

ФИЗИКА

Н. З. МИРЯСОВ и А. П. ПАРСАНОВ

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СПЛАВОВ МАРГАНЕЦ — БОР

Введение

Изучение ферромагнитных сплавов, полученных из неферромагнитных элементов, представляет значительный научный интерес для выяснения природы ферромагнетизма и антиферромагнетизма. Кроме того, некоторые из этих сплавов обладают свойствами, ценными для практического применения.

Мы исследовали довольно мало изученную систему марганец — бор. Впервые о ферромагнетизме этого сплава было сообщено в 1904 г. Ф. Гейслером [1]. Бине дю Жассоне [2], получив химическим путем сплавы $Mn-B$ с различной концентрацией бора, нашел, что заметные отклонения рамки гальванометра дают образцы с содержанием бора от 8 вес. % и выше; максимальное отклонение было получено при 13 вес. % В. С дальнейшим увеличением содержания бора отклонения уменьшаются и при составе, соответствующем соединению MnV_2 , они равны нулю. На основании химического анализа автор [2] делает вывод о существовании в этой системе только двух химических соединений MnV и MnV_2 , поэтому, естественно, приходит к заключению, что ферромагнетизм целиком обязан соединению MnV , хотя оно и отвечает составу в 16,6 вес. % бора, в то время как наибольшие отклонения дают образцы в 13 вес. % бора. Это противоречие он объясняет тем, что выше 13 вес. % В образцы содержат примесь немагнитного соединения MnV_2 , которое и уменьшает отклонение рамки гальванометра. Однако образец, полученный из чистого соединения MnV дает отклонения значительно меньше, чем образец с содержанием 13 вес. % В, что опровергает вывод Бине дю Жассоне. Ведкин [3, 4] повторил исследования Бине дю Жассоне, применив более сильные поля. Результаты его работы ничего принципиально нового не дали.

Оксенфельд [6] сообщает, что максимум намагниченности достигается в образцах состава примерно $Mn_{1,7}V$, то есть около 10,5 вес. % бора и не считает MnV носителем ферромагнетизма в этой системе.

По данным работы [5], для MnV в поле $H = 786\text{э}$ индукция V достигает 1830 гс, $H_c = 30\text{э}$, точка Кюри $\theta = 260^\circ\text{C}$.

Сравнительно недавно в работе Кисслинга [7] по изучению структуры системы $Mn-V$ рентгеновскими методами было указано уже не два соединения (MnV и MnV_2), а четыре — Mn_4V , Mn_2V , MnV и Mn_3V_4 , а существование MnV_2 вообще подвергнуто сомнению. Таким образом, литературные данные весьма противоречивы и в основном дают только качественные результаты.

Целью настоящей работы являлось исследование зависимости намагниченности насыщения σ и точки Кюри от состава и структуры сплавов системы $Mn-V$.

Получение сплавов и методика измерений

Слитки были приготовлены сплавлением чистого Mn (не менее 99,98%) и V (не менее 99,3%) в высокочастотной индукционной печи в атмосфере аргона. Для получения более однородных по составу образцов приготовленные слитки вновь переплавлялись и затем отжигались в вакууме при 980°C в течение 10 часов с последующим сравнительно медленным охлаждением до комнатной температуры. Рассмотрение микрошлифов, полученных по различным сечениям слитков, показало одну и ту же картину равномерного распределения структурных составляющих. Лауэграммы, дебаграммы, а также измерения намагниченности σ , полученные на образцах, взятых из различных частей слитков, совпадали. Помимо этого, точки на лауэграммах и линии на дебаграммах получались отчетливыми и резкими. Все это свидетельствует о высокой степени однородности полученных нами сплавов. Химический анализ показал, что общее содержание Mn и V в различных сплавах колеблется между 99,60—99,98%.

Сплавы оказались весьма твердыми и хрупкими и не поддавались механической обработке, поэтому для измерения намагниченности мы выбрали метод Фарадея, усовершенствованный в 1953 году Саксмитом [8] и не требующий правильной формы образцов. При этом использовалось однородное магнитное поле со слабым градиентом, создаваемым током, проходящим по двум параллельным медным лентам в одном направлении. Зазор между полюсами электромагнита равнялся 22 мм, размер лент $1,2 \times 10$ мм. Градиент dH/dx , по данным Саксмита, имел высокую степень постоянства вдоль оси x ($1/2000$ на 1 мм) на протяжении 6 мм, был прямо пропорционален току в лентах и не зависел от поля, чего мы не имеем в случае скошенных полюсов. Намагниченность σ на единицу массы определялась по формуле $F = m\sigma \times dH/dx$, сила вытягивания F измерялась по двойному отклонению изображения нити источника света при изменении направления тока в лентах, поэтому смещение нулевого положения не играет роли. Перемещение образца составляло около $1/150$ отклонения изображения нити, которое менялось в зависимости от σ от 0,50 до 30,00 мм при точности отсчета в 0,01 мм. Ток в градиентных лентах измерялся с точностью не менее 0,01%. Установка калибровалась по чистому Ni и Fe при $t = 20^\circ\text{C}$. Максимальная относительная ошибка в определении намагниченности для образцов до $\sigma = 20$ гс·см³/г колеблется от 2 до 0,7%, для образцов с большей намагниченностью — от 0,7 до 0,4%. Для получения низких температур был создан специальный термостат, через который пропускались пары жидкого азота, создаваемые в сосуде Дьюара нагревателем. Изменяя ток нагревателя можно было устанав-

ливать любую температуру от комнатной до 110—120°K и поддерживать ее постоянной с точностью до 0,5° достаточно продолжительный для производства измерений период. Более низкие температуры достигались помещением образца непосредственно в жидкий азот или, что оказалось удобнее, в маленькую пробирку, окруженную жидким азотом.

Температура измерялась с точностью $\pm 0,1^\circ$ медь-константовой термомпарой, которая касалась своим спаем чашечки с образцом.

Высокие температуры создавались печью, внутрь которой вставлялась медная трубка для выравнивания температуры. Проверка показала, что температура в пределах ошибки измерений остается постоянной в объеме, значительно превышающем объем образца. Точка Кюри измерялась в основном на астатическом магнетометре в слабых полях по эффекту Гопкинсона, а также измерением температурной зависимости электросопротивления и намагниченности в сильных полях.

Результаты измерений и их обсуждение

Исследованию было подвергнуто свыше 20 сплавов с содержанием бора от 5 до 52,7 ат. %. Сплавы, содержащие до 33 ат. % бора, оказались неферромагнитными как при комнатной температуре, так и при $t=77^\circ\text{K}$, и поэтому не будут рассматриваться. Дальнейшему исследованию были подвергнуты 14 сплавов, состав которых указан в таблице.

Таблица

Вес. % В	Ат. % В	σ_0
9,10	33,7	2,02
9,46	34,6	5,83
9,86	35,7	6,14
10,31	36,9	11,40
10,70	37,8	21,4
12,5	42,0	56,0
13,26	43,7	75,4
13,92	45,1	88,0
14,51	46,3	103,0
15,38	48,0	120,0
16,02	49,2	135,3
17,27	51,5	137,6
17,5	51,9	136,0
18,0	52,7	134,0

Намагниченность. Намагниченность σ достигала своего предельного значения в полях 13—14 тысяч эрстед, что давало возможность принимать это значение за намагниченность насыщения σ_s . Измерения показали, что температурная зависимость σ_s для всех сплавов в интервале температур 77—300°K хорошо описывается формулой $\sigma_s = \sigma_0(1 - \alpha T^2)$ (рис. 1). σ_0 определялась экстраполяцией к 0°K*.

В таблице и на рис. 2 показано изменение σ_0 в зависимости от состава сплава. Из рисунка видно, что крутой линейный рост намагниченности σ_0 начинается в районе 37 ат. % В и максимум σ_0 достигается при содержании 50 ат. % В. С дальнейшим увеличением содержания бора намагниченность уменьшается.

Точка Кюри. На рис. 3 показана зависимость отклонений α (в миллиметрах шкалы) стрелки магнетометра от температуры для двух образцов в поле 54,6 э, величина которого подбиралась с расчетом получения максимального эффекта Гопкинсона. Как видно из рис. 3, в

* Строго говоря, для получения наиболее точного значения σ_0 следовало бы провести измерения при более низких температурах. Однако по техническим причинам мы вынуждены были пока ограничиться исследованиями до температуры жидкого азота.

районе 220—240°C мы имеем расплывчатый горб, который обнаруживается также на всех остальных образцах. Для образцов, содержащих более 37 ат. % В, наблюдается второй резкий пик, положение которого можно указать с точностью 1—2° (кривая 1 на рис. 3). Этот пик для сплавов разной концентрации появлялся в районе 285—293°C. На образцах, содержащих менее 37 ат. % В, вместо пика в этой области

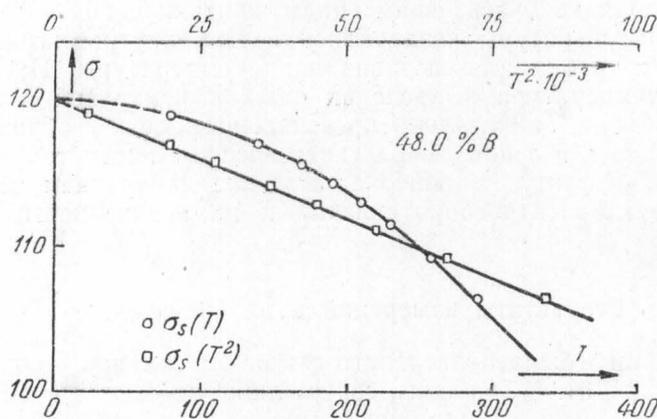


Рис 1. Температурная зависимость самопроизвольно намагниченности σ_s

температур наблюдается излом, после которого наступает резкое падение отклонений. Отсутствие пика, по всей вероятности, обусловлено малым содержанием ферромагнитной фазы в этих сплавах и характером ее распределения в неферромагнитной матрице. Следует также

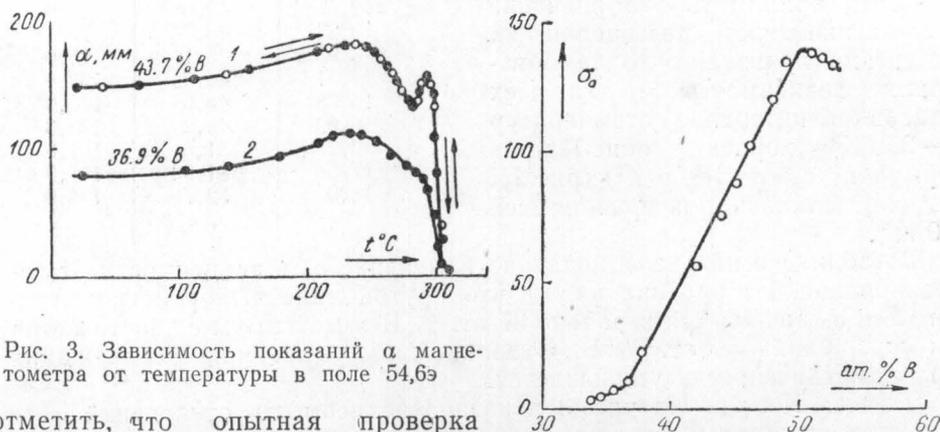


Рис. 2. Зависимость абсолютного насыщения σ_0 от процентного содержания бора

Рис. 3. Зависимость показаний α магнетометра от температуры в поле 54,6э

отметить, что опытная проверка показала отсутствие температурного гистерезиса на кривых $\alpha(T)$ (точки, полученные при нагреве и охлаждении укладываются на кривую 1 рис. 3), что свидетельствует об отсутствии необратимых фазовых превращений в данной области температур.

Однако при наличии двух указанных выше горбов можно было

предполагать существование двух магнитных фаз с различными точками Кюри. Проверкой этого предположения могли служить данные, полученные из измерений температурной зависимости электросопротивления $R(T)$ и намагниченности $\sigma(T)$ в сильных полях. Нами были проведены подобные измерения, результаты которых представлены на рис. 4. Как на кривой температурной зависимости dR/dt , так и на кривой $\sigma(T)$ в области 220—240°C никаких особенностей не обнаружено, в то время как вблизи 290°C ход этих кривых является типичным для точки Кюри. Следовательно, мы вправе сделать заключение о наличии в нашей системе одной магнитной фазы с точкой Кюри $289 \pm 4^\circ\text{C}$.

Что касается второго максимума на кривой $\alpha(T)$ в районе 220—240°C, то он присущ не только данным сплавам и, вероятно, вызван процессами технического намагничивания. Подобные горбы в слабых полях наблюдаются, например, на никеле, супермалло и других материалах. Можно полагать, что их появление, в частности, обусловлено изменением знака константы магнитной анизотропии с переходом ее через нуль при этих температурах. Имея монокристаллический блок подходящих размеров, мы могли проверить это хотя бы качественно, измерив величину механического момента при разных температурах. Измерения были проведены на анзиметре, сконструированном в ЦНИИ черной металлургии И. М. Пузеем, при непосредственном участии последнего. Результаты представлены на рис. 5.

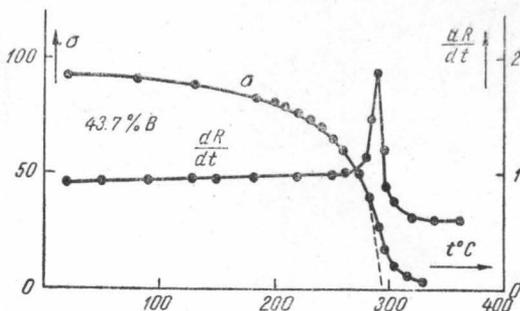


Рис. 4. Зависимость от температуры намагниченности σ и температурного коэффициента сопротивления dR/dt

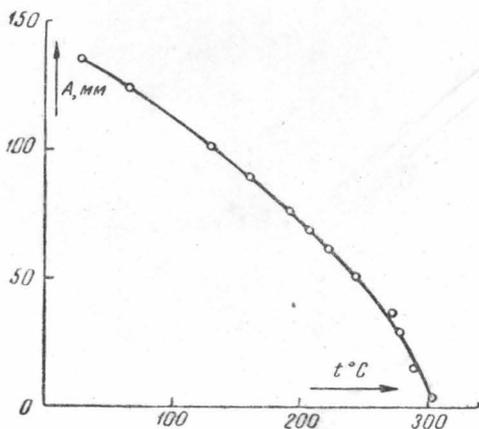


Рис. 5. Температурная зависимость максимального механического момента

Поскольку монокристалл имел неправильную форму, напоминающую слегка вытянутый эллипсоид (по указанным выше причинам было трудно придать ему форму, шара или диска), можно было произвести лишь грубую оценку механического момента, обусловленного анизотропией формы. Установлено, что этот момент значительно меньше (по крайней мере на порядок) механического момента, вызванного кристаллографической анизотропией. Поэтому можно считать, что кривая рис. 5, описывающая изменение (в миллиметрах шкалы) максимального механического момента с температурой, определяет в основном ход температурной зависимости константы естественной магнитной анизотропии K . Из этого

рисунка видно, что K не меняет знака в интересующем нас интервале температур. Следовательно, вопрос о природе вышеуказанного горба на кривой $\alpha(T)$ остается невыясненным.



Рис. 6. Микроструктура сплава с 27 ат. % В: слева— $\times 134$, справа— $\times 596$

Структура. Поскольку в литературе, как указывалось выше, не было единого взгляда на фазовый состав системы $Mn-V$, а диаграмма состояний вообще отсутствует, необходимо было для более полного суждения о магнитных свойствах определить фазовый состав и структуру каждой фазы полученных нами сплавов. С помощью рентгеновского и металлографического методов мы установили, что сплавы с содержанием В до 20 ат. % состоят из зерен неферромагнитного соеди-

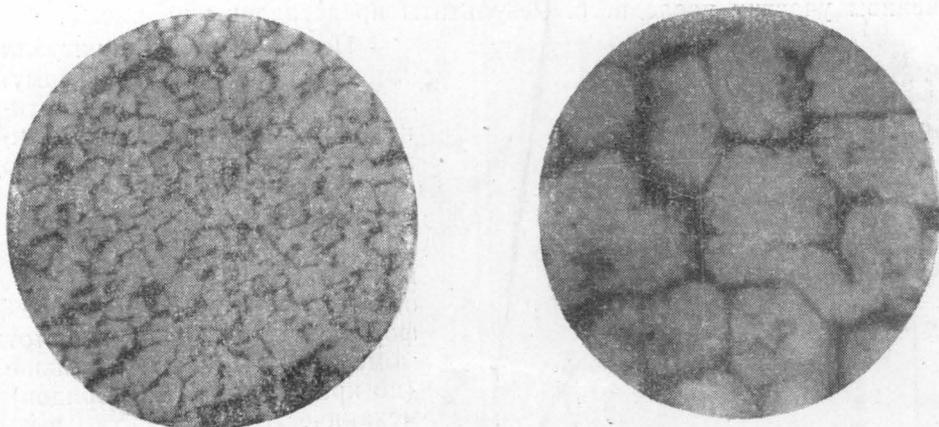


Рис. 7. Микроструктура сплава с 33,7 ат. % В: слева — $\times 134$, справа — $\times 596$

нения Mn_4V и чистого Mn . Кристаллическая ячейка Mn_4V , исследованная нами на монокристаллах, является ромбической и имеет параметры $a = 14,4 \text{ \AA}$, $b = 7,28 \text{ \AA}$ и $c = 4,21 \text{ \AA}$. Плотность $6,7 \text{ г/см}^3$.

При дальнейшем увеличении содержания бора на дебаграммах появляются новые линии, связанные с образованием новой фазы Mn_2V .

При этом положение линий Mn_4V практически не меняется, что указывает на образование эвтектики из двух фаз Mn_4V и Mn_2V . Это подтверждается также металлографическими исследованиями. На рис. 6, где приводится микроструктура сплава с 27 ат. % В, отчетливо видна эта двухфазная структура. На дебаеграммах сплава с содержанием

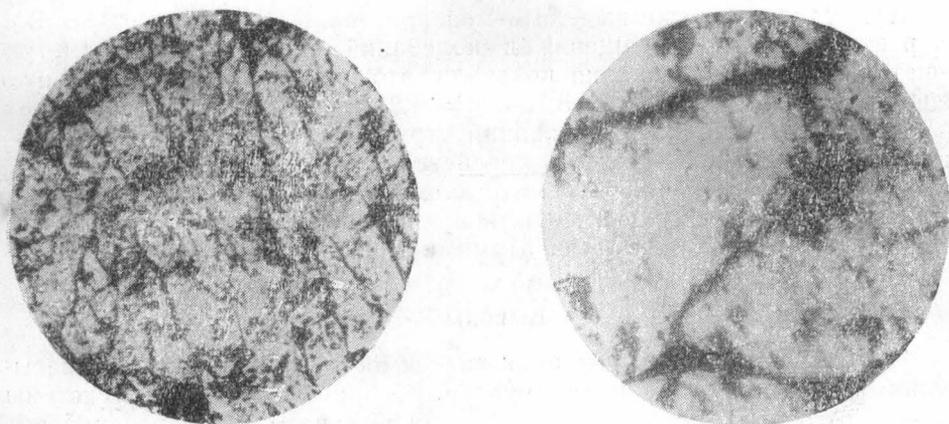


Рис. 8. Микроструктура сплава с 35,7 ат. % В: слева— $\times 134$, справа— $\times 596$

33,7 ат. % В линии Mn_4V уже не имеют места. Однако исследования показали, что этот сплав представляет собой также смесь двух фаз: неферромагнитной Mn_2V и ферромагнитной MnV , из которых Mn_2V является преобладающей. Фаза MnV , дающая на дебаеграммах дополнительные линии слабой интенсивности, занимает в этом сплаве весьма

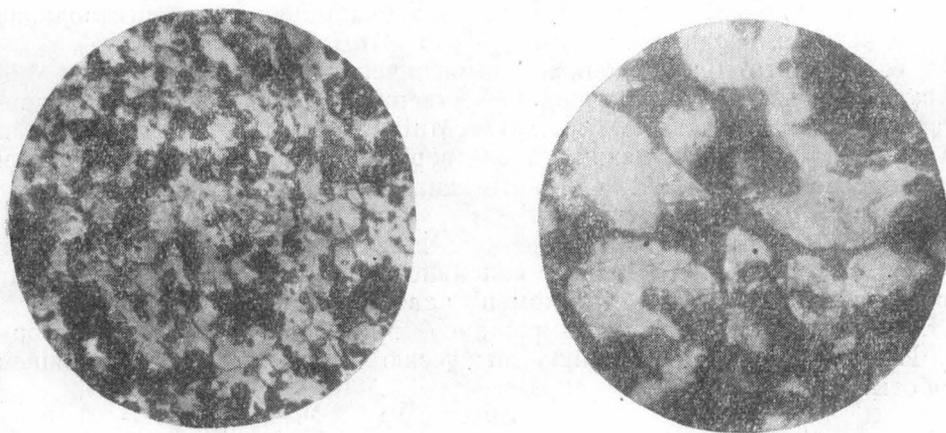


Рис. 9. Микроструктура сплава с 43,7 ат. % В: слева— $\times 134$, справа— $\times 596$

малый объем. Это видно также и по микрофотографиям 7, где эта фаза располагается по границам зерен Mn_2V в виде темных участков. В соответствии с этим намагниченность этого сплава, как видно из таблицы, сравнительно мала.

С дальнейшим увеличением содержания бора положение линий де-

баеграмм не меняется, что свидетельствует об образовании эвтектики из Mn_2V и MnV . Это подтверждается также металлографическими исследованиями. На микрофотографиях рис. 8 и 9 видно, что с увеличением содержания бора количество фазы MnV все более возрастает и соответственно, как видно из рис. 2, круто растет намагниченность σ_0 этих сплавов, которая достигает максимальной величины для состава с 50 ат. % В.

Нам удалось также выделить монокристаллы чистой фазы Mn_2V и по рентгенограммам вращения и колебаний определить параметры решетки. Наши исследования показали, что она имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 5,16 \text{ \AA}$, $c = 4,21 \text{ \AA}$. Плотность $7,15 \text{ г/см}^3$.

Результаты наших исследований структур Mn_4V и Mn_2V в пределах ошибки измерений хорошо согласуются с данными Кисслинга [7], поэтому и для MnV можно принять данные [7], по которым MnV имеет ромбическую ячейку с параметрами $a = 5,560 \text{ \AA}$, $b = 2,977 \text{ \AA}$, $c = 4,145 \text{ \AA}$. Кратчайшее расстояние между атомами марганца равно $2,67 \text{ \AA}$. Плотность $6,45 \text{ г/см}^3$.

Выводы

1. Исследована температурная зависимость намагниченности насыщения σ_s , точка Кюри θ и структура бинарных сплавов системы $Mn-V$ от 5 до 52,7 ат. % бора. В этом интервале концентраций все сплавы с содержанием бора выше 33% оказались ферромагнитными.

2. Температурная зависимость намагниченности насыщения σ_s в интервале температур $77-300^\circ K$ хорошо описывается формулой $\sigma_s = \sigma_0 (1 - \alpha T^2)$. σ_0 определялась экстраполяцией к $0^\circ K$.

3. Увеличение содержания бора выше 33% вызывает рост намагниченности σ_0 , которая достигает своей максимальной величины при 50 ат. % В. С дальнейшим увеличением содержания бора σ_0 уменьшается.

4. Точка Кюри θ всех сплавов оказалась равной $289 \pm 4^\circ C$.

5. Исследования структуры сплавов указывают на существование в них четырех соединений: Mn_4V , Mn_2V , MnV и Mn_3V_4 .

6. Результаты исследований намагниченности σ_0 , точки Кюри θ и структуры сплавов дают основание утверждать, что носителем ферромагнетизма в этой системе является MnV . Расстояние между атомами $Mn-Mn$ в этом соединении удовлетворяет условию положительности обменного интеграла, если принять диаметр незаполненной d -оболочки равным $1,71 \text{ \AA}$ (по Слетеру).

7. Абсолютное насыщение σ_0 для состава MnV достигает $140 \text{ гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, что почти в два с половиной раза больше σ_0 для никеля; средний атомный магнитный момент равен $1,65$ магнетонов Бора.

В заключение авторы выражают признательность профессору Е. И. Кондорскому за ценную дискуссию по результатам настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heusler F. Zsch. angew. und allgem. Chem., 17, 260, 1904.
2. Binet du Jassoneix A. Compt. rend., 139, 1209, 1904; 142, 1336, 1906.
3. Wedekind E. Ber. Dtsch. chem. Ges., 40, 1259, 1907.
4. Wedekind E. Trans. Faraday Soc., 8, 160, 1912.
5. Weiss P., Foëx G. Intern. Crit. Tables, 6, 407, 1929.
6. Ochsenfeld R. Ann. Physic 12, 354, 1932.
7. Kiessling R. Acta chem. Scand., 4, 146, 1950.
8. Sucksmith W., Clark C., Oliver O., Tompson J. Rev. Mod. Phys., 25, 34, 1953.

Поступила в редакцию
10. 11 1957 г.

Кафедра
магнетизма