

Зависимость магнитных свойств аморфного металлического сплава от его нанопористости

© А.И. Слуцкер, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко, О.В. Амосова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Vladimir.Betekhtin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 2007 г.)

Проведены магнитные и структурные исследования аморфного сплава на основе железа. Свойства и состояние сплава изменялись приложением гидростатического давления до 1.3 GPa. Максимальная магнитная индукция линейно возрастает с ростом давления, а остаточная индукция линейно уменьшается. Методом рентгеновской дифракции под малыми углами зарегистрированы две фракции нанопор в сплаве со средними размерами ~ 20 и 150 nm. Приложение давления уменьшает размеры нанопор и увеличивает среднее расстояние между их границами, т. е. увеличивает средние размеры участков сплошности сплава. Установлена линейная связь между относительными изменениями магнитных характеристик и изменениями размеров участков сплошности сплава. Экстраполяция к нулевым значениям нанопористости приводит к падению остаточной индукции до нуля. Сделано заключение о доминирующем влиянии нанопор (по сравнению с другими дефектами структуры сплава) на магнитные свойства сплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН П-03 (проект 2.18).

PACS: 75.20.En, 61.43.Dq

1. Введение

Аморфные металлические сплавы, получаемые при высокотемпературной закалке (спиннинговании) расплавов, являются предметом интенсивных исследований последних лет. Интерес к таким объектам обусловлен последним интересом к сочетанию механических, электрических, коррозионных, а также магнитных характеристик [1–3]. Что касается магнитных свойств, то здесь выделяются сплавы типа ферромагнитный металл (Fe, Co, Ni — 70–90%) — неметалл (B, Si, C — 10–30%), являющиеся магнитомягкими материалами с малой коэрцитивной силой и высоким значением индукции насыщения. Такие свойства определяют техническую важность сплавов данного типа.

Как известно, на магнитные свойства материалов существенно влияют дефекты их структуры [4]. Для аморфных сплавов такими дефектами выступают локальные отличия от „идеальной“ аморфной структуры. Среди возможных видов дефектов (кластеры повышенной концентрации компонентов, зародыши кристаллизации, области внутренних напряжений) особо выделим дефекты в виде нанопор. Нанопоры (размеры пор ~ 10 – 100 nm) являются характерными элементами аморфной структуры, формирующейся при высокоскоростной закалке расплава. Установлено влияние характеристики нанопористости на такие свойства аморфных сплавов как прочность, микротвердость, вязко-хрупкий переход, кристаллизационные процессы и др. [5–8]. Вопрос о влиянии нанопористости на магнитные свойства аморфных сплавов только начинает исследоваться. В работе [9] при весьма ограниченной вариации нанопористости была намечена корреляция магнитных характеристик аморфного сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ с размерами и концентрацией нанопор.

В настоящей работе ставилась задача более детального выяснения связи магнитных характеристик аморфного металлического сплава с измеряемыми параметрами нанопористости.

2. Методика эксперимента

Объектом служил аморфный сплав $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (сплав АМАГ-200). Образцы получались при спиннинговании в виде лент толщиной ~ 40 μm и шириной 15 mm.

Воздействие на структуру сплава для изменения его магнитных свойств и параметров нанопористости осуществлялось приложением высокого гидростатического давления в диапазоне 0.7–1.3 GPa при $T = 293$ K продолжительностью 10 min. Образцы помещались в цилиндрическую часть пресса, заполненную жидким маслом, в которой создавалось давление. Для предотвращения внедрения масла в образцы при давлении они заключались в мягкую тефлоновую оболочку.

На серии образцов, состоящей из исходного и образцов, подвергнутых действию гидростатического давления разной величины, производились измерения магнитных характеристик (индукции насыщения и остаточной индукции) и характеристик нанопористости (размеров и концентрации нанопор).

3. Влияние гидростатического давления на магнитные характеристики сплава

На образцах сплава производились измерения петли гистерезиса, из которой находились значения максимальной магнитной индукции (индукции насыщения)

Характеристики магнитных свойств и нанопористости сплава

Давление P , GPa	Магнитные характеристики		Данные по нанопористости					
	индукция насыщения B_m , Т	остаточная индукция B_r , Т	„крупные“ нанопоры		среднее расстояние между центрами пор $L_L \approx N_L^{-1/3}$, nm	„мелкие“ нанопоры		среднее расстояние между центрами пор $L_S \approx N_S^{-1/3}$, nm
			размер D_L , nm	концентрация N_L , m^{-3}		размер D_S , nm	концентрация N_S , m^{-3}	
0	0.402	0.106	160			22		
0.7	0.437	0.090	130	$\sim 3 \cdot 10^{18}$	~ 690	18	$-2 \cdot 10^{21}$	~ 80
1.0	0.455	0.078	110			15		
1.3	0.475	0.070	90			13		

B_m и остаточной индукции B_r . Использовался лабораторный феррометр повышенной чувствительности, что позволяло оперировать ленточными образцами малого объема. Измерения проводились при $T = 293$ К в полях $H = 250$ А/м на частоте 1000 Hz.

Установлено, что в результате действия гидростатического давления на сплав происходит изменение петли гистерезиса. Пример подобного изменения приведен на рис. 1. Видно, что приложение давления вызывает сужение петли гистерезиса, возрастание максимальной индукции B_m и уменьшение остаточной индукции B_r .

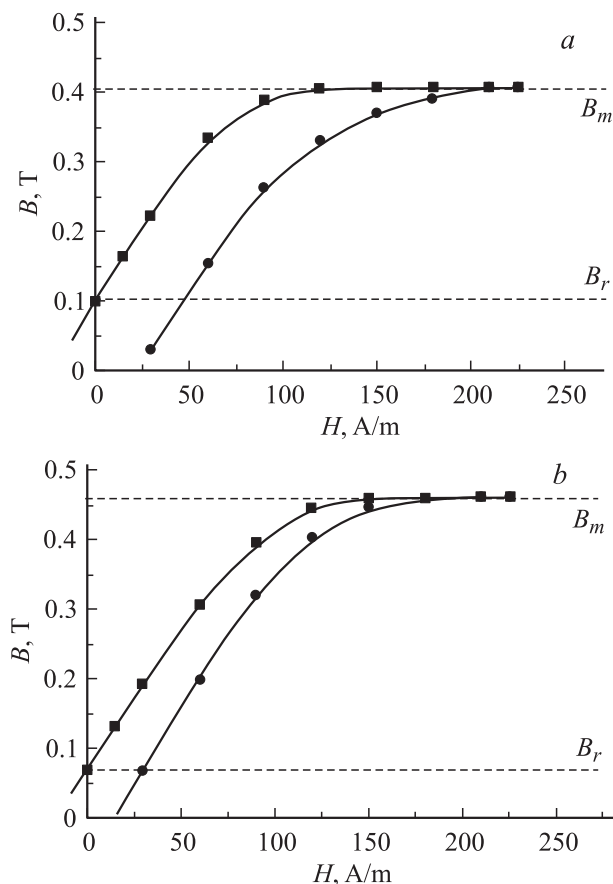


Рис. 1. Петля гистерезиса намагничивания аморфного сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$. $T = 293$ К. Частота 10^{-3} Hz. a — исходное состояние, b — после действия давления 1 GPa.

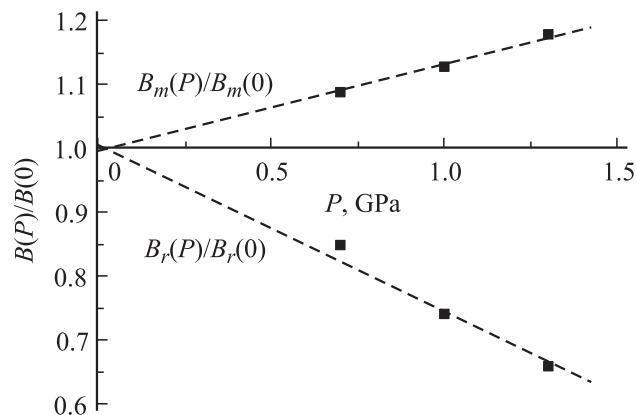


Рис. 2. Зависимость магнитных характеристик сплава от действия давления.

Подобные изменения B_m и B_r наблюдались и при других значениях давления, причем с увеличением давления изменения B_m и B_r возрастали. Найденные значения B_m и B_r приведены в таблице. Зависимость относительных изменений магнитных характеристик от давления $B(P)/B(O)$ показана на рис. 2. Можно констатировать близкий к линейному характер этих зависимостей.

Сужение петли гистерезиса, увеличение B_m и уменьшение B_r свидетельствуют об улучшении магнитных свойств сплава.

4. Влияние гидростатического давления на нанопористость сплава

Ранее при использовании рентгеновских лучей в больших углах было показано, что широкое „галло“, свидетельствующее об аморфности структуры исходных образцов сплавов, не изменяется при приложении гидростатического давления до 1–2 GPa [9]. Это означает, что и после барического воздействия сплав остается аморфным.

Определение характеристик нанопористости сплава проводилось методом дифракции рентгеновских лучей под малыми углами (ДРМУ). Для системы с монодисперсными сферическими включениями (поры — один из

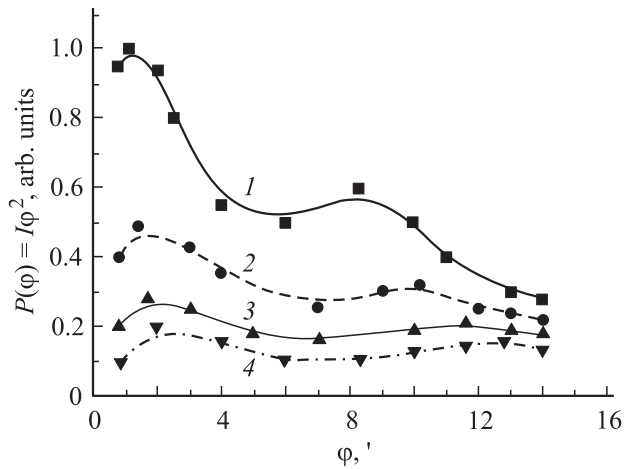


Рис. 3. Малоугловая функция Порода. Излучение MoK_α . 1 — исходное состояние сплава, 2–4 — после действия давления 0.7, 1.0, 1.3 GPa соответственно.

видов включений) зависимость интенсивности малоугловой дифракции I от угла дифракции φ при щелевой коллимации приближенно описывается функцией Гинье [10]

$$I(\varphi) \approx AND^5 \Delta\eta^2 \exp\left(-\frac{\pi^2 D^2}{5 \lambda^2} \varphi^2\right), \quad (1)$$

где D — диаметр включения, N — концентрация включений, $\Delta\eta$ — разность числа электронов на единицу объема матрицы и включения, λ — длина волны рентгеновского излучения, коэффициент A включает известные величины: интенсивность первичного пучка, коллимационные характеристики, заряд и массу электрона, ослабление излучения на толщине образца.

Если система содержит распределение включений по размерам с рядом дискретных значений размеров (D_i), то эффективным проявлением такой дискретности выступает функция Порода $\Phi(\varphi) = I(\varphi)\varphi^2$, которая оказывается немонотонной по φ и содержит ряд максимумов при углах $\varphi_i \approx 0.7\lambda/D_i$ [11].

Измерения зависимостей $I(\varphi)$ для образцов исследуемого аморфного сплава проводились на малоугловом дифрактометре при использовании фильтрованного излучения MoK_α ($\lambda = 0.07 \text{ nm}$) в диапазоне 0.9–15 угловых минут. С целью выявления характера дисперсности размеров включений, вызывающих дифракцию, по измеренным зависимостям $I(\varphi)$ строились функции Порода — $I(\varphi)\varphi^2$, которые приведены на рис. 3. Можно видеть немонотонный по углу ход функции — появление двух максимумов: в области 1–3 и 7–14 min. Это свидетельствует о наличии в сплаве двух фракций включений размерами ~ 150 –90 и ~ 20 –10 nm.

Важным, естественно, является вопрос о природе включений. Подчеркнем, что влияние давления на малоугловую дифракцию по характеру резко отличается от влияния на большеугловую дифракцию. Если последняя, связанная только с ближним порядком в расположении атомов (аморфное „гало“), под действием давления

на образцы аморфных сплавов не изменяется [9], то малоугловая дифракция демонстрирует существенные изменения (рис. 3):

— оба максимума по мере увеличения давления смещаются в сторону больших углов, что означает уменьшение размеров включений;

— интенсивность дифракции (интенсивность максимумов) резко снижается с ростом давления, что в соответствии с предэкспонентой в (1) также означает уменьшение размеров включений.

Анализ подобного поведения малоугловой дифракции при воздействии гидростатического давления на аморфные сплавы, выполненный с привлечением данных по возрастанию плотности образцов в результате действия давления, привел к заключению, что регистрируемые методом ДРМУ включения являются пустотоподобными, т. е. порами [9].

Для более надежной оценки размеров и концентрации нанопор обеих фракций измерения зависимостей $I(\varphi)$ проводились с повышенной точностью в областях углов проявления максимумов функции Порода, из которых, пользуясь выражением (1), находили значения размеров D_s и D_L и концентраций N_s и N_L „мелких“ (индекс s) и „крупных“ (индекс L) нанопор. Полученные значения D_i и N_i исходного и подвергнутого гидростатическому давлению образцов сплава приведены в таблице. Из таблицы видно, что увеличение давления вызывает систематическое уменьшение размеров нанопор, но, что важно подчеркнуть, концентрация нанопор при этом практически не изменяется. Заключение о постоянстве концентрации нанопор следует непосредственно и из данных рис. 3. Высота максимумов функции Порода при щелевой коллимации пропорциональна D_i^3 [11]. Относительное снижение высоты максимумов с увеличением давления хорошо отвечает кубической зависимости от найденных размеров нанопор (D_i), что и свидетельствует о практическом постоянстве N_i .

Таким образом, показано, что в результате действия гидростатического давления на сплав происходит изменение его магнитных характеристик и изменение характеристик нанопористости.

5. Обсуждение возможной связи магнитных свойств и нанопористости сплава

Сформулируем модель возможного влияния нанопористости на магнитные свойства. Наличие нанопор приводит к разделению объема сплава на участки границами пор — участки сплошности. Ограниченность участков сплошности — промежутков между соседними порами — способна влиять на подвижность магнитных доменов [12]. Тогда увеличение размера таких промежутков может повышать мобильность доменов и тем самым приводит к росту максимальной индукции и снижению остаточной индукции.

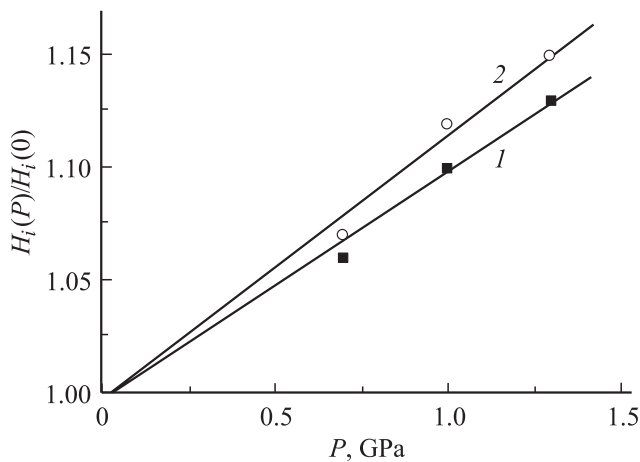


Рис. 4. Зависимость среднего расстояния между границами нанопор от действия давления. 1 — „крупные“ поры, 2 — „мелкие“ поры.

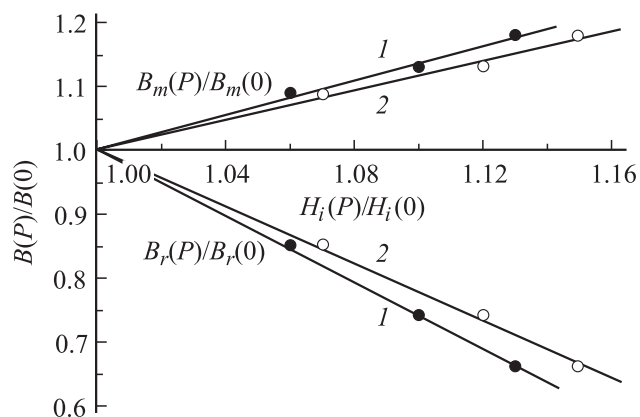


Рис. 5. Зависимость магнитных характеристик сплава от размеров „участков сплошности“. 1 — для „крупных“ пор, 2 — для „мелких“ пор.

Исходя из приведенных соображений, используем полученные данные по уменьшению размеров нанопор (D_i) в результате действия давления для оценки изменения средних размеров промежутков между границами соседних нанопор (H_i). Среднее расстояние между центрами нанопор $L_i \approx N_i^{-1/3}$, где N — концентрация нанопор. Тогда $H_i = L_i - D_i$.

Выше отмечалось, что по данным ДРМУ концентрация нанопор в результате действия давления на образцы сплава практически не меняется (т.е. $N_i \approx \text{const}$) как для „мелких“, так и для „крупных“ нанопор. Тогда относительное изменение (возрастание с давлением) среднего размера промежутка $H_i(P)/H_i(0)$ связано только с уменьшением диаметра нанопор. Найденная по данным таблицы зависимость относительного возрастания H_i от величины давления P для обеих фракций нанопор приведена на рис. 4. Как видно, эта зависимость близка к линейной.

Теперь в соответствии с предложенной моделью влияния нанопористости на магнитные свойства сплава

сопоставим относительные изменения магнитных характеристик с относительным изменением среднего размера промежутка между соседними нанопорами („участки сплошности“), как показано на рис. 5. Видно, что имеет место линейная, но с разными знаками для B_m и B_r связь магнитных характеристик сплава с такой характеристикой нанопористости, как среднее расстояние между границами нанопор.

В качественном отношении установленная связь магнитных характеристик сплава с нанопористостью хорошо отвечает представлению о повышении подвижности магнитных доменов при увеличении участков сплошности сплава, что ведет к росту индукции насыщения B_m и падению остаточной индукции B_r . В количественном отношении простая линейная связь, в которой относительные изменения магнитных и нанопористых характеристик сравнимы, может служить определенным аргументом в пользу справедливости предложенного механизма влияния нанопористости на магнитные свойства сплава.

Разумеется, намеченное объяснение связи магнитных свойств сплава с нанопористостью носит оценочный характер. Так, хотя относительные изменения магнитных и нанопористых характеристик сравнимы, они заметно отличаются по величине: изменения B_m и B_r больше, чем изменения H_i . Для выяснения этого вопроса требуется анализ механизма намагничивания, т.е. динамики доменов, в нанопористых участках аморфного сплава. Возможно, физическому смыслу эффекта в большей мере отвечало бы сопоставление изменения магнитных характеристик не с изменением линейной характеристики участка сплошности, а с изменением эффективной площади или объема сплошности, заключенных между порами. Относительное изменение таких величин примерно в 2–3 раза превышало бы изменение $H_i(P)/H_i(0)$ и сближалось бы с относительными изменениями B_m и B_r . Однако, как уже отмечалось, только детальный анализ механизма намагничивания поросодержащего

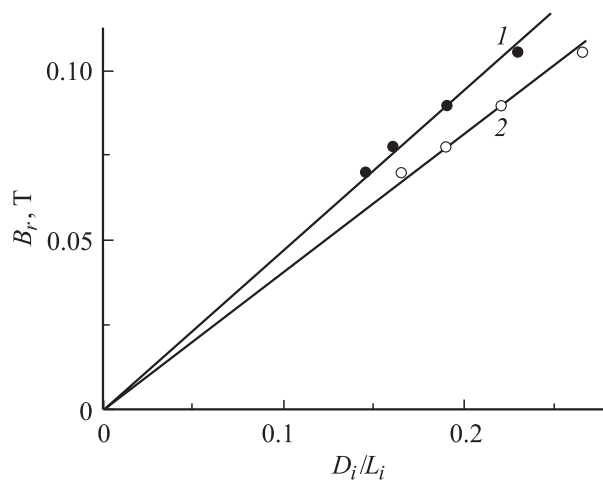


Рис. 6. Зависимость остаточной индукции сплава от размера нанопор. 1 — „крупные“ поры, 2 — „мелкие“ поры.

аморфного сплава может прояснить смысл полученных экспериментальных результатов.

Установление связи магнитных свойств сплава с нанопористостью вызывает, естественно, вопрос о степени доминирования этого факта в определении магнитных свойств сплава. Как отмечалось во Введении на магнитные свойства сплава могут влиять не только нанопоры, но и другие виды дефектов. В связи с данным вопросом обратим внимание еще на один полученный результат. По данным таблицы можно построить зависимость остаточной индукции B_r от $D_i(P)/L_i = 1 - H_i(P)/L_i$, т.е. от доли „несплошности“ (рис. 6). Как видно, линейная экстраполяция зависимости $B_r D_i(P)/L_i$ к значению $B_r = 0$ удовлетворительно приводит к $D_i(P)/L_i \approx 0$, т.е. к $D_i(P) \approx 0$. Равенство $D_i(P) = 0$ означает, что нанопористость ликвидирована. Таким образом, оказывается, что при этом остаточная индукция практически отсутствует. Это позволяет считать, что по крайней мере остаточная индукция доминирующим образом связана с нанопористостью сплава. Можно полагать, что дефекты другого вида в определении остаточной индукции заметной роли не играют. Вопрос о значении индукции насыщения B_m при ликвидации нанопористости требует дальнейшего выяснения.

В целом, можно заключить, что магнитные свойства аморфных металлических сплавов существенным образом связаны с нанопористостью сплавов, которая является характерным элементом дефектных структур таких сплавов, получаемых при высокоскоростном охлаждении расплавов. Изменять нанопористость можно, очевидно, варьированием режима спиннингования, а также, как следует из результатов настоящей работы, путем соответствующих воздействий на уже отвердевший сплав.

Список литературы

- [1] Ф. Судзуки, Х. Фудзимори. Аморфные металлы. М. (1987). 328 с.
- [2] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М. (1992). 206 с.
- [3] Метастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю.В. Ефимова. М. (1987). 317 с.
- [4] К. Хандрих, С. Кобе. Аморфные ферро- и ферримагнетики. М. (1982). 296 с.
- [5] В.И. Бетехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова. ФТТ **40**, 84 (1998).
- [6] В.И. Бетехтин, Е.Л. Гюлиханганов, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко. ФТТ **42**, 1420 (2000).
- [7] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко. ФТТ **43**, 1815 (2001).
- [8] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Амосова. Изв. АН. Сер. физ. **67**, 818 (2003).
- [9] А.И. Слуцкер, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко. ЖТФ **76**, 57 (2006).
- [10] A. Guinier, G. Fournet. Small-angle scattering of X-rays. N.Y.–London (1955). 212 p.
- [11] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М. (1986). 198 с.
- [12] В.Г. Барьяхтар, Б.А. Иванов. В мире магнитных доменов. Киев (1986). 160 с.