

УДК 548.5:539.12

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ
(Co, Fe, Ni) — (Si, B) ПРИ НАГРЕВЕ

В. Е. Роде, В. Н. Прудников, Н. А. Хатанова, Ф. Мартинес (Куба)

(кафедра физики твердого тела)

Рентгеновский анализ и измерения намагниченности насыщения I_s позволили определить составы фаз, кристаллизующихся при нагреве до 800°C . Дано объяснение температурной зависимости I_s в сплавах на основе кобальта, аморфных в исходном состоянии.

Аморфные сплавы на основе кобальта имеют большое практическое применение как магнитно-мягкие материалы. Однако магнитные свойства могут резко ухудшиться при нагреве аморфных сплавов не только за счет их кристаллизации, но и из-за релаксационных процессов, приводящих к изменению ближнего порядка в аморфной фазе [1, 2]. Имеющиеся в литературе работы [3—5], посвященные изучению кристаллизации аморфных сплавов Co—Fe—Si—B и ее влияния на магнитные свойства, не дают однозначного ответа о кристаллизующихся в процессе нагрева фазах, а сопоставление результатов затруднено из-за отсутствия в них данных рентгеновского анализа.

В настоящей работе проведено изучение температурной зависимости намагниченности насыщения I_s в сплавах на основе кобальта и дано объяснение хода этих кривых с использованием данных рентгеновского анализа.

Исследованные аморфные сплавы в виде фольги были получены закалкой из жидкого состояния по традиционной методике и имели следующие составы в весовых процентах:

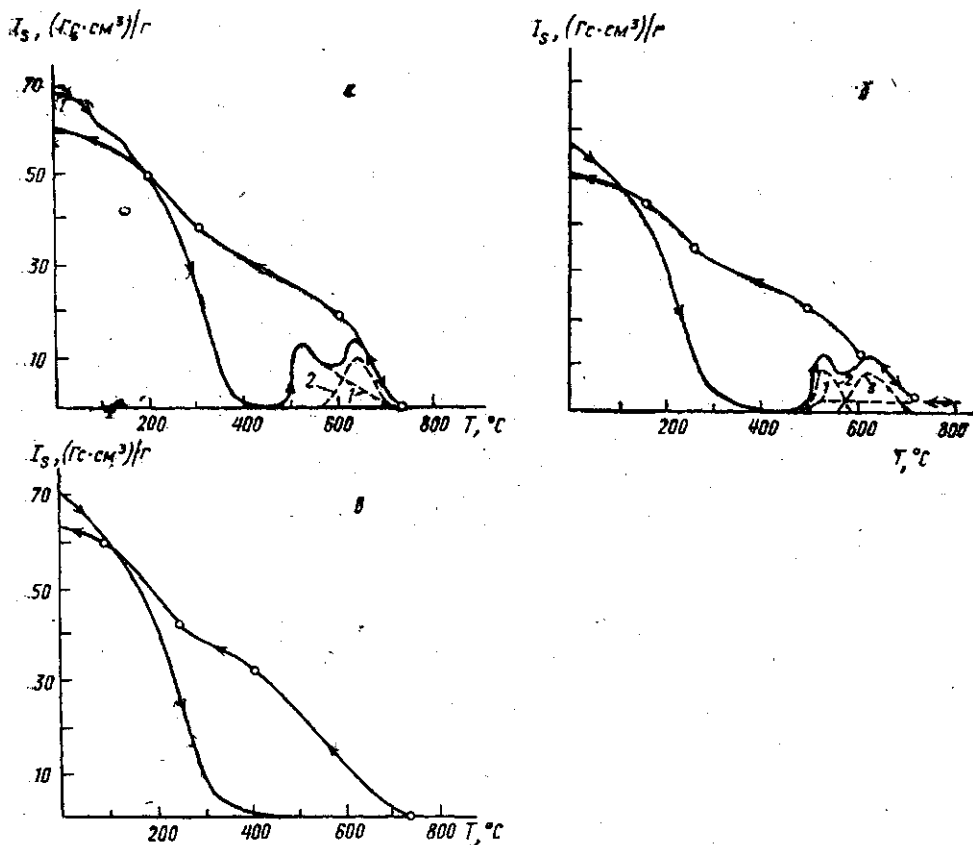
- I. $\text{Co}_{83,8}\text{Fe}_{5,7}\text{Si}_{7,9}\text{B}_{2,6}$,
- II. $\text{Co}_{71,67}\text{Fe}_{5,7}\text{Ni}_{11,9}\text{Si}_{8,23}\text{B}_{2,5}$,
- III. $\text{Co}_{57,5}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16,5}$.

Намагниченность насыщения I_s измерялась в атмосфере аргона в поле 10 кЭ со скоростью нагрева $5,3\text{ град/мин}$ в интервале от 20 до 800°C и скоростью охлаждения 20 град/мин . Отжиг образцов при 350°C проводился в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. Кроме того, две партии образцов для каждого сплава были нагреты в магнитной установке в отсутствие поля соответственно до температур 540 и 800°C с указанными выше скоростями нагрева и охлаждения до комнатной температуры. Все отожженные образцы были подвергнуты рентгеновскому анализу, который проводился фотометодом в камере РКСО на монохроматизированном излучении Mo.

Рентгеновский анализ показал, что все сплавы в исходном состоянии были «рентгеновски» аморфными. Микрофотометрирование фона рентгенограмм до первого диффузного гало не выявило ни на одной из них наличия «препика», что указывало на отсутствие в аморфных сплавах каких-либо кластеров размерами больше $6\text{—}8\text{ \AA}$ [6].

На рисунке приведены температурные зависимости намагниченности насыщения I_s для трех исследованных сплавов: I (а), II (б) и III (в). Видно, что при комнатной температуре для всех сплавов I_s в аморфных состояниях (I_s^a) различны и больше по величине, чем соответствующие значения в кристаллических состояниях I_s^k (табл. 1), т. е. $I_s^a/I_s^k > 1$.

Отжиг всех сплавов в течение 5 ч при 350°С по рентгеновским данным не привел к кристаллизации. Как видно из рисунка, характер хода кривых I_s при нагреве до 500°С примерно одинаков для всех



Температурные зависимости намагниченности насыщения I_s для сплавов: I (а), II (б) и III (в). Штриховые кривые соответствуют: а: 1 — $(\alpha\text{-Co, Si})\text{-B}$, 2 — Fe_3B ; б: 1 — $(\alpha\text{-Co} + \varepsilon\text{-Co})$, 2 — $(\text{Fe, Co})_3\text{Si}$, 3 — $(\text{Fe, Ni})_2\text{B}$

сплавов. Для сплавов I и II выше 500°С начинается кристаллизация ферромагнитных фаз (см. рисунок, а, б), и, следовательно, в области температур 400—500°С эти сплавы находятся в аморфном парамагнитном состоянии, т. е. магнитный фазовый переход предшествует структурному.

Таблица I

Сплав	I_s^a , Гс·см ³ /г	I_s^K , Гс·см ³ /г	I_s^a/I_s^K
I	67,5	60	1,12
II	57	50	1,13
III	70,5	63	1,27

Для идентификации кристаллических фаз большое значение имеет кривая I_s , полученная для полностью закристаллизованного сплава при охлаждении от 800°С до комнатной температуры, на которой четко выявляются точки перегибов, соответствующие резкому изменению I_s . Условно будем называть их точками Кюри $T_C^{\text{эксп}}$. На рисунке, а на кривой охлаждения видны четыре точки перегиба — кружочки (табл. 2).

Наши экспериментальные значения $T_C^{\text{эксп}}$ в основном близки к T_C указанных фаз, приведенных в работе [7]. Некоторое отличие естественно и связано с тем, что кристаллизующиеся из аморфного сплава фазы не имеют строго стехиометрических составов, а являются твердыми растворами на основе кристаллических соединений, указанных в 3-й колонке табл. 2. В 4-й колонке приведены предполагае-

Таблица 2

$T_C^{\text{эксп}}$, °С	T_C , °С [7]	Кристаллические фазы	Примерный состав кристаллических фаз
200	160	Co_2B	$(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{B}$
310	474	Co_3B	$(\text{Co}, \text{Si})_3\text{B}$
600	554	Fe_3B	$(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}$
740	742	Fe_2B	Fe_2B
	1115	$\alpha\text{-Co}$	$(\alpha\text{-Co}, \text{Si})\text{-B}$

мые составы кристаллизующихся фаз, найденные на основе сравнения $T_C^{\text{эксп}}$ и T_C [7]. Проведенный после нагревов до 540 и 800°С рентгеновский анализ подтвердил кристаллизацию всех перечисленных в табл. 2 кристаллических фаз и, кроме того, выявил образование при 540°С парамагнитной фазы $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{Si}$, присутствие которой не может быть обнаружено магнитным методом.

Используя данные рентгеновского анализа — межплоскостные расстояния $d^{\text{эксп}}$ — и магнитные характеристики, можно получить более полную информацию о примерных составах фаз. Так, после нагревов до 540 и 800°С на рентгенограммах сплава I (табл. 3) четко видны линии метастабильного ГЦК $\alpha\text{-Co}$. Но $\alpha\text{-Co}$ имеет $T_C=1115^\circ\text{C}$, в то время как кривая нагрева на рисунке, а показывает, что для полностью закристаллизованного сплава I $T_C=740^\circ\text{C}$, откуда следует, что мы имеем дело с кристаллизацией твердого раствора на основе $\alpha\text{-Co}$ с замещением атомов Co атомами Si и внедрением атомов B, что и приводит к резкому снижению значения T_C .

Интересно отметить, что, хотя фазы Co_2B и Fe_2B изоморфны и имеют близкие параметры, они не образуют между собой твердых растворов с одной точкой Кюри, а кристаллизуются независимо друг от друга со своими значениями T_C . Нагрев до 800°С приводит к дополнительной кристаллизации фаз со сложными решетками.

Рассмотрим теперь на рисунке, а кривую нагрева, из которой видно, что кристаллизация ферромагнитных фаз начинается выше 500°С. Из данных рентгеновского анализа следует, что после нагрева до 540°С кристаллизуются две ферромагнитные фазы — $(\alpha\text{-Co}, \text{Si})\text{-B}$ и Fe_2B с $T_C=740^\circ\text{C}$ — и одна парамагнитная фаза $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{B}$ с $T_C=200^\circ\text{C}$, а после нагрева до 800°С кристаллизуются только парамагнитные фазы: $(\text{Co}, \text{Si})_3\text{B}$, Co_2Si и $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}$. Поэтому кривую нагрева I_s выше 500°С следует разложить на две составляющие, которые на рисунке, а качественно изображены пунктиром.

На рисунке, б для сплава II на кривой охлаждения от 800°С выявляются пять точек перегиба (табл. 4).

Результаты рентгеновского анализа приведены в табл. 5. При нагреве до 800°С обнаружено присутствие ГПУ $\epsilon\text{-Co}$. Это хорошо коррелирует с ходом кривой I_s при нагреве. Существенное отличие кривых нагрева на рисунке, а и б состоит в том, что при нагревании выше 700°С кривая в последнем случае не доходит до нуля и выше

Таблица 3

540° С				800° С			
d _{эксп}	Табличные значения d [8]			d _{эксп}	Табличные значения d [8]		
	α-Co	Fe ₂ B	Co ₂ B		Fe ₂ B	Co ₂ B	Co ₂ Si
2,54(20)*		2,56(20)	2,50(100)	2,48(20)	2,52(100)	2,39(80)	2,75(70)
2,30(20)		2,12(30)	2,10(100)	2,25(20)	2,35(60)	2,26(70) 2,13(50)	
2,04(100)	2,04(100)	2,01(100)	1,97(100)	2,04(100)	2,06(100)	2,05(100) 1,98(100) 1,94(100)	2,05(100) 2,00(100) 1,97(100)
1,80(40)	1,77(44)	1,83(10)	1,87(80) 1,77(80)	1,80(60)	1,73(100)	1,86(60) 1,73(60)	1,87(100)
1,61(20)		1,63(10)		1,60(40)	1,59(100)	1,68(70)	1,71(100)
1,25(20)	1,25(22)		1,26(40)	1,37(20)	1,40(100) 1,37(100)	1,37(70)	
1,14(20)		1,20(10) 1,19(10)	1,19(100)	1,23(80)		1,26(70)	
1,07(20)	1,06(22)		1,17(100)	1,11(20)		1,17(80)	1,11(100) 1,10(100)
			1,08(40)				

* В скобках приведены относительные интенсивности дебаевских линий.

540° С							800° С						
$d_{\text{эксп}}$	α -Co	Fe ₃ Si	Co ₃ Si	Fe ₂ B	Co ₂ B	$d_{\text{эксп}}$	α -Co	Fe ₃ B	Co ₂ B	$d_{\text{эксп}}$	α -Co	Co ₂ B	Fe ₂ B
2,77(20)		2,83(40)	2,75(70)	2,52(100)									
2,35(20)				2,35(60)	2,39(80) 2,26(70)	2,35(20)			2,50(100)				2,56(20)
					2,13(50)	2,19(20)			2,10(80)				2,12(30)
2,05(100)	2,04(100)	1,99(100)	2,05(100) 2,01(100) 1,97(100)	2,06(100)	2,05(100) 1,98(100) 1,94(100)	2,05(100)			1,97(100)				2,01(100)
1,88(20)			1,87(100)		1,86(60)								
1,73(20)	1,77(44)	1,70(100)	1,71(100)	1,73(100)	1,73(60)	1,79(80)			1,81(80) 1,77(80)				1,83(10)
1,63(20)		1,62(20)		1,59(100)	1,63(70)	1,60(20)							1,63(10)
1,40(20)		1,41(100)		1,37(100)	1,37(70)	1,38(20)							
1,27(20)	1,25(22)			1,23(80)	1,26(70)	1,26(20)							1,20(10)
1,17(20)		1,14(100)	1,11(100)		1,17(80)	1,18(40)			1,19(100) 1,17(100)				1,19(10)

Таблица 7

540°C				800°C			
$d_{\text{эксп}}$	$\alpha\text{-Co}$	Co_2B	$\text{Co}_2\text{Si}_2\text{B}_6$	$d_{\text{эксп}}$	$\alpha\text{-Co}$	Co_2B	Fe_2Si
2,35(10)		2,39(80) 2,26(70) 2,13(50)	2,36(70) 2,15(70)	3,48(10)		3,53(80)	3,25(40)
2,01(100)	2,04(100)	2,05(100) 1,98(100) 1,94(100)		2,52(40)		2,50(100)	2,83(40)
1,89(10)		1,86(60)	1,87(70)	2,01(100)	2,04(100)	2,10(80) 1,97(100)	1,99(100)
1,79(20)	1,77(44)	1,73(60)	1,76(70)	1,78(80)	1,77(44) 1,78(80)	1,81(80) 1,77(80)	1,70(40)
1,60(10)		1,68(70)	1,59(10)	1,59(80)			1,62(20)
1,35(10)		1,37(70)	1,32(40)	1,38(40)			1,41(100)
1,29(20)	1,25(22)	1,26(70)	1,28(70) 1,24(30) 1,22(70)	1,25(40)	1,25(22)		
1,17(20)		1,17(80)		1,17(40)		1,19(100) 1,17(100)	1,14(100)
1,09(10)	1,06(22)	1,13(70)		1,10(70)			
				1,06(20)	1,06(22)		
				1,02(20)			0,99(100)

Таблица 4

$T_{C}^{\text{эксп}}, ^\circ\text{C}$	$T_{C'}, ^\circ\text{C}$ [7]	Кристаллические фазы	Примерный состав кристаллических фаз
160	160	Co_2B	Co_2B
280	474	Co_3B	$(\text{Co}, \text{Si})_3\text{B}$
500	554	Fe_3B	$(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{B}$
600	550	Fe_3Si	$(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{Si}$
710	742	Fe_2B	$(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{B}$
	1115	$\alpha\text{-Co}$	$\alpha\text{-Co} + \varepsilon\text{-Co}$

710°С сплав имеет намагниченность насыщения $I_s=2$ Гс·см³/г, которая не изменяется вплоть до 800°С. Это объясняется $\alpha \rightarrow \varepsilon$ полиморфным превращением в кобальте, у которого ε -ГПУ модификация всегда ферромагнитна. В соответствии с этим наблюдающиеся на кривой нагрева (рисунок, б) выше 500°С два максимума представляют собой уже результат наложения трех кривых от фаз: $\alpha\text{-Co} + \varepsilon\text{-Co}$, $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{Si}$ и $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$.

И наконец, на рисунке, в показана температурная зависимость I_s для сплава III. На кривой охлаждения хорошо видны четыре точки перегиба (табл. 6). Все эти фазы кристаллизуются выше 500°С уже

Таблица 6

$T_{C}^{\text{эксп}}, ^\circ\text{C}$	$T_{C'}, ^\circ\text{C}$ [7]	Кристаллические фазы	Примерный состав кристаллических фаз
100	160	Co_2B	$(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_2\text{B}$
250	238	$\text{Co}_{21}\text{Si}_2\text{B}_6$	$(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_{21}\text{Si}_2\text{B}_6$
400	474	Co_3B	$(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_3\text{B}$
730	1115; 550	$\alpha\text{-Co}; \text{Fe}_3\text{Si}$	$(\alpha\text{-Co}, \text{Si})\text{-B}; (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_3\text{Si}$

в парамагнитных состояниях. Твердый раствор на основе $\alpha\text{-Co}$ в начале кристаллизации сильно обогащен атомами Si и B и по мере нагрева до 800°С и охлаждения до 730°С концентрация компонентов достигает таких значений, которые соответствуют $T_C=730^\circ\text{C}$. Результаты рентгеновского анализа, приведенные в табл. 7, подтверждают кристаллизацию фаз, приведенных в табл. 6.

Таким образом, сочетание рентгеновского и магнитного методов позволяет определить примерные составы образующихся при нагреве кристаллических фаз и дать объяснение температурной зависимости I_s .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Vank С. А.//J. Appl. Cryst. 1976. 9. P. 433. [2] Глезер А. А., Потапов А. П., Серников В. В. и др.//ФММ. 1979. 48. С. 1165. [3] Власова Е. Н., Мотовилов Б. В.//ДАН СССР. 1979. 249. С. 1112. [4] Ганжула Н. Н., Некрасов А. А., Перекоз А. Е. и др.//Металлофизика. 1984. 6. С. 49. [5] Борисов В. И., Ефимов Т. В., Золкина С. В.//Металлофизика. 1983. 5. С. 30. [6] Жданов Г. С., Камзеева Е. Е., Хатамова Н. А.//Кристаллография. 1984. 20. С. 570. [7] Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. М., 1983. [8] Inorganic Index to the Powder Diffraction File 1969/Publ. by the American Society for Testing and Materials. York (Pensylvania), 1969.