

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.2537.621

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Co НА СТРУКТУРНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ И МАГНИТОМЯГКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА



© 2020 г. Ю. Гу^а, *, Ю. Х. Чжан^б, С. Ли^а, Ц. Ван^а, В. Ван^а, К. М. Ван^а, **

^аЛяолинский университет науки и технологии, Аньшань, 114044 Китай

^бШкола материаловедения и технологии материалов, Северо-восточный университет, Шеньян, 110004 Китай

*e-mail: lnasgy@126.com

**e-mail: kdwangkaiming@126.com

Поступила в редакцию 13.05.2019 г.

После доработки 25.06.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

Ленты аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ были изготовлены методом закалки расплава на вращающееся колесо. Микроструктура, энергия активации кристаллизации, магнитомягкие свойства и дефекты структуры образцов были исследованы с помощью XRD (дифракционный рентгеновский анализ), TEM (просвечивающая электронная микроскопия), ДТА (дифференциальный термический анализ), VSM (вибрационный магнитометр) и временной спектроскопии аннигиляции позитронов. Результаты указанных исследований свидетельствуют о том, что полученные ленты имеют аморфную структуру. Из результатов применения метода аннигиляции позитронов следует, что для аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) время жизни позитрона в пустотах типа моновакансий τ_1 составляет 149.0 псек. Время жизни позитрона в микропорах τ_2 составляет 344.5 пс. Значения τ_1 и τ_2 для аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) оказываются минимальными для всех образцов, что свидетельствует о том, что размеры пустот типа моновакансий и микропор в этом сплаве являются наименьшими. С учетом результатов ДТА можно утверждать, что наибольшую структурную стабильность имеет аморфный сплав $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$). Результаты измерений, выполненных на вибрационном магнитометре показывают, что наилучшие магнитомягкие свойства имеет аморфный сплав $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$).

Ключевые слова: аморфные сплавы, временной спектр аннигиляции позитронов, структурная стабильность, магнитомягкие свойства

DOI: 10.31857/S0015323020020060

ВВЕДЕНИЕ

Новый магнитомягкий нанокристаллический сплав $(\text{Fe}(\text{Co})-\text{M}-\text{B}-\text{Cu})$ был разработан на основе аморфного сплава alloy $\text{Fe}-\text{Zr}-\text{B}$ [1]. В работе Иванабе было показано, что добавление Co в сплав или частичная замена Fe на Co может привести к повышению температуры применения и к дополнительной оптимизации магнитомягких свойств сплава [2]. Аморфные и нанокристаллические сплавы $\text{Fe}(\text{Co})-\text{M}-\text{B}-\text{Cu}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}$) появились в конце двадцатого века. Они представляют собой новые магнитомягкие материалы, предназначенные для использования при высокой температуре и обладающие при этом исключительно магнитомягкими свойствами [3–5]. Одним из применений является изготовление ленточных сердечников низкочастотный и высокочастотных трансформаторов [6, 7]. В дан-

ной системе сплавов существенную роль в формировании аморфной и нанокристаллической структуры играют легирующие элементы [8–12]. Поэтому очень важно исследование влияния содержания Co на структурную стабильность и магнитомягкие свойства аморфных сплавов $\text{Fe}(\text{Co})-\text{M}-\text{B}-\text{Cu}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}$). В данной статье микроструктура и структурные дефекты аморфных сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ были исследованы с использованием метода аннигиляции позитронов. Также были определены магнитные свойства аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ при частичном замещении Fe на Co.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Слитки сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ изготавливали дуговой плавкой в атмосфере аргона.

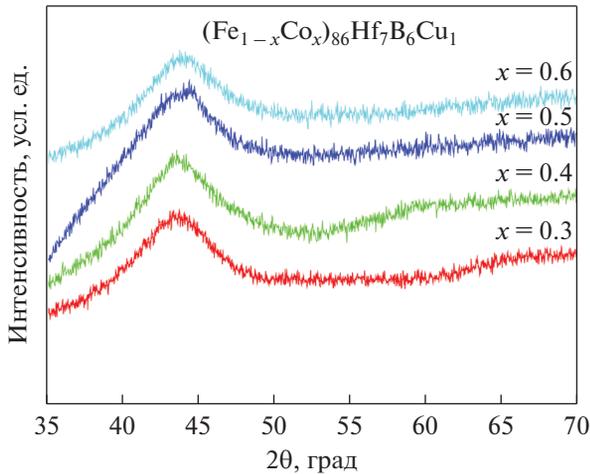


Рис. 1. Дифрактограммы сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$.

Аморфные ленты шириной 2 мм и толщиной 25 мкм получали методом закалки расплава на вращающееся колесо. Образцы исследовались методами дифракционного рентгеновского анализа (XRD) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Для измерения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы применяли вибрационный магнитометр (VSM). Энергию активации кристаллизации аморфных сплавов с различным составом рассчитывали с использованием дифференциального термического анализа (DTA) и метода Киссиджера. Микроструктуру и дефекты структуры образцов аморфных сплавов исследовали с применением метода аннигиляции позитронов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) в состоянии после закалки. Все дифрактограммы имеют расширенный пик диффузного рассеяния вблизи угла $2\theta = 44$ град. На рис. 2а и 2б изображены микроструктура и электронограмма соответствующего участка образца сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$). Можно видеть, что морфология матрицы аморфного сплава однородная, без структурных особенностей, и дифракционное кольцо представляет собой широкое диффузное кольцо. Для других образцов при ТЕМ получены аналогичные результаты. Это свидетельствует о том, что ленты сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ имеют аморфную структуру.

На рис. 3 приведены DTA-кривые аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) при различных скоростях нагрева. Для других образцов получены кривые аналогичной формы. Для расчета

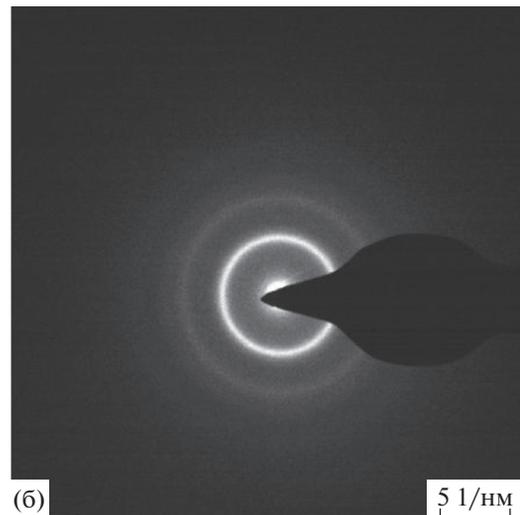
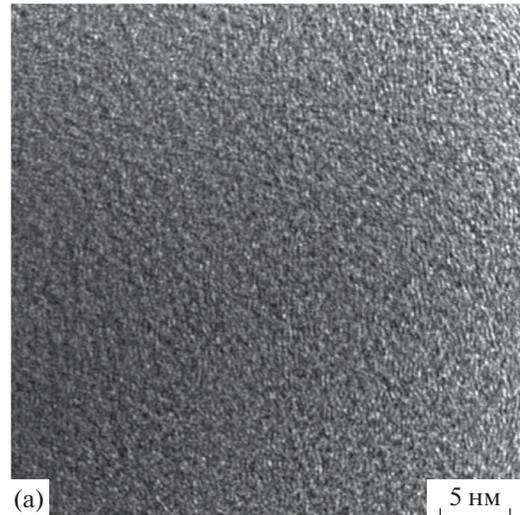


Рис. 2. Микрофотография ТЕМ (а) и электронограмма (б) аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$).

энергии активации кристаллизации использовалось уравнение Киссиджера:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_x^2}\right) = -\frac{E}{RT_x} + C,$$

где φ – скорость нагрева, T_x – температура кристаллизации, R – молярная газовая постоянная. Значения T_x измерялись при различных скоростях нагрева и затем строилась прямая линия $\ln(\varphi/T_x^2) - 1/T_x$. Энергия активации E рассчитывалась исходя из наклона этой прямой линии.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения энергии активации кристаллизации для образцов с номерами с 1 по 4. Видно, что наибольшую энергию активации кристаллизации имеет аморфный сплав $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$).

На рис. 4 показан временной спектр аннигиляции позитронов для аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$). Характеристические параметры временного спектра аннигиляции позитронов для лент из закаленного аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) приведены в табл. 2. Временной спектр аннигиляции позитронов для аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ представляет собой суперпозицию трех компонент с различным весом, т.е. $S(t) = \sum_{i=1}^3 \tau_i I_i$. Как можно видеть из табл. 2, позитроны аннигилируют в образцах. Первое время жизни (τ_1) соответствует времени жизни позитрона в пустоте типа моновакансии и имеет значение, промежуточное между временем жизни позитрона в свободной области и временем жизни позитрона в отдельной вакансии чистого кристаллического Fe (170 пс). Это обусловлено тем, что аморфный сплав изготавливался методом закалки расплава при очень высокой скорости охлаждения, атомам недостаточно времени для распределения, и разупорядоченная структура жидкости оказывается замороженной. Атомы образуют характерные группы, называемые многоугольниками Бернала. Пустоты в таких многоугольниках таковы, что в них не может поместиться еще один атом, поэтому их объем меньше, чем объем отдельной вакансии в кристаллических материалах. Такие пустоты называются пустотами типа моновакансий. Время жизни позитрона в таких пустотах меньше, чем время жизни в отдельных вакансиях кристаллических материалов, но больше, чем время жизни в свободной области кристаллических материалов. Второе время жизни (τ_2) соответствует времени жизни позитрона в микропорах. Интенсивности I_1 и I_2 относятся к первому времени жизни τ_1 и второму времени жизни τ_2 соответственно. Третье время жизни (τ_3) соответствует вкладу источника позитронов с интенсивностью I_3 не превышающей 2%. Это время жизни в табл. 2 не указано.

Результаты, полученные при применении метода аннигиляции позитронов для аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) показали, что время жизни позитрона τ_1 в пустотах типа моновакансий составляет 149.0 пс. Время жизни позитронат₂ в микропорах составляет 344.5 пс. Значения τ_1 и τ_2 для аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) минимальны, что свидетельствует о том, что размеры пустот типа моновакансий и микропор в данном сплаве имеют наименьшее значение. Также из табл. 2 видно, что интенсивность I_1 значительно больше, чем интенсивность I_2 , следовательно, аннигиляция позитронов в основном происходит в пустотах типа моновакансий. Кроме того, интенсивность I_1 соответствующая первому времени жизни для аморфного сплава

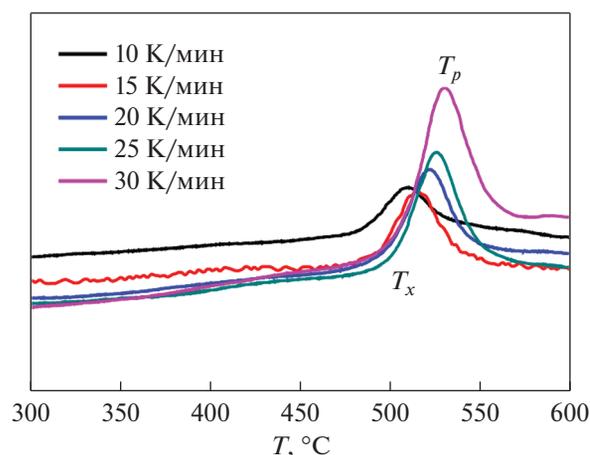


Рис. 3. ДТА-кривые аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$).

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) имеет наименьшее значение. Это означает, что число пустот типа моновакансий в аморфном сплаве $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) минимально. Аморфные сплавы термодинамически нестабильны. При определенных внешних условиях происходит нанокристаллизация. При нанокристаллизации аморфных сплавов атомы должны быть перераспределены и упорядочены. При наличии в аморфном сплаве больших пустот легче протекает как диффузия атомов, так и кристаллизация. Для аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) размеры пустот типа моновакансий и микропор имеют наименьшее значение. Исходя из результатов ДТА и временного

Таблица 1. Рассчитанные значения энергии активации кристаллизации аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$

Номер образца	x	Энергия активации, кДж/моль
1	0.3	299
2	0.4	300
3	0.5	296
4	0.6	288

Таблица 2. Характеристические параметры временного спектра аннигиляции позитронов для аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{V}_6\text{Cu}_1$

Номер образца	x	τ_1 , пс	τ_2 , пс	I_1 , %	I_2 , %
1	0.3	150.2	347.6	78.01	21.99
2	0.4	149.0	344.5	76.92	23.08
3	0.5	152.2	369.6	79.99	20.01
4	0.6	149.9	350.8	77.52	22.48

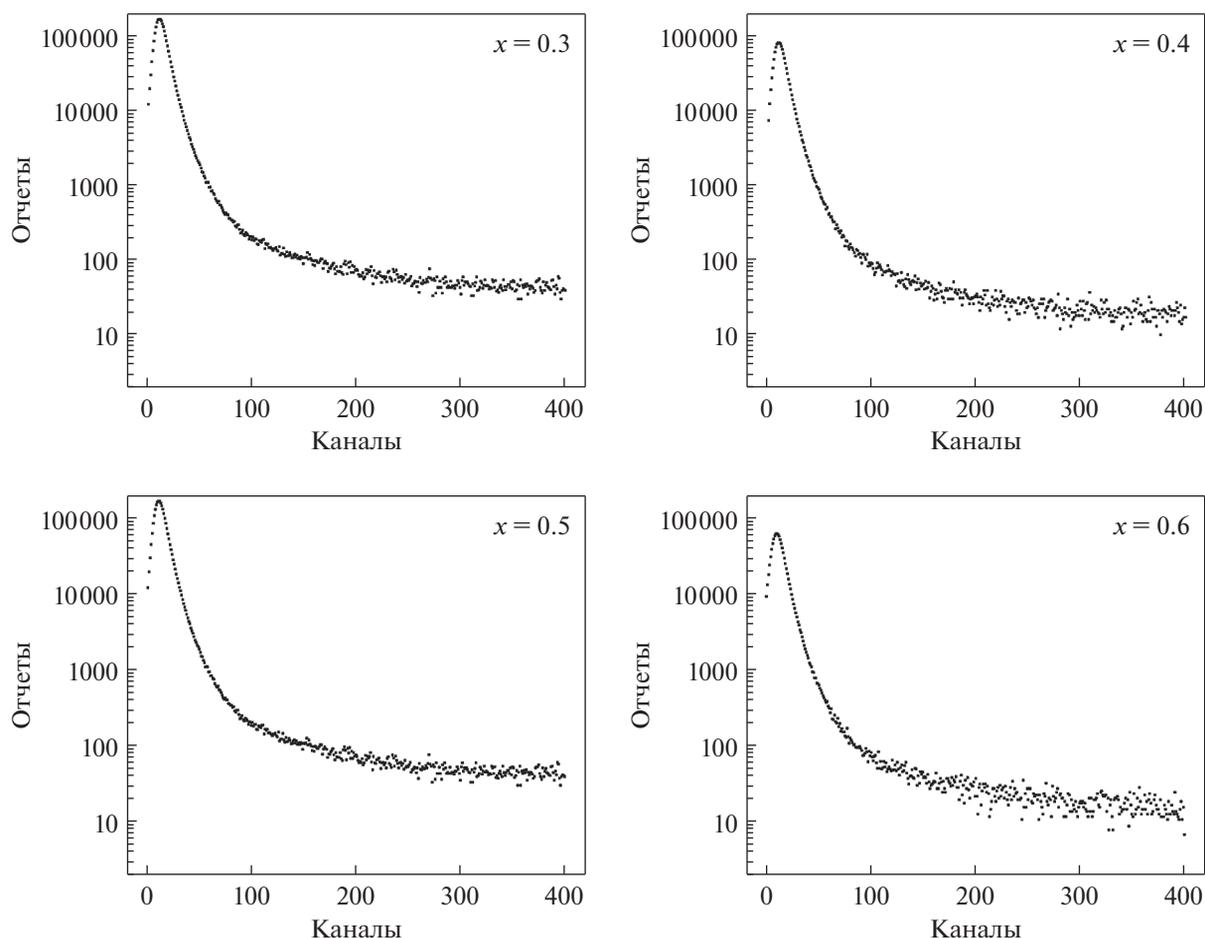


Рис. 4. Временной спектр аннигиляции позитронов для аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$.

спектра аннигиляции позитронов можно сделать вывод, что наилучшей структурной стабильностью обладает аморфный сплав $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$).

В табл. 3 приведены результаты измерений, выполненных на вибрационном магнитометре. Можно видеть, что образец № 2 имеет наилучшие магнитомягкие свойства. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения этого образца составляют 44.54 А/м и 167.32 эме/г соответственно.

Таблица 3. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$

Номер образца	x	Коэрцитивная сила, А/м	Намагниченность насыщения, эме/г
1	0.3	49.28	152.86
2	0.4	44.54	167.32
3	0.5	45.48	150.27
4	0.6	47.86	137.48

Магнитные характеристики обычно подразделяются на два вида. Одни из них, такие как коэффициент магнитострикции насыщения и намагниченность насыщения, не чувствительны к структуре материала. Другие характеристики, а именно коэрцитивная сила, магнитная проницаемость и восприимчивость и остаточная магнитная индукция, чувствительны к микроструктуре материала. При наличии в материале большого числа дефектов, таких как вакансии, дислокации и т.д. магнитная проницаемость материала снижается, а коэрцитивная сила повышается при увеличении числа дефектов. Результаты применения метода аннигиляции позитронов показывают, что размеры пустот типа моновакансий и микропор в аморфном сплаве $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) имеют наименьшее значение. Поэтому коэрцитивная сила этого сплава оказывается самой низкой.

ВЫВОДЫ

Выполнено исследование структурной стабильности и магнитомягких свойств аморфных

сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$, основные результаты которого можно резюмировать следующим образом:

1. Результаты применения метода аннигиляции позитронов показывают, что размеры пустот типа моновакансий и микропор имеют наименьшее значение в образце аморфного сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$). С учетом результатов ДТА можно утверждать, что аморфный сплав $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) имеет наибольшую структурную стабильность.

2. Аморфный сплав $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) имеет минимальную коэрцитивную силу 44.5 А/м и максимальную намагниченность насыщения порядка 167.32 эме/г. Аморфный сплав $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ ($x = 0.4$) обладает наилучшими магнитомягкими свойствами.

Работа была выполнена при поддержке Государственного фонда естественных наук Китая (Грант № 51401049) и Фонда естественных наук провинции Ляонин (№ 20170540454, 20180550698, 20180550661).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suzuki K., Kataoka N., Inoue A., Masumoto T.* High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe–Zr–B alloys with ultrafine grain structure // Mater. T. JIM. 1990. V. 31. P. 743–746.
2. *Iwanabe H., Lu B., Mchenry M.E., Laughlin D.E.* Thermal stability of the nanocrystalline Fe–Co–Hf–B–Cu alloy // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 4424–4426.
3. *Blázquez J.S., Roth S., Mickel C., Conde A.* Partial substitution of Co and Ge for Fe and B in Fe–Zr–B–Cu alloys: microstructure and soft magnetic applicability at high temperature // Acta. Mater. 2005. V. 53. P. 1241–1251.
4. *Škorvánek I., Marcin J., Turčanová J., Kováč J., Švec P.* Improvement of soft magnetic properties in $\text{Fe}_{38}\text{Co}_{38}\text{Mo}_8\text{B}_{15}\text{Cu}$ amorphous and nanocrystalline alloys by heat treatment in external magnetic field // J. Alloy. Compd. 2010. V. 504. P. S135–S138.
5. *Liang X.B., Kulik T., Ferenc J., Xu B.S.* Thermal and magnetic properties of Hf-containing HITPERM alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 308. P. 227–232.
6. *Chu S.Y., Kline C., Huang M.Q., McHenry M.E.* Preparation, characterization and magnetic properties of an ordered FeCo single crystal // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 6031–6033.
7. *Scott J.H.J., Chowdary K., Turgut Z., Majetich S.* Neutron powder diffraction of carbon-coated FeCo alloy nanoparticles // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 4409–4411.
8. *Han M.G., Ou Y., Liang D.F., Deng L.J.* Annealing effects on the microwave permittivity and permeability properties of $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{16}\text{B}_5$ microwires and their microwave absorption performances // Chin. Phys. B. 2009. V. 18. P. 1261–1265.
9. *Suzuki K., Parsons R., Zang B., Onodera K., Kishimoto H., Kato A.* Copper-free nanocrystalline soft magnetic materials with high saturation magnetization comparable to that of Si steel // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 012407.
10. *Xue L., Yang W., Liu H., Men H., Wang A., Chang C.* Effect of Co addition on the magnetic properties and microstructure of FeNbBCu nanocrystalline alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 419. P. 198–201.
11. *Dmitrieva N.V., Lukshina V.A., Filippov B.N., Potapov A.P.* Thermal stability of magnetic properties of nanocrystalline $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_4\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{B}_4\text{Cu}_1$ alloy with induced magnetic anisotropy // Phys. Met. Metallogr. 2016. V. 117. P. 976–981.
12. *Blázquez J.S., Marcin J., Varga M., Franco V.* Influence of microstructure on the enhancement of soft magnetic character and the induced anisotropy of field annealed HITPERM-type alloys // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 17A301.