

УДК 539.213

Ярмошук Є.І.¹, студ.,
Семенько М.П.¹, д.ф.-м.н.,
Захаренко М.І.¹, д.ф.-м.н., проф

Термічна стабільність і магнітні характеристики складнолегованих аморфних сплавів на основі системи Co- Si-B

Досліджено структуру та магнітні характеристики аморфних сплавів системи Co-Si-B, легуваних залізом та молібденом. Встановлені інтервали термічної стабільності фаз у досліджуваних сплавах. Доведено, що їх магнітні характеристики значною мірою визначаються фазовим розширенням у межах існування аморфного стану та процесами утворення магнітних кластерів.

Ключові слова: *аморфні сплави, магнітна сприйнятливність, магнітний момент, термостабільність, кобальт*

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, e-mail: zakharenko@univ.kiev.ua

E. I. Yarmoshchuk¹, stud.,
M.P.Semen'ko¹, Dr. Sci.,
M.I.Zakharenko¹, Dr. Sci., Prof.

Thermal stability and magnetic characteristics of the Co-Si-B based amorphous alloys containing complex dopants

The structure and magnetic characteristics of the Co-Si-B amorphous alloys containing complex dopants have been investigated. The intervals of thermal stability of the phases existing in the studied alloys have been determined. The magnetic behavior of these alloys was proved to be substantially governed by the process of phase separation within the region of the amorphous state stability and magnetic clusters formation.

Key Words: *amorphous alloys, magnetic susceptibility, magnetic moment, thermal stability, cobalt.*

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: zakharenko@univ.kiev.ua

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Теоретичне та експериментальне дослідження аморфних металевих сплавів (АМС) викликає значний інтерес як з точки зору поглиблення знань у галузі фізики неупорядкованих систем, так і завдяки суто практичним потребам використання таких матеріалів як функціональних. Зокрема, АМС типу метал-металоїд мають зазвичай відмінні магнітом'які характеристики, що визначає перспективність їх практичного використання [1-3]. Серед них особливе місце займають АМС на основі Co з точки зору можливостей їх промислового використання при виготовленні різноманітних елементів, зокрема вимірювальних систем, магнітних осердь, магнітних сенсорів, полосових фільтрів, магнітних екранів, енергозберігаючих підсилювачів потужності, тощо [4-6]. Цьому сприяють такі їх властивості, як близька до нуля магнітострікція, низька коерцитивна сила, високі значення початкової і максимальної магнітної проникності.

Разом з тим відомо, що термічна стабільність і функціональні властивості АМС сильно

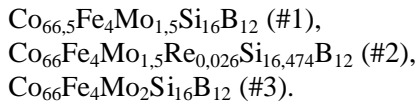
залежать від їх складу і особливостей хімічного близького порядку [7,8]. Саме тому легування АМС базових складів може суттєво впливати на їх службові характеристики. Крім того, оскільки АМС за своєю природою є метастабільними системами, то на їх структурний стан, а отже, і на функціональні властивості, можуть суттєво впливати як температурно-кінетичні умови гартування, так і термічна передісторія зразків. У роботі [8] в рамках топологічної кластерної моделі проаналізовано структуру, схильність до аморфізації та функціональні властивості АМС системи CoSiB з відносно низьким вмістом кобальту (~65 ат.%). Встановлено, що сплави $Co_{63,1}B_{27}Si_{9,9}$ і $Co_{65}B_{24,4}Si_{10,6}$, незважаючи на подібність їх складу, містять різні типи кластерів, а тому – демонструють різні магнітні характеристики. Основою АМС $Co_{63,1}B_{27}Si_{9,9}$ є кластери типу Co_7B_3 , завдяки чому він має хороші магнітом'які властивості з коерцитивною силою, меншою за 0.9 А/м. В той же час, АМС $Co_{65}B_{24,4}Si_{10,6}$ до складу якого входять кластери Co_8B_3 , демонструє парамагнітну поведінку,

незважаючи на вищий вміст магнітоактивного компонента. Наведені в [8] результати вказують на домінуючу роль близького атомного порядку у визначенні рівня функціональних характеристик цього класу АМС.

В роботах [9,10] також встановлено, що термічна передісторія зразків справляє суттєвий вплив на атомну структуру, напружений стан і характеристики АМС цієї системи та доведена можливість ефективно керувати їх властивостями шляхом термообробки за відповідних режимів.

Таким чином, метою цієї роботи було вивчення структурних особливостей, магнітних властивостей і параметрів термічної стабільності фаз у складнолегованих АМС на основі системи CoSi-B.

Приготування зразків та методика експерименту. АМС на основі $Co_{72}Si_{16}B_{12}$, комплексно леговані залізом молібденом та ренієм (у загальній кількості до 6 ат.%), були виготовлені у вигляді стрічок шириною 10 мм і товщиною 25-30 мкм методом спінінгування розплаву з використанням хімічно чистих компонентів. Склади досліджуваних АМС за шихтою відповідали:



Фактичніклади АМС згідно з результатами рентгенівського флуоресцентного аналізу наведені у табл.1.

Контроль структурного стану свіжозагартованих стрічок та рентгенівські дифракційні дослідження проводили на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням немонохроматизованого CoK_{α} випромінювання. Запис проводили в режимі зйомки по точках з кроком сканування $\Delta(2\theta)=0.05^{\circ}$ при напрузі $U=30$ кВ і струмові $I=20$ мА (час набору імпульсів у кожній точці складав 10 с.).

Температурні залежності магнітної сприйнятливості (МС) сплавів $\chi(T)$ в температурному інтервалі 300–900 К досліджували відносним методом Фарадея за

допомогою магнітометра, змонтованого на базі автоматичної вагової голівки АВГ1-5г. Максимальна похибка вимірювання температури на установці складала 0,5 К, а точність вимірювання магнітної сприйнятливості $\Delta\chi/\chi$ не гірше 1,5 %.

Експериментальні результати та їх обговорення. Експериментальні залежності $\chi(T)$ наведені на рис.1 (тут і надалі нумерація зразків відповідає наведеній у табл.1). В цілому вони виявилися подібними для всіх досліджених зразків. Видно, що всі сплави при кімнатній температурі є феромагнетиками. Значення χ зменшується з нагріванням і в області температур 460-630К (в залежності від складу) АМС стають парамагнітними. Значення температури Кюрі T_c , визначені за кривими $\chi(T)$ стандартним способом [11], наведені у табл.2. При температурах, вищих

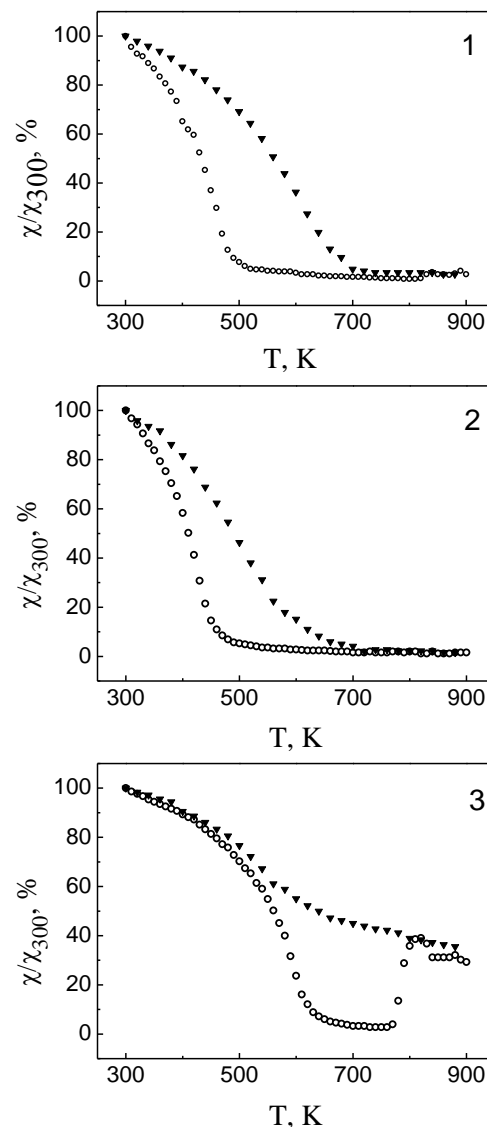


Рис. 1. Залежності $\chi(T)$ АМС на основі системи Co-Si-B.

Таблиця 1
Склад досліджуваних АМС за даними рентгенівського флуоресцентного аналізу

№ зразка	Вміст елементів, ат.%				
	Co	Fe	Mo	Si	B
#1	66,6	4,2	1,5	16,2	11,5
#2	66,2	4,3	1,5	16,4	11,6
#3	66,2	4,1	2,1	16,0	11,6

Таблиця 2

Температура кристалізації, магнітні та структурні характеристики АМС на основі Co-Si-B

АМС	T_c , К		T_x , К	μ , μ_B	θ , К	2Θ , град	w , град
	аморф.	крист.					
#1	488	683	824	2,61	477	53,10±0,01	7,32±0,09
#2	460	604	835	2,53	440	53,25±0,01	7,39±0,08
#3	622	627/>900	785	2,88	610	53,21±0,04 57,78±0,04	5,34±0,26 12,83±4,59

за T_c , спостерігається досить широка парамагнітна область в межах існування аморфного стану. При подальшому нагріванні зразків #1 та #2 кривих $\chi(T)$ вище за 800 К спостерігається дуже слабкий скачок при температурі T_x , зумовлений кристалізацією. Форма віток охолодження вказує на те, що при цьому утворюється єдина феромагнітна кристалічна фаза, причому точка Кюрі цієї фази для зразка #2 виявилася значно нижчою. Це, очевидно, зумовлене меншим вмістом у ньому феромагнітного компонента та наявністю домішки Re. Як видно з рис.1 та табл.2, термомагнітна поведінка та інтервали термічної стабільності фаз для зразка #3 суттєво відрізняються. Крім того, зростання χ при температурі T_x є значно більшим, ніж для АМС #1 і #2, що зумовлене утворенням ще однієї кристалічної фази з високою точкою Кюрі (>900 К). Зважаючи на те, що склад АМС #1 і #3 є дуже близькими, зазначені особливості у термомагнітній поведінці останнього слід, на нашу думку, пов'язувати із фазовим розшаруванням АМС, яке виникає внаслідок особливостей режиму гартування. При цьому одна із фазових складових повинна бути суттєво збагаченою феромагнітними компонентами.

Викладені міркування були підтверджені результатами дифракційних досліджень. Вони показали, що усі досліджувані АМС є рентгеноаморфними, про що свідчить характер дифрактограм, на яких не виявлено жодних максимумів, що відповідали б кристалічним фазам. На кривих кутового розподілу розсіяного рентгенівського випромінювання спостерігається лише широке гало, притаманне некристалічним матеріалам (фрагменти цих кривих наведені на рис.2). Апроксимація форми дифракційного гало за допомогою єдиного лоренцевого профілю виявилась можливою лише для АМС #1 і #2. У випадку АМС #3 задовільне узгодження між експериментальною та розрахованою кривими вдалося одержати лише при апроксимації двома кривими Лоренца з різними значеннями

положення центру ваги 2Θ та напівширини w . Значення параметрів 2Θ та w наведені у табл.2. Одержані результати вказують на існування в АМС #3 двох аморфних фаз різного складу.

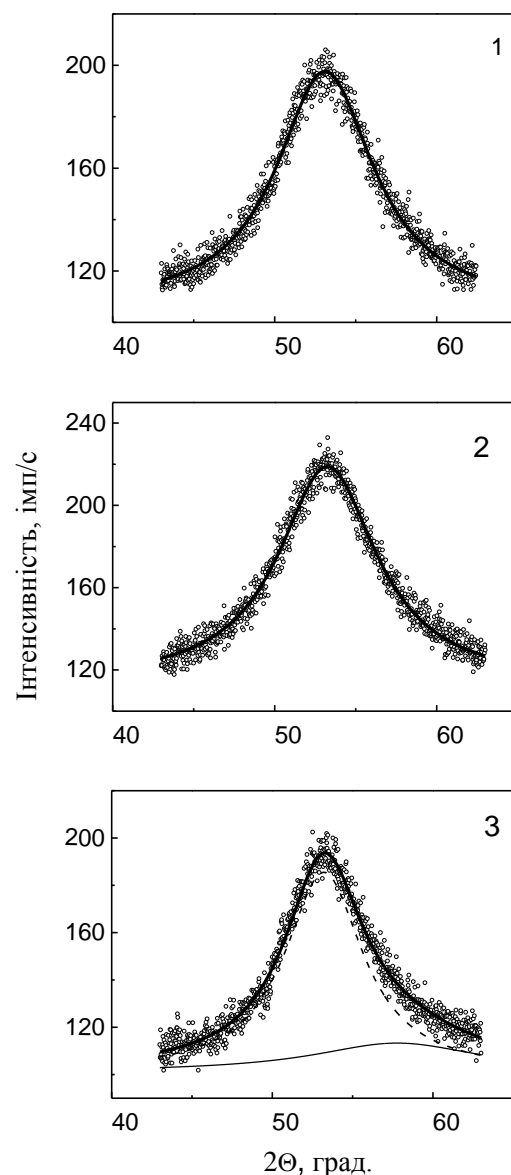


Рис. 2. Фрагменти дифрактограм досліджених АМС: точки – експеримент, криві – результат апроксимації функцією Лоренца.

Аналіз температурних залежностей МС $\chi(T)$ свіжовиготовлених сплавів у парамагнітній області ($T_c < T < T_x$) показав можливість їх опису за допомогою узагальненого закону Кюрі-Вейсса:

$$\chi = \frac{N_A \mu^2}{3k_B(T - \theta)}, \quad (1)$$

де μ – локалізований магнітний момент на атом сплаву (у магнетонах Бора), θ – парамагнітна температура Кюрі, N_A та k_B – число Авогадро та стала Больцмана, відповідно. Значення параметрів μ та θ представлені у табл.2. Можна вважати, що значення μ досліджених АМС зумовлені лише атомами Со і Fe, а отже

$$\mu_{IM}^2 = c_{Co} \mu_{Co}^2 + c_{Fe} \mu_{Fe}^2. \quad (2)$$

Тут c_{Co} , c_{Fe} – вміст Со та Fe, а μ_{Co} , μ_{Fe} – локалізовані магнітні моменти цих атомів. Розраховані за рівн. (2) значення магнітних мо-

ментів виявилися помітно нижчими за експериментальні. Цей факт вказує на те, що атоми Fe ініціюють утворення магнітних кластерів з паралельною орієнтацією магнітних моментів атомів. Оцінка, здійснена за методикою [12], показала, що до складу таких кластерів входять, крім атома Fe, 2-4 атоми кобальту. Найбільше значення μ одержане для АМС #3, що свідчить про існування у цьому сплаві двох аморфних фаз, одна з яких збагачена залізом, тобто також підтверджує висловлене раніше припущення про фазове розшарування.

Висновки. Результати дослідження структури та магнітних характеристик АМС системи Со-Si-B, легуваних Fe та Mo, показали, що їх магнітні характеристики значною мірою визначаються існуванням магнітних кластерів з паралельною орієнтацією магнітних моментів атомів. Важливу роль відіграє також фазове розшарування у межах існування аморфного стану.

// IEEE Trans. Magn. – 1981 – V. MAG-17. – P.3053-3058.

Список використаних джерел

1. Nowosielski R., Zajdel A., Lesz S., Kostrubiec B., Stoklosa Z. Influence of heat treatment on changes on structure and magnetic properties of CoSiB alloy // *Achiev. Mater. Manufact. Eng.* – 2008. – V. 27. – P. 147-150.
2. Chiriac H., Moga A-E., Urse M., Necula F., Hison C. On the amorphization and magnetic properties of Co-Fe-Si-B powders // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – V. 250-252. – P. 766-770.
3. Dobrzanski L.A., Nowosielski R., Konieczny J., Przyby A.L. Soft magnetic nanocomposite with powdered metallic ribbon based on cobalt and polimer matrix // *J. Mater. Process. Technol.* – 2005 – V.162-163, – P. 20-26.
4. McHenry M.E., Willard M.A, Laughlin D.E., Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. // *Progress in Materials Science* – 1999 – V. 44 – P. 291-433.
5. Babilas R., Nowosielski R, Dercz G., Stoklosa Z., Gluchowski W. Influence of structure on soft magnetic properties of Co70Fe5Si15B10 metallic glass ribbons // *Archives of materials science and engineering.* – 2012 – V.54, – P. 37-44.
6. Boll R., Warlimont H. Application of amorphous magnetic materials in electronics // *IEEE Trans. Magn.* – 1981 – V. MAG-17. – P.3053-3058.
7. Lesz S., Nowosielski R., Kostrubiec B., Stoklosa Z., Crystallization kinetics and magnetic properties of Co-based amorphous alloys // *J. Achiev. Mater. and Manufact. Eng.* – 2006 – V.16 – P. 35-39.
8. Zhang J.L., Wang Y.M., Shek C.H. Design of soft magnetic CoSiB metallic glass with low Co contents // *J. Appl. Phys.* – 2011 – V. 110, – P. 083919.
9. Spilka M., Griner S., Kania A. Influence of thermal activation on the changes of physical properties and structure of cobalt-based metallic glass. // *Archiv Mater. Sci. Eng.* – 2012 – V.56 – P. 61-68.
10. Lee H., Kim Y.-K., Kim Y.-B. Soft magnetic properties of Co-based amorphous alloys by two-step cooling method // *Phys. Stat. Solidi.* – 2002. – V.189. – P.1073-1076.
11. Fernández A., Pérez M.J., Tejedor M., Madurga V. Thermomagnetic analysis of amorphous $(Co_xFe_{1-x})_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ metallic glasses // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2000. – V.221. – P.338-344.
12. Shpak A.P., Kunitskiy Yu.A., Zakharenko M.I., Voloshchenko A.S. Magnetism of amorphous and nanocrystalline materials. – Kyiv: Akadempriodika, 2003. –232 p. (in Ukrainian).

Надійшла до редколегії 25.03.13