05

Локальная атомная и магнитная структура нанокристаллического сплава Fe₇₅Cr₁₀B₁₅

© В.С. Покатилов¹, Т.Г. Дмитриева¹, В.В. Покатилов¹, Н.Б. Дьяконова²

¹ Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия

² Государственный научный центр "ЦНИИчермет им. И.П. Бардина",

E-mail: pokatilov@mirea.ru

Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 30 января 2012 г.)

Кристаллическая, локальная атомная и магнитная структура, отожженных при 440–473°C в течение 5 min сплавов $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$, исследована методами рентгенографии и эффекта Мессбауэра на ядрах ⁵⁷Fe. При температуре отжига $T_a = 440^{\circ}$ C в сплаве выделяются нанокристаллы фазы α -Fe (~ 1%) в аморфной матрице. Полная кристаллизация аморфного сплава наблюдается при $T_a = 473^{\circ}$ C, причем образуются нанокристаллы α -Fe размером 26 ± 2 nm и тетрагонального борида t-Fe₃B размером 47 ± 2 nm. Обнаружено, что атомы хрома входят как в нанокристаллы типа α -Fe, так и в нанокристаллы t-Fe₃B. Восстановленные из мессбауэровских спектров функции распределения сверхтонких полей в нанокристаллическом сплаве $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$ (при $T_a = 473^{\circ}$ C) показали, что существует три разрешенных состояния атомов железа в фазе α -Fe и три равновероятных кристаллографических неэквивалентных состояния железа в фазе t-(Fe,Cr)₃B. Определена концентрация хрома $x \sim 10$ at.% в фазе α -Fe(Cr). Замещение атомов железа атомами хрома в t-Fe₃B существенно уменьшает локальные магнитные моменты атомов железа.

1. Введение

Многочисленные экспериментальные данные, полученные при использовании методов, основанных на сверхтонких взаимодействиях (ядерный магнитный резонанс, эффект Мессбауэра и др.), показали, что в аморфных ферромагнитных металлических сплавах на основе Fe-В имеется локальный ближний атомный и магнитный порядок [1–9]. Структура аморфно-нанокристаллических и нанокристаллических сплавов, формирующаяся при кратковременных отжигах аморфных сплавов вблизи температуры кристаллизации, остается мало изученной. Однако такие материалы представляют значительный интерес как для исследования природы физических свойств сплавов в аморфно-нанокристаллическом и нанокристаллическом состояниях, так и в связи с поиском новых материалов с необходимыми физическими (например, магнитными) свойствами. Особый интерес представляют аморфно-нанокристаллические и нанокристаллические сплавы на основе Fe-B и Fe-B-Si, содержащие примеси переходных атомов, так как эти примеси позволяют формировать определенную нанокристаллическую структуру и получать уникальные магнитные свойства сплавов, например такие, как у сплава типа "finemet" [10]. Однако влияние примесных *d*-атомов на локальную атомную и магнитную структуру, состав нанокристаллических фаз в аморфно-нанокристаллических и нанокристаллических сплавах на основе Fe-B или Fe-B-Si практически не исследовалось.

Цель настоящей работы — исследование влияния атомов хрома на кристаллическую структуру, локальный атомный и магнитный порядок нанокристаллических сплавов Fe₇₅Cr₁₀B₁₅.

2. Образцы и методы исследования

Аморфные сплавы $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$ были приготовлены методом сверхбыстрой закалки расплава на вращающийся стальной диск (методом спинингования). Отжиг полученных лент аморфных сплавов шириной 10 mm и толщиной ~ $20\,\mu$ m проводился в интервале температур $400-473^{\circ}$ С. Заданная температура печи поддерживалась с точностью $\pm 1^{\circ}$ С. Нагрев, отжиг и закалка образцов проводились в высокочистом аргоне. После достижения заданной температуры печи T_a образцы транспортировались в нагретую зону печи, выдерживались в течение 5 min и затем закаливались в воде. Для каждой температуры отжига использовался отдельный аморфный образец.

Рентгенографический анализ исследуемых образцов проводился на дифрактометре Geigerflex фирмы Rigaku. Был проведен химический и рентгеноспектральный анализ полученных образцов. Содержание бора, железа и хрома определялось с точностью не хуже 0.2 at.%.

Локальная атомная и магнитная структура сплавов $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$ исследовалась с помощью мессбауэровского спектрометра на постоянной скорости в геометрии поглощения (спектрометр MS1104еm, разработка НИИ физики ЮФУ, (Ростов-на-Дону) при комнатной температуре с помощью источника ⁵⁷Co(Rh). Все мессбауэровские спектры корректировались с учетом вклада нерезонансной части, а также эффект поглощения мессбауэровских гамма-квантов (эффект толщины образца), когда интенсивность поглощения превышала 5–6%. Учет толщины образца (поглощения гамма-квантов) проводился по методу, описанному в [11]. Восстановление функций распределений сверхтонких полей (СТП) из мессбауэ-



Рис. 1. Рентгеновские спектры сплавов $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$, полученные после отжига при различных температурах T, °C: a - 440, b - 450, c - 460, d - 473.

ровских спектров проводилось по программе DISTRI-M (многоядерное восстановление распределения параметров сверхтонкого взаимодействия), а модельная обработка спектров — по программе SPECTR [12].

3. Экспериментальные данные и их обсуждение

Рентгенограммы исследуемых аморфных, аморфнонанокристаллических и нанокристаллических образцов приводятся на рис. 1. Образцы Fe₇₅Cr₁₀B₁₅, отожженные при 425 и 440°C в течение 5 min почти полностью аморфны. На рентгенограмме сплава, отожженного при 440°С, наблюдается аморфное гало с немного изменившейся формой максимума — с несколько заострившимся кончиком. Обнаружено, что при таких сравнительно низких температурах отжига наблюдаются наночастицы с очень малой объемной долей (~1%), но не очень маленькие по размеру ($\sim 30 \pm 5 \, \text{nm}$). После отжига быстро закаленных лент при температурах 450-455°С основной массив сплава остается аморфным, но на рентгенограммах появляются линии α-Fe, свидетельствующие о начале кристаллизации. Интенсивность линий α-Fe растет с повышением температуры отжига, при температуре 460°С дополнительно появляются линии тетрагональной (t) фазы Fe₃B. При этом интенсивность аморфного гало уменьшается; так, например, объемная доля аморфной фазы после пятиминутного отжига при 460°С составляет ~ 70%. При температуре отжига 473°С образец содержит только нанокристаллы фаз α -Fe (55–60%) и *t*-Fe₃B (45–40%).

Оценка размера нанокристаллов в сплаве, отожженном при 473°С, проводилась по ширине линий на рентгенограмме с поправками на расщепление дублета $\alpha 1 - \alpha 2$ и инструментальное уширение, которое оценивалось по ширине линий эталона. Для этого экспериментальное распределение интенсивности в зависимости от угла рассеяния 2θ аппроксимировалось (методом наименьших квадратов) суммой двух функций вида

$$I(x) = \frac{A}{\left(1 + 1.66 \frac{(x-C)^2}{B^2}\right)^2},$$
(1)

расстояние между которыми, а также соотношения интенсивностей и ширин соответствуют спектральным линиям $\alpha 1$ и $\alpha 2$. Число 1.66 введено для того, чтобы параметр *B*, характеризующий ширину линии, представлял собой ширину на половине высоты максимума. Предполагалось, что все уширения линий связаны с малым размером нанокристаллов. Размер нанокристаллов



Рис. 2. Мессбауэровские спектры на ядрах⁵⁷ Fe при комнатной температуре в нанокристаллических сплавах $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$ (слева) и восстановленные функции распределений СТП P(H) (справа). a, b — отжиг в режиме 440°C/5 min, c, d — 450°C/5 min, e, f — 460°C/5 min, g, h — 473°C/5 min. I — распределение СТП P(H), увеличенное в 10 раз по оси ординат. На части g приведена также модельная обработка спектра по программе SPECTR.

вычислялся по формуле Шеррера

$$D = \frac{\lambda}{(B-b)\cos\Theta},\tag{2}$$

где *В* — ширина линии образца (в радианах), *b* — ширина линии эталона, λ — длина волны излучения. Длины волн $\lambda(\alpha 1) = 1.78892$ Å, $\lambda(\alpha 2) = 1.79278$ Å. Размер нанокристаллов, оцененный по ширине линий (110) и (200) для α -Fe с поправками на инструментальное уширение и дублет $\alpha 1-\alpha 2$, составляет 26 ± 3 nm. Это нижняя оценка для размера нанокристаллов, так как в уширение линии (110) может вносить вклад линия (330)

от фазы *t*-Fe₃B, причем линия (200) может быть уширена из-за микроискажений. Размер нанокристаллов *t*-Fe₃B оценивается как 47 ± 3 nm.

Данные электронной спектроскопии и рентгенографии отожженных аморфных сплавов $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$, опубликованные в литературе (см., например [13,14]), показали, что продолжительные отжиги выше температуры кристаллизации приводят к образованию фаз *t*-Fe₃B и α -Fe, однако доказательства того, что атомы хрома входят в фазы α -Fe и *t*-Fe₃B не приводятся.

На рис. 2 приведены мессбауэровские спектры отожженных сплавов $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$, измеренные при комнатной температуре, а также восстановленные функции распределения СТП P(H). Рис. 2 иллюстрирует эволюцию выделения кристаллической фазы в аморфной ленте в зависимости от температуры отжига. Как видно из рисунка, увеличение температуры отжига приводит к существенному изменению мессбауэровских спектров и, следовательно, локального магнитного состояния атомов железа в сплавах Fe₇₅Cr₁₀B₁₅. Наблюдается увеличение доли площади S_a (от общей площади S спектра), обусловленной ядрами ⁵⁷ Fe в нанокристаллической фазе α -Fe (область СТП 250–350 kOe), при одновременном уменьшении доли площади S_{am}, обусловленной ядрами ⁵⁷Fe в аморфной матрице. Из распределений СТП P(H) оценены S_a для нанокристаллов фазы α -Fe при отжигах в течение 5 min при 450, 460, 473°С. Они равны 3, 23 и 55% соответственно. Данные эффекта Мессбауэра показали, что сплав Fe₇₅Cr₁₀B₁₅ после отжига при 473°С состоит из нанокристаллов *t*-Fe₃B (диапазон СТП 0-200 kOe) и α-Fe (диапазон СТП 250-350 kOe). Отношение площадей в распределениях СТП P(H) фаз α -Fe и *t*-Fe₃B составляет 55:45 (\pm 5) и совпадает с данными, полученными методом рентгенографии.

Из распределений СТП, измеренных при температуре отжига 473°С, видно, что в нанокристаллической фазе α -Fe наблюдается, как минимум, три разрешенных состояния атомов железа, обусловленных тем, что атомы хрома входят в фазу α-Fe и замещают атомы железа, образуя фазу α-Fe(Cr). Обозначим состояния атомов железа в нанокристаллах α -Fe(Cr), имеющие *n* примесных атомов хрома в первой координационной сфере (КС), как Fe(n). Атомы железа в нанокристаллах α -Fe(Cr) имеют в первой КС следующее окружение: 1) первый пик (СТП H = 330.5 kOe для Fe(0)) обусловлен атомами железа, содержащими восемь атомов Fe в первой КС; 2) второй пик (H = 305.4 kOe для Fe(1)) — атомами железа, имеющими семь атомов Fe и один атом Cr в первой КС; 3) третий пик (H = 282.3 kOe для состояния Fe(2)) — атомами железа с шестью атомами Fe и двумя примесными атомами Cr в первой КС.

Определим количество хрома в нанокристаллах фазы α -Fe(Cr) при первой полной кристаллизации аморфного сплава, которая происходит при отжиге с температурой 473°С. Полагая, что атомы хрома случайно распределены в первой КС атомов железа, оценим концентрацию атомов хрома в нанокристаллах α -Fe. Вероятность P_{AB} обнаружения N_i атомов B (атомов хрома) на расстоянии R_i от атома A (атома железа) в *i*-сфере равна

$$P_{AB} = C_{Z_i}^{N_i} x^{N_i} (1 - x)^{Z_i - N_i},$$
(3)

$$C_{Z_i}^{N_i} = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!},$$
(4)

где R_i — радиус *i*-й координационной сферы; x — концентрация атомов B; Z_i — координационное число *i*-й сферы. В табл. 1 приведены вероятности P_{AB} и экспериментальные парциальные доли площадей для состояний

Таблица 1. Сверхтонкие поля H и парциальные доли площадей для состояний атомов железа в нанокристаллах сплава $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$ после отжига при различных температурах в течение 5 min

Фаза	Состояние железа	450°C		460°C		473°C		Pin
		H, kOe	S _a , %	H, kOe	S _a , %	<i>H</i> , kOe	$S_a,$ %	1 AB, %
$t-(Fe,Cr)_3B$	Fe ₁	-				78.65	34	
	Fe ₂	_	—	_	—	125.55	34	
	Fe ₃	_	—	_	—	175.7	32	
α -Fe(Cr)	Fe(0)	332.5	52	335.88	44	336.28	44	43
	Fe(1)	308.5	38	307.78	39	306.15	38	38
	Fe(2)	280.8	10	283.57	17	273.68	18	15

железа Fe(0), Fe(1) и Fe(2) в нанокристаллах α -Fe(Cr). Вероятность P_{AB} рассчитывалась для составов x = 8, 9, 10, 11, 12 at.% хрома в фазе α -Fe(Cr). Сравнение экспериментальных долей S_a и рассчитанных вероятностей для сплава со случайным распределением атомов показывает, что имеется хорошее согласие между значениями S_a и P_{AB} при содержании хрома $x \approx 10$ at.%. Полученные данные также позволяют сделать вывод, что атомы хрома действительно замещают атомы железа в нанокристаллах α -Fe(Cr) и образуют твердый раствор атомов хрома в нанокристаллической фазе α -Fe(Cr).

На рис. 2, *h* показано распределение СТП для нанокристаллического борида *t*-Fe₃B в отожженном сплаве Fe₇₅Cr₁₀B₁₅, а также его разложение на три гауссовских парциальных спектра для трех локальных состояний атомов железа в тетрагональном бориде *t*-Fe₃B в соответствии с тем, что тетрагональный борид содержит три неэквивалентных состояния атомов железа [8]. СТП для этих состояний равны H(1) = 78.65 kOe, H(2) = 125.55 kOe и H(3) = 175.7 kOe.

Для уточнения СТП на ядрах ⁵⁷Fe в нанокристаллах α-Fe и t-Fe₃B, содержащих атомы хрома, была проведена модельная обработка мессбауэровского спектра нанокристаллического сплава Fe₇₅Cr₁₀B₁₅ (по программе SPECTR). Предполагалось, что в сплаве содержатся шесть наиболее вероятных состояний атомов железа в соответствии с данными рис. 2, h: в нанокристаллах фазы α-Fe имеются три наиболее вероятные состояния атомов железа с разным числом атомов хрома в первой КС; в метастабильной фазе t-Fe₃B наблюдаются три неэквивалентных кристаллографических состояния атомов железа. Мессбауэровский спектр и результат модельной обработки приведены на рис. 2, g. Спектр представлен в виде экспериментальных точек, а парциальные компоненты — в виде линий для шести состояний атомов железа в нанокристаллических фазах: три в фазе α-Fe и три в фазе t-Fe₃B. В табл. 1 содержатся полученные значения СТП и доли площадей для шести локальных состояний атомов железа в каждой из нанокристаллических фаз (α -Fe(Cr) и t-(FeCr)₂B). Заметим, что сверхтонкие параметры, полученные при восстановлении функций распределений СТП P(H) (рис. 2, h) и модельной обработке мессбауэровского спектра сплава Fe₇₅Cr₁₀B₁₅, отожженного при 473° C, совпали в пределах ошибки.

Для экспериментального доказательства того факта, что атомы хрома в нанокристаллическом сплаве Fe₇₅Cr₁₀B₁₅ входят в фазу *t*-Fe₃B, был измерен мессбауэровский спектр аморфного сплава Fe₇₅B₂₅, отожженного при 520°С в течение 20 min (рис. 3). Рентгенографические измерения показали, что после отжига произошла полная кристаллизация, и сплав содержал кристаллические фазы *α*-Fe и *t*-Fe₃B в соотношении 17:83. Согласно [3], в метастабильной фазе *t*-Fe₃B содержатся три неэквивалентных кристаллографических состояния атомов железа. СТП на ядрах ⁵⁷Fe для состояний атомов железа в фазе α -Fe равно H = 331.5 kOe, а СТП для атомов железа в фазе t-Fe₃B приведены в табл. 2. СТП для трех неэквивалентных кристаллографических состояний атомов железа в фазе t-Fe₃B совпадают со СТП для данной фазы, измеренными в работе [3]. Заметим, что в фазе t-Fe₃B три различных атома железа содержат разное количество атомов железа и бора в ближайших координационных сферах: Fe₁ ($H_1 = 223.7 \, \text{kOe}$) — 10Fe + 4B, $Fe_2(H_2 = 263.2 \text{ kOe}) - 10Fe + 3B, Fe_3(H_3 = 285.2$ 12Fe + 2В. Сравнение значений СТП в фазе *t*-Fe₃B, полученных из мессбауэровских спектров для отожженного сплава Fe₇₅Cr₁₀B₁₅ (табл. 1), и СТП в фазе *t*-Fe₃B (табл. 2) показывает, что замещение 10 at.% железа хромом в сплаве Fe₇₅Cr₁₀B₁₅ приводит к значительному уменьшению СТП для каждого состояния атомов железа. Из приведенных выше данных следует, что в нанокристаллических сплавах Fe₇₅Cr₁₀B₁₅ (после отжига при температуре 473°С) атомы хрома замещают атомы железа в нанокристаллах фазы t-Fe₃B в трех кристаллографических неэквивалентных состояниях атомов железа.

СТП на ядрах ⁵⁷Fe в сплавах на основе Fe-В пропорциональны локальному магнитному моменту атома



Рис. 3. Мессбауэровский спектр (точки) и модельная обработка по программе SPECTR (сплошные линии) аморфного сплава Fe₇₅B₂₅ отожженного при 520°C.

Таблица 2. Сверхтонкие поля и локальные магнитные мо-
менты атомов железа в фазах t-Fe ₃ B и t-(Fe,Cr) ₃ B (для трех
локальные состояний атомов железа)

	t-F	e ₃ B	t-(Fe,Cr) ₃ B			
№ п/п	H, kOe (±0.3)	$\mu, \mu_{ m B}$ (± 0.04)	H, kOe (±0.3)	$\mu, \mu_{ m B}$ (± 0.04)		
1	223.7	1.49	79.2	0.53		
2	263.2	1.76	124.4	0.83		
3	285.2	1.90	189.0	1.26		

железа μ (Fe) [8]

$$H = D_p \mu(\text{Fe}), \tag{5}$$

D_p — константа поляризации. Согласно [8] где для аморфных сплавов Fe-B, метастабильных и стабильных боридов на основе железа, константа $D_p = -150 \,\mathrm{kOe}/\mu(\mathrm{Fe})$. В табл. 2 приведены оцененные по формуле (5) локальные магнитные моменты атомов железа. Из табл. 2 видно, что атом хрома сильно возмущает магнитные моменты атомов железа в t-(Fe,Cr)₃B. Следует отметить, что влияние атомов хрома на локальные магнитные моменты атомов железа $\mu({\rm Fe})$ в нанокристаллической фазе t-(Fe,Cr)₃В по сравнению с μ (Fe) в фазе *t*-Fe₃B значительнее для тех состояний атомов железа, которые содержат большее количество бора в ближайшей координационной сфере. Так, например, для состояния Fe₁ в *t*-Fe₃B $\mu_1(Fe) = 1.49 \mu_B$, в t-(Fe,Cr)₃В μ_1 (Fe) = 0.53 μ_B , а для состояния Fe₃ в t-Fe₃B $\mu_3(\text{Fe}) = 1.9\mu_B$, B *t*-(Fe,Cr)₃B $\mu_3(\text{Fe}) = 1.26\mu_B$.

4. Заключение

Исследование влияния кратковременных отжигов на локальную атомную и магнитную структуру аморфных сплавов Fe₇₅Cr₁₀B₁₅, полученных методом сверхбыстрой закалки из расплава, показало, что уже при температуре отжига 440°С в аморфной матрице начинают формироваться нанокристаллы фазы α -Fe размером $\sim 30\,\mathrm{nm}$. Полная кристаллизация аморфного сплава Fe₇₅Cr₁₀B₁₅ происходит при температуре отжига 473°С, и сплав содержит нанокристаллы фаз α -Fe(Cr) и t-(Fe,Cr)₃B. Размер нанокристаллов фазы α -Fe составляет 26 \pm 3 nm, а для фазы t-Fe₃B — 47 \pm 3 nm. Обнаружены три разрешенных состояния атомов железа в нанокристаллической фазе α -Fe(Cr), различающиеся количеством атомов хрома в первой КС атомов железа, и три неэквивалентных кристаллографических состояния атомов железа в фазе t-(Fe,Cr)₃B. Замещение атомов железа атомами хрома в фазе t-(Fe,Cr)₃В приводит к существенному уменьшению локальных магнитных моментов для состояний атомов железа в зависимости от количества атомов железа и бора в ближайших координационных сферах.

Список литературы

- I. Vincze, D.S. Bondreaux., M. Tegze. Phys. Rev. B 19, 4896 (1979).
- [2] В.С. Покатилов. Металлофизика, 5, 96 (1983).
- [3] J.C. Ford, J.I. Budnick, W.A. Hines, R. Hasegawa. J. Appl. Phys. 55, 6, 2286 (1984).
- [4] Y.D. Zhang, W.A. Hines, J.I. Budnick, M. Dhoi, F.H. Sanches, R. Hasegawa. J. Magn. Magn. Mater. 61, 162 (1986)
- [5] V. Pokatilov, N. Dyakonova. Hyperfine Interaction 59, 525 (1990).
- [6] В.С. Покатилов. ФТТ 51, 134 (2009).
- [7] В.С. Покатилов, Т.Г. Дмитриева. Изв. РАН. Сер. физ. 73, 8, 1159 (2009).
- [8] P. Panissod, J. Durand, J.I. Budnick. Nucl. Instrum. Meth. 199, 99 (1982).
- [9] В.С. Покатилов. ДАН СССР 257, 95 (1981).
- [10] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. J. Appl. Phys. 64, 6044 (1988).
- [11] М.А. Чуев, Письма в ЖЭТФ 82, 573 (2005).
- [12] В.С. Русаков. Мекссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Изд-во Ин-та ядерной физики, Алматы (2000). 430 с.
- [13] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов, В.П. Овчаров, О.Л. Утевская, Ю.Е. Чичерин. ФММ 64, 6, 1106 (1987).
- [14] М.А. Дроздова, А.М. Глезер, Ю.И. Красавин, А.А. Савин. ФММ 67, 5, 896 (1989).