

УДК 538.245

МИКРОСТРУКТУРА И ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА БОРИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

**С. С. Кабанов, М. Б. Ляхова, О. В. Жданова, Е.М. Семенова,
Д. Ю. Карпенков, А. Ю. Карпенков**

Тверской государственной университет
кафедра магнетизма

Получены крупнозернистые сплавы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ со столбчатой структурой. По форме зерна близки к призмам с квадратными или прямоугольными сечениями, размер зерен составляет 50...200 мкм. Вторичные фазы наблюдались только на границах зерен, их объем не превышал 5 %. Показано, что конфигурация доменной структуры образцов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ соответствует различным типам магнитокристаллической анизотропии (МКА). Сплав Fe_2B характеризуется МКА типа «легкая плоскость», сплавы $\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{B}$ и FeCoB – МКА типа «легкая ось», в сплаве $\text{Fe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{B}$ наблюдается состояние со спин-переориентационным переходом типа «легкая ось» – «легкая плоскость».

Ключевые слова: *магнитокристаллическая анизотропия, спин-переориентационный переход, доменная структура*

1. Введение. Современные магнитные материалы находят широчайшее применение в различных областях техники. На основе сплавов редкоземельных металлов (РЗМ, R) с металлами группы железа разработан ряд современных магнитотвердых материалов, к их числу относятся SmCo_5 , R-Zr-Co-Cu-Fe и Nd-Fe-B. Однако в последние годы промышленность многих стран испытывает трудности с поставками РЗМ. Основная добыча сырья для производства РЗМ ведется в Китае, который начал вводить ограничения на экспорт РЗМ, чтобы удовлетворить потребности национальной развивающейся промышленности. Нехватка сырья на рынке РЗМ приводит к значительному повышению цен на данную группу металлов. В связи с этим в настоящее время повышенный интерес исследователей вызывают сплавы, не содержащие РЗМ. Это связано с поиском новых химических соединений и их дальнейшим использованием в качестве недорогих магнитных материалов. К магнитным сплавам данного типа относятся бориды кобальта и железа. Кроме того, многие химические соединения на основе железа, кобальта и бора обладают особенностями магнитокристаллической анизотропии (МКА) и испытывают спин-

переориентационные переходы (СПП) в наиболее доступном для исследования интервале температур. Как бинарные системы Fe-B и Co-B, так и тройная система Fe-Co-B исследованы недостаточно полно. Известно, что в этих системах образуются химические соединения M_2B ($M = Fe, Co$), которые имеют тетрагональную кристаллическую решетку. Данных о магнитных свойствах и МКА этих соединений очень мало, а доменная структура (ДС) практически не исследована.

В работах [1–2] построена магнитная фазовая диаграмма для системы сплавов $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$, на которой показаны концентрационные зависимости температуры Кюри T_C и обозначены температуры фазовых переходов. Показано, что в системе $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ возможны два спин-переориентационных перехода. Для соединений $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ с небольшим содержанием кобальта при изменении температуры реализуется СПП типа «легкая плоскость» – «легкая ось». Для соединений $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ с содержанием кобальта 55...85 ат.% при температуре ~600 К реализуется СПП типа «легкая плоскость» – «легкий конус». В результате анализа известных данных о МКА соединений $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ в данной работе в качестве объектов исследования были выбраны составы, представленные в Табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Составы исследуемых образцов

Fe_2B	$x = 0$	МКА типа «легкая плоскость»
$Fe_{1,84}Co_{0,16}B$	$x = 0,08$	СПП типа «легкая ось»– «легкая плоскость»
$Fe_{1,8}Co_{0,2}B$	$x = 0,1$	МКА типа «легкая ось»
$FeCoB$	$x = 0,5$	МКА типа «легкая ось»

2. Методика эксперимента. Для приготовления слитков выбирались исходные металлы максимально высокой чистоты. Сплавы получали методом высокочастотной индукционной плавки в установке «Донец-1» в тиглях из алунда в атмосфере особо чистого аргона. Масса полученных исходных слитков составляла 20...50 г. Для получения крупнозернистых слитков применялась следующая методика. Куски железа, кобальта и порошок бора помещались в тигель и нагревались в индукционной печи до температуры ~1700°C. При этой температуре железо и кобальт полностью расплавились, так как точка плавления железа равна 1539°C, а кобальта – 1495°C. Бор, имеющий более

высокую точку плавления – 2030 °С, просто растворялся в жидком металле. Охлаждение слитка расплава от температуры нагрева до реальной температуры кристаллизации, то есть в интервале приблизительно 1700...1500°С проводилось достаточно медленно со средней скоростью ~5...10°С/с. Термические обработки сплавов проводились в трубчатой трехзонной печи TZF 15/610, оснащенной восьмисегментным температурным программатором и вакуумной системой CDK 180 + МЗТ (Великобритания, Carbolite). Перед термическими обработками небольшие части слитка массой 5–10 г помещались в кварцевую трубку, которая сначала откачивалась до высокого вакуума, а затем герметически запаивалась. После термической обработки для извлечения образца запаивающая кварцевая ампула разрушалась.

Микроструктура и доменная структура исследовалась на металлографическом микроскопе Neophot-30. Шлифы готовились вручную на стеклянных пластинах с применением алмазных паст с размерами частиц абразива от 10 до 3 мкм, полировка осуществлялась на пастах крупностью 2...0,5 мкм на фильтровальной бумаге. После каждой смены пасты проводилась ультразвуковая очистка образцов в этиловом спирте. Микроструктура образцов выявлялась методом электрохимического травления в насыщенном растворе хромового ангидрида (CrO₃) в ортофосфорной кислоте (H₃PO₄) [3]. Доменная структура образцов исследовалась методами полярного эффекта Керра и порошковых осадков. В методе Акулова-Биттера использовался магнитный коллоид на основе керосина. Поскольку керосиновая суспензия практически не высыхает, это давало возможность наблюдать движение доменных границ образца в поле постоянного магнита, который подносился близко к образцу. Определение объемного содержания фаз в сплавах проводилось методом узловых точек (методом А.А. Глаголева) [4].

3. Результаты и их обсуждение. Для проведения металлографических исследований структуры сплавов (Fe_{1-x}Co_x)₂V были приготовлены шлифы на произвольно ориентированных плоскостях поликристаллических слитков. Для шлифовки и полировки использовались алмазные пасты с различной крупностью абразива. Однако даже после механической полировки на пасте с размером алмазного порошка менее 0,5 мкм на поверхности шлифа оставались

мелкие царапины. Этот эффект связан с невысокой твердостью исследованных сплавов, содержащих кобальт и железо. Для устранения дефектов шлифовки и напряженного поверхностного слоя шлифы подвергались электрохимической обработке. Картины микроструктуры сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ приведены на рис. 1.

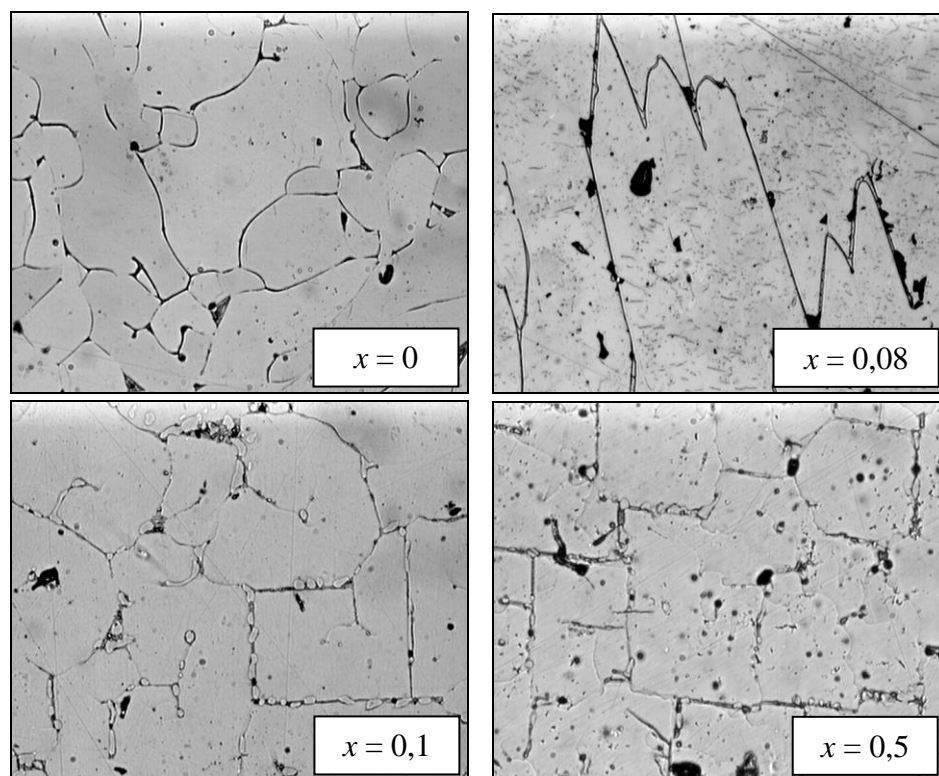
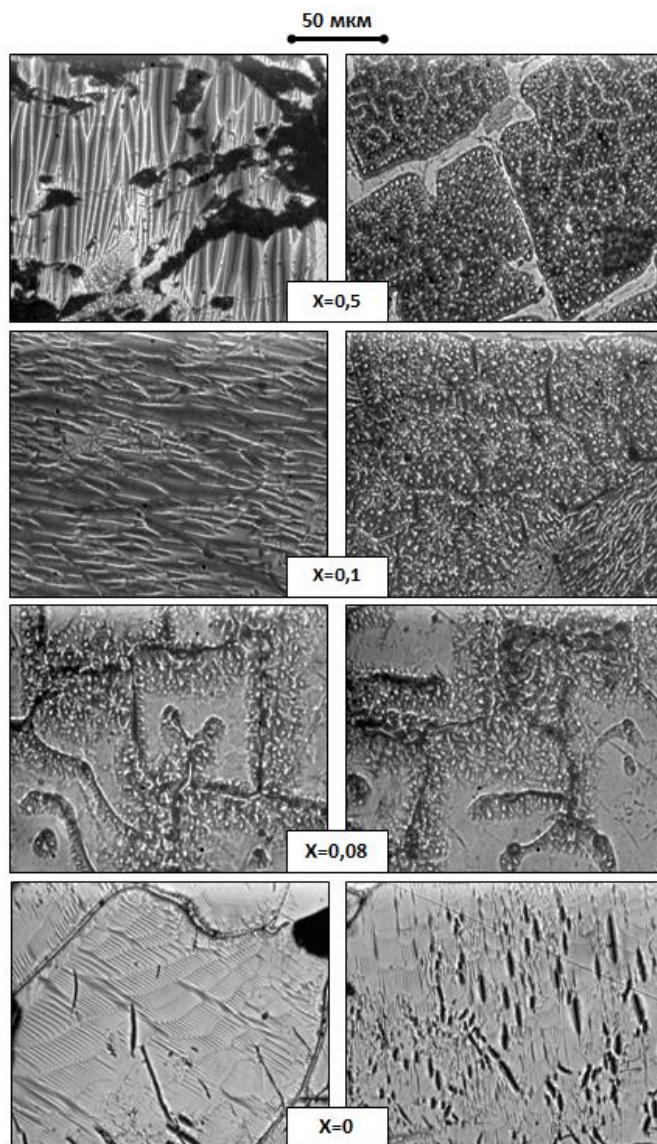


Рис. 1. Микроструктура сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$

Видно, что все исследованные сплавы находятся в практически однофазном состоянии. Вторичные фазы наблюдаются только на границах зерен. Оценка методом стереометрической металлографии показала, что объем вторичных фаз во всех сплавах не превышает 5 об.%. Проведение термического магнитного анализа подтвердило однофазное состояние исследованных сплавов, на температурных зависимостях восприимчивости в интервале температур 20–500°C пиков не обнаружено. Как видно из рис. 1, в процессе медленного охлаждения слитка от температуры плавления получены крупнозернистые сплавы,

средний размер зерен исследованных сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ составляет 50...200 мкм. Важно отметить, что сечения многих зерен имеют правильную форму квадратов или прямоугольников. Можно предположить, что сплавы имеют столбчатую структуру, а форма столбчатых зерен близка к призмам с квадратным или прямоугольным основанием. Проведение рекристаллизационных термических обработок с целью дальнейшего увеличения размеров зерен сплавов на настоящем этапе работы успехом не увенчались.



Р и с . 2. Доменная структура сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$

Для выявления доменной структуры образцов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{V}$ в основном применялся метод порошковых осадков (рис. 2), в некоторых случаях удалось получить изображение доменов методом полярного эффекта Керра. Конфигурации доменной структуры образцов $\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{V}$ ($x = 0,1$) и FeCoV ($x = 0,5$) типичны для соединений с МКА типа «легкая ось» [5, 6]. На поверхностях зерен, параллельных оси c кристаллической структуры, наблюдаются полосовые домены, на базисных плоскостях зерен – домены в виде «звездочек», при промежуточной ориентации поверхности зерен – «каплевидные» домены (рис. 2). В поликристалле Fe_2V ($x = 0$) выявлены конфигурации доменной структуры, характерные для соединений с МКА типа «легкая плоскость» [7]. При различной ориентации поверхности зерен наблюдаются как основные полосовые домены, так и сложные картины модулированных структур. Наиболее интересным объектом исследования оказался сплав $\text{Fe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{V}$ с концентрацией кобальта 8 ат.%, в котором при комнатной температуре наблюдается состояние, близкое к СПП «легкая ось» – «легкая плоскость». На картинах порошковых осадков хорошо видно, что процесс СПП начинается с границ зерен. Вблизи границ зерен при комнатной температуре наблюдаются домены в виде «звездочек», типичные для МКА «легкая плоскость», а основной объем зерен практически свободен от магнитной суспензии. Нагрев образца до температур $\sim 50^\circ\text{C}$ показал, что с увеличением температуры зоны с доменной структурой «звездочек» постепенно расширяются к центру зерен.

4. Заключение. Получены крупнозернистые сплавы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{V}$ со столбчатой структурой. По форме зерна близки к призмам с квадратными или прямоугольными сечениями, размер зерен составляет 50...200 мкм. Вторичные фазы наблюдаются только на границах зерен, их объем не превышает 5 об. %. Показано, что конфигурация доменной структуры образцов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{V}$ соответствует различным типам МКА: сплав Fe_2V характеризуется МКА типа «легкая плоскость», сплавы $\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{V}$ и FeCoV – МКА типа «легкая ось», – сплав $\text{Fe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{V}$ – СПП «легкая ось» – «легкая плоскость».

Список литературы

1. Cadeville M.C., Vincze I. Nuclear magnetic resonance of ^{59}Co in $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{B}$ ferromagnetic borides // J. Phys. F. 1975. V. 5. Number 4. P.790-799.
2. Takacs L., Cadeville M.C, Vincze I. Mossbauer study of the intermetallic compounds $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ and $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$ // J. Phys. F. 1975. V. 5. Number 4. P.800-811.
3. Пшеничников Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов. М., – 1974. –71 С.
4. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография // М.: Металлургия. 1970. 375 С.
5. Киттель Ч. Физическая теория ферромагнитных областей самопроизвольной намагниченности. В сб.: Физика ферромагнитных областей. М.: ИЛ, 1951. С.19-116.
6. Hubert A., Schafer R. Magnetic Domains. The Analysis of Magnetic Microstructures // Springer. 1998.
7. Ляхова М. Б. , Семенова Е. М., Скоков К.П. и др. Доменная структура монокристаллов R_2M_{17} ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) с магнитокристаллической анизотропией типа «легкая плоскость» // Горный информационно-аналитический бюллетень. Москва, МГГУ. 2007. С.404-413.

MICROSTRUCTURE AND DOMAIN STRUCTURE OF IRON AND COBALT BORIDES

**S. S. Kabanov, M. B. Lyakhova, O. V. Zhdanova, E. M. Semyonova,
D. Yu. Karpenkov, A. Yu. Karpenkov**
Tver State University, 170100 Tver
Chair of Magnetism

Coarse-grained $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ alloys with columnar structure were synthesized by melting. The obtained crystallite shapes were of nearly prismatic form with nearly square or rectangular cross-sections. The grain size was of the order of 50...200 μm . The secondary phases of total volume not exceeding 5 % was observed only at the grain boundaries. It is shown that the domain structure configurations of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ samples correspond to different types of magnetocrystalline anisotropy (MCA). The Fe_2B alloys are characterized by the MCA of the easy plane type, $\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{B}$ and FeCoB – by the easy axis MCA type, while a spin orientation transition from the easy axis to easy plane MCA type is observed in $\text{Fe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{B}$.

Keywords: *magnetocrystalline anisotropy, spin-reorientation transitions, domain structure*

Об авторах:

КАБАНОВ Сергей Сергеевич – магистрант физико-технического факультета Тверского государственного университета (ТвГУ); *e-mail:* s.s.kabanov@gmail.com;

ЛЯХОВА Марина Борисовна – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры магнетизма ТвГУ; *e-mail:* Lahova M B@mail.ru;

ЖДАНОВА Ольга Викторовна – канд. физ.-мат. наук, ассистент кафедры магнетизма ТвГУ; *e-mail:* zhdanovaov2009@rambler.ru;

СЕМЕНОВА Елена Михайловна – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры магнетизма ТвГУ; *e-mail:* Semenova E M@mail.ru;

КАРПЕНКОВ Дмитрий Юрьевич – канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер кафедры магнетизма ТвГУ; *e-mail:* Karpenkov D Y@mail.ru;

КАРПЕНКОВ Алексей Юрьевич – канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер кафедры магнетизма ТвГУ; *e-mail:* Karpenkov Alex@mail.ru.