

Нанопористость и магнитные характеристики аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$

© А.И. Слущер, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 20 апреля 2006 г.)

Проведены структурные и магнитные исследования аморфного сплава. Структурное состояние сплава изменялось приложением гидростатического давления 10 kbar. Методом рентгеновской дифракции под малыми углами зарегистрированы две фракции нанопор в сплаве со средними размерами ~ 30 и 140 nm. Приложение давления уменьшает размеры нанопор и увеличивает среднее расстояние между их границами. В результате действия давления максимальная магнитная индукция возрастает, а остаточная индукция уменьшается. Обсуждается возможная связь магнитных свойств сплава с нанопористостью.

PACS: 61.43.Jt, 75.50.Kj

В последние десятилетия значительное внимание уделяется получению, исследованию и применению аморфных металлических сплавов. Научный и технический интерес к таким объектам связан с их физическими свойствами: уникальным сочетанием высоких механических, электрических, коррозионных и магнитных характеристик [1–3]. В отношении магнитных свойств среди аморфных сплавов выделяются сплавы типа „ферромагнитный металл (Fe, Co, Ni — 70–90%)–неметалл (B, Si, C — 10–30%)“, которые являются технически важными магнитомягкими материалами с малой коэрцитивной силой и высоким значением индукции насыщения. На магнитные, так же как и на другие, свойства аморфных сплавов влияют их структурно-динамические характеристики — „дефекты“, характеризующие отличия сплава от „идеальной“ аморфной структуры. Сюда входят кластеры, насыщенные той или иной компонентой состава; зародыши кристаллизации; локальные концентрации внутренних напряжений. Особо выделим такие дефекты, как нанопоры. Нанопоры (размеры пор ~ 10 – 100 nm) образуются в процессе получения аморфных сплавов при сверхбыстрой закалке (спиннинговании) расплава и являются элементами структуры, удаление которых (например, за счет полного или частичного залечивания) не приводит к изменению характера симметрии и топологических характеристик аморфного состояния. Как показали исследования [4–7], параметры нанопористости (размеры и форма нанопор, их концентрация, распределение нанопор по размерам по объему сплава), существенно влияют на такие свойства аморфных сплавов, как прочность, микротвердость, температура вязкохрупкого перехода, закономерности кристаллизации и др.

Вопрос о влиянии нанопористости на магнитные свойства аморфных сплавов фактически не исследован. В настоящей работе измерялись характеристики нанопористости и магнитные характеристики при варьировании

структурного состояния аморфного сплава за счет воздействия гидростатического давления и сопоставлялись изменения магнитных характеристик и нанопористости.

Объектом был выбран аморфный сплав $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$. Образцы получались при спиннинговании в виде лент толщиной ~ 20 μm и шириной 15 nm. Аморфность структуры сплава контролировалась измерением рентгеновской дифракции в больших углах на излучении $\text{CuK}\alpha$ (длина волны $\lambda = 0.154$ nm).

Для исходных образцов сплава дифрактограмма показана на рис. 1, *a*. Можно видеть широкое „гало“, что свидетельствует об изначальной аморфности структуры.

Воздействие на структуру сплава осуществлялось приложением высокого гидростатического давления 10 kbar при $T = 293$ K продолжительностью 10 min. Образцы помещались в цилиндрическую часть пресса, заполненную жидким маслом, в которой создавалось давление. Для предотвращения при давлении внедрения масла в образцы они заключались в мягкую тефлоновую оболочку.

Дифрактограмма для подвергнутых давлению образцов приведена на рис. 1, *b*, откуда следует, что вид „гало“ фактически не изменился. Это означает, что и после барического воздействия сплав остался аморфным.

Перейдем к определению характеристик нанопористости сплава, которая исследовалась методом дифракции рентгеновских лучей под малыми углами (ДРМУ).

Для системы с монодисперсными сферическими включениями (поры — один из видов включения) индикатриса ДРМУ — зависимость интенсивности дифракции (I) от угла дифракции (φ) — приближенно описывается функцией Гинье [8]:

$$I(\varphi) \approx BNV^2\Delta\eta^2 \exp\left(-\frac{\pi^2}{5} \frac{D^2}{\lambda^2} \varphi^2\right), \quad (1)$$

где D и V — диаметр и объем включения; N — концентрация включений; $\Delta\eta$ — разность электронной плотности (числа электронов на единицу объема) матрицы и

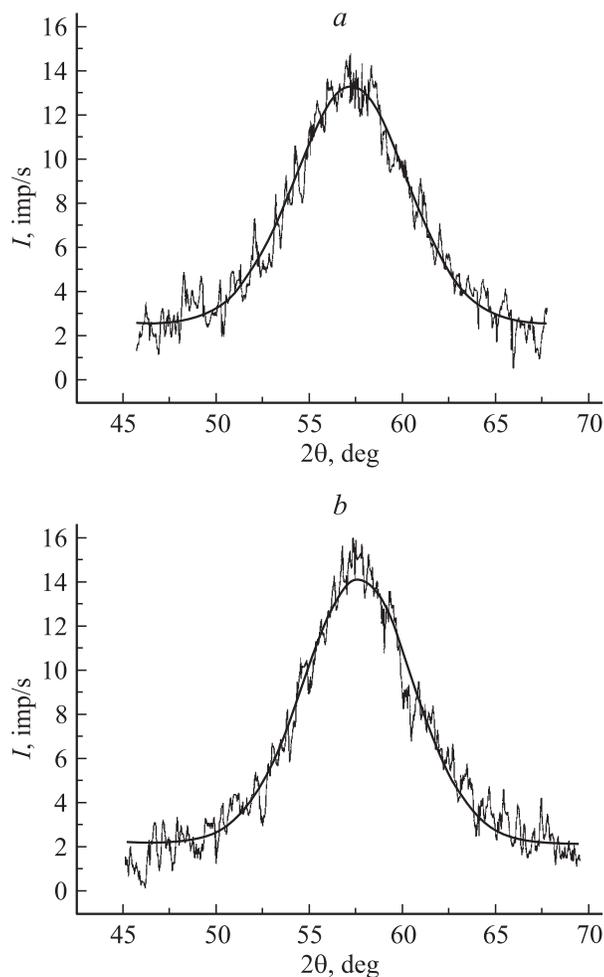


Рис. 1. Рентгеновская дифракция в больших углах. Излучение CuK_α . *a* — сплав в исходном состоянии, *b* — после действия гидростатического давления.

включения; λ — длина волны рентгеновского излучения; B содержит известные величины — интенсивность первичного пучка, коллимационные характеристики, заряд и массу электрона.

Если в системе имеется распределение включений по размерам с рядом дискретных значений размеров (D_i), то эффективно используется функция Порода: $\Phi(\varphi) = I(\varphi)\varphi^2$, которая в отличие от (I) является немонотонной и содержит ряд максимумов при углах $\varphi_i \approx 0.7\lambda/D_i$. Тогда по этим углам можно найти значение $D_i \approx 0.7\lambda/\varphi_i$, а по высоте максимумов $I(\varphi_i)\varphi_i^2$ — концентрацию включений с размерами D_i [9].

Именно такой способ определения размеров и концентрации нанопор в исследованном аморфном сплаве и применялся в данной работе. Измерения ДРМУ проводились на малоугловом дифрактометре при использовании фильтрованного излучения MoK_α ($\lambda = 0.07 \text{ nm}$) в диапазоне углов 0.9–15 угловых минут. По измеренным зависимостям $I(\varphi)$ строились функции Порода — $I(\varphi)\varphi^2$.

Для исходных образцов сплава полученная функция Порода представлена на рис. 2, кривая 1. Можно видеть немонотонный по углу ход функции с появлением двух максимумов, что свидетельствует о наличии в сплаве включений двух размеров. Из значений углов, отвечающих максимумам 1.2' и 6', находим значение $D_i \approx 0.7\lambda/\varphi_i$: 140 и 30 nm. Пока еще не идентифицируется природа включений.

Функция Порода для образцов сплава, подвергнутых действию давления, представлена на рис. 2, кривой 2. Видно, что и здесь функция является немонотонной с двумя максимумами. Но важно подчеркнуть отличие влияния приложенного к образцам давления на малоугловую дифракцию по сравнению с влиянием на большеугловую дифракцию. Если последняя, связанная только с ближним порядком в расположении атомов, после действия давления на образцы не изменилась (рис. 1), то малоугловая дифракция демонстрирует существенные изменения (рис. 2):

- оба максимума сместились в сторону больших углов, принявших значения: 2' и 8.6', что отвечает размерам включений 90 и 20 nm;

- снизилась интенсивность дифракции.

Данные факты позволяют сделать заключение о природе включений, обуславливающих малоугловое рассеяние. Смещение максимумов к большим углам, как уже было отмечено, означает в соответствии с соотношением $D_i \approx 0.7\lambda/\varphi_i$ уменьшение размеров включений, а следовательно, и их объема. Падение интенсивности (1) также связано с уменьшением объема включений.

Такое поведение малоугловой дифракции дает основание полагать, что регистрируемые этим методом включения являются пустоподобными, т. е. порами, поскольку представление о том, что гидростатическое давление (всестороннее сжатие) приводит к уменьшению объема пор, выступает как наиболее естественное. Трудно представить подобное влияние давления на включения иной

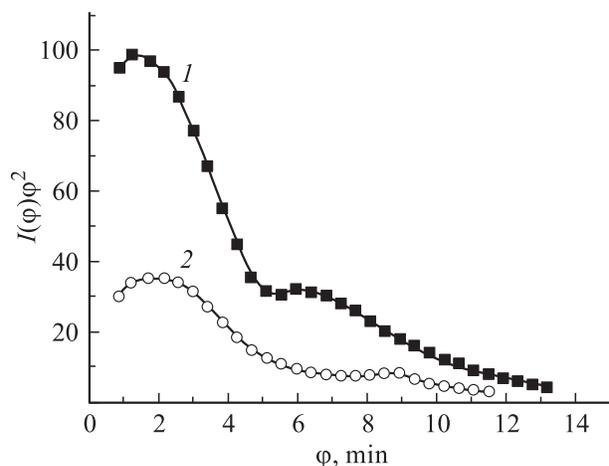


Рис. 2. Малоугловая функция Порода. Излучение MoK_α . 1 — сплав в исходном состоянии, 2 — после действия гидростатического давления.

Характеристики нанопористости и магнитные свойства сплава

Сплав	Данные по нанопористости									Магнитные характеристики	
	„мелкие“ нанопоры			„крупные“ нанопоры			общий относительный объем пор $Q = Q_S + Q_L$	уменьшение общего объема от давления ΔQ	увеличение плотности сплава от давления $\Delta\rho/\rho$	максимальная индукция B_m, T	остаточная индукция B_R, T
	размер D_S, nm	концентрация N_S, m^{-3}	суммарный относительный объем пор Q_S	размер D_L, nm	концентрация N_L, m^{-3}	суммарный относительный объем пор Q_L					
Исходный	30	$6 \cdot 10^{20}$	$7 \cdot 10^{-3}$	140	$3 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$			1.12	0.34
После действия гидростатического давления 10 kbar, 10 min при $T = 293 K$	20	$5 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{-3}$	90	$3 \cdot 10^{18}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$-7.8 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	1.22	0.27

природы. Подтверждение поровой природы регистрируемых включений будет приведено ниже на основе данных по изменению плотности образцов сплава в результате действия давления.

Исходя из заключения о поровой природе включений значение входящей в (1) величины $\Delta\eta$ принимаем равным средней электронной плотности сплава, рассчитанной по его химическому составу: $\Delta\eta \approx 2.1 \cdot 10^{30} m^{-3}$.

Пользуясь выражением (1), найденными значениями размеров пор (D_i), значением $\Delta\eta$, учетом коллимационных условий производим оценку концентрации пор. Значения размеров пор и их концентраций, как для исходных образцов, так и подвергнутых действию давления, включено в таблицу.

Таким образом, приходим к заключению о том, что в исследуемом аморфном сплаве имеются две фракции пор двух характерных размеров: „мелкие“ (их размер $D_S \sim 30 nm$) и „крупные“ (их размер $D_L \sim 140 nm$), разумеется, эти значения являются в большой мере усредненными. Масштаб размеров $\sim 30-140 nm$ дает основание называть эти поры „нанопорами“.

По данным D_i и N_i , предполагая нанопоры сферическими, оцениваем суммарный относительный объем каждой фракции пор до и после приложения давления: $Q_i \approx N_i V_i$, а также общий объем пор (сумма объемов обеих фракций). Все эти значения внесены в таблицу.

Из таблицы видно, что приложение давления к образцам сплава вызвало уменьшение рассчитанного по данным ДРМУ общего относительного объема нанопор на $7.8 \cdot 10^{-3}$ (т.е. $\Delta Q = -7.8 \cdot 10^{-3}$).

Это рассчитанное значение сопоставлялось с непосредственно измеренным изменением плотности образцов сплава, вызванным действием давления. Измерения плотности (ρ) образцов производились путем гидростатического взвешивания с точностью до $10^{-4} g/cm^3$. Обнаружено относительное возрастание плотности $\Delta\rho/\rho \approx 8.3 \cdot 10^{-3}$.

Как видно, имеется хорошее согласие рассчитанного (ΔQ) и измеренного ($\Delta\rho/\rho$) значений. Такое согласие подтверждает заключение о том, что регистрируемые методом ДРМУ включения являются нанопорами.

Констатируем, что действие высокого гидростатического давления вызвало уменьшение размеров нанопор в аморфном сплаве при практической неизменности их концентрации.

Перейдем к рассмотрению магнитных характеристик сплава. Производились измерения петли гистерезиса, из которой находились значения максимальной магнитной индукции (индукция насыщения) B_m и остаточной индукции B_R . Измерения проводились на феррометре А-5063 при $T = 293 K$ в полях $H = 80-1000 A/m$ на частоте 50 Hz. Было получено:

— в исходном состоянии образцов сплава $B_m = 1.12, B_R = 0.34 T$

— после действия давления $B_m = 1.22, B_R = 0.27 T$ (см. таблицу).

Можно видеть, что в результате действия давления магнитные характеристики сплава заметно улучшились: максимальная индукция возросла, а остаточная уменьшилась.

Обсудим возможную причину улучшения магнитных характеристик сплава с привлечением полученных данных по уменьшению нанопористости сплава. Исходим из предположения, что улучшение магнитных характеристик связано с повышением свободы динамики трансформации, т.е. мобильности магнитных доменов. Мобильность доменов заключается в смещении их границ и ориентировании, что требует достаточных размеров сплошной магнитной среды. Присутствие пор нарушает сплошность среды и уменьшает размеры областей „маневрирования“ доменов (средние размеры расстояний между границами пор).

По данным таблицы оценим средние расстояния между границами нанопор (L_i) и изменение этих расстояний в результате действия давления. Среднее расстояние

между центрами нанопор $l_i \approx N_i^{-1/3}$, где N_i — концентрация пор. Тогда среднее расстояние между границами нанопор

$$L_i \approx l_i - D_i \approx N_i^{1/3} - D_i.$$

Получаем в исходных образцах сплава: для „мелких“ пор $L_S \approx 90$, для „крупных“ $L_L \approx 560$ nm; после действия давления: $L_S \approx 84$, $L_L \approx 550$ nm.

Таким образом, приложение давления, вызвавшее уменьшение размеров нанопор, привело к увеличению промежутков сплошности между нанопорами, что может способствовать росту мобильности магнитных доменов.

Сравним относительные изменения величины промежутков сплошности и магнитных характеристик:

$$\frac{\Delta L_S}{L_S} \approx 0.11, \quad \frac{\Delta L_L}{L_L} \approx 0.09;$$

$$\frac{\Delta B_m}{B_m} \approx 0.09, \quad \left| \frac{\Delta B_R}{B_R} \right| \approx 0.20.$$

Можно видеть, что относительные изменения „нанопоровых“ и магнитных характеристик близки между собой, т. е. имеет место корреляция магнитных характеристик и характеристик нанопористости аморфного сплава.

Разумеется, намеченное объяснение улучшения магнитных характеристик за счет уменьшения нанопористости аморфного сплава носит предварительный, оценочный характер. В экспериментальном отношении требуется выяснение, насколько роль нанопор выступает как доминирующая, поскольку можно допустить влияние на магнитные характеристики и других факторов, зависящих от действия давления (например, внутренних напряжений, возможного текстурирования и др.), в теоретическом же плане требуется разработка механизма намагничивания в нанометровых участках магнитного сплава. Тем не менее установление и простой корреляции между магнитными и нанопоровыми характеристиками представляется интересным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы президиума РАН П-28 (проект 2.18) и Научной программы Санкт-Петербургского научного центра РАН.

Список литературы

- [1] Судзуки Ф., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М., 1987. 328 с.
- [2] Глезер А.М., Молотиллов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М., 1992. 206 с.
- [3] Метастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю.В. Ефимова. М., 1987. 317 с.
- [4] Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 1. С. 84–89.
- [5] Бетехтин В.И., Гюлиханов Е.Л., Кадомцев А.Г. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 8. С. 1420–1424.
- [6] Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Толочко О.В. // ФТТ. Т. 43. Вып. 10. С. 1815–1820.
- [7] Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Амосова О.В. // Изв. АН. Сер. физ. 2003. Т. 67. № 6. С. 818–822.

- [8] Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays L. 1995. 212 p.
- [9] Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., 1986. 198 с.