

ОСОБЛИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АМОРФНОГО СПЛАВУ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ

Г.В. Понеділок, А.К. Борисюк

*Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013*

Анотація. Виконано магнітний фазовий аналіз сплаву $Co_{77}Si_{11,5}B_{11,5}$ в аморфному стані та після відпалювання за температур 673 К, 773 К, 823 К, 1040 К. Визначено температури магнітного перетворення сплаву в аморфному та кристалічному станах, температурні інтервали процесів кристалізації.

Ключові слова: аморфні металеві сплави; намагніченість насичення, температура Кюрі, кристалізація.

1. Вступ

Аморфні сплави, отримані спінінгуванням металевих розплавів, є предметом інтенсивних досліджень останніх років. Зацікавленість цими об'єктами зумовлена унікальним поєднанням механічних, електричних, корозійних, а особливо магнітних властивостей. Зокрема, як магнітом'які матеріали з малою коерцитивною силою і високими значеннями індукції насичення [1] застосовують сплави типу феромагнітний метал (Fe, Co, Ni – від 70 % до 90 %) неметал (B, Si, C – від 10 % до 30 %). Ефективним засобом покращання експлуатаційних характеристик аморфних магнітом'яких сплавів є відпалювання, котре сприяє структурній релаксації та релаксації напружень. Однак перевищення під час відпалювання температури ізотермічної витримки понад певне порогове значення зумовлює стрімке зростання коерцитивної сили унаслідок перебігу процесів кристалізації [2]. Отже, кристалізація небажана для магнітом'яких аморфних матеріалів, проте корисна для магнітотвердих аморфних матеріалів. У роботі [1] припускають, що на початковій стадії кристалізації виникають високодисперсні кристаліти розміром близько 10 нм, в результаті чого утворюється структура, що складається з включень анізотропних за формою однодомених феромагнітних частинок у парамагнітній матриці, перемагнічування котрих здійснюється шляхом когерентного обертання векторів спонтанної намагніченості, що збезпечує високі гістерезисні властивості.

Сучасним підходом у розвитку технології виробництва магнітотвердих матеріалів є розроблення матеріалів з нанокмпозитною структурою, наприклад, на основі аморфних сплавів системи Nd–Fe–B. Багатофазна наноструктура магнітотвердого сплаву на основі Nd–Fe–B отримується в процесі кристалізації аморфного сплаву з певним номінальним складом [3], для сплаву $Nd_{33}Fe_{66,4-x}Cu_{1,5}B_{1,1}C_xT_1$ одержана коерцитивна сила 1300 кА/м при залишковій індукції 0,53Т. Отже, дані про температуру початку кристалізації є дуже важливими, оскільки можуть бути використані для вибору режимів термічної обробки аморфних металевих сплавів для отримання як магнітом'яких, так і магнітотвердих матеріалів.

Завданням цієї роботи було дослідження температурних залежностей магнітних властивостей під час нагрівання аморфного сплаву $Co_{77}Si_{11,5}B_{11,5}$ з метою виявлення закономірностей структурних та фазових перетворень під час термічної обробки та подальших процесів кристалізації.

2. Матеріали та методика дослідження

Досліджували температурні залежності магнітних властивостей аморфного магнітом'якого сплаву $Co_{77}Si_{11,5}B_{11,5}$ у вигляді стрічки, ширина якої 8 мм і товщина 25 мкм. Сплав був отриманий нанесенням рідкого металу під тиском через інжекційне сопло, виготовлене з плавленого кварцу, на

зовнішню поверхню мідного диска, що обертався з високою швидкістю. Швидкість охолодження становила близько $10^6 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$.

Магнітні вимірювання виконували за допомогою магнітометра з вібруючим зразком на зразках у формі кругів діаметром 4,5 мм, моделюючи необхідну термічну обробку (відпалювання) та відстежуючи характер фазових перетворень за допомогою неперервної реєстрації магнітних властивостей [4]. Температурні залежності питомої намагніченості насичення вимірювали в магнітному полі напруженістю $960 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ під час нагрівання та охолодження зі швидкостями $20 \text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$.

Рентгеноструктурний аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М. Використовували кобальтовий анод ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,7902 \text{ нм}$) з графітовим монохроматором, що забезпечував одержання імпульсів з поверхневого шару завглибшки до 10 мкм (напруга на трубці – 40 кВ, сила струму – 20 мА). Фазовий аналіз виконували на основі ідентифікаційних карт Картотеки ICDD з 1999 року.

3. Результати та їх обговорення

Спектр рентгенівської дифракції зразка аморфної стрічки фіксує гало в кутовому інтервалі 2θ від 40° до 70° (рис. 1, а). Фазовий аналіз піків на дифракційних кривих аморфного сплаву, відпаленого при 1040 К, вказує на наявність кристалічних фаз $\text{Co}-\beta$, $\text{Co}-\alpha$, Co_3B , Co_2Si , Co_2B (рис. 1, б).

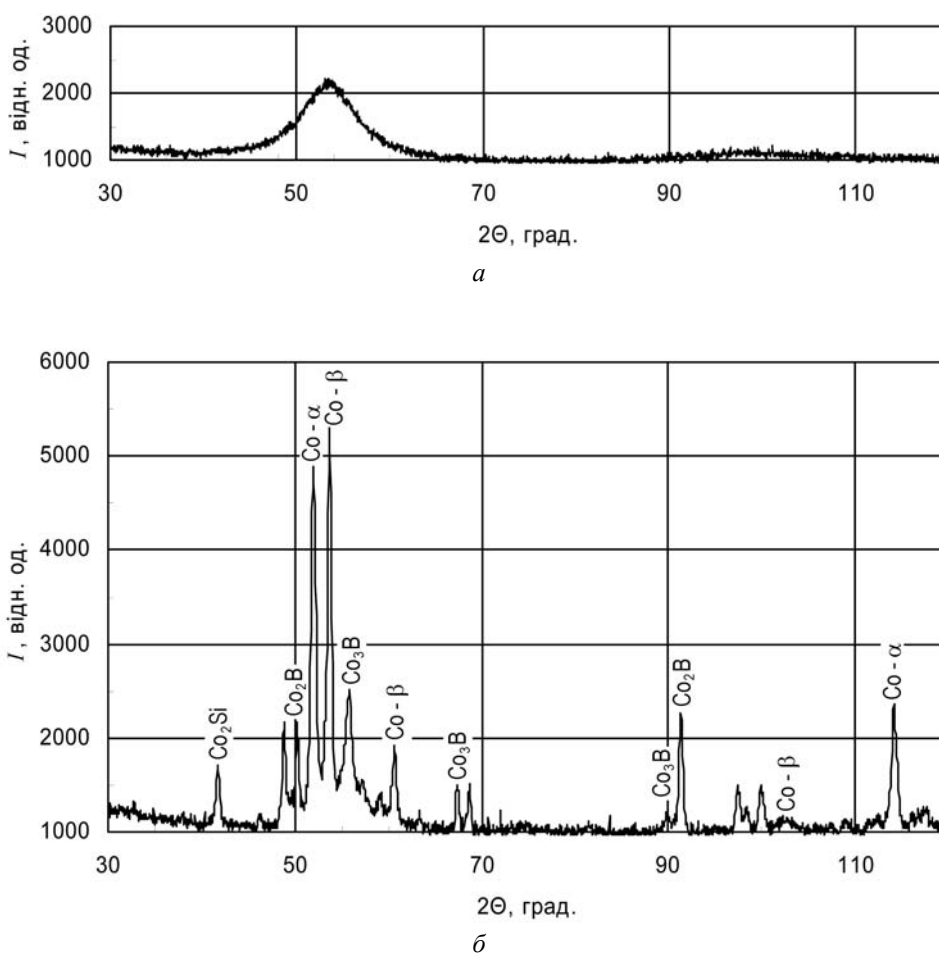


Рис. 1. Спектри рентгенівської дифракції сплаву $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$ в аморфному стані (а) та після нагрівання до 1040 К (б)

Аналіз кривих намагнічування зразків аморфних стрічок показав (рис. 2), що в області слабких магнітних полів намагніченість зростає пропорційно до напруженості зовнішнього магнітного поля, у сильних магнітних полях відбувається насичення, намагнічування аморфної стрічки проходить так, як і кристалічних феромагнетиків, що зумовлено тим, що в обох випадках

намагнічування відбувається шляхом легкого зміщення границь доменів і зворотного обертання вектора спонтанної намагніченості M_s . Коерцитивна сила має величину близько 200 А/м, що відповідає середнім значенням коерцитивної сили для магнітом'яких матеріалів. Для насичення необхідні доволі сильні магнітні поля, залишкова намагніченість мала. В результаті кристалізації після нагрівання до 1040 К спостерігали принципову зміну форми кривої намагнічування. Коерцитивна сила досягає значень $30 \cdot 10^3$ А/м.

Під час нагрівання сплаву спостерігається закономірне для феромагнетиків зниження намагніченості, котре набуває характеру різкого падіння при наближенні до температури Кюрі аморфного сплаву (рис. 3). Екстраполяцією цієї ділянки до осі температур визначають точку Кюрі феромагнітних сплавів. Під час нагрівання досліджуваного аморфного сплаву нульового значення намагніченість не досягає – процеси кристалізації, перша стадія котрих починається в області температури магнітного перетворення, викликають зростання намагніченості зі збільшенням температури.

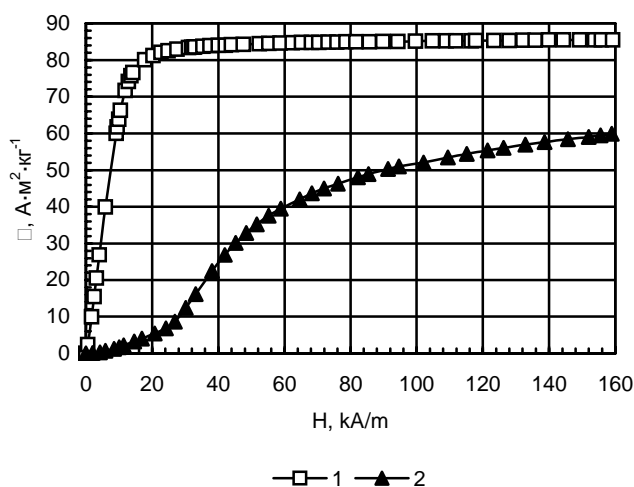


Рис. 2. Криві намагнічування сплаву $Co_{77}Si_{11.5}B_{11.5}$ в аморфному стані (1) та після нагрівання до 1040 К (2)

Точку Кюрі аморфного сплаву T_{C1} визначали побудовою модельної температурної залежності спонтанної намагніченості насичення сплаву відповідно до теорії Вейса–Гайзенберга. Температура магнітного переходу становила $T_{C1} = 715$ К і є близькою до визначеної у роботі [5] феромагнітної точки Кюрі аморфного сплаву $Co_{75}B_{25}$ (725 К). Необхідно відзначити певну умовність поняття точки Кюрі аморфних сплавів, в котрих температура магнітного переходу перевищує температуру початку кристалізації.

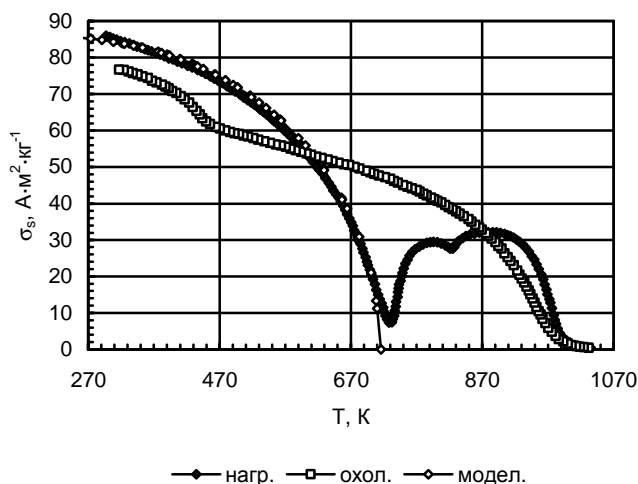


Рис. 3. Температурні залежності питомої намагніченості насичення аморфного сплаву $Co_{77}Si_{11.5}B_{11.5}$

Згідно із схемою процесу кристалізації аморфних сплавів, запропонованою в [1], при нагріванні загартованих аморфних сплавів спочатку в аморфній фазі при температурі T_{X1} починається виділення високодисперсної метастабільної фази MS-I, потім така змішана структура при температурі T_{X2} переходить в кристалічну метастабільну фазу MS-II, котра і перетворюється за високих температур на стабільну рівноважну структуру. Фаза MS-I – це дисперсні кристали основного металу, в нашому випадку кобальту, і майже не містить металоїдів, з аморфної матриці, що залишилася, виділяється невелика кількість фази Co_3B , швидкий ріст котрої призводить до зникнення аморфної фази. Для досліджуваного сплаву встановлено температури початку I та II стадій кристалізації: $T_1 = 710$ К, $T_2 = 820$ К. Температура Кюрі сплаву після кристалізації $T_{C2} = 990$ К. Відзначено, що температурні залежності питомої намагніченості насичення при ізотермічних витримках 1 год за температур нагрівання мають зворотний хід після нагрівання до температур, що не перевищують 680 К.

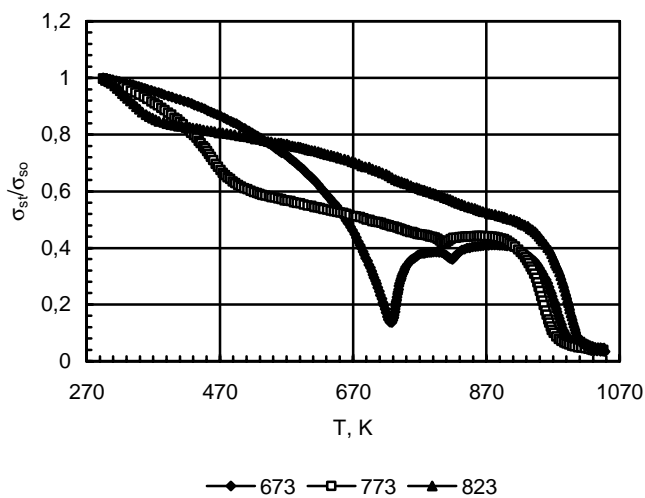


Рис. 4. Температурні залежності відносної питомої намагніченості насичення сплаву $Co_{77}Si_{11.5}B_{11.5}$ після ізотермічних витримок при 673 К, 773 К та 823 К

Температура оптимальної ізотермічної обробки сплаву за даними, наведеними у [6], становить 673 К. Така термічна обробка призводить до релаксації аморфної структури, при якій внутрішні напруження знижуються, в результаті магнітна анізотропія і закріплення границь доменів ефективно усуваються. Температурна залежність питомої намагніченості насичення зразка після відпалу при 673 К протягом 1 год практично не відрізняється від залежності для аморфного сплаву після гартування (рис. 4). Очевидно, процеси структурної релаксації, які спостерігаються при термічній обробці і призводять до підвищення ступеня гомогенності аморфної структури за рахунок композиційного впорядкування і в кінцевому результаті до зниження коерцитивної сили магнітом'яких аморфних сплавів [2], не впливають на температуру Кюрі та намагніченість насичення, як на величини, структурно нечутливі. В роботі [7] встановлено, що температура оптимального відпалу низки сплавів на основі заліза нижча за температуру Кюрі аморфного сплаву на 25 К. Для досліджуваного сплаву вказана різниця становила 40 К. Однак при перевищенні температурою термічної обробки певного значення спостерігається значне зростання коерцитивної сили, зумовлене процесами кристалізації.

Температурна залежність питомої намагніченості насичення після відпалу при 773 К (рис. 4) свідчить про те, що процеси першої стадії кристалізації під час відпалу завершилися. Відпал загартованого сплаву при 823 К протягом 1 год не приводить до завершення перетворень другої стадії кристалізації.

4. Висновки

1. Визначені температури магнітного перетворення аморфного сплаву $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$ та після кристалізації при 1040 К – 715 К та 990 К відповідно.
2. Встановлена температура початку кристалізації сплаву – $T_1 = 710$ К, значення котрої може бути використане для попереднього визначення інтервалу термічної обробки сплавів.
3. Магнітний фазовий аналіз придатний для контролю аморфності структури сплавів.

Література

1. Судзуки К., Фудзимото Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото: Пер. с япон. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
2. Немошкаленко В.В., Фоманова А.В., Ильинский А.Г. Аморфные металлические сплавы. – К.: Наукова думка, 1987. – 248 с.
3. Avramenko V.A., Bovda O.M., Bovda V.O. etc. Magnetic properties and structure of Nd-Fe-B melt-spun alloys for isotropic bonded magnets // *Functional Materials* – 2006. – №3, (13). P.478–483.
4. Кондир А.І., Борисюк А.К., Паздрій І.П., Швачко С.Г. Застосування вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів // *Вибрации в технике и технологиях*. – 2004. – № 2, (34). – С. 41–43.
5. Hasegawa, R.; Ray R Magnetization of glassy Co-B alloys // *Journal of Applied Physics*. – 1979, Vol. 50, P. 1586–1588.
6. Konieczny J., Dobrzański L.A., Frąckowiak J.E. Structure and magnetic properties of powder HITPERM material // *Archives of Materials Science and Engineering* 28 (2007). – P. 156–164.
7. Bednarska L., Haneczok G., Kovbuz M., Kotur B., Hertsyk O. Influence of Cu and Nb on the nanocrystallization and magnetic properties of the iron based amorphous alloys // *Physicochemical mechanics of materials*. – 2007. – № 6. – С.112–125.

ON SOME PECULIARITIES OF TEMPERATURE DEPENDENCES OF MAGNETIC PROPERTIES OF AMORPHOUS ALLOYS ON THE BASIS OF COBALT

G.V. Ponedilok, A.K. Borisjuk

*Lviv Polytechnic National University,
12, Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

Abstract. *The magnetic phase analysis of alloy $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{11,5}$ in an amorphous condition and after annealing at temperatures 673 K, 773 K, 823 K, 1040 K is carried out. The temperatures of magnetic transformation of an alloy in amorphous and crystal conditions, temperature intervals of processes of crystallisation were determined.*

Keywords: *amorphous metallic alloys, saturation magnetization, Curie temperature, crystallization.*