

Зависимость микроструктуры и магнитных свойств массивного аморфного сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ от термообработки

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Ю.П. Кабанов, Д.В. Матвеев, В.В. Молоканов*, О.Г. Рыбченко

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
117911 Москва, Россия

E-mail: matveev@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 17 марта 2004 г.)

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции исследованы структуры и химический состав фаз, образующихся при контролируемой кристаллизации массивного аморфного сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$. Установлено, что кристаллизация сплава при отжиге выше температуры стеклования приводит к образованию нанокристаллической структуры, состоящей из трех фаз. С помощью вибрационного магнитометра изучены магнитные свойства аморфных и нанокристаллических образцов. Обнаружено, что коэрцитивная сила и намагниченность насыщения аморфных образцов составляют 1 Ое и 130 emu/g соответственно. Определены структура и химический состав образующихся фаз и их корреляция с магнитными свойствами образцов.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 03-02-17227), программе Президиума РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов“ и программе ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ за финансовую поддержку работы.

Аморфные и нанокристаллические ферромагнитные сплавы обладают хорошими магнитными свойствами и могут найти широкое применение в различных электромагнитных устройствах. Особо следует выделить нанокристаллические материалы типа FINEMET, впервые полученные группой японских исследователей [1] в 1988 году. Эти сплавы обладают такими магнитными свойствами, как малая коэрцитивная сила (0.5–1 А/м) и высокая намагниченность насыщения, превышающая 1.4 Т. Нанокристаллические сплавы обычно образуются в результате контролируемой кристаллизации аморфной фазы, но поскольку исходные аморфные сплавы получают скоростной закалкой расплава на движущуюся подложку, то и аморфные, и образующиеся при последующей кристаллизации нанокристаллические материалы имеют форму лент толщиной 30–50 мкм. Это затрудняет их практическое использование. В девяностых годах прошлого столетия были синтезированы новые массивные ферромагнитные металлические стекла различных составов на основе Fe, таких как Fe–(Al,Ga)–(P,C,B,Si), Fe–(Cr,Mo)–Ga–(P,C,B) и Fe–(Nb,Mo,Zr,W)–B [2–5]. Эти сплавы получены методом закалки расплава в медную изложницу и имели форму стержней диаметром от 2 до 6 мм. Они обладают хорошими магнитомягкими свойствами с максимальной намагниченностью насыщения 1.3 Т и коэрцитивной силой менее 5 А/м. Известно, что образование нанокристаллического состояния в аморфных быстрозакаленных сплавах (например, Finemet, Nanoperm) приводит к улучшению магнитомягких характеристик образцов [6]. Было интересно проверить, не происходит ли такого же улучшения свойств и при кристаллизации массивных металлических стекол. Поэтому важно исследовать возможность и условия образования нанокристаллической

структуры при кристаллизации массивных аморфных сплавов. Массивные аморфные сплавы обычно имеют сложный химический состав (более четырех компонентов), что приводит к одновременному образованию при нагреве нескольких фаз и затрудняет их фазовый анализ. Мало изучены также структура и химический состав выделившихся при кристаллизации фаз и их влияние на магнитные свойства образцов. Цель данной работы — исследование возможности формирования нанокристаллической структуры при контролируемой кристаллизации массивного аморфного сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$, определение химического состава фаз, образовавшихся при кристаллизации, и изучение корреляции структуры с магнитными свойствами.

1. Методика эксперимента

Массивные образцы и толстые ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ приготовлены методом закалки расплава. Чистота исходных материалов составляла более 99.8%. Основные исследования проводились на образцах в виде ленты сечением $\sim 0.2 \times 2 \text{ mm}^2$. Температуры стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x) и энтальпия кристаллизации (ΔH) сплава определялись методом ДСК с использованием дифференциального сканирующего калориметра SETARAM при скорости нагрева 10 К/мин. Отжиг образцов осуществлялся в печи сопротивления в вакууме 10^{-2} Па. Намагниченность насыщения в плоскости отожженных и исходных образцов и их коэрцитивная сила измерялись на вибрационном магнитометре при комнатной температуре.

Структура и фазовый состав исходных и отожженных образцов исследовались методами рентгенографии и

просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием излучения FeK_{α} . Электронно-микроскопические исследования были выполнены на просвечивающих электронных микроскопах JEOL-100 CXII и JEOL-2010FX с применением устройства для локального энергодисперсионного рентгено-спектрального анализа. С помощью последнего метода изучали структуру и химический состав отдельных кристаллов непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа.

2. Результаты

Исследуемые образцы после получения были аморфными. По кривой ДСК исходного сплава, приведенной на рис. 1, определены температуры стеклования ($T_g = 748$ К), начала кристаллизации ($T_x = 771$ К) и энтальпия кристаллизации ($\Delta H = 1033$ Дж/г). Полученное значение ΔH и вид кривых ДСК сплава являются типичными для кристаллизации металлических стекол. На соответствующей дифрактограмме исходного сплава присутствуют только широкие диффузные максимумы, характерные для аморфной структуры.

Отжиги при температуре 723 К, которая ниже температуры стеклования, в течение длительного времени (1000 часов и больше) не привели к кристаллизации аморфной фазы.

В процессе отжига при температуре 783 К в течение 10 часов, а также при большей длительности термообработки в сплаве образуется нанокристаллическая структура. Эта температура выше температуры стеклования и находится в области, соответствующей начальным участкам максимума на термограмме. На рис. 2 показаны микроструктура и электронограмма (вставка) образца, отожженного при температуре 783 К в течение 10 часов. На электронограмме видно множество отдельных рефлексов. На темнопольном изображении (рис. 2, *b*), полученном в рефлексе, указанном стрелкой (вставка

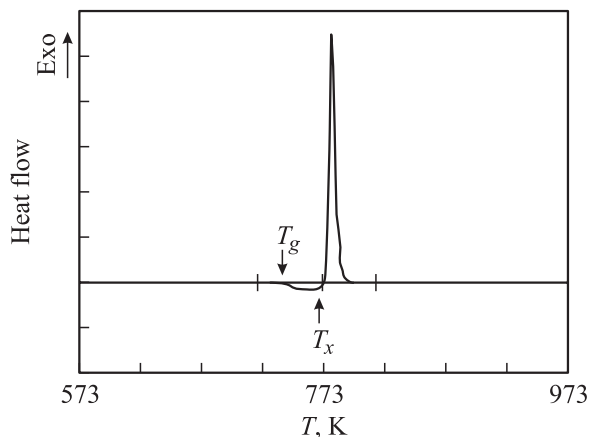


Рис. 1. Термограмма массивного аморфного сплава $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$.

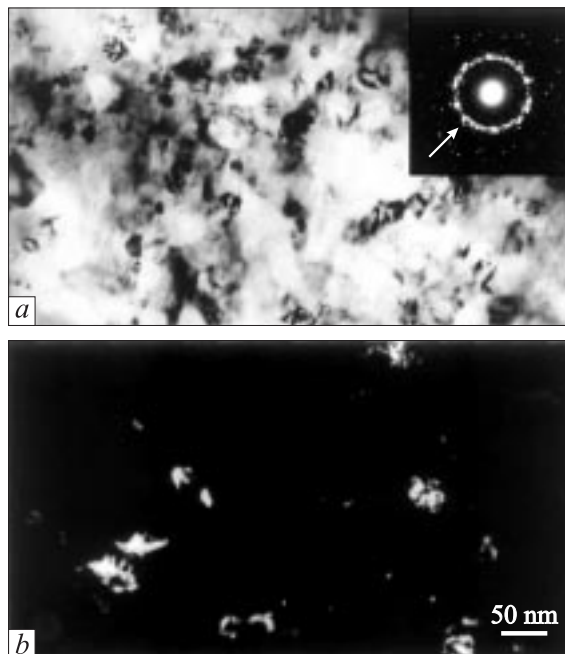


Рис. 2. Микроструктура сплава $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$, отожженного при температуре 783 К в течение 10 часов. *a* — светлопольное изображение, *b* — темнопольное изображение.

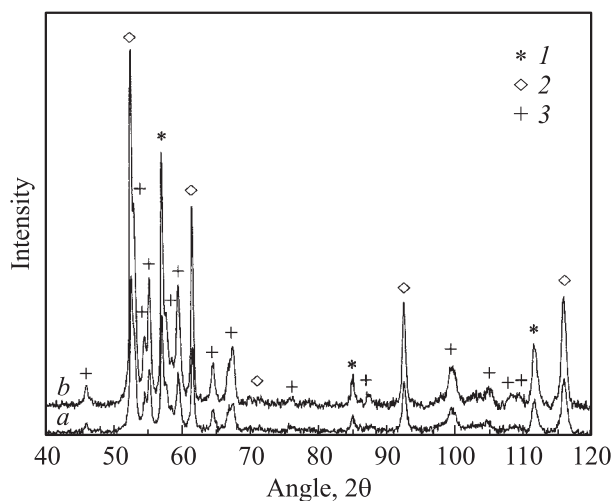


Рис. 3. Дифрактограммы сплава $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ после отжига при температуре 783 К в течение 10 (*a*) и 140 часов (*b*). 1 — линии ОЦК фазы, 2 — линии фазы типа Fe_3P , 3 — линии фазы Fe_3AlC .

на рис. 2, *a*), видны многочисленные кристаллические неравноосные выделения размером 30–40 нм.

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов исследуемого сплава, отожженных в течение 10 и 140 часов при температуре 783 К (кривые *a* и *b* соответственно). После таких отжигов образцы являются полностью закристисталлизованными. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что они содержат три кристаллические фазы: две кубические и тетрагональную. Первая

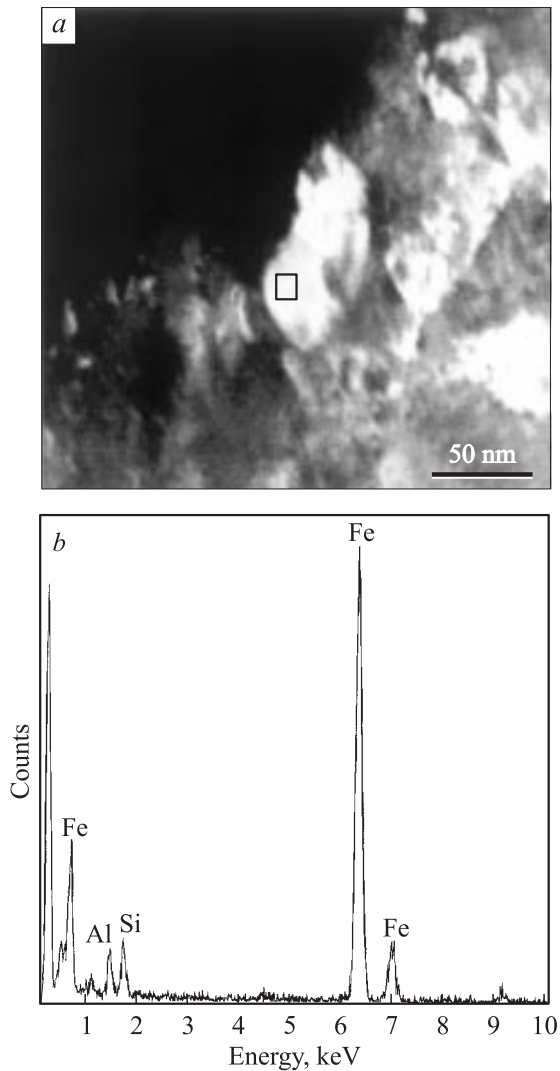


Рис. 4. Микрофотография образца сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ после термической обработки при 783 К в течение 10 часов (а) и соответствующий спектр элементного состава (б) (квадратом на поле части а выделена точка образца, с которой проводился анализ).

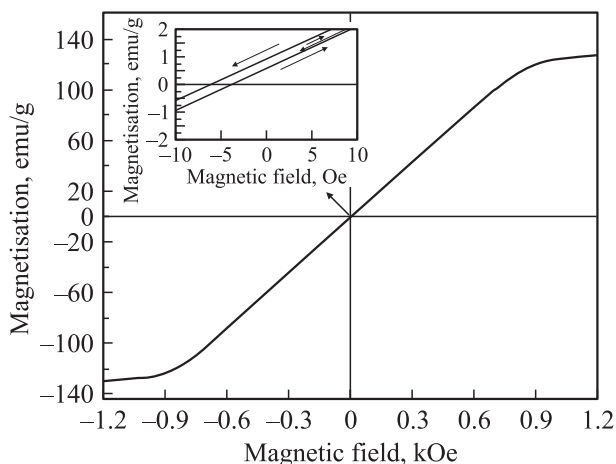


Рис. 5. Кривая гистерезиса образца аморфного сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$.

из кубических фаз имеет ОЦК решетку (пространственная группа $Im\bar{3}m$) с параметром ячейки $a = 0.2872$ nm, что соответствует α -Fe. Вторая кубическая фаза имеет пространственную группу $Pm\bar{3}m$ и параметр ячейки $a = 0.3794$ nm, что близко к литературным данным для фазы Fe_3AlC [7]. Третья фаза может быть описана тетрагональной решеткой с пространственной группой $I\bar{4}$, подобной решетке известной фазы Fe_3P [7], но с несколько измененными параметрами ($a = 0.8987$ nm, $c = 0.4434$ nm).

Непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа был проведен локальный рентгеноспектральный анализ химического состава отдельных нанокристаллов. Анализ проводился со множества нанокристаллов. На рис. 4 приведена одна из микрофотографий, полученных методом просвечивающей сканирующей электронной микроскопии, с образца, подвергнутого изотермическому отжигу при 783 К в течение 10 часов, и соответствующий спектр элементного состава (анализ проводился в геометрии „на просвет“). Структура представляет собой смесь кристаллических частиц разных фаз, размер частиц не превышает 40 nm. Характерный химический состав разных фаз без учета легких элементов В и С, усредненный по многим измерениям и нормированный на 100%, приведен в таблице.

На рис. 5 представлена кривая гистерезиса исходного (аморфного) образца при приложении магнитного поля

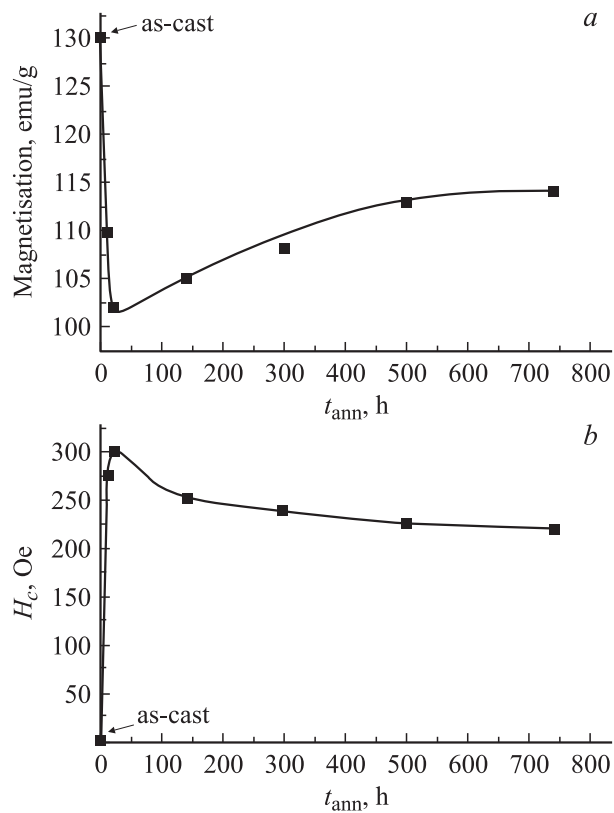


Рис. 6. Зависимости намагниченности насыщения (а) и коэрцитивной силы (б) образцов сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ от времени термической обработки при 783 К (as-cast — исходный аморфный образец).

Характерный химический состав разных фаз

№ состава частиц	Содержание элементов, at.%				
	Fe	Si	Al	Ga	P
1	84.5	8	6	0.5	1
2	79.5	2.5	1.5	0.5	16

в плоскости образца. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения образца, определенные из этой кривой, составляют 1 Ое и 130 emu/g соответственно. Отклонение этой кривой от нуля (вставка) объясняется размагничивающим фактором, который связан с формой образца. Значения коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и форма кривой гистерезиса являются типичными для массивных аморфных магнитомягких материалов на основе железа [8]. На рис. 6 показаны зависимости намагниченности насыщения (a) и коэрцитивной силы (b) образцов от времени отжига при температуре 783 К. Как видно из рисунка, при увеличении времени отжига H_c сначала возрастает до ~ 300 Ое после отжига в течение 20 часов и затем постепенно уменьшается до 225 Ое после отжига в течение 500 часов. При дальнейшем увеличении времени отжига значение величины H_c заметно не меняется. Намагниченность насыщения сначала уменьшается до 102 emu/g ($t = 20$ часов) и плавно повышается при дальнейшем увеличении времени отжига до 113 emu/g.

3. Обсуждение результатов

Обсудим вопросы, связанные с формированием нанокристаллической структуры при распаде аморфной фазы в сплаве $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$. Как уже отмечалось, одной из выделившихся при кристаллизации образцов фаз является фаза типа Fe_3P . Согласно дифракционным данным, наблюдаемая фаза имеет такую же тетрагональную решетку, что и фазы $Fe_3B_{0.63}P_{0.37}$ с периодами решетки $a = 0.8812$ nm, $c = 0.4375$ nm [9] и $Fe_3B_{0.49}P_{0.51}$ ($a = 0.888$ nm, $c = 0.4406$ nm) [10], а также известная тетрагональная фаза Fe_3P с параметрами ячейки $a = 0.91$ nm, $c = 0.4459$ nm [7]. Используя эти данные для тетрагональных фаз, можно построить концентрационную зависимость параметров решетки для кристаллической фазы $Fe_3B_xP_{1-x}$ (рис. 7). Из построенной зависимости следует, что образующаяся фаза может иметь состав, близкий к $Fe_3B_{0.24}P_{0.76}$, т.е. содержать около 19 at.% P.

Как видно из таблицы, высокое содержание фосфора наблюдалось в частицах состава 2. В частицах этого типа присутствуют также атомы Al, Ga и Si, размер которых больше, чем размер атомов P. Растворение этих компонентов в решетке также приводит к увеличению периода решетки тетрагональной фазы, поэтому содержание в ней фосфора должно быть меньше 19 at.% и может соответствовать составу 2. Помимо указанных элементов, в

решетке, очевидно, растворяются и более мелкие атомы бора и углерода, определить концентрацию которых в рамках используемого метода не представлялось возможным. Однако вполне естественно предположить, что состав частиц 2 отвечает тетрагональной фазе.

В частицах состава 1 практически нет фосфора, однако присутствует значительное количество алюминия, что позволяет приписать этот состав кубической фазе Fe_3AlC , в которой, по-видимому, находится основная часть алюминия и углерода, присутствующих в сплаве. Следует отметить, что предположение о наличии этой фазы в закристаллизованных образцах подтверждается и магнитными измерениями. Как видно из рис. 6, намагниченность насыщения достигает минимума при времени отжига 20 часов. При дальнейшем увеличении продолжительности отжига намагниченность насыщения возрастает, в то время как фазовый состав не меняется. Известно [11], что подобная зависимость может быть характерна для фазы Fe_3AlC , в которой термообработка может приводить к упорядочению по алюминию и углероду и образованию разных субструктурных состояний, различающихся химическим составом и степенью атомного порядка [12]. Более подробно магнитные свойства образцов будут обсуждаться далее.

На этом этапе анализа остается непонятной ситуация с ОЦК фазой, поскольку параметр ее решетки практически соответствует чистому α -Fe, в то время как анализ химического состава не выявил нанокристаллических частиц такого типа. Чтобы устранить это кажущееся противоречие, были проведены компьютерное моделирование структуры и расчет интенсивностей рассеяния от кристаллических фаз предполагаемого состава с последующим сопоставлением рассчитанных и экспериментальных кривых. Проведенный анализ показал, что дифрактограммы с высокой степенью точности описываются тремя указанными выше фазами, причем их соотношение после десятичасового отжига следующее: 57% фазы типа Fe_3P , 30% фазы Fe_3AlC и 13% ОЦК фазы. Если использовать эти данные и предположение о том, что основная часть углерода находится в фазе Fe_3AlC , то легко подсчитать, что в сплаве состава $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ третья фаза (ОЦК) должна иметь

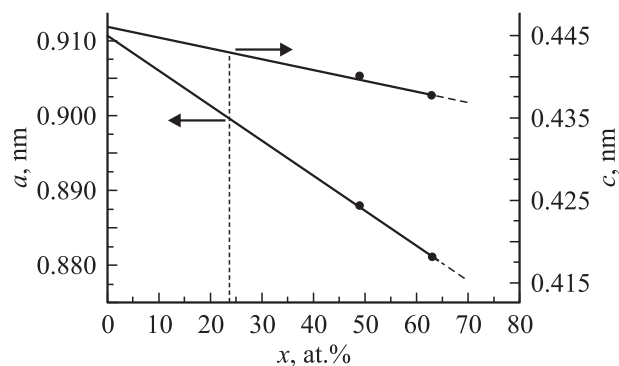


Рис. 7. Изменение параметров a и c решетки тройной фазы $Fe_3B_xP_{1-x}$ в зависимости от содержания B.

состав, очень близкий к составу частиц 1. Проведенные оценки параметра решетки согласуются с проделанным расчетом: для фазы этого состава растворение более крупных атомов Al (атомный радиус Al $R_{Al} = 0.143$ nm) компенсируется растворением более мелких атомов (всех остальных компонентов сплава), вследствие чего параметр решетки практически не меняется. Следует отметить, что такой расчет изменений параметра решетки является лишь оценочным и может быть использован при небольшой концентрации растворенных компонентов. Эти оценки предполагали отсутствие или крайне незначительное растворение углерода в ОЦК фазе, что согласуется с диаграммой состояния Fe–C. Концентрация других компонентов, в частности Al, Si, Ga, укладывается в пределы растворимости этих элементов в α -Fe ($\sim 20, 10$ и 18 at.% при 500°C соответственно) [13].

При увеличении продолжительности отжига до 140 часов структура и фазовый состав образцов не меняются. После отжига в течение 140 часов наблюдается только небольшое увеличение размеров нанокристаллов, что приводит к уменьшению полуширины отражений на рентгенограммах.

Как видно из рис. 6, а, зависимость намагниченности насыщения от времени отжига достигает своего минимума при времени отжига $t = 20$ часов, а затем начинается плавный рост. Известно, что намагниченность насыщения чувствительна к изменению химического состава, а также к изменениям в расположении различных атомов по узлам кристаллической решетки (в упорядочивающихся сплавах). Таким образом, наблюдаемое изменение намагниченности насыщения могло быть связано с фазовыми превращениями, происходящими в образце во время изотермической выдержки. Как уже было указано выше, кристаллизация аморфных образцов приводит к образованию трех фаз: твердому раствору компонентов сплава в α -Fe, фазы Fe_3AlC и фазы типа Fe_3P , при этом увеличение времени отжига не приводит к изменению фазового состава образцов. Поэтому можно предположить, что причиной такого поведения намагниченности насыщения является изменение магнитных характеристик одной из образовавшихся кристаллических фаз в процессе длительного отжига. При комнатной температуре (при которой проводились все магнитные измерения) α -Fe и фаза Fe_3P являются ферромагнитными, и нет никаких данных об изменении их магнитных свойств в зависимости от времени высокотемпературных отжигов. Однако известно, что, изменяя режимы термообработки и/или концентрацию легирующих элементов в сплавах Fe–Al–C, можно получить упорядоченную карбидную фазу (или K -фазу, ее стехиометрический состав — Fe_3AlC) в трех различных субструктурных состояниях с различающимися химическим составом и степенями атомного порядка. Этим составам соответствуют три температуры Кюри: $\theta_1 = 173$ K, $\theta_2 = 273$ K и $\theta_3 = 513$ K [11,12]. Наличие трех температур Кюри объясняется тем, что атомы Fe находятся в K -фазе в трех состояниях с разным ближайшим атомным окружением. При этом самая высокая

точка Кюри соответствует наиболее упорядоченной по алюминию и углероду объемной доле K -фазы; было обнаружено, что такое упорядочение постепенно происходит во время высокотемпературных обработок. Таким образом, можно предположить, что в нашем случае рост намагниченности насыщения при увеличении времени отжига приводит к постепенному переходу карбидной фазы Fe_3AlC из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

В любом ферромагнетике всегда действует несколько независимых факторов, влияющих на коэрцитивную силу. Если в материале существуют домены, то имеются факторы, препятствующие необратимому смещению границ доменов (частицы, дислокации, границы зерен, пластинчатые включения и поверхностное натяжение, возникающее на границе растущих доменов). Однако, как было установлено, при образовании нанокристаллической структуры в образцах сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ перемагничивание происходит путем некогерентного вращения векторов намагниченности [14]. При этом области перемагничивания имеют размер $\sim 1-4$ μm , т. е. в одном домене содержится множество зерен, размер которых не превышает 50 nm. Таким образом, в данном случае коэрцитивная сила определяется величиной магнитного поля, которое нужно приложить к образцу, чтобы повернуть магнитные моменты областей перемагничивания. В этом случае она выражается формулой [15]

$$H_c \sim aK_1/I_s, \quad (1)$$

где K_1 — константа магнито-кристаллической анизотропии, I_s — намагниченность насыщения, a — численный фактор, зависящий от естественной кристаллографической магнитной анизотропии ($a \approx 1$). Следовательно, увеличение значения I_s должно приводить к уменьшению коэрцитивной силы, и наоборот.

Как указывалось выше, зависимость величины I_s от времени отжига объясняется фазовыми превращениями, происходящими в образце во время длительной выдержки при повышенной температуре. Поскольку ранее нами установлено, что перемагничивание образцов происходит путем некогерентного вращения векторов магнитного поля, величины $H_c(t)$ и $I_s(t)$ должны иметь обратные зависимости, что и происходит в нашем случае. Намагниченность насыщения достигает своего минимума, а коэрцитивная сила — максимума при времени отжига $t = 20$ часов. При дальнейшем увеличении времени отжига значение I_s постепенно увеличивается, при этом H_c уменьшается (рис. 6).

Таким образом, исследованы магнитные свойства массивного аморфного сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$, их изменение при нагреве и корреляция с образующейся структурой. Обнаружено, что при нагреве сплава образуется нанокристаллическая структура, состоящая из трех фаз: фазы типа Fe_3P (пространственная группа $\bar{1}\bar{4}$) с параметрами решетки $a = 0.8987$ nm, $c = 0.4434$ nm, которая имеет состав, близкий к $\text{Fe}_3\text{V}_{0.24}\text{P}_{0.76}$, ОЦК фазы (пространственная группа $Im\bar{3}m$) с параметром

$a = 0.2872$ nm и фазы типа Fe_3AlC (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) с параметром $a = 0.3794$ nm. Оказалось, что намагниченность насыщения вначале уменьшается до 102 emu/g ($t = 20$ часов), а затем плавно повышается при дальнейшем увеличении времени отжига до 113 emu/g. Такое изменение магнитных свойств образцов, по-видимому, связано с упорядочением фазы типа Fe_3AlC по алюминию и углероду при длительных изотермических выдержках. Показано, что при увеличении времени отжига H_c сначала возрастает до ~ 300 Oe после отжига в течение 20 часов, затем постепенно уменьшается до 225 Oe после отжига в течение 500 часов, а при дальнейшем увеличении времени отжига значение величины H_c заметно не меняется. Установлено, что определенный ранее механизм перемагничивания образцов путем некогерентного вращения векторов магнитного поля [14] хорошо согласуется с зависимостями коэрцитивной силы и намагниченности насыщения от времени.

Список литературы

- [1] Y. Yoshizawa, S. Ogurna, K. Yamauchi. J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
- [2] A. Inoue, Y. Shinohara, G.S. Gook. Mater. Trans. JIM **36**, 1420 (1995).
- [3] A. Inoue, A. Murakami, T. Zhang, A. Takeuchi. Mater. Trans. JIM **38**, 189 (1997).
- [4] A. Inoue, T. Zhang, A. Takeuchi. Appl. Phys. Lett. **71**, 464 (1997).
- [5] T.D. Shen, R.B. Schwarz. Appl. Phys. Lett. **75**, 49 (1999).
- [6] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, T. Yamane, H. Sugihara. J. Appl. Phys. **64**, 6047 (1988).
- [7] Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases / Ed. by P. Villars, L.D. Calvert. American Society for Metals, Metals Park (1986). V. 3. P. 3528.
- [8] A. Inoue, A. Takeuchi, B. Shen. Mater. Trans. JIM **42**, 970 (2001).
- [9] J.L. Walter, S.F. Bartram, R. Russell. Met. Trans. A **9**, 6, 803 (1978).
- [10] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Л.П. Варопаева. Металлофизика **11**, 3, 102 (1989).
- [11] В.А. Андрущенко, А.Г. Драчинская, Т.В. Ефимова, Е.И. Николайчук, В.В. Полотнюк. Металлофизика и новейшие технологии **17**, 5, 26 (1995).
- [12] В.А. Андрущенко, А.Г. Драчинская, Т.В. Ефимова, С.В. Левантович, Е.И. Николайчук, В.В. Полотнюк. УФЖ **37**, 7, 1057 (1992).
- [13] О. Кубашевски. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Металлургия, М. (1985). 183 с.
- [14] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Ю.П. Кабанов, Д.В. Матвеев, В.В. Молоканов. ФТТ **46**, 5, 858 (2004).
- [15] С.В. Вонсовский, Я.С. Шур. Ферромагнетизм. Гостехтеориздат, М.–Л. (1948). 816 с.