

УДК 548:537.611.44

## МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОБЪЕМНЫХ СПЛАВОВ $(\text{Co-P})_{100-x}\text{Cu}_x$

© 2017 г. Л. А. Кузовникова<sup>1</sup>, Е. А. Денисова<sup>2,3,\*</sup>, С. В. Комогорцев<sup>2</sup>, И. В. Немцев<sup>4</sup>,  
Р. С. Исхаков<sup>2</sup>, Л. А. Чеканова<sup>2</sup>, В. К. Мальцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Красноярский институт железнодорожного транспорта – филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Иркутский университет путей сообщения”, Иркутск

<sup>2</sup>Институт физики имени Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск

<sup>3</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск

<sup>4</sup>Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск

\*E-mail: len-den@iph.krasn.ru

Проведены магнитоструктурные исследования объемных наноструктурированных композиционных материалов Co–P/Cu, изготовленных методом динамического компактирования. Определены характеристики магнитной микроструктуры полученных материалов. Показано, что использование композиционных частиц позволяет получать массивные материалы с сохранением структуры и основных магнитных характеристик исходных порошков.

DOI: 10.7868/S0367676517030255

### ВВЕДЕНИЕ

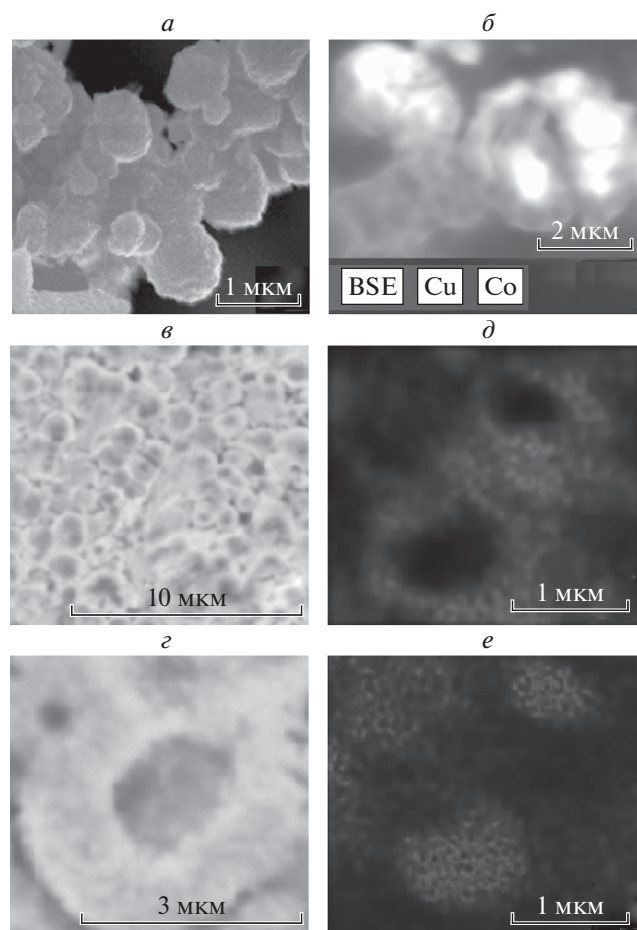
В последние годы разработка методов изготовления объемных наноструктурированных металлических материалов становится одним из наиболее актуальных направлений современного материаловедения. Наиболее освоены технологии прессования в высоком вакууме, спекание под давлением, горячее изостатическое прессование, интенсивная пластическая деформация и высокотемпературная газовая экструзия [1–3]. Один из эффективных способов получения объемных образцов – динамическое компактирование, позволяющее изготавливать массивные материалы с фазами в метастабильном состоянии [4]. В нашей работе представлены результаты получения массивных наноструктурированных материалов методом динамического компактирования порошков с композиционными частицами “ядро–оболочка”: Co(P)/Cu. Было показано [5], что особенности магнитных свойств наноструктурных ферромагнетиков обусловлены особенностями микромагнитной структуры этих материалов. Для оптимизации магнитных свойств наноструктурированных сплавов актуально установление связи между макроскопическими и микроскопическими параметрами материала. Для наноструктурных ферромагнетиков эта связь описывается моделью случайной магнитной анизотропии, в которой

спиновая система ферромагнетика, а следовательно, и основные прикладные характеристики материалов (например, коэрцитивная сила и магнитная проницаемость) определяются следующими микроскопическими параметрами: константой обменного взаимодействия  $A$ , намагнитченностью  $M_s$ , константой локальной магнитной анизотропии  $K$  и размером зерен (кластеров)  $2R_c$  [6, 7]. Цель нашего исследования – изучение магнитных свойств и характеристик магнитной микроструктуры объемных наноструктурированных сплавов Co(P)/Cu.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве прекурсоров для динамического компактирования использовали порошки с композиционными частицами типа “ядро–оболочка”.

На первом этапе методом химического осаждения были получены порошки  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  (аморфный сплав), в качестве восстановителя использовали гипофосфит натрия. На втором этапе на Co(P) частицы была нанесена кристаллическая оболочка из меди различной толщины. В растворах химического меднения в качестве восстановителя использовали формальдегид. Объемные образцы были изготовлены методом динамического компактирования при плоской схеме пресс-



**Рис. 1.** РЭМ-изображения композиционных частиц порошка  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}/\text{Cu}$  (а, б), и EDX карта распределения элементов в частицах порошка; шлифов объемных образцов  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$  (в) и  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{30}/\text{Cu}_{70}$  (г), изготовленных динамическим компактированием частиц  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}/\text{Cu}$ , и EDX-карты распределения меди (д) и кобальта (е) в прессовке.

сования. Структура, морфология и фазовый состав компактов исследовали методами электронной микроскопии (ТМ 3000), рентгеновской дифракции (ДРОН-3) и ядерного магнитного резонанса. Спектры ЯМР записывали методом спинового эха. Измерения низкотемпературных и полевых зависимостей намагниченности выполняли на вибрационном магнитометре в области полей от 0 до 14 кЭ и температур 77–300 К. Резонансные характеристики измеряли на стандартном спектрометре ЭПА-2М (частота 9.2 ГГц). Параметры магнитной микроструктуры (размер области магнитных корреляций, так называемого стохастического магнитного домена и эффективная анизотропия в них, пространственная размерность спиновой системы) рассчитывали, используя развитый на основе модели случайной анизотропии метод корреляционной магнитометрии, основанный на

изучении закона приближения намагниченности к насыщению (ЗПН) [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б приведены РЭМ-изображение композиционных частиц  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}/\text{Cu}$ , карты распределения элементов в частицах по данным EDX-анализа. Было установлено, что композиционные частицы имеют сферическую форму для всех исследуемых концентраций фосфора и меди. Толщина слоя меди (в зависимости от ее содержания) изменялась от 0.1 мкм для  $(\text{Co}-\text{P})_{80}/\text{Cu}_{20}$  порошков до 0.8 мкм для  $(\text{Co}-\text{P})_{10}/\text{Cu}_{90}$ . Образцы после динамического компактирования представляют собой сплошные металлические пластины размером  $15 \times 8 \times 2$  мм без видимых трещин и пор. Для более детального анализа изучены изломы и шлифы компактированных образцов. На рис. 1в–1е приведены РЭМ-изображения шлифов продольного среза прессовок  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$  и  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{30}/\text{Cu}_{70}$  и EDX-карты распределения элементов в них. Видно, что  $\text{Co}(\text{P})$ -ядро композиционных частиц после прохождения ударной волны при давлении прессования  $P < 3.2$  ГПа сохраняет практически сферическую форму. Сплошность прессовок обеспечивается за счет более пластичной медной оболочки (меди соответствуют более светлые участки на РЭМ-изображениях). Отметим, что дифрактограммы  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{100-x}/\text{Cu}_x$  композиционных частиц и компактов практически совпадают с дифрактограммами чистой меди, которые показывают, что существенные изменения структуры образцов в процессе динамического компактирования при выбранных условиях не наблюдаются.

Для получения дополнительной информации об изменениях в ближайшем окружении атома  $\text{Co}$  и магнитной микроструктуре композиционных частиц, происходящих в процессе компактирования порошков  $\text{Co}(\text{P})/\text{Cu}$ , был использован комплекс магнитоструктурных исследований. Методом ядерного магнитного резонанса было установлено, что в частицах исходных порошков большинство атомов кобальта имеют ближайшее окружение ГЦК-типа с небольшим количеством ГПУ-позиций. УВН приводит к более однородному состоянию сплава  $\text{Co}(\text{P})$  и возрастанию числа атомов кобальта с ГПУ-типом ближайшего окружения. На рис. 2 представлены спектры ЯМР, записанные при  $T = 77$  К для компактов с различной толщиной медной оболочки. Наблюдаемая форма спектров ЯМР для объемных образцов всех составов указывает на гетерофазное строение ферромагнитной  $\text{Co}(\text{P})$  фазы: сосуществуют атомы кобальта с ГПУ- и ГЦК-типами ближайшего окружения. Отношение количества атомов с ГПУ- и ГЦК-симметрией ближайшего окружения не-

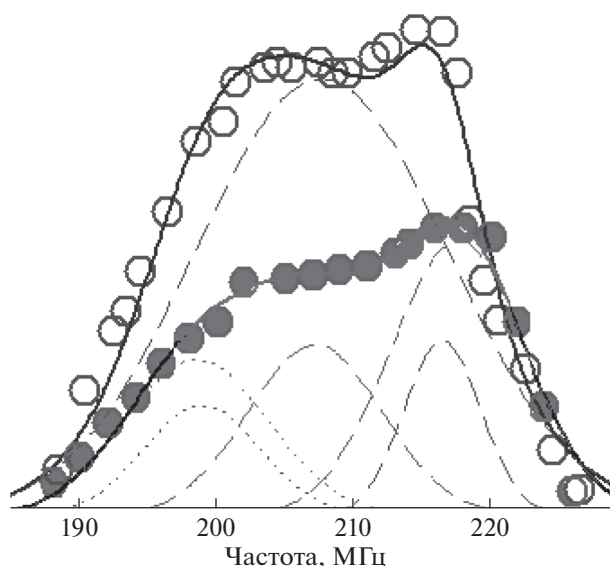


Рис. 2. Спектры ЯМР-прессовок  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{100-x}/\text{Cu}_x$  с различным содержанием меди ( $x = 20\%$  – незаштрихованные кружки,  $x = 40\%$  – заштрихованные кружки).

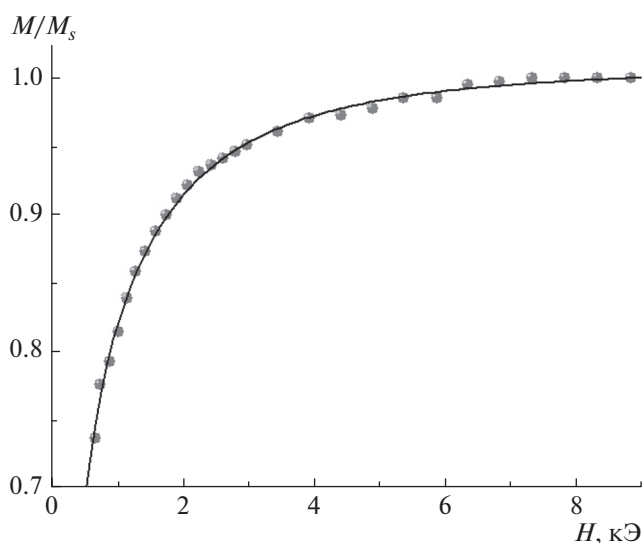


Рис. 3. Кривая намагничивания для объемного образца  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$ . Сплошная линия – результат подгонки формулой (1).

сколько различно для компактов с различной толщиной медной оболочки. С увеличением содержания меди растет доля атомов кобальта с ГЦК-симметрией ближайшего окружения.

Установлено, что намагниченность насыщения убывает монотонно с увеличением концентрации меди в исходных частицах от 800 до 240 Гс в ряду концентраций меди от 0 до 90 ат. % и практически не изменяется при ударно-волновом нагружении. Образцы для измерения кривых намагничивания были вырезаны из прессовок в виде плоскопараллельных пластинок с размерами  $3 \times 7 \times 1$  мм. Оказалось, что кривые намагничивания, измеренные при взаимно перпендикулярных направлениях внешнего поля относительно пластинки, практически совпадают так же, как и спектры ферро-магнитного резонанса, записанные при различных ориентациях образца относительно внешнего поля. Следовательно, в случае композиционных объемных образцов  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{100-x}/\text{Cu}_x$  диполь-дипольное взаимодействие не определяет форму кривой намагничивания для всех исследуемых значений  $x$ . Основной вклад в случае компактов  $\text{Co}(\text{P})/\text{Cu}$  вносит анизотропия формы  $\text{Co}(\text{P})$  частиц. После учета размагничивающего поля гранул  $(4\pi M_s/3)$  композиционные сплавы исследовались методом корреляционной магнитометрии. Наилучшей подгонкой кривых приближения намагничивания к насыщению в этих материалах является ЗПН вида

$$M(H) = M_s \left( 1 - aH_a^2 H^{-1/2} \left( H^{3/2} + H_R^{3/2} \right)^{-1} \right), \quad (1)$$

где  $H_a = 2K/M_s$  – поле локальной магнитной анизотропии,  $H_R = 2A/M_s R_c^2$  обменное корреляционное поле, выше которого справедлив закон Акулова, а ниже реализуется степенная зависимость вида  $H^{-n}$  с показателем, зависящим от размерности неоднородности анизотропии [9]. Наблюдаемая нами в  $\text{Co}(\text{P})/\text{Cu}$ -компактах зависимость в модели случайной магнитной анизотропии соответствует трехмерной упаковке обменно-связанных зерен. На рис. 3 представлена кривая намагничивания для объемного образца  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$ , полученного динамическим компактированием, сплошной линией показан результат подгонки формулой (1). Значения величин поля локальной анизотропии  $aH_a$ , корреляционного поля  $H_R$ , поля анизотропии стохастического домена  $\langle aH_a \rangle$  и его размера  $R_f$  представлены в таблице. По сравнению с исходными порошками консолидированные материалы характеризуются меньшими значениями поля локальной анизотропии. Об-

Характеристики магнитной микроструктуры компактов  $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{100-x}/\text{Cu}_x$

Весовая доля меди, %	$aH_a$ , КЭ	$H_R$ , КЭ	$\langle aH_a \rangle$ , Э	$R_f$ , нм
0	2.1	6.2	82	55
20	0.9	2.3	60	70
40	1.4	3.1	130	45
50	0.8	1.4	140	47
70	0.8	1.5	120	45

наружено, что ударно-волновое нагружение вызывает уменьшение значений ширины линии ФМР и коэрцитивной силы для всех концентраций меди.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом динамического компактирования получены объемные наноструктурированные композиционные материалы Co–P/Cu с таким же значением намагниченности насыщения, как и у исходного порошка. Как в исходных порошках, так и в компактах сплав  $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$  представляет собой гетерофазную систему, а именно: смесь фаз с ГЦК- и ГПУ-ближним порядком. Методом корреляционной магнитометрии определены значения поля локальной анизотропии, поля анизотропии стохастического домена и его размера. Установлено, что ударно-волновое нагружение в процессе компактирования образцов вызывает уменьшение значения поля локальной анизотропии и величин коэрцитивной силы и ширины линии ФМР.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ, проект № 15-08-06673, 16-03-00969, и РФФИ – ККФН р-сибирь-а проект № 15-42-04171.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лякишев Н.П., Калинин Б.А., Солонин М.И.* // Бюл. Междунар. о-ва металлослов. 2000. № 1. С. 22.
2. *Андреевский Р.А., Рагуля А.В.* // Наноструктурные материалы. М.: Центр “Академия”, 2005. 192 с.
3. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос. 2000. 272 с.
4. *Chen K.H., Jin Z.Q., Li J., Kennedy G., Wang Z.L.* // Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 1276.
5. *Herzer G.* // Acta Mater. 2013. V. 61. № 3. P. 718.
6. *Harris R., Plischke M., Zuckermann M.* // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 3. P. 160.
7. *Herzer G.* // Handb. Magn. Adv. Magn. Mater. / ed. Kronmüller H., Parkin S. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. 2007. P. 1–27.
8. *Игнатченко В.А., Исхаков Р.С.* // ФММ. 1992. № 6. С. 75.
9. *Козмогорцев С.В.* Случайная магнитная анизотропия и стохастическая магнитная структура в наноструктурированных ферромагнетиках: автореф. дис. ... на соискание ... д-ра физ.-мат. наук, ИФ СО РАН. Красноярск, 2016 г.