

05

## Особенности магнитных свойств „толстых“ микропроводов, полученных методом Улитовского—Тейлора

© Е.Е. Шалыгина<sup>1</sup>, Н.В. Умнова<sup>2</sup>, П.П. Умнов<sup>2</sup>, В.В. Молоканов<sup>2</sup>,  
В.В. Самсонова<sup>1</sup>, А.Н. Шалыгин<sup>1,3</sup>, А.А. Рожновская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> НПП „ВИЧЕЛ“,  
Москва, Россия

E-mail: shal@magn.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2011 г.)

Представлены результаты исследования магнитных свойств исходных и термически обработанных  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ -микропроводов в стеклянной оболочке диаметром  $D$ , равным  $125\ \mu\text{m}$ , и диаметром аморфной металлической жилы  $d$ , равным  $90\ \mu\text{m}$ , полученных методом Улитовского—Тейлора. Обнаружено, что магнитные характеристики, в частности, поле насыщения  $H_S$  и коэрцитивная сила  $H_C$ , отожженных при температуре  $T < 300^\circ\text{C}$  образцов не отличаются от  $H_S$  и  $H_C$  исходной микропроволоки, а в отожженных — при  $T \geq 400^\circ\text{C}$  возрастают практически на порядок. Полученные экспериментальные данные объяснены структурными особенностями микропроводов. Установлено, что приповерхностные значения  $H_S$  и  $H_C$  при  $T < 300^\circ\text{C}$  больше объемных примерно в 5–10 раз. Эти экспериментальные данные объяснены наличием присущих аморфным материалам структурных и химических неоднородностей в приповерхностном слое. С дальнейшим повышением температуры отжига это различие уменьшается, но значения  $H_S$  и  $H_C$  существенно увеличиваются. Этот факт объяснен началом процессов кристаллизации микропроводов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-02-00485-а), ПРАН П-7, ОХНМ-02.

### 1. Введение

Несмотря на то что аморфные магнитные материалы были открыты более пятидесяти лет назад, интерес к исследованию их структурных, магнитных и кинетических свойств не ослабевает и по настоящее время. Объясняется это, в первую очередь, возможностью широкого использования аморфных материалов в современной микроэлектронике при относительно низкой цене их изготовления. Аморфные магнитные материалы используются для изготовления магнитопроводов магнитных головок, магнитных экранов, сердечников трансформаторов, магнитоотрицательных вибраторов, линий задержки и т.д. [1–3]. При этом область применения указанных аморфных сплавов непрерывно расширяется. Особый интерес заслуживают аморфные материалы, полученные в виде микропроводов. В частности, обнаруженные уникальные магнитные свойства и магнитная бистабильность аморфных микропроводов обусловили их широкое практическое применение при изготовлении высокочувствительных датчиков магнитных полей, напряжений, низкого давления, деформаций и т.д., а также в качестве новых типов кодирующих и сенсорных устройств [4–11].

Существует несколько методов изготовления микропроводов. Одним из широко используемых в настоящее

время является метод вытягивания из расплава с охлаждением в воде [12–14]. Изначально при изготовлении металлических микропроводов в стеклянной оболочке применялся метод, предложенный Г.Ф. Тэйлором еще в 1924 году [15]. Позже он был модернизирован А.В. Улитовским [16,17]. Аморфные ферромагнитные микропровода в стеклянной оболочке обычно имеют толщину металлической жилы порядка 1–40  $\mu\text{m}$  и слой стекла 0.5–15  $\mu\text{m}$ . В последние годы в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН из магнитомягких Fe—Co-сплавов с использованием модернизированного метода Улитовского—Тейлора был получен новый тип проводов, а именно „толстые“ аморфные провода в стеклянной оболочке с диаметром металлической жилы от 50 до 120  $\mu\text{m}$  [18]. Очевидно, что исследование физических свойств нового типа микропроводов заслуживает внимания как с научной, так и практической точек зрения.

Целью данной работы является исследование приповерхностных и объемных магнитных характеристик исходных и отожженных  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  „толстых“ микропроводов, приготовленных по методу Улитовского—Тейлора, а также изучение влияния стеклянной оболочки на измеряемые характеристики. Полученные экспериментальные данные обсуждаются с учетом структурных особенностей микропроводов.

## 2. Образцы и экспериментальные методики

Исследования были выполнены на микропроводе сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ . Для приготовления указанного сплава использовались компоненты чистотой не ниже 99.8%. Слиток исходного состава массой 150 г был получен в лабораторной вакуумной печи сопротивления в корундовом тигле [18]. Для повышения чистоты сплава в процессе подготовки расплава проводилось вакуумирование, обработка гелий-водородной смесью и гомогенизация. Часть слитка использовалась для изготовления быстрозакаленных литых стержней, из которых по методу Улитовского–Тейлора был получен микропровод в стеклянной оболочке. Микропровод имел диаметр  $D$  125  $\mu\text{m}$ , включая стеклянную оболочку, и диаметр аморфной металлической жилы  $d$  90  $\mu\text{m}$ . Термическая обработка микропроводов была проведена в муфельной печи в течение 10 min при температурах отжига  $T = 200\text{--}450^\circ\text{C}$ . Влияние стеклянной оболочки на свойства микропроводов было изучено путем ее удаления механическим способом.

Фрактографические исследования боковой поверхности и изломов проводов были проведены методом растровой электронной микроскопии в режиме вторичных электронов. Соответствие структуры полученных проводов аморфному состоянию контролировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре Setaram. Setsys Evolution (скорость нагрева была равна 20 K/min).

Уровень пластичности при изгибе оценивался по технологической пробе на способность микропровода к образованию узла. В этом случае противоположные концы микропровода с предварительно завязанным узлом растягивали со скоростью порядка 0.02 m/min. Характер уменьшения узла контролировался оптическим методом. За критический диаметр,  $d_{\text{кр}}$ , принимали диаметр узла, фиксируемый до разрушения микропровода.

Объемные магнитные характеристики образцов были измерены на вибрационном магнитометре с чувствительностью  $10^{-6} \text{ G} \cdot \text{cm}^3$ , позволяющем проводить измерения при комнатной температуре в диапазоне магнитных полей вплоть до  $\pm 10 \text{ kOe}$  при дискретности изменения поля в диапазоне  $\pm 10 \text{ Oe}$ , равной 0.02 Oe [19]. Информация о приповерхностных магнитных характеристиках лент была получена с помощью магнитооптического микромагнетометра, описанного в работе [20]. Известно, что магнитооптический эффект Керра чувствителен к намагниченности приповерхностного слоя определенной толщины, соответствующей „глубине проникновения света в среду“  $t_{\text{пр}}$ . Величина  $t_{\text{пр}}$  определяется из соотношения  $t_{\text{пр}} = \lambda/4\pi k$ , где  $\lambda$  — длина волны падающего света, а  $k$  — коэффициент поглощения среды. Согласно существующим экспериментальным данным [21], для металлических магнитных материалов в области энергии квантов падающего света 0.5–6 eV значение  $t_{\text{пр}}$  не превышает 10–30 nm. В нашем случае

толщина изучаемого приповерхностного слоя была порядка 20 nm. Измеряемые образцы имели длину 20 mm. Внешнее перемещающее магнитное поле было приложено параллельно длине изучаемых микропроводов. Измерение приповерхностных петель гистерезиса было выполнено с помощью экваториального эффекта Керра (ЭЭК). Величина ЭЭК  $\delta$  определяется из соотношения  $\delta = (I - I_0)/I_0$ , где  $I$  и  $I_0$  интенсивность света, отраженного от намагниченного и ненамагниченного образца соответственно. Фактически регистрировались зависимости  $\delta(H)/\delta_S \sim M(H)/M_S$ , где  $\delta_S$  — значение ЭЭК при  $M = M_S$ ,  $M_S$  — намагниченность насыщения образца. Петли гистерезиса измерялись при изменении внешнего магнитного поля от  $+H$  до  $-H$  и от  $-H$  до  $+H$ , причем значение  $H$  существенно превышало величину  $H_S$  ( $H_S$  — поле насыщения измеряемого образца).

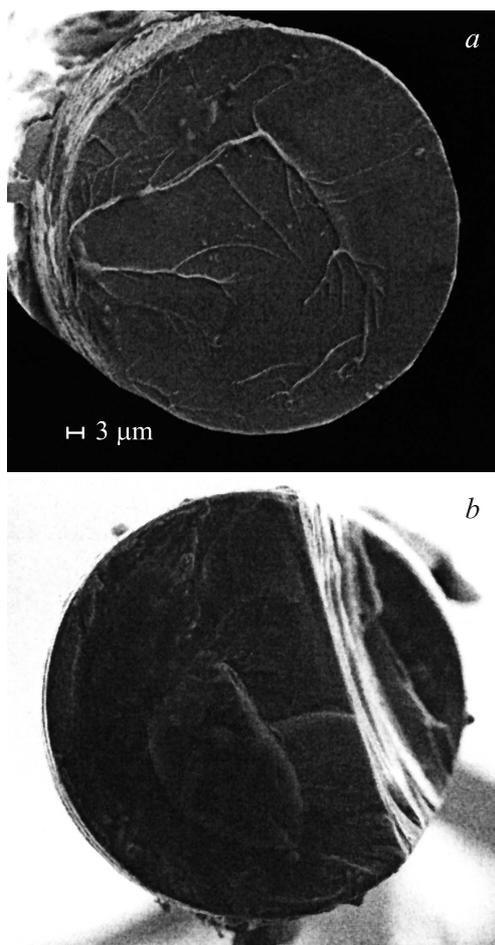
## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что изучаемые толстые микропровода, полученные методом Улитовского–Тейлора, сохраняют аморфную структуру вплоть до диаметра магнитной жилы, равного 120  $\mu\text{m}$ . При этом скорость вытяжки аморфного микропровода почти на два порядка ниже, чем скорости, используемые в других методах быстрой закалки расплава при изготовлении микропроводов с аналогичным значением поперечного сечения. Кроме того, было установлено, что в таких проводах стеклянная оболочка слабо сцеплена с металлической жилой и может быть легко удалена механически. Сама жила имеет стабильные по длине геометрические параметры, обладает гладкой блестящей зеркальной поверхностью, практически не содержащей дефектов, имеет высокую прочность на растяжение 3000 МПа [22] и очень высокую среди аморфных сплавов пластичность при изгибе, характеризующуюся способностью провода растягиваться в узел без разрушения (рис. 1).

Вид излома таких проводов после испытаний на растяжение, как и у всех аморфных прекурсоров, является венозным. Однако существенным отличием является то, что излом исходных „толстых“ проводов состоит не из обычной мелкой венозной сетки, а из одной или нескольких четко выраженных магистральных вен (рис. 2, а). Такой характер образования вен свидетельствует об очень высокой микропластичности „толстых“ проводов в зоне излома. Отжиг провода при температурах до  $300^\circ\text{C}$  не приводит к изменениям механических свойств и фрактографической картины излома. Отжиг при  $T > 350^\circ\text{C}$  сопровождается нарастающим охрупчиванием, приводящим к резкому снижению прочности и пластичности. После отжига при  $T > 430^\circ\text{C}$  сплав разрушается хрупко. При этом излом состоит из двух различных участков: одна часть провода в изломе разрушается на полосе сдвига перпендикулярно продольной



**Рис. 1.** Изображение „толстого“  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ -провода, иллюстрирующее его способность стягиваться в узел без разрушения.



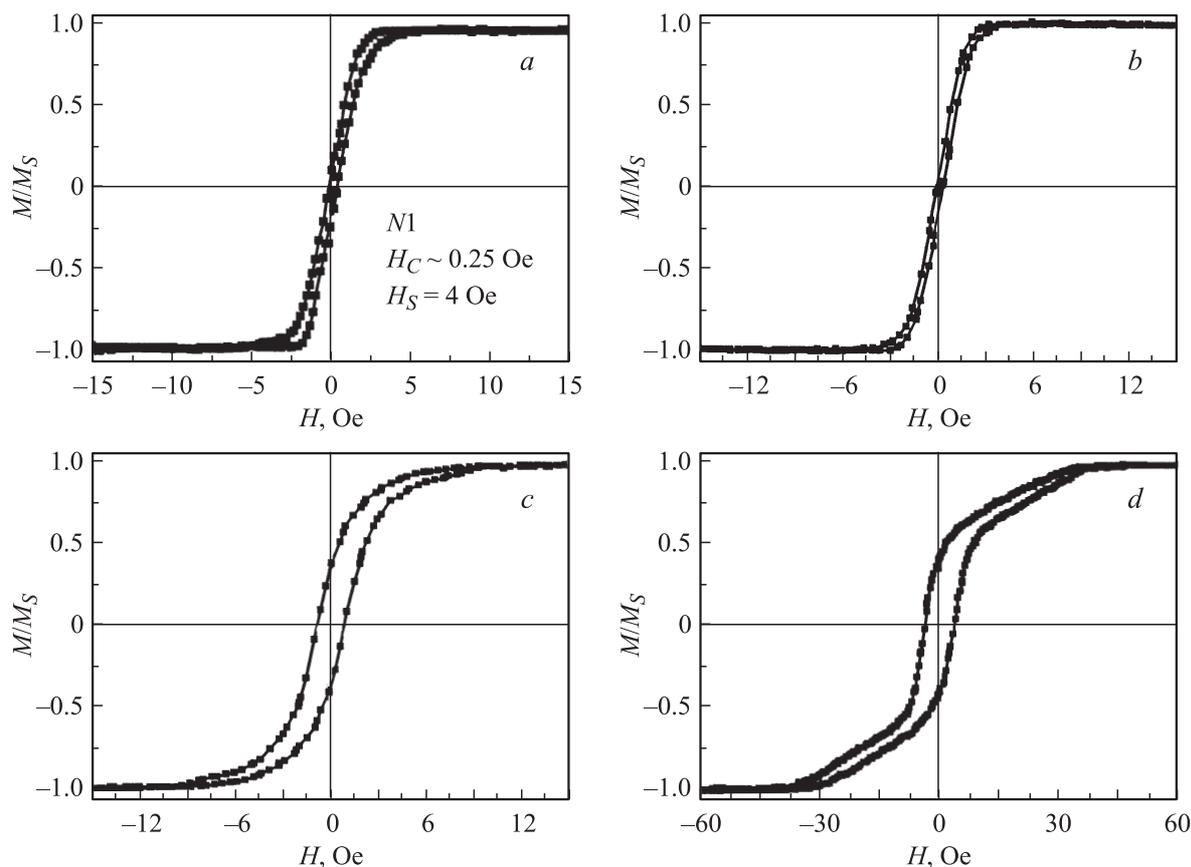
**Рис. 2.** Фрактографии поверхности излома, наблюдаемые на исходных (a) и отожженных при  $T = 430^\circ\text{C}$  (b) „толстых“ проводах.

оси провода, а другая — разрушается под малым углом, образуя глубокий волнистый вырыв у противоположной стороны (см. рис. 2, b). Наличие кристаллической фазы в обеих частях излома не фиксируется.

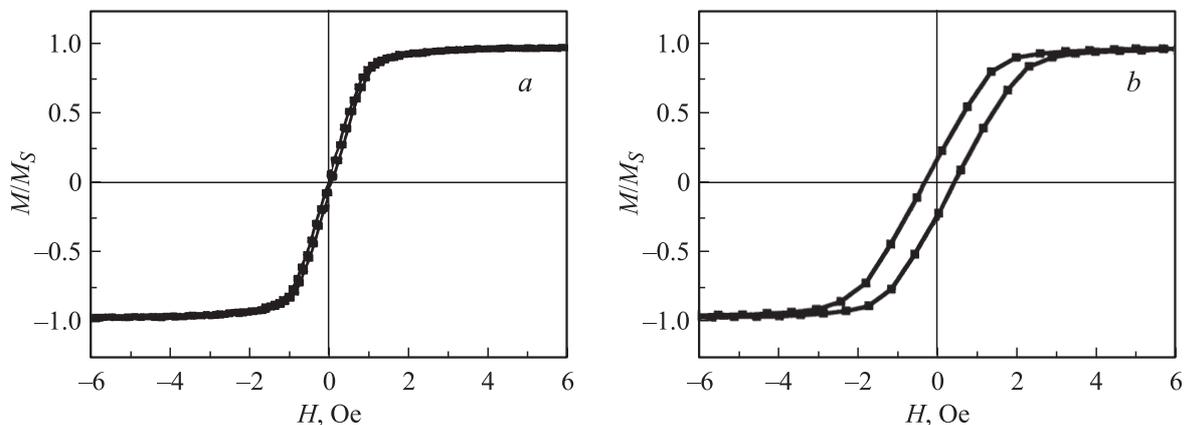
Остановимся на результатах исследований магнитных свойств изучаемых микропроводов. Детальная информация о новых микропроводах была получена путем сравнительного изучения их объемных и приповерхностных магнитных характеристик. В связи с этим петли гистерезиса для исходных и отожженных образцов были измерены как на магнитооптическом, так и на вибрационном магнетометре. На рис. 3, a–d приведены петли гистерезиса, наблюдаемые для исходного и отожженных при различных температурах образцов с помощью экваториального эффекта Керра на магнитооптическом магнетометре. На рис. 4 представлены объемные петли гистерезиса, полученные на образцах, проявляющих наиболее сильно изменяющиеся приповерхностные магнитные характеристики. Эти данные позволили получить зависимость поля насыщения  $H_S$  и коэрцитивной силы  $H_C$  от температуры отжига. На рис. 5, a приведены зависимости приповерхностных значений поля насыщения и коэрцитивной силы от температуры отжига. Было найдено, что температурные зависимости магнитных характеристик, полученных с помощью вибрационного магнетометра, имеют аналогичный вид, но приповерхностные значения поля насыщения  $H_S^{\text{SUR}}$  и коэрцитивной силы  $H_C^{\text{SUR}}$  значительно больше, чем объемные  $H_S^{\text{BULK}}$  и  $H_C^{\text{BULK}}$ . Для иллюстрации этого факта на рис. 5, b приведены зависимости  $H_C^{\text{SUR}}(T)$  и  $H_C^{\text{BULK}}(T)$ .

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы. Заметные изменения приповерхностных значений поля насыщения и коэрцитивной силы наблюдаются при  $T \geq 300^\circ\text{C}$  (рис. 5, a). Вместе с тем объемные значения  $H_C$  для образцов, отожженных при  $T < 400^\circ\text{C}$ , практически не изменяются (рис. 5, b). Аналогичное поведение было обнаружено и для объемных значений поля насыщения. При  $T > 400^\circ\text{C}$  как приповерхностные, так и объемные значения коэрцитивной силы увеличиваются практически на порядок. При этом изменяется вид приповерхностных петель гистерезиса (рис. 3, d).

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены структурными особенностями микропроводов, в частности, с привлечением результатов ДСК-анализа изучаемых образцов (рис. 6). Из приведенных на рис. 6 данных следует, что значения температур стадий кристаллизации, последовательность экзоэффектов, суммарный тепловой эффект кристаллизации для исходных и отожженных вплоть до  $430^\circ\text{C}$  образцов „толстого“ провода практически полностью совпадают. Эти факты свидетельствуют о том, что аморфная структура в объеме провода после отжига при температурах до  $430^\circ\text{C}$  полностью сохраняется. Следствием этого и является слабая зависимость объемных значений поля



**Рис. 3.** Петли гистерезиса, полученные с помощью магнитооптического магнетометра для исходного  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  микропровода (а) и отожженных при  $T = 200, 350$  и  $430^\circ\text{C}$  (b), (c) и (d) соответственно.



**Рис. 4.** Петли гистерезиса, полученные с помощью вибрационного магнетометра, отожженного при  $T = 250$  (а) и  $430^\circ\text{C}$  (b) микропровода  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ .

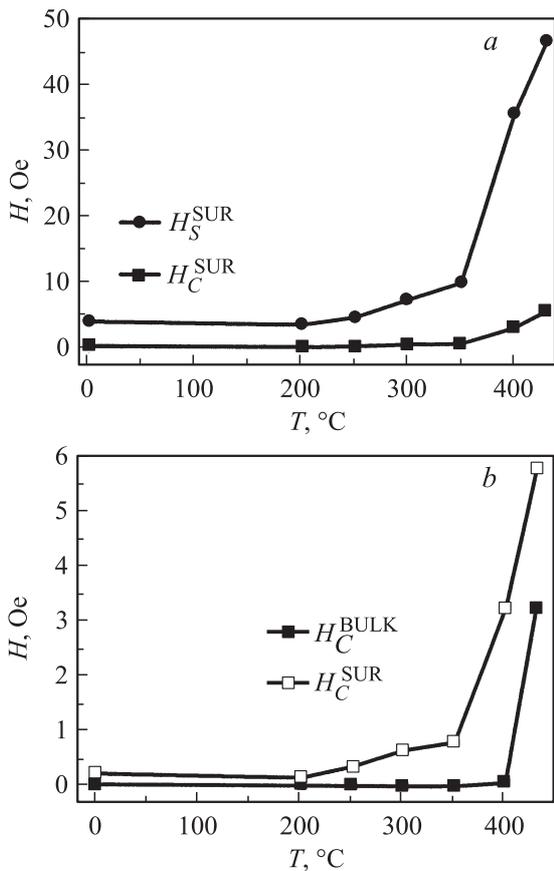
насыщения и коэрцитивной силы от температуры. Вместе с тем данные магнитооптических исследований позволяют утверждать, что приповерхностные магнитные характеристики микропровода благодаря термической обработке изменяются значительно быстрее, поскольку изменения приповерхностных значений поля насыщения и коэрцитивной силы по сравнению с объемными наблюдаются уже при  $T \geq 300^\circ\text{C}$ . Следует отметить,

что этот результат согласуется с ранее проведенными нами магнитооптическими исследованиями отожженных аморфных лент [23], которые показали, что основные изменения магнитных свойств термически обработанных образцов наблюдаются для приповерхностного слоя толщиной порядка  $1\ \mu\text{m}$ . В частности, в работе [23] было выявлено, что после стравливания приповерхностного слоя вплоть до указанной выше толщины магнитные

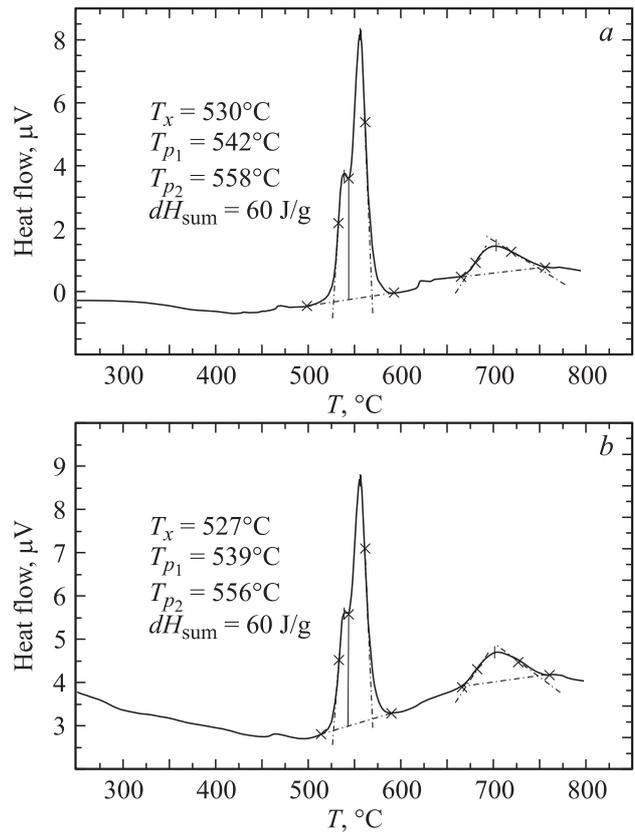
свойства протравленных образцов в пределах ошибки эксперимента совпадают с характеристиками исходных лент.

Содержащая перегибы петля гистерезиса, полученная с помощью магнитооптического метода для отожженно-го при  $T = 430^\circ\text{C}$  микропровода (рис. 3, *d*), свидетельствует о наличии на поверхности металлической жилы двухфазной магнитной структуры. Особый вид петли гистерезиса, а также резкое возрастание значений  $H_S^{\text{SUR}}$  и  $H_C^{\text{SUR}}$  по сравнению с  $H_S^{\text{BULK}}$  и  $H_C^{\text{BULK}}$  позволяют сделать обоснованное предположение о развитии процесса нанокристаллизации в приповерхностном слое, обусловленном термоактивируемым диффузионным перераспределением компонентов металла и стекла. Уместно отметить, что аналогичный эффект наличия поверхностной нанокристаллизации в аморфных Fe–Co-микропроводах был также экспериментально подтвержден в работе [24].

Различие объемных и приповерхностных значений  $H_S$  и  $H_C$ , усиливающееся при  $T \geq 300^\circ\text{C}$ , может быть объяснено наличием химических и микроструктурных неоднородностей на поверхности микропроводов, которые обычно наблюдаются для аморфных материалов [23,25].



**Рис. 5.** Зависимости поля насыщения и коэрцитивной силы от температуры отжига, полученные для  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  микропровода с помощью магнитооптического метода (*a*), и температурные зависимости приповерхностных и объемных значений коэрцитивной силы (*b*).



**Рис. 6.** ДСК-термограммы, полученные для исходного (*a*) и отожженного при  $T = 430^\circ\text{C}$  (*b*)  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ -микропровода.  $T_x$  — температура начала кристаллизации,  $T_{p_{1,2}}$  — температуры пиков стадий кристаллизации.  $dH_{\text{sum}}$  — суммарный тепловой эффект двух стадий кристаллизации.

Чтобы получить полную информацию о свойствах изучаемых микропроводов, были проведены измерения магнитных характеристик на исходном образце с удаленной механическим способом стеклянной оболочки. Было установлено, что после удаления стеклянной оболочки как приповерхностное, так и объемное значение коэрцитивной силы микропровода в пределах ошибки эксперимента не изменяется. Следует отметить, что аналогичные измерения были выполнены на микропроводе аналогичного состава с диаметром магнитной жилы, равным  $75\ \mu\text{m}$ . В этом случае магнитные характеристики микропровода после удаления стеклянной оболочки также оставались без изменений (см. табли-

Магнитные характеристики микропроводов в стеклянной оболочке и без нее

$d/D$	$H_C^{\text{BULK}}, \text{Oe}$	$H_C^{\text{SUR}}, \text{Oe}$
90/125	0.05	0.2
90/без стекла	0.05	0.2
75/125	0.06	0.25
75/без стекла	0.06	0.25

цу). Эту особенность „толстых“ микропроводов можно объяснить тем, что, как было описано выше, метод Улитковского–Тейлора при получении „толстого“ провода не обеспечивает полного сцепления металлической жилы со стеклом. В результате напряжения, обусловленные взаимодействием магнитной жилы со стеклянной оболочкой, не оказывают существенного влияния на магнитно-полевое поведение образцов.

#### 4. Заключение

Совокупность полученных в работе результатов исследования структурных, теплофизических и магнитных свойств „толстых“ проводов сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  позволяет сделать следующие выводы.

1. „Толстые“ аморфные провода обладают высоким уровнем магнитомягких свойств в исходном быстрозакаленном состоянии.

2. Термическая обработка указанных образцов при температурах отжига меньше  $300^\circ\text{C}$  не оказывает существенного влияния на вид петель гистерезиса, а также на значения коэрцитивной силы и поля насыщения по сравнению с исходным микропроводом.

3. Отжиг при  $T \geq 400^\circ\text{C}$  обуславливает увеличение  $H_S$  и  $H_C$  практически на порядок, что объясняется нанокристаллизацией поверхностного слоя „толстого“ аморфного провода. При этом основной объем провода сохраняет аморфную структуру.

4. Приповерхностные петли гистерезиса, наблюдаемые для отожженных при  $T \geq 400^\circ\text{C}$  микропроводов, имеют более сложную форму, что свидетельствует о структурных изменениях приповерхностного слоя.

В целом высокие технологические свойства „толстых“ аморфных проводов (в частности, использование непрерывного метода получения вместо обычного капельного, низкая температура плавления, отсутствие взаимодействия расплава со стеклом, возможность механического удаления стеклянной оболочки) позволяют получить протяженный не содержащий дефектов провод со стабильными геометрическими параметрами. Высокая прочность „толстого“ аморфного провода, сочетающаяся с повышенной пластичностью, и высокий уровень магнитомягких характеристик делает перспективным использование такого провода в качестве силового элемента с высокими сенсорными свойствами для мониторинга ответственных конструкций.

#### Список литературы

- [1] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [2] К. Хандрих, С. Кобе. Аморфные ферро- и ферримагнетики. Мир, М. (1982). 296 с.
- [3] R. Hasegawa. *J. Magn. Magn. Mater.* **215–216**, 240 (2000).
- [4] A.F. Cobeno, A.P. Zhukov, E. Pina, J.M. Blanco, J. Gonzalez, J.M. Barandiaran. *J. Magn. Magn. Mater.* **215–216**, 743 (2000).
- [5] M.Z. Kozak, E. Misiuk, W. Kwiatkowski. *J. Appl. Phys.* **69**, 5023 (1991).
- [6] K. Inuzuka, K. Mohri. *IEEE Trans. Magn.* **28**, 2178 (1992).
- [7] Y. Kashiwagi, T. Kondo, K. Mitsui, K. Mohri. *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1566 (1990).
- [8] E. Pulido, R.P. del Real, F. Conde, G. Rivero, M. Vazquez, E. Ascasibar, A. Hernando. *IEEE Trans. Magn.* **27**, 5241 (1991).
- [9] K. Mohri, T. Koshzawa, K. Kawashima, H. Yoshida, L.V. Panina. *IEEE Trans. Magn.* **28**, 3150 (1992).
- [10] M. Vazquez, C. Gomez-Polo, D.-X. Chen, A. Hernando. *J. Magn. Magn. Mater.* **30**, 907 (1994).
- [11] P.T. Squire, D. Atkinson, M.R.J. Gibbs, S. Atalay. *J. Magn. Magn. Mater.* **132**, 10 (1994).
- [12] K. Bushida, K. Mohri, T. Uchiyama. *IEEE Trans. Magn.* **31**, 6, 13 134 (1995).
- [13] K. Hika, L.V. Panina, K. Mohri. *IEEE Trans. Magn.* **32**, 5, 4594 (1996).
- [14] Y. Abe, K. Miyazawa, M. Nakamura, T. Ohashi. *Transaction of the Iron and Steel Institute of Japan.* **27**, 12, 929 (1987).
- [15] G.F. Taylor. *Phys. Rev.* **23**, 5, 655 (1924).
- [16] A.V. Ulitovski, I.M. Maianski, A.I. Avramenko. *Pat. № 128427 (USSR) 15.05.60. Bulletin. № 10*, p. 14.
- [17] A.V. Ulitovski, N.M. Avernin. *Pat. № 161325 (USSR) 19.03.64. Bulletin № 7*, p. 14.
- [18] П.П. Умнов, В.В. Молоканов, Ю.С. Шалимов, Н.В. Умнова, Т.Р. Чуева, В.Т. Заболотный. *Перспективн. матер.* **2**, 87 (2010).
- [19] N. Perov, A. Radkovskaya. *Proceeding of 1&2 dimensional magnetic measurements and testing, Austria, Vienna Magnetic Group report*, 104 (2001).
- [20] Е.Е. Шалыгина, М.А. Комарова, В.В. Молоканов. *ЖЭТФ.* **122**, 593 (2002).
- [21] Е.Е. Шалыгина, К.Н. Shin. *J. Magn. Magn. Mater.* **220**, 167 (2000).
- [22] И.И. Мохирев, Т.Р. Чуева, В.Т. Заболотный, П.П. Умнов, Н.В. Умнова, В.В. Молоканов. *Деформация и разрушение* **7**, 31 (2010).
- [23] Е.Е. Шалыгина, Е.А. Ganshina, Y.W. Rheem, Chong-Oh Kim, CheolGi Kim. *Physica B.* **327**, 300 (2003).
- [24] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Н.Н. Холстинина. *Физика металлов и металловедение* **110**, 1, 38 (2010).
- [25] Е.Е. Шалыгина, М.А. Комарова, В.В. Молоканов, Chong-Oh Kim, CheolGi Kim, Y.W. Rheem. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 174 (2003).