэрцитивную силу $H_{CB} = 0,2$ кА/м, остаточную индукцию $B_r = 0,022$ Тл и $B_r/B_s = 0,011$.

Приведенные результаты свидетельствуют о возможности получения магнитотвердых материалов на основе МСК Fe-Cu, осаждаемых из паровой фазы на поверхность стальных подложек при $T_n \leq 400$ °C. Наименьший размер частиц железа в исследованных МСК составил 0,08... 0,20 мкм. Это означает, что в конденсатах Fe-Cu, получаемых по технологии электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме, затруднительно сформировать однодоменную структуру. Увеличения коэрцитивной силы H_{CB} можно достичь посредством роста доменов за счет движения доменной стенки.

С целью уменьшения размера частиц железа в МСК Fe-Cu конденсаты с $f_{Fe} = 0,41...0,58$ подвергали прокатке со степенью обжатия $\phi = 20...90$ %. Так, МСК Fe-Cu ($d = 0,2$ мкм, $T_n = 600$ °C, $f_{Fe} = 0,53$) прокатан с обжатием $\phi = 90$ %. Непрерывные микрослои железа после прокатки разорваны и вытянуты в направлении прокатки. При этом размер частичек железа в среднем составил $1,5 \times 0,1$ мкм. Отжиг прокатанного образца при температуре 450 °C, 1 ч вызвал коагуляцию частиц железа, их средняя длина сократилась от 1,5 до 1,0 мкм, а толщина увеличилась от 0,1 до 0,2... 0,3 мкм. В МСК Fe-Cu с $f_{Fe} = 0,41$ после обжатия на 90 % и отжига при

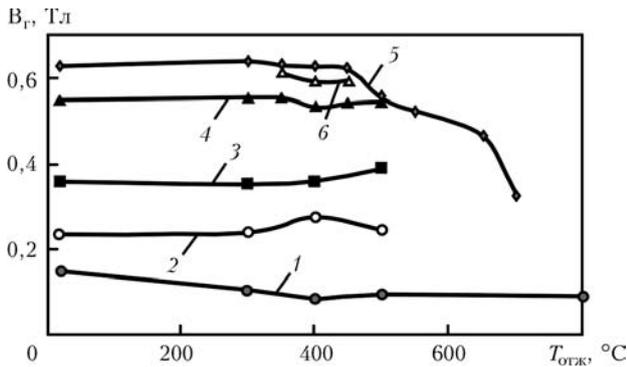


Рис. 9. Зависимость намагниченности B_r от температуры отжига МСК Fe–Cu с $f_{Fe} = 0,41$ (38 % Fe, $T_n = 600$ °C) от степени обжатия ϕ , %: 1 – исходный; 2 – 50; 3 – 65; 4 – 80; 5 – 85; 6 – 90

температуре 400 °C, 1 ч средняя длина частиц железа сократилась от 1,5 до 1,0 мкм, а поперечный размер увеличился от 0,10 до 0,12 мкм.

Исследованы зависимости H_{CB} и B_r от степени деформации ϕ конденсата, содержащего 38 % Fe ($f_{Fe} = 0,41$, $T_n = 600$ °C) после отжига при температуре 400 °C, 1 ч. Установлено, что обжатие МСК приводит к росту магнитных характеристик (рис. 7). Для МСК с $f_{Fe} = 0,45$ и 0,53, полученных при температуре конденсации $T_n = 600$ °C и прокатанных с обжатием 80... 90 %, H_{CB} возросла в 1,9... 2,2 раза, а B_r – в 4... 6 раз. При степенях обжатия до 60 % рост H_{CB} был незначительным.

Магнитные свойства прокатанных образцов МСК Fe–Cu после их отжига в вакууме при температуре от 300 до 800 °C, 1ч представлены на рис. 8. Как видно, при повышении температуры отжига МСК ($\phi = 50$ %) обнаружен монотонный рост H_{CB} . При дальнейшем увеличении степени обжатия ($\phi > 50$ %) кривая изменения коэрцитивной силы H_{CB} имеет выраженный максимум после отжига образцов при температуре 400... 450 °C.

На рис. 9 показана зависимость намагниченности B_r для образцов с $f_{Fe} = 0,41$, прокатанных со степенью обжатия $\phi = 50... 90$ %, от $T_{отж}$. Отжиг при температуре 450... 500 °C практически мало влияет на уровень B_r и только у образца после отжига выше 450 °C ($\phi = 85$ %) намагниченность B_r снижается.

Для конденсатов с $f_{Fe} \leq 0,53$ значение B_r/B_s с увеличением $T_{отж}$ повышается, а при содержании железа $f_{Fe} > 0,53$ – после отжига снижается.

Выводы

1. В микрослойных конденсатах Fe–Cu, осажденных из паровой фазы в вакууме вследствие процес-

сов распада и коагуляции микрослоев получены частицы железа с минимальным размером от 0,08 до 0,20 мкм.

2. При прокатке МСК Fe–Cu микрослой железа распадается на анизотропные частицы, при этом магнитные характеристики конденсата H_{CB} , B_r и B_r/B_s возрастают в 2... 3 раза.

3. Технология электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме позволяет получать микрослойные магнитотвердые конденсаты Fe–Cu со следующими характеристиками: $H_{CB} = 23,9$ кА/м; $B_r = 1,01$ Тл; $B_r/B_s = 0,85$. Магниты из МСК Fe–Cu могут заменить дорогостоящие магнитные материалы из сплавов РЗМ.

4. Увеличение коэрцитивной силы и снижение остаточной индукции в МСК Fe–Cu обнаружено при снижении концентрации железа. Оптимизация концентрации железа с целью достижения максимальной магнитной энергии требует проведения дополнительных исследований.

1. Преображенский А. А. Магнитные материалы и элементы. – М.: 1976. – 238 с.
2. Преображенский А. А. Теория магнетизма, магнитные материалы и элементы. – М.: Высш. шк., 1972. – 345 с.
3. *Материалы* в приборостроении и автоматике: Справочник / Под ред. Ю. М. Пяткина. – М.: Машиностроение, 1982. – 528 с.
4. Шматко О. А., Усов Ю. В. Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов. – Киев: Наук. думка, 1987. – 582 с.
5. Дерягин А. В. Редкоземельные магнитомягкие материалы // Успехи физических наук. – 1976. – 120, вып. 3. – С. 393–437.
6. *Temperature characteristic of R-Co magnets* / Yi Quanrui, Sen Daku, Hun Hanchun, Ho Chunine // Cobalt Perman. Magnets and Appl: Proc. 6 Intern. Workshop Rare Earth (Baden, Aug. 31–Sept. 2, 1982). – Vienna, 1982. – P. 177–187.
7. *Hadjipanayis G.C. Magnetic hardening in Zr-substituted 2:17 rare-earth permanent magnets* // J. Appl. Phys. – 1984. – 55, № 6. – P. 2091–2093.
8. *Nd–Fe–B–Co–Al based permanent magnets with improved magnetic properties and temperature characteristics* / T. Mizoguchi, I. Sakai, H. Niu, K. Inomata // IEEE Trans. Magn. – 1986. – 22, № 5. – P. 919–921.
9. Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. – Киев: Наук. думка, 1985. – 248 с.
10. Петров Ю. И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 359 с.
11. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова

НАН Украины, Киев

Поступила 23.06.2009