

05

Релаксация состояния с наведенной поперечной магнитной анизотропией в магнитомягком нанокристаллическом сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$

© Н.В. Ершов¹, Н.В. Дмитриева¹, Ю.П. Черненко², В.А. Лукшина¹, В.И. Федоров², А.П. Потапов¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: nershov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2012 г.)

Остаточные деформации решетки нанокристаллов, ответственные за формирование состояния с поперечной магнитной анизотропией, в образцах сплава Fe–Si–Nb–B–Cu (файнмет), подвергнутых отжигу под действием растягивающей нагрузки и последующему релаксационному отжигу при 500–600°C, фиксировались методом рентгеновской дифракции. Относительные растяжения и сжатия межплоскостных расстояний сопоставлялись со значениями константы индуцированной магнитной анизотропии, определенными из петель магнитного гистерезиса. Показано, что в процессе релаксационного отжига при температуре нанокристаллизации (500–540°C) происходит уменьшение остаточных деформаций, которое сопровождается уменьшением константы поперечной магнитной анизотропии. Обнаружена линейная корреляция растяжений и сжатий межплоскостных расстояний для разных кристаллографических плоскостей и константы магнитной анизотропии. Отклонение от линейности наблюдается после отжига при температуре 600°C, что связывается с возможными увеличением размеров нанокристаллов, изменениями в их структуре и частичной кристаллизацией аморфной матрицы.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 10-02-00435) и президиума РАН (проект № 12-П-23-2005 и программа № 24).

1. Введение

Магнитомягкий нанокристаллический сплав на основе железа (Fe–Si–Nb–B–Cu — файнмет), получаемый в виде лент путем закалки из расплава на вращающийся барабан, приобретает превосходные магнитомягкие свойства (проницаемость $\mu \sim 10^5$, коэрцитивная сила $H_c \sim 1 \text{ A/m}$ и намагниченность насыщения $M_s = 1.24 \text{ T}$) после нанокристаллизующего отжига при температурах 510–570°C [1].

Неослабевающий интерес к этому сплаву обусловлен его широким использованием в изделиях электроники и других отраслей высоких технологий. Практически важная особенность файнмета состоит в возможности целенаправленно управлять его магнитной проницаемостью за счет формирования в образцах сплава состояния с наведенной магнитной анизотропией в результате термообработки в магнитном поле (термомагнитной обработки — ТМО) или в поле механического напряжения (термомеханической обработки — ТМехО).

Микроструктуру нанокристаллического сплава Fe–Si–Nb–B–Cu можно представить в виде огромного числа изотропно ориентированных нанокристаллов $\alpha\text{-(FeSi)}$ со средним диаметром зерна около 10 nm с ОЦК-решеткой и кластеров из немагнитных ГЦК-зерен Cu(Fe) размером около 5 nm, которые находятся в оставшейся аморфной матрице фазы Fe(Nb)–B [2]. Следует отметить, что в кристаллических железокремнистых

сплавах в результате отжига и охлаждения в постоянном магнитном поле или под действием растягивающего напряжения наводится осевая магнитная анизотропия [3]. Вдоль одной из осей легкого намагничивания, составляющей наименьший угол с направлением приложения внешнего воздействия при ТМО или ТМехО, магнитомягкие свойства существенно улучшаются: уменьшается коэрцитивная сила, возрастают магнитная проницаемость и остаточная намагниченность, петля магнитного гистерезиса становится более узкой и почти прямоугольной, снижаются магнитные потери. Стабильность осевой магнитной анизотропии исследовалась, например, в работе [4] было показано, что состояние, приобретенное при непродолжительном отжиге ($T = 400\text{--}450^\circ\text{C}$) с последующим охлаждением в постоянном магнитном поле или в поле механического напряжения, устойчиво при температуре 250°C. Первые изменения (восстановление магнитных свойств) отмечаются в результате часового отжига без внешних воздействий при температуре 280°C. С увеличением температуры эти изменения стремительно нарастают, при температуре 450°C достаточно выдержки в течение нескольких минут для полного снятия эффекта ТМО или ТМехО.

Детальные исследования структуры монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.05\text{--}0.08$) до и после ТМО или ТМехО показали, что никаких изменений кристаллической решетки монокристаллов не наблюдается [5,6]. При этом

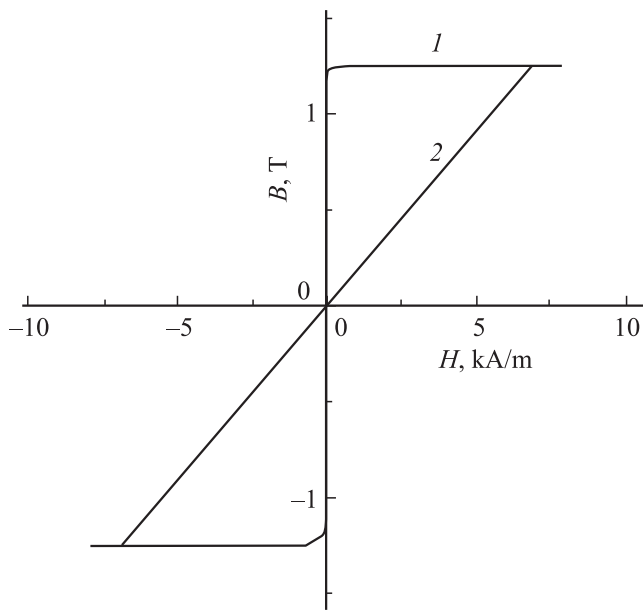


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ после нанокристаллизующего отжига (кривая 1) и после ТМехО (кривая 2).

обнаружена анизотропия в локальном упорядочении атомов твердого раствора — пары атомов кремния, образованные вторыми ближайшими соседями в ОЦК-решетке и ориентированные вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ (ближний порядок $B2$ типа), которые совпадают с осями легкого намагничивания [7]. При термообработке пары атомов Si—Si преимущественно ориентируются вдоль одной из легких осей, выделенной внешним воздействием (магнитным полем или полем механических напряжений). Перемагничивание вдоль этой оси облегчается, она становится осью наведенной магнитной анизотропии [6]. Понятно, что переориентация атомов в твердом растворе железо-кремний может происходить только за счет диффузионного перемещения атомов с участием вакансий [8]. Тем не менее механизмы формирования анизотропного распределения Si—Si-пар под действием внешних факторов и его влияния на магнитные свойства до сих пор недостаточно понятны.

Растягивающая нагрузка, прикладываемая в процессе нанокристаллизующего отжига и последующего охлаждения, создает в сплаве механическое напряжение и формирует в лентах сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ состояние с поперечной магнитной анизотропией [9]. Намагниченность отдельных нанокристаллов преимущественно ориентируется поперек ленты — в направлениях, близких к плоскости, перпендикулярной оси приложения растягивающей нагрузки при ТМехО [9,10]. Петля магнитного гистерезиса при перемагничивании вдоль ленты приобретает наклонную линейную форму с постоянным значением магнитной проницаемости в широком интервале намагничивающего поля (рис. 1). Эффективность ТМехО оценивается по величине константы наведен-

ной магнитной анизотропии K_u . Величина K_u , которая зависит от нагрузки при ТМехО и может достигать 7000 J/m^3 , становится сравнимой с локальной энергией магнитокристаллической анизотропии кристаллической Fe—Si-фазы [11].

В работе [12] исследовалось влияние на величину K_u таких условий ТМехО, как температура и продолжительность отжига. Кроме того, сравнивались результаты одно- и двухступенчатого режимов ТМехО. В первом случае кристаллизующий отжиг и растягивающее напряжение применяются одновременно к закаленным на вращающийся барабан из расплава ленточным образцам. В двухступенчатой процедуре сначала производится нанокристаллизация, а затем к уже закристаллизованному образцу прикладывается растягивающее напряжение (ТМехО). Показано, что зависимость константы K_u от напряжения σ , создаваемого подвешенным к ленте грузом, линейная. При одноступенчатом процессе прямая линия $K_u(\sigma)$ проходит примерно в 2 раза выше, чем при двухступенчатом. Насыщение эффекта достигается быстро (за 5–10 min), причем эффект тем больше, чем выше температура термообработки. Константа K_u изменяется в пределах 10% при температурах от 515 до 560°C. Если ТМехО проводится на предварительно закристаллизованных образцах, то для насыщения эффекта нужно тем больше времени, чем ниже температура: около 1 h при 560°C, и более 2 h при температурах 500–530°C. После двухступенчатой процедуры величина эффекта (т.е. K_u) примерно в 2 раза меньше и на порядок сильнее зависит от температуры.

Исследовалась также стабильность состояния с поперечной магнитной анизотропией при отжигах без внешних воздействий [12]. После одноступенчатой ТМехО константа магнитной анизотропии не изменялась при температурах до 400°C. После двухступенчатого процесса термоустойчивость тем выше, чем выше температура ТМехО. Если эта температура составляет 530°C, то формируется наиболее устойчивое состояние: при 300°C K_u не меняется. Если при ТМехО температура была 400°C, то в процессе отжига при 300°C за несколько часов эффект уменьшается примерно на 40%. Если температура при ТМехО 300°C, то последующий отжиг при 300°C за 4 h уменьшает эффект на 75%. Результаты исследований, приведенные в [12], интерпретировались на основе гипотезы о направленном упорядочении атомов кремния в Fe—Si нанокристаллах.

Позднее было показано, что состояние с поперечной магнитной анизотропией в файнмете является стабильным в условиях часовых отжигов без внешних воздействий вплоть до 450°C [13]. Следовательно, сформированные при ТМехО магнитные свойства в файнмете имеют более высокую по сравнению с кристаллическим кремнистым железом термическую стабильность, что косвенно указывает на различия в природе индуцированной магнитной анизотропии в этих материалах.

В работах [14,15] впервые сообщается о том, что после отжига под действием растягивающей нагрузки

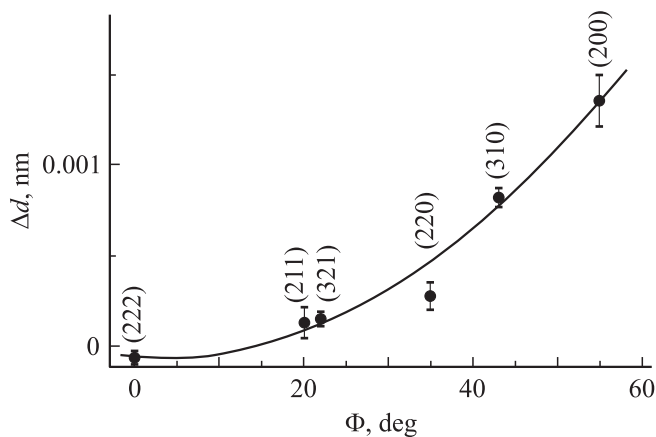


Рис. 2. Зависимость изменений межплоскостных расстояний Δd , которые вычисляются из положений соответствующих пиков в продольном и поперечном сканах от угла Φ между направлением вектора $[hkl]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$ и ее приближение квадратичной функцией (сплошная линия).

в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ обнаружены остаточные деформации решетки нанокристаллов Fe–Si-фазы. Показано, что эти деформации и константа наведенной поперечной магнитной анизотропии пропорциональны величине растягивающей нагрузки при ТМехО. Была исследована также релаксация деформаций и индуцированной магнитной анизотропии при отжиге. На рентгеновской дифрактограмме рассматривались сдвиги только одного рефлекса (620) для фазы Fe_3Si , а детальное изучение характера искажений решетки нанокристаллов, важное для понимания механизмов формирования магнитной анизотропии, в работах [14,15] отсутствует.

Позднее методом рентгеновской дифракции была исследована структура нанокристаллов в магнитомягком сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ в трех состояниях: исходном, т.е. сразу после закалки из расплава, отожженном и подвергнутом ТМехО [16]. В исходном состоянии имеются области с ближним порядком в расположении атомов (около 2 nm), характерным для структуры α -(FeSi) с ОЦК-решеткой. После отжига без нагрузки средний размер ОЦК-нанокристаллов достигает уже 10–12 nm. В обоих случаях рентгеновские дифрактограммы, измеренные вдоль и поперек лент, практически не различаются.

На дифрактограммах отожженного и подвергнутого ТМехО сплава присутствуют сверхструктурные пики фазы Fe_3Si (структура $D0_3$). Фазовый анализ дифрактограмм показывает, что на фоне вкладов от аморфной и Fe–Si ОЦК-фаз вклад Fe_3Si является преобладающим [16]. Кроме того, в случае сплава, подвергнутого ТМехО, на дифрактограммах, полученных при сканировании вдоль и поперек лент, наблюдаются сдвиги дифракционных пиков, что свидетельствует о существовании остаточной деформации нанокристаллов, которая, по-видимому, сохраняется после охлаждения за счет жесткости окружающей их аморфной матрицы.

Межплоскостные расстояния в решетке нанокристаллов увеличены в направлении приложения нагрузки при ТМехО и уменьшены в поперечном направлении. Деформация имеет анизотропный характер: ее величина растет с углом между направлением вектора рассеяния и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$ (рис. 2). В направлении $[111]$ искажения минимальны или вообще отсутствуют, а в направлении $[100]$ — максимальны. Относительная величина остаточной деформации в направлении $\langle 100 \rangle$ достигает 1%, константа индуцированной магнитной анизотропии — 4000 J/m^3 при нагрузке, которая создает напряжение 400–500 МПа.

Остаточная деформация нанокристаллов является причиной возникновения поперечной магнитной анизотропии в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$. Ранее было установлено, что характер анизотропии магнитных свойств нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ определяется содержанием кремния x : при малых концентрациях ($x < 9.5$) в нем после ТМехО наводится продольная анизотропия, а при $x > 9.5$ — поперечная [17]. Поскольку известно [18], что кристаллы, близкие по составу к Fe_3Si , имеют отрицательную магнитострикцию, т.е. намагниченность в них под действием нагрузки (эффект Виллари), приложенной вдоль $[100]$, наводится в перпендикулярном ей направлении — вдоль одной из легких осей намагничивания: $[010]$ или $[001]$. Ориентация осей нанокристаллов в сплаве изотропна [19], а направление намагниченности в каждом из них задается остаточной деформацией решетки и находится вблизи плоскости, перпендикулярной направлению приложения растягивающей нагрузки при ТМехО. Любой нанокристалл, содержащий большую объемную долю упорядоченной фазы Fe_3Si , будет намагничен по той из его осей $\langle 100 \rangle$, которая образует наибольший угол с направлением приложения нагрузки при ТМехО. Именно это и является причиной возникновения после ТМехО поперечной магнитной анизотропии типа легкая плоскость в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ [16,20].

При испытаниях термической стабильности эффекта наведения поперечной магнитной анизотропии остаточную величину эффекта можно контролировать по величине константы индуцированной анизотропии K_u и сопоставлять ее с величиной остаточной деформации разных межплоскостных расстояний в Fe–Si-нанокристаллах в файнмете. Выполнение таких измерений на одних и тех же образцах и анализ степени корреляции остаточных величин K_u и относительных деформаций являются целью наших исследований. Стабильность остаточного после ТМехО деформированного состояния нанокристаллов обеспечивается за счет жесткости окружающей их аморфной матрицы, которая может быть снижена при повышении температуры. Если предположить, что устойчивость остаточной деформации нанокристаллов определяет стабильность поперечной магнитной анизотропии сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$, то можно ожидать, что релаксация остаточных деформаций при отжиге будет сопровождаться понижением величины константы K_u , что и планируется выяснить.

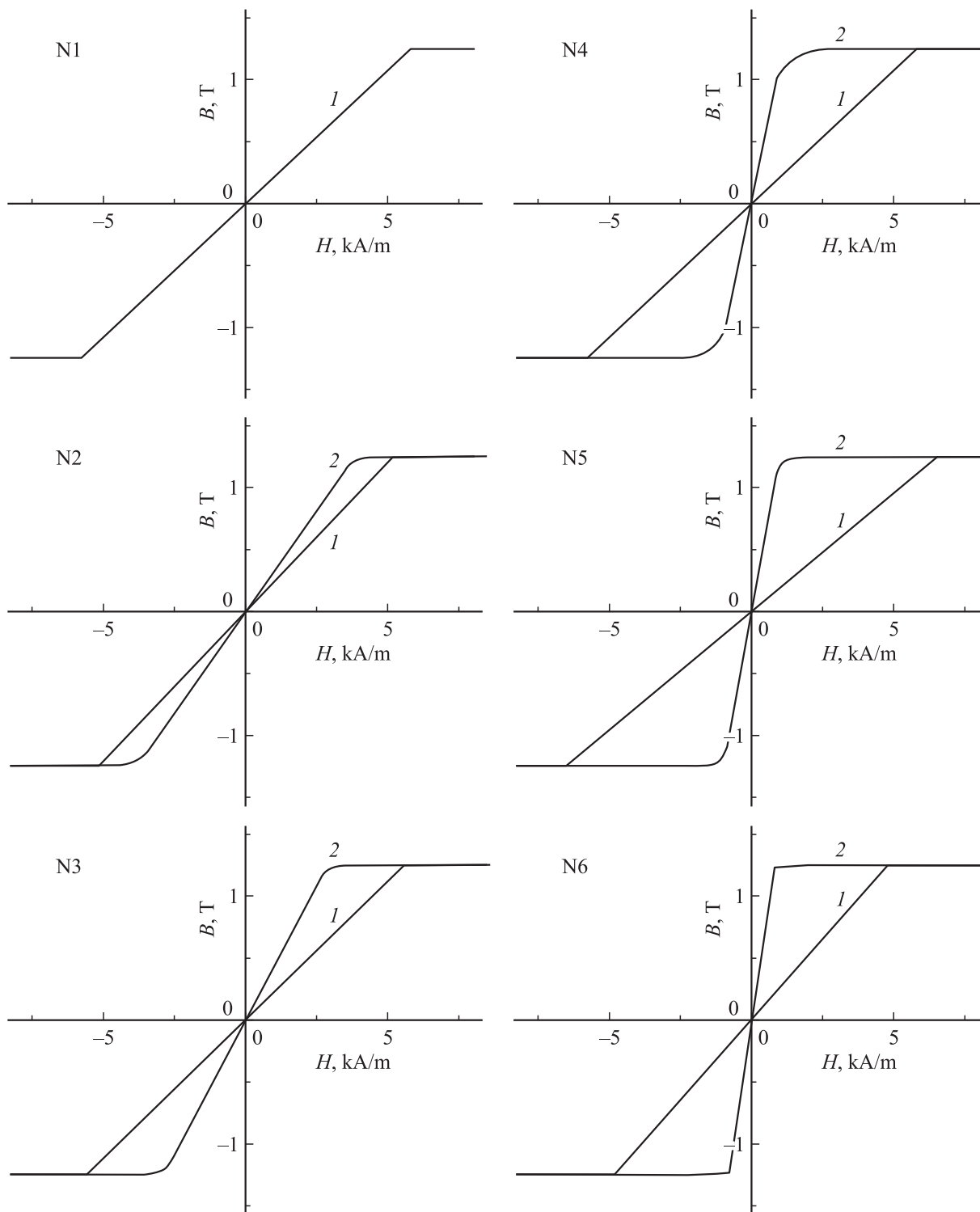


Рис. 3. Петли гистерезиса после ТМехО (1) и релаксации в процессе отжига (2) образцов нанокристаллического сплава № 1–6, режимы термообработки которых указаны в таблице.

2. Образцы и методика эксперимента

Несколько образцов быстрозакаленного сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ подвергалось ТМехО на воздухе при температуре 520°C в течение 2 h с растягивающей

нагрузкой, создающей механическое напряжение 400 МПа, обеспечивающей наведение магнитной анизотропии с константой $K_u = 3000\text{--}3600\text{ J/m}^3$. Величина K_u определялась из петель гистерезиса по формуле $K_u = -0.5M_s H_s$, где M_s — намагниченность

Начальная (SA), остаточная (RA) величины K_u , остаточный эффект индуцированной магнитной анизотропии (R) и условия термообработки (температура, время выдержки) образцов

| Номер образца | $K_u, \text{ J/m}^3$ | | R, % | Время выдержки при отжиге, min | | | |
|---------------|----------------------|------|------|--------------------------------|-------|-------|-------|
| | SA | RA | | 500°C | 520°C | 540°C | 600°C |
| 1 | 3250 | 3250 | 100 | — | — | — | — |
| 2 | 3000 | 2250 | 75 | — | 20 | — | — |
| 3 | 3240 | 1620 | 50 | — | 90 | — | — |
| 4 | 3346 | 840 | 25 | — | 480 | 210 | — |
| 5 | 3650 | 500 | 14 | 90 | — | — | 110 |
| 6 | 3000 | 350 | 12 | — | 40 | — | 90 |

насыщения, а H_s — поле, в котором достигается насыщение. Для разрушения наведенной магнитной анизотропии образцы проходили релаксационный отжиг без внешних воздействий с разными сочетаниями температур от 500 до 600°C и выдержек при этих температурах от 20 min до нескольких часов. В результате была получена серия образцов с различной степенью оставшейся наведенной магнитной анизотропии и различными значениями K_u . Петли гистерезиса сразу после ТМехО и после разрушающего анизотропию отжига приведены на рис. 3. Величина остаточного эффекта индуцированной магнитной анизотропии вычислялась следующим образом:

$$R = \frac{K_u - K_u^{RA}}{K_u} \cdot 100\%,$$

где K_u и K_u^{RA} — константы индуцированной поперечной магнитной анизотропии сразу после ТМехО и после релаксационного отжига соответственно. Условия и результаты релаксационного отжига сведены в таблицу.

Оптимальными для нанокристаллизации считаются температуры в пределах 510–570°C [2], при которых достигается максимальная величина магнитной проницаемости, не начинается вторичная кристаллизация и, как следствие, коэрцитивная сила не имеет резких скачков. Отжиг продолжительностью в 60 h при температуре 530°C не приводит к большему снятию эффекта наведенной магнитной анизотропии, K_u уменьшается только до 30% своей величины сразу после ТМехО. При увеличении температуры отжига до 600°C достигается большая релаксация эффекта, но наблюдается увеличение коэрцитивной силы до 20 A/m, что может быть следствием увеличения размера зерна и формирования в аморфной матрице боридов железа.

Термообработки проводились на воздухе. Из приготовленных таким образом лент были нарезаны фрагменты длиной 5–6 mm, которые наклеивались параллельно друг другу на оправку в форме колец в два слоя толщиной $\sim 40\text{--}50 \mu\text{m}$. В результате были получены образцы из сплавов в разных состояниях: после ТМехО (образец № 1) и после ТМехО и релаксационного отжига (образцы № 2–6). На них были проведены рентгенодифракционные структурные исследования.

Дифрактограммы сплавов измерялись на четырехкружном рентгеновском дифрактометре (ФГБУ ПИЯФ) в геометрии на просвет с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$). Схема эксперимента приведена на рис. 4. Для каждого образца $\theta\text{--}2\theta$ сканированием были получены две дифрактограммы, измеренные вдоль и поперек ленты, т.е. параллельно и перпендикулярно направлению приложения растягивающей нагрузки при ТМехО. Во время сканирования вектор рассеяния q все время остается в плоскости образца. Продольный и поперечный сканы различаются поворотом образца по углу χ на 90°. На дифрактограммах в интервале 2θ углов от 15 до 60° наблюдаются пики с миллеровскими индексами (110), (200), (211), (220), (310), (222) и (321) ОЦК-решетки $\alpha\text{-FeSi}$ [13,17]. Поскольку параметр элементарной ячейки фазы Fe_3Si (сверхструктура типа $D0_3$) примерно вдвое больше, чем для ОЦК структуры, то ОЦК пики (hkl) в дифрактограммах совпадают с $D0_3$ -пиками ($2h2k2l$). В области малых углов рассеяния (менее 15°) имеется два слабых сверхструктурных пика $D0_3$ -фазы: (111) и (200), которые здесь не анализируются из-за их малой интенсивности и низкого разрешения дифрактограммы при малых 2θ -углах. Другие пики этой фазы либо слишком слабы, либо совпадают с ОЦК-пиками.

Деформацию нанокристаллов можно охарактеризовать величиной изменения межплоскостных расстояний Δd в ОЦК-решетке, вычисленных из точных положений дифракционных пиков. Для определения их положений соответствующие (hkl) пики были разложены на вклады от характеристических линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ в спектре MoK_{α} излучения с использованием метода наименьших квадратов. Недеформированное состояние нанокристаллов оценивалось по дифрактограммам образца этого же сплава,

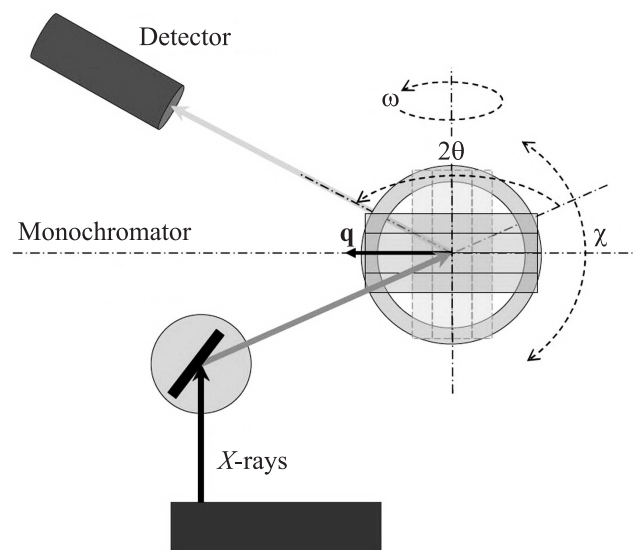


Рис. 4. Схема рентгенодифракционного эксперимента в геометрии на просвет. Поворотом образца на 90° по углу χ достигается продольное или поперечное положение образца при сканировании по углам ω и 2θ ($\omega = \theta$).

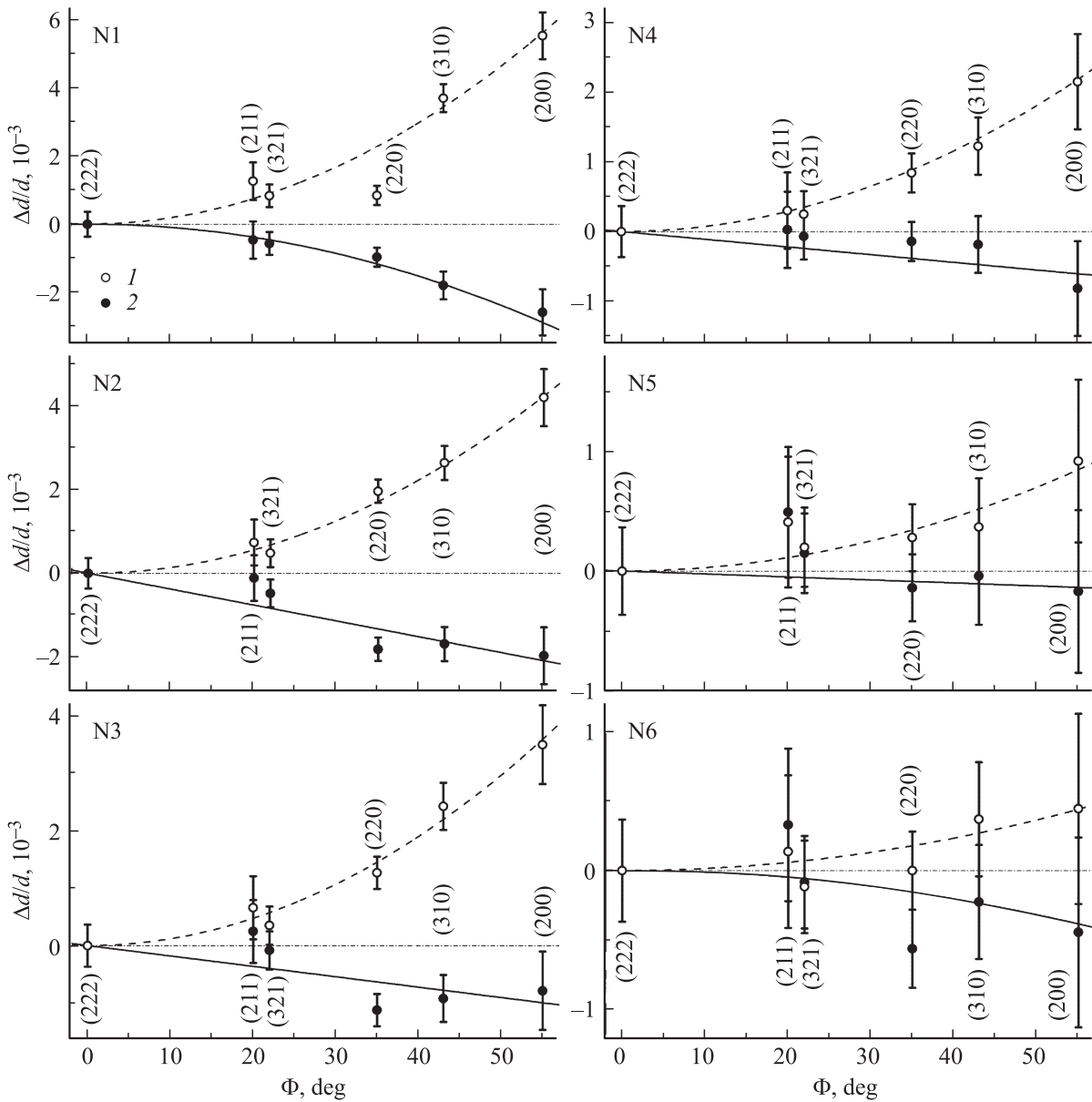


Рис. 5. Относительные изменения межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ в продольном (растяжения) (1) и поперечном (сжатие) (2) сканах в зависимости от угла Φ между направлением вектора $[hkl]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$ и их приближения монотонной функцией (штриховая и сплошная линии, соответственно) для образцов № 1–6.

отожженного при температуре 520°C в течение 120 min без внешних воздействий. Из сравнения положений линий на дифрактограммах недеформированного образца после отжига и образцов № 1–6, прошедших ТМехО или ТМехО и последующий релаксационный отжиг (см. таблицу), определялись соответствующие растяжения и сжатия решетки нанокристаллов.

3. Результаты и обсуждение

Естественно, что продольная и поперечная дифрактограммы образца, прошедшего отжиг без внешних воздействий, совпадают в пределах статистической по-

грешности. В то же время на дифрактограммах образцов, прошедших ТМехО, имеют место относительные смещения пиков [16,20]. В продольном скане пики сдвинуты в направлении меньших углов рассеяния, что означает увеличение межплоскостных расстояний. В поперечном скане направление сдвигов противоположное. При наблюдении поперек ленты и поперек направления приложения нагрузки межплоскостные расстояния уменьшены по сравнению с образцом, отожженным без нагрузки. Деформированное состояние нанокристаллов сохраняется в образцах после охлаждения за счет жесткости окружающей их аморфной матрицы. Поэтому можно полагать, что нанокристаллы сжаты в поперечном направлении

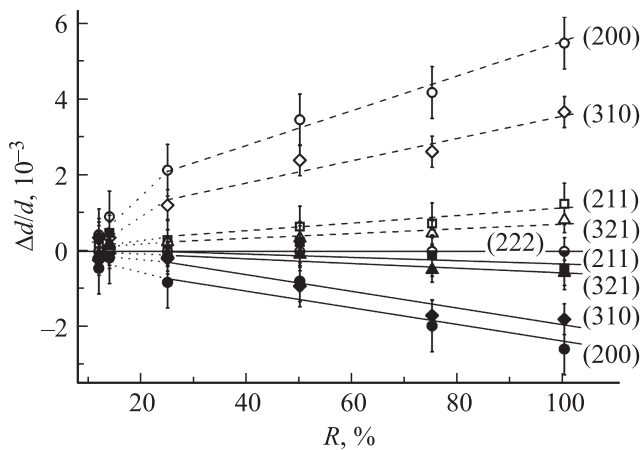


Рис. 6. Корреляции относительных изменений межплоскостных расстояний для плоскостей (hkl) и остаточной величины константы индуцированной магнитной анизотропии R . Остаточные растяжения и сжатия отмечены светлыми и темными точками соответственно. Поскольку для плоскостей (222) деформации решетки не наблюдаются, для них использованы двуцветные символы. Штриховые и сплошные линии — линейная аппроксимация растяжений и сжатий соответственно.

и растянуты в продольном (относительно направления приложения нагрузки при ТМехО).

Относительные растяжения и сжатия решетки нанокристаллов для всех шести образцов рассчитаны по сдвигам основных пиков дифрактограмм и приведены на рис. 5. Значения $\Delta d/d$, положительные для продольных растяжений решетки и отрицательные для поперечных сжатий, приводятся относительно угла Φ между направлением нормали к кристаллографическим плоскостям (hkl) и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$. Очевидно, что зависимости $\Delta d/d$ от угла Φ монотонные. Чем больше угол Φ , тем больше абсолютная величина относительной деформации. Растяжения или сжатия минимальные в направлении $[111]$ и максимальны в направлении $[100]$. Таким образом, остаточные деформации имеют анизотропный, тетрагональный характер. Причем по мере релаксации состояния с индуцированной магнитной анизотропией величина относительных растяжений и сжатий решетки уменьшается, а их анизотропный характер сохраняется. В образцах, прошедших релаксационный отжиг при повышенной температуре 600°C , остаточные деформации не разрешаются при имеющейся точности измерений. При этом сохраняется остаточный эффект ТМехО в размере $R > 10\%$ (см. таблицу и рис. 3).

На рис. 6 построена зависимость относительных изменений межплоскостных расстояний для плоскостей (200), (211), (310), (321) и (222) от величины остаточного эффекта ТМехО — R . Получается, что в результате отжига при температуре нанокристаллизации ($500\text{--}540^\circ\text{C}$) происходит общее уменьшение остаточной деформации не менее чем на $2/3$, которое сопровождается релаксацией поперечной магнитной анизотропии, что отражается в уменьшении константы индуцированной

магнитной анизотропии на $3/4$. Относительные изменения межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ как растяжения, так и сжатия линейно коррелируют с относительным изменением константы магнитной анизотропии R . При этом линейные корреляции хорошо экстраполируются в точку $R = 0$ (где $\Delta d/d \approx 0$), которая не была достигнута в процессе релаксационного отжига при температуре $520\text{--}540^\circ\text{C}$ в течение 10 h и более.

Отклонение от линейной корреляции наблюдается только для образцов № 5 и 6, которые были подвергнуты длительному отжигу при 600°C , что на 30°C превышает оптимальную температуру нанокристаллизации [2]. В этом случае деформации межплоскостных расстояний уменьшились в пределах погрешности измерений до нуля. В то же время поперечная магнитная анизотропия сохраняет некоторый остаточный эффект, превышающий 10% от начальной величины K_u . Возможно, что деформации, величина которых меньше точности измерений (около $7 \cdot 10^{-4}$), при этом остаются. Константа магнитострикции в чистом α -железе равна $20 \cdot 10^{-6}$, а в упорядоченной Fe_3Si фазе она имеет отрицательное значение, равное $-20 \cdot 10^{-6}$ [21]. При температуре 600°C и выше начинается частичная кристаллизация аморфной матрицы, увеличиваются размеры нанокристаллов и могут происходить изменения в их структуре [2,22], что проявляется, например, в существенном увеличении коэрцитивной силы. Влияние этих процессов на остаточный эффект ТМехО требует отдельного исследования.

Аналогичная картина была обнаружена в работе [15], где по сдвигам одного рефлекса (620) (в индексации для $D0_3$ фазы, здесь соответствует пику (310)) строилась зависимость деформации решетки сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{15.5}\text{Nb}_3\text{B}_7\text{Cu}_1$ от нагрузки, приложенной в процессе отжига. Было показано, что удлинение межплоскостных расстояний в решетке ($\epsilon = \Delta d/d$) пропорционально приложенной нагрузке и линейно коррелирует с энергией магнитной анизотропии K_u , которая описывается выражением: $K_u = -2/3 \cdot \lambda_s E \epsilon$, где λ_s — магнитострикция насыщения, E — модуль упругости. При последующем отжиге образцов при температуре 550°C была обнаружена релаксация магнитной анизотропии и деформации структуры. Результаты для всех образцов с различными стадиями релаксации попали на ту же линию, описывающую зависимость константы магнитной анизотропии K_u от относительной величины удлинения ϵ после ТМехО с разными нагрузками.

Наведенная поперечная магнитная анизотропия типа „легкая плоскость“, наблюдаемая в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{15.5}\text{Nb}_3\text{B}_7\text{Cu}_1$ после ТМехО, может быть описана поперечным эффектом Виллари как обусловленная остаточными деформациями решетки. Решающую роль в формировании поперечной магнитной анизотропии играет присутствующая в нанокристаллах Fe_3Si -фаза, характеризующаяся отрицательным значением константы магнитоупругого взаимодействия. Оценка объемной доли Fe_3Si -фазы в нанокристаллах, выполненная по данным спектроскопии ядерного гамма-резонанса

(ЯГР), дает не менее 80% от объема Fe–Si фазы [20]. Основываясь на этих положениях, можно рассмотреть взаимные ориентации направлений деформации и намагниченности в нанокристаллах. Наибольшие растяжения соответствуют продольной ориентации одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ вдоль ленты. Благодаря поперечному эффекту Виллари намагниченность в таких нанокристаллах должна быть направлена вдоль одной из двух других легких осей, ориентированных поперек ленты. Растяжение решетки вдоль направления $[110]$ приведет к намагничиванию вдоль направления $[001]$, что также соответствует поперечному намагничиванию. Максимальное отклонение намагниченности от поперечной плоскости будет иметь место в нанокристаллах, ориентированных осью $\langle 111 \rangle$ вдоль ленты и растянутых в наименьшей степени. В этом случае намагниченность будет направлена вдоль одной из легких осей $\langle 100 \rangle$, которая составляет с продольным направлением угол около 55° . Поэтому оси намагниченности нанокристаллов будут заключены в пределах $\pm 35^\circ$ по отношению к плоскости, нормальной к оси ленты. Чем больше относительные искажения (растяжения и сжатия), тем больше магнитоупругая энергия и тем больше вклад в константу поперечной магнитной анизотропии. Поэтому тетрагональная анизотропия деформаций обостряет поперечный характер наводимой при отжиге под нагрузкой магнитной анизотропии, так как наибольший вклад в энергию поперечной магнитной анизотропии вносят нанокристаллы, ориентированные одной из легких осей вдоль ленты, растянутые вдоль этой же оси, и сжатые в поперечном направлении. В нагретом до $500\text{--}550^\circ\text{C}$ состоянии понижается жесткость окружающей нанокристаллы аморфной матрицы, сжатые нанокристаллы несколько расширяются. Остаточные деформации решетки нанокристаллов релаксируют; как следствие, уменьшаются энергия магнитоупругого взаимодействия и константа индуцированной магнитной анизотропии.

Гораздо менее успешно объясняет наблюдаемые закономерности гипотеза о направленном упорядочении атомов кремния в нанокристаллах [12,23,24,25], которая сводится к тому, что при ТМехО пары атомов кремния преимущественно ориентируются вдоль направления приложения нагрузки при отжиге и охлаждении подобно тому, как это происходит в кристаллах сплава железо–кремний. Переориентация пар происходит в процессе активного диффузионного перемещения атомов и вакансий при повышенных температурах, и достигнутое состояние (ближний порядок) замораживается при нормальных условиях. Если направленное упорядочение атомов кремния аналогично имеющему место в массивных кристаллических образцах сплавов железо–кремний, то направление магнитной анизотропии должно совпадать с направлением преимущественной ориентации пар. Поэтому данная гипотеза не может объяснить происхождение поперечной магнитной анизотропии.

Кроме того, в кристаллических сплавах железо–кремний направленное упорядочение пар атомов кремния

имеет место при малых концентрациях кремния в области неупорядоченного твердого раствора кремния в железе [6,7]. При 8 at.% Si появляются первые признаки упорядоченной фазы Fe_3Si , которая подавляет парное упорядочение. Если концентрация кремния увеличивается от 8 до 14 at.%, то эффект наведения осевой магнитной анизотропии вдоль одной из легких осей уменьшается [26]. При содержании кремния свыше 14 at.% в кристаллических сплавах магнитная анизотропия не наводится. Предполагается, что это происходит за счет полного поглощения атомов кремния фазой Fe_3Si . Концентрация кремния в нанокристаллах сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ по данным ЯГР-спектроскопии приближается к 18 at.%, а объемная доля Fe_3Si фазы достигает 80% объема нанокристаллов. Поэтому при попытке перенести закономерности, наблюдаемые в кристаллических сплавах железо–кремний, на нанокристаллы в сплаве Fe–Si–Nb–B–Cu, возникают серьезные противоречия. В крайнем случае направленным упорядочением атомов кремния в нанокристаллах можно объяснить продольную магнитную анизотропию, наводимую при ТМехО в нанокристаллах при низких концентрациях кремния [17,20].

Термическая устойчивость магнитных свойств определяется температурой, при которой проводится термообработка образцов [12], потому что этой температурой определяются механические свойства аморфной матрицы, окружающей нанокристаллы. Повышение этой температуры свыше 570°C неэффективно, поскольку материал переходит в новое состояние с неоптимальными магнитными свойствами [2]. Включаются процессы вторичной кристаллизации, в матрице начинают выделяться бориды железа, резко ухудшаются магнитные свойства материала: увеличивается коэрцитивная сила, падает магнитная проницаемость.

4. Заключение

Методом рентгеновской дифракции исследовались искажения кристаллической решетки нанокристаллов в магнитомягком сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ после ТМехО и релаксационного отжига. В процессе ТМехО ленточные образцы отжигались в поле механических напряжений, создаваемых растягивающей нагрузкой. При этом в сплаве индуцировалась поперечная магнитная анизотропия, энергия которой определялась из петель магнитного гистерезиса. Релаксационные отжики продолжительностью от 20 min до 10 h при температурах от 500 до 600°C приводят к снижению, как константы магнитной анизотропии, так и остаточных деформаций решетки.

Установлено, что растяжения и сжатия межплоскостных расстояний, максимальные сразу после отжига под нагрузкой, уменьшаются в процессе релаксационных отжигов, но сохраняют анизотропный характер. Они имеют наибольшие значения вдоль легких осей $\langle 100 \rangle$ и наименьшие вдоль $\langle 111 \rangle$. При этом относительные величины остаточных деформаций линейно коррелируют

со значениями константы поперечной магнитной анизотропии при температурах 500–540°C. Если константа магнитной анизотропии уменьшается на 3/4 своей исходной величины, то деформации понижаются не менее чем на 2/3.

Увеличение температуры отжига до 600°C приводит к исчезновению (в пределах погрешности метода измерения) деформаций. Однако в этом случае имеется остаточный эффект в виде более 10% константы поперечной магнитной анизотропии. При этой температуре, превосходящей начальную температуру нанокристаллизации на 30°C, могут происходить изменения в структуре нанокристаллов (рост их размеров) и начаться процессы кристаллизации в аморфной фазе. Но все эти процессы и их влияние на магнитные свойства файнмет-сплавов нуждаются в проведении дополнительных исследований.

Список литературы

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
- [2] Y. Yoshizawa. In: *Handbook of advanced magnetic materials. Vol. 4* / Ed. by Yi Liu, D.J. Sellmyer, D. Shindopp. Springer, New York. (2006). P. 124.
- [3] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферромагнетиков. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [4] В.А. Лукшина, И.Е. Старцева, Я.С. Шур. *ФММ* **63**, 6, 1121 (1987).
- [5] Б.К. Соколов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров, Н.В. Ершов. *ДАН* **399**, 2, 185 (2004).
- [6] Yu.P. Chernenkov, N.V. Ershov, V.A. Lukshina, V.I. Fedorov, B.K. Sokolov. *Physica B* **396**, 1–2, 220 (2007).
- [7] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров. *ФТТ* **51**, 3, 417 (2009).
- [8] О.И. Горбатов, А.Р. Кузнецов, Ю.Н. Горностырев, А.В. Рубан, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина, Ю.П. Черненко, В.И. Федоров. *ЖЭТФ* **139**, 5, 969 (2011).
- [9] А.А. Глазер, Н.М. Клейнерман, В.А. Лукшина, А.П. Потапов, В.В. Сериков. *ФММ* **12**, 56 (1991).
- [10] Н.И. Носкова, В.В. Сериков, А.А. Глазер, Н.М. Клейнерман, А.П. Потапов. *ФММ* **7**, 80 (1992).
- [11] G. Herzer, V. Budinsky, C. Polak. *Physica Status Solidi B* **248**, 10, 2382 (2001).
- [12] В.А. Лукшина, Н.В. Дмитриева, А.П. Погопов. *ФММ* **84**, 4, 77 (1996).
- [13] В.А. Лукшина, Н.В. Дмитриева, Н.И. Носкова, Н.М. Клейнерман, В.В. Сериков, А.П. Потапов. *ФММ* **93**, 6, 41 (2002).
- [14] M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2859 (2003).
- [15] M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 152513 (2005).
- [16] Ю.П. Черненко, Н.В. Ершов, В.И. Федоров, В.А. Лукшина, А.П. Потапов. *ФТТ* **52**, 3, 514 (2010).
- [17] В.В. Сериков, Н.М. Клейнерман, Е.Г. Волкова, В.А. Лукшина, А.П. Потапов, А.В. Свалов. *ФММ* **102**, 3, 290 (2006).
- [18] R.M. Bozorth. *Ferromagnetism*. IEEE Press, N.Y. (1993). 986 p.
- [19] V.A. Lukshina, I.V. Gervasyeva, N.M. Kleinerman, V.V. Serikov, N.V. Dmitrieva. *Phys. Met. Met.* **91**, S1, S147 (2001).
- [20] N.V. Ershov, Yu.P. Chernenkov, V.I. Fedorov, V.A. Lukshina, N.M. Kleinerman, V.V. Serikov, A.P. Potapov, N.K. Yurchenko. In: *Nanocrystal. InTech*, Rijeka, (2011) P. 415–436.
- [21] G. Bertotti, F. Fiorillo. In: *Landolt–Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group III. V/ 19* / Ed. by H.P.J. Wijn. Springer-Verlag, Berlin. (1994). P. 55. <http://www.springermaterials.com>
- [22] M. Sorescu, T. Xu, S. Herchko, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2859 (2011).
- [23] H.K. Lachowicz, A. Neuweiler, F. Poplawski, M. Korpecwicz. *J. Phys. IV (France)* **08**, PR2-23 (1998)
- [24] G. Herzer. *IEEE Trans. Magn.* **30**, 6, 4800 (1994).
- [25] B. Hofmann, H. Kronmüller. *J. Magn. Magn. Mater.* **152**, 1–2, 91 (1996).
- [26] K. Forsch. *Phys. Status. Solidi* **42**, 329 (1970).