

PRACE
ITME

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

AGNIESZKA GRABIAS

**STRUKTURA I WŁASNOŚCI
MAGNETYCZNE AMORFICZNYCH
I NANOKRYSTALICZNYCH
STOPÓW FeZrB(Cu)**

1998

Zeszyt 52

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

Agnieszka Grabias

**STRUKTURA I WŁASNOŚCI
MAGNETYCZNE AMORFICZNYCH
I NANOKRYSTALICZNYCH
STOPÓW FeZrB(Cu)**

WARSZAWA ITME 1998

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)

doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)

prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK

doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

doc. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI, mgr Eleonora JABRZEMSKA (sekretarz redakcji)

Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, email: itme4@atos.warman.com.pl

WWW - <http://www.itme.edu.pl>

tel. 835 44 16 lub 835 30 41 w. 454 - redaktor naczelny

835 30 41 w. 164

- z-ca redaktora naczelnego

835 30 41 w. 129

- sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0066

Spis treści

1. STOPY NANOKRYSTALICZNE	5
2. OPIS EKSPERYMENTU	9
2.1. Przygotowanie próbek i metody badawcze	9
2.2. Niekonwencjonalna metoda spektroskopii mössbauerowskiej „rf-Mössbauer” (pomiar w polu magnetycznym wysokiej częstotliwości)	10
3. KRYSTALIZACJA AMORFICZNYCH STOPÓW FeZrB(Cu)	13
3.1. Pomiary kalorymetryczne	13
3.2. Pomiary metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego	14
3.3. Pomiary konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej	15
3.3.1. Opis opracowywania widm mössbauerowskich dla amorficznych i nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu)	15
3.3.2. Wyjściowe stopy amorficzne $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ ($x = 6, 8, 12$; $y = 0, 2$)	17
3.3.3. Stopy $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ ($x = 6, 8, 12$; $y = 0, 2$) wygrzewane w zakresie temperatur od 430 do 780°C	17
3.3.4. Amorficzny i nanokrystaliczny stop $Fe_{89}Zr_7B_4$	22
3.3.5. Analiza zawartości faz w nanokrystalicznych stopach FeZrB(Cu) ..	24
3.4. Pomiary metodą spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji	28
3.4.1. Krystalizacja powierzchniowa stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w funkcji temperatury wygrzewania	28
3.4.2. Krystalizacja powierzchniowa stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w funkcji czasu wygrzewania	32
4. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURY I WŁASNOŚCI MAGNE- TYCZNYCH STOPÓW FeZrB(Cu) OPARTA NA POMIARACH MÖSSBAUEROWSKICH W POLU MAGNETYCZNYM WYSO- KIEJ CZĘSTOŚCI	36
4.1. Własności magnetyczne amorficznych stopów FeZrB(Cu)	36
4.2. Lokalne uporządkowanie atomowe w amorficznych stopach FeZrB(Cu)	37
4.3. Własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu)	40
4.4. Pomiary w funkcji natężenia pola magnetycznego wysokiej częstotliwości	51
5. PODSUMOWANIE	59
BIBLIOGRAFIA	63



Od Redakcji

Zeszyt 52 "Prace ITME" zawiera skrót rozprawy doktorskiej dr inż. Agnieszki Grabias pod tytułem: *Struktura i własności magnetyczne amorficznych i nanokrystalicznych stopów FeZrBCu*, której promotorem był prof. dr hab. Michał Kopcewicz. Autorka obroniła rozprawę z wyróżnieniem przed Radą Naukową Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w dniu 30 stycznia 1998 r.

W stosunku do pracy źródłowej znacznie skrócono wstęp dotyczący materiałów nanokrystalicznych oraz pominięto rozdział "Spektroskopia mössbauerowska", w którym szczegółowo omówiono oddziaływania nadsubtelne dla żelaza oraz efekt Mössbauera i jego zastosowanie do badania struktury i własności ciał stałych.

Dr inż. Agnieszka Grabias ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Obecnie pracuje w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Samodzielnej Pracowni Spektroskopii Mössbauerowskiej. Zagadnienia omawiane w niniejszej publikacji są podsumowaniem badań dotyczących strukturalnych i magnetycznych własności amorficznych i nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu), prowadzonych w Pracowni w latach 1994-1997. Obecnie autorka kontynuuje badania nowej grupy miękkich materiałów magnetycznych, tzn. amorficznych i nanokrystalicznych stopów żelaza otrzymywanych metodą szybkiego chłodzenia ze stanu ciekłego lub metodą mechanicznej syntezy. Oprócz tej tematyki zajmuje się również badaniem procesu mieszania jonowego w układach wielowarstwowych Fe/Zr i Fe/Ti oraz określeniem własności magnetycznych wielowarstw Fe/Ti

STRUKTURA I WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE AMORFICZNYCH I NANOKRYSTALICZNYCH STOPÓW FeZrB(Cu)

Tekst dostarczono 14.12.1998 r.

Przyjęto do druku 18.04.1999 r.

Celem pracy było określenie wpływu dodatków stopowych boru i miedzi oraz warunków wygrzewania, tzn. temperatury i czasu wygrzewania, na proces tworzenia i własności magnetyczne struktury nanokrystalicznej, którą otrzymano w wyniku kontrolowanej krystalizacji wyjściowych stopów amorficznych FeZrB(Cu). Stopy nanokrystaliczne, a wśród nich stopy FeZrB(Cu), są nowymi, obiecującymi materiałami magnetycznymi, posiadającymi bardzo korzystne miękkie własności magnetyczne, które znacznie przewyższają stosowane dotychczas tradycyjne magnetyki miękkie.

W pracy przeprowadzono systematyczne badania szerokiego zestawu amorficznych i nanokrystalicznych stopów o ogólnym składzie $Fe_{93-x-y}Zr_xB_xCu_y$ ($x = 4, 6, 8, 12$; $y = 0, 2$). Do charakterystyki procesu krystalizacji amorficznych stopów FeZrB(Cu) zastosowano *kalorymetrię skaningową* (DSC), *metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego* (XRD) oraz *transmisyjną spektroskopię mössbauerowską*. W pracy pokazano, że utworzona w wyniku kontrolowanej krystalizacji wyjściowych stopów amorficznych struktura nanokrystaliczna składa się z ziaren fazy *rpc*-Fe umieszczonych w amorficznej osnowie. Jednoczesne pomiary wykonane *metodami spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji* (CEMS) i *transmisyjnej spektroskopii mössbauerowskiej* wykazały jakościowe i ilościowe, różnice występujące pomiędzy procesami krystalizacji zachodzącymi w warstwie powierzchniowej i w całej objętości stopów FeZrBCu. Badania własności magnetycznych ww. stopów przeprowadzono unikalną techniką *rf-Mössbauer*, w której wykorzystuje się zjawiska *rf collapse* i *rf sidebands*, wywołane przez pole magnetyczne wysokiej częstości. Pomiary wykonane w funkcji natężenia pola w.c.z. (0-20 Oe) dostarczyły informacji dotyczących rozkładów pól anizotropii magnetycznej dla każdej fazy występującej w wielofazowych stopach nanokrystalicznych.

1. STOPY NANOKRYSTALICZNE

W ostatnich latach obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania materiałami nanostrukturalnymi tzn. takimi, których struktura kształtowana jest w skali nanometrycznej. Do materiałów tych należy m.in. coraz szersza grupa stopów nanokrystalicz-

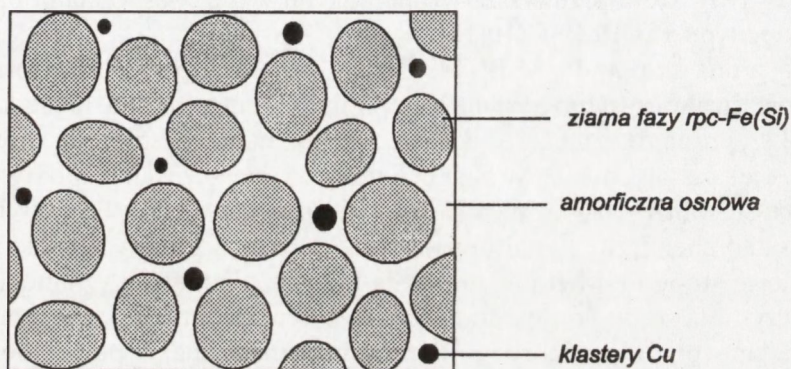
nych na bazie żelaza otrzymywanych w wyniku kontrolowanej krystalizacji stopów amorficznych. Są to nowe miękkie materiały magnetyczne charakteryzujące się bardzo korzystnym połączeniem takich własności jak duże namagnesowanie nasycenia, duża przenikalność magnetyczna, małe pole koercji, prawie zerowa magnetostrykcja oraz małe straty z pętli histerezy. Tak dobre miękkie własności magnetyczne struktur nanokrystalicznych przypisywane są znacznemu obniżeniu efektywnej anizotropii magnetycznej poprzez oddziaływanie wymienne, co jest ściśle związane z rozdrobnieniem ziaren oraz bliskiej zeru magnetostrykcji. Dzięki powyższym własnościom stopy nanokrystaliczne są obiecującymi miękkimi materiałami magnetycznymi i przewiduje się ich zastosowanie w głowicach magnetycznych, jako materiał na rdzenie do transformatorów wysokiej częstotliwości lub cewek dławikowych, w detektorach strumienia magnetycznego, a ostatnio również w błyskawicznie rozwijającej się dziedzinie jaką są systemy przesyłania danych. Przed praktycznym wykorzystaniem stopów nanokrystalicznych należy jednak szczegółowo określić ich strukturę i wynikające z niej charakterystyczne własności. Stopy te są badane różnymi metodami w wielu laboratoriach na całym świecie. W niniejszej pracy przeprowadzono systematyczne badania własności strukturalnych i magnetycznych nowej klasy stopów nanokrystalicznych - FeZrB(Cu).

Po raz pierwszy strukturę nanokrystaliczną metodą częściowej krystalizacji wyjściowego stopu amorficznego Fe-Si-B z dodatkiem Cu i Nb otrzymał Yoshizawa Y. wraz ze współpracownikami w 1988 roku [1]. Wskutek odpowiedniego wygrzewania powyżej temperatury krystalizacji amorficznego stopu $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ uzyskano mikrostrukturę składającą się z jednorodnych bardzo drobnych ziaren fazy *rpc*-Fe(Si) (*rpc*) - sieć regularna przestrzennie centrowana o wielkościach od kilku do ~ 15 nm i zorientowanych w sposób przypadkowy i osadzonych w pozostałej amorficznej osnowie [1]. Taką strukturę nanokrystaliczną można otrzymać tylko w przypadku stopów amorficznych, które charakteryzują się dwoma wyraźnie rozdzielonymi etapami krystalizacji. W celu otrzymania tej nanostruktury wykorzystuje się tylko pierwszy etap krystalizacji, tak aby po procesie krystalizacji pozostała znaczna zawartość fazy amorficznej (30-40%).

Istotny wpływ na tworzenie się struktury nanokrystalicznej mają składniki stopowe. Dodatek 1% Cu powoduje zmniejszenie temperatury pierwszego etapu krystalizacji amorficznego stopu i przez to rozszerzenie zakresu temperatur, w którym możliwe jest jednoczesne występowanie nanokrystalicznej fazy *rpc* i fazy amorficznej oraz zwiększenie szybkości zarodkowania fazy nanokrystalicznej [1-5]. Zaobserwowano, że w początkowym etapie krystalizacji fazy amorficznej tworzą się w niej małe angstromowe klastery Cu o symetrii bliskiej sieci (*rsc*) - sieć regularna ściennie centrowana, które jak się przypuszcza, przyczyniają się do wyraźnego wzrostu liczby miejsc zarodkowania fazy *rpc*-Fe [6]. Dodatek 3% Nb do amorficznego stopu powoduje natomiast stabilizację obszarów fazy amorficznej, pozostałej po procesie częściowej krystalizacji [1-3,5]. Ponadto ze względu na lokalizację na granicach ziaren oraz stosunkowo duży

promień, atomy niobu hamują rozrost nanokrystalicznych ziaren fazy *rpc* poprzez spowolnienie dyfuzji atomów Si oraz B [5].

Schematyczny obraz mikrostruktury nanokrystalicznych stopów typu FeCuNbSiB przedstawiony jest na Rys. 1. Mikrostrukturę tworzą nanokrystaliczne ziarna fazy *rpc*-Fe(Si) osadzone w amorficznej osnowie pozostałej po procesie częściowej krystalizacji wyjściowego stopu amorficznego oraz małe klasterki Cu w obszarach międzyziarnowych. Część fazy amorficznej stanowią granice ziaren, które wpływają w znaczący sposób na własności fizyczne stopów nanokrystalicznych, ponieważ ich udział objętościowy jest znacznie większy, w porównaniu z materiałami polikrystalicznymi.



Rys. 1. Schemat mikrostruktury nanokrystalicznych stopów FeCuNbSiB.

Fig.1. Schematic diagram of the microstructure of nanocrystalline FeCuNbSiB alloys.

Dzięki opisanej powyżej mikrostrukturze nanokrystaliczny stop $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, któremu nadano handlową nazwę FINEMET, charakteryzuje się bardzo korzystnym połączeniem własności magnetycznych tzn. małym polem koercji ($\sim 0,5$ A/m), dużą przenikalnością magnetyczną ($\sim 10^5$ przy 1 kHz) i namagnesowaniem nasycenia ($\sim 1,3$ T) oraz prawie zerową magnetostrykcją [1-4]. Własności te są znacznie lepsze w porównaniu z tradycyjnymi stopami polikrystalicznymi typu Permalloy czy też amorficznymi stopami na bazie kobaltu [7-8].

Interpretację ulepszonych miękkich własności magnetycznych stopów nanokrystalicznych w stosunku do tradycyjnych materiałów polikrystalicznych przedstawił po raz pierwszy G. Herzer [3,7], który oparł się na modelu przypadkowej anizotropii zaproponowanej dla ferromagnetycznych stopów amorficznych [9]. Zaobserwował on bardzo wyraźne obniżenie efektywnej anizotropii w strukturze nanokrystalicznej, gdy wielkości ziaren są znacznie mniejsze od zasięgu ferromagnetycznych oddziaływań wymiennych. W takim przypadku efektywna anizotropia magnetokrystaliczna jest uśredniona do zera w wyniku występowania oddziaływań wymiennych pomiędzy dużą liczbą małych ziaren. Dla stopu $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ zasięg oddziaływań wymiennych wynosi ~ 35 nm, natomiast bliską zeru efektywną

anizotropię magnetokrystaliczną obserwuje się, gdy średnia wielkość ziarna jest poniżej 20 nm [8]. Zatem wielkość ziarna w stopach nanokrystalicznych odgrywa ogromną rolę w kształtowaniu własności magnetycznych.

Stopy nanokrystaliczne w znaczący sposób przyczyniły się do rozszerzenia możliwości osiągnięcia dużej przenikalności magnetycznej wraz z dużym namagnesowaniem nasycenia [10]. Przy czym nanokrystaliczne stopy na bazie żelaza charakteryzują się nieco niższą przenikalnością magnetyczną w porównaniu ze stopami nanokrystalicznymi na bazie kobaltu, ale równocześnie zdecydowanie wyższym namagnesowaniem nasycenia. Szczególnie trzeba tu zwrócić uwagę na nową grupę materiałów typu Fe-M-B (gdzie M jest metalem przejściowym takim jak Zr, Hf, Nb), która przewyższa wymienionymi wyżej własnościami nanokrystaliczne stopy typu FINEMET [10-17].

Nowa grupa stopów Fe-M-B (M: Zr, Hf, Nb), w których odkryto możliwość otrzymania struktury nanokrystalicznej poprzez kontrolowaną krystalizację wyjściowego stopu amorficznego, wykazuje większe namagnesowanie nasycenia (do 1,7 T) i większą przenikalność magnetyczną od klasycznych nanokrystalicznych stopów FeCuNbSiB [10-17]. Wynika to z większej zawartości Fe w tych stopach, których skład chemiczny został uproszczony do trzech głównych składników. Ponieważ nowe stopy Fe-M-B nie zawierają krzemu, dlatego fazę nanokrystaliczną stanowi czysta faza *np*-Fe. Jest to zdecydowane uproszczenie szczególnie w przypadku badań wpływu struktury na własności magnetyczne stopów nanokrystalicznych. W odróżnieniu od stopów typu FINEMET nanokrystalicznym stopom Fe-M-B nadano handlową nazwę NANOPERM.

W przypadku stopu Fe-Zr-B systematyczne badania wykazały, że optymalną (z punktu widzenia własności magnetycznych) zawartością metalu przejściowego M w tych stopach jest 7% atomowych [11-13]. Stopy te charakteryzują się również mniejszymi stratami z pętli histerezy niż jest to w przypadku stopów amorficznych [13-14]. Wszystkie wyżej wymienione własności magnetyczne nanokrystalicznych

2. OPIS EKSPERYMENTU

2.1. Przygotowanie próbek i metody badawcze

W pracy przeprowadzono systematyczne badania wpływu składu stopu oraz warunków wygrzewania (temperatury i czasu wygrzewania) na proces tworzenia struktury nanokrystalicznej w wyjściowych stopach amorficznych $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 4, 6, 8, 12$ i $y = 0$ lub 2) oraz na własności magnetyczne i zakres stabilności termicznej fazy nanokrystalicznej, jak również na proces krystalizacji powierzchniowej w tych stopach.

Amorficzne stopy $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 4, 6, 8, 12$ oraz $y = 0$ lub 2) otrzymano w postaci taśmy o średniej grubości $20 \mu\text{m}$ i szerokości 4 mm metodą odlewania na wirujący bęben w atmosferze ochronnej helu. Następnie wyjściowe stopy amorficzne wygrzewano przez 1 godzinę w następujących temperaturach (wyznaczonych w oparciu o pomiary kalorymetryczne):

- 430°C (temperatura wyraźnie niższa od temperatury krystalizacji badanych stopów) w celu obserwacji zjawiska relaksacji strukturalnej;
- 500°C , 550°C i 600°C (w przypadku stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$: 475 , 500 , 550 i 650°C) w celu otrzymania struktury nanokrystalicznej;
- 780°C w celu uzyskania całkowicie krystalicznych próbek do badań porównawczych.

Ponadto w celu zbadania kinetyki procesu krystalizacji stop $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wygrzano w temperaturze 600°C w funkcji czasu wygrzewania w zakresie 30 - 120 s co 30 s oraz przez 15 s . Wygrzewania prowadzono w komorze pieca AST typu SHS-100 grzanej lampami halogenowymi w atmosferze ochronnej argonu.

Badanie procesu krystalizacji stopów amorficznych prowadzono powszechnie stosowanymi metodami takimi jak *kalorymetria skaningowa (DSC)*, *dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)* i *transmisyjna spektroskopia mössbauerowska*. Pomiary metodą DSC, wykonane za pomocą kalorymetru Perkin Elmer DSC-7 z szybkością grzania 20 K/min w zakresie temperatur od 30 do 730°C , pozwoliły na wyznaczenie temperatur krystalizacji badanych stopów, określenie wpływu pierwiastków stopowych na te temperatury oraz wyznaczenie zakresu występowania fazy nanokrystalicznej. Do pomiarów metodą XRD zastosowano dyfraktometr Philipsa, wykorzystujący promieniowanie Cu K_α . Umożliwiły one obserwację procesu tworzenia fazy nanokrystalicznej i identyfikację faz krystalicznych utworzonych wskutek wygrzewania stopów amorficznych oraz wyznaczenie średniej wielkości ziarna fazy nanokrystalicznej. Pomiary konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej prowadzone były w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu źródeł ^{57}Co w Rh na typowym spektrometrze efektu Mössbauera. Pomiary te wykonano w geometrii transmisyjnej tak, że uzyskane wyniki pochodzą z całej

objętości badanej próbki. Pozwoliły one na identyfikację faz krystalizujących podczas wygrzewania stopów amorficznych oraz na ilościowe zbadanie przemiany stopu amorficznego do stanu nanokrystalicznego. Umożliwiły również zbadanie procesu relaksacji strukturalnej w fazie amorficznej w wyniku wygrzewania stopów w temperaturach niższych od temperatury krystalizacji oraz zbadanie lokalnych zmian w strukturze tej fazy, na skutek tworzenia fazy nanokrystalicznej w temperaturach wyższych od temperatury pierwszego etapu krystalizacji.

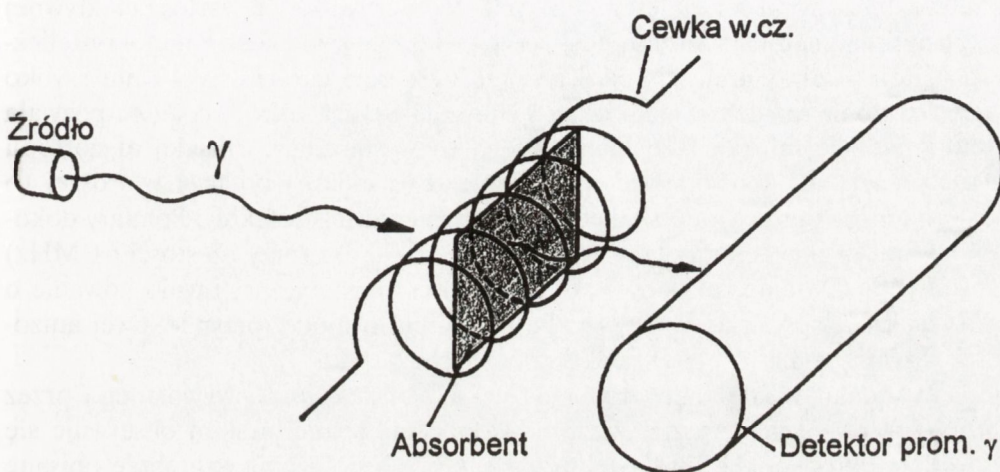
Po raz pierwszy dla stopów nanokrystalicznych zastosowano *spektroskopię mössbauerowską elektronów konwersji* (CEMS), która umożliwiła zbadanie procesu krystalizacji powierzchniowej. Równoczesne pomiary metodą spektroskopii mössbauerowskiej transmisyjnej i emisyjnej przeprowadzono dla stopów $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ i $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym *as-quenched* oraz dla 1-godzinnych wygrzewań tych stopów w funkcji temperatury wygrzewania. Dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wygrzanego w temperaturze 600°C przeprowadzono również pomiary w funkcji czasu wygrzewania w zakresie 15-120 sekund. Pomiary te umożliwiły jakościowe i ilościowe porównanie procesu krystalizacji w całej objętości danego stopu i na jego powierzchni (w warstwie o grubości ~ 100 nm).

W pracy wykonano również pomiary unikalną w skali światowej *metodą spektroskopii mössbauerowskiej* (rf-Mössbauer), w której wykorzystuje się zjawiska wywołane przez przyłożone do próbki *pole magnetyczne wysokiej częstotliwości* (w.cz.), nazywane (*rf collapse*) i (*rf sidebands*) (rf = radio-frequency). Pomiary te dostarczyły cennych informacji o lokalnym uporządkowaniu atomowym w strukturze amorficznej oraz o własnościach magnetycznych, w szczególności o magnetostrykcji i polach anizotropii, charakterystycznych dla poszczególnych faz występujących w badanych próbkach. Opis niekonwencjonalnej metody *rf-Mössbauer* oraz zjawisk *rf collapse* i *rf sidebands*, wykorzystywanych do badania struktury i własności magnetycznych amorficznych i nanokrystalicznych stopów na bazie Fe, znajduje się poniżej, w rozdziale 2.2.

2.2. Niekonwencjonalna metoda spektroskopii mössbauerowskiej „rf-Mössbauer” (pomiary w polu magnetycznym wysokiej częstotliwości)

Pomiary niekonwencjonalną metodą *rf-Mössbauer* prowadzono w geometrii transmisyjnej podczas ekspozycji próbek w polu magnetycznym o natężeniu od 0 do 20 Oe i częstotliwości ~ 61 MHz (wartość ta jest ~ 3 razy większa od częstotliwości precesji Larmora). Układ eksperymentalny do pomiarów w polu w.cz. przedstawiony jest na Rys.2 [18]. Układ ten składa się z generatora pola w.cz. [19-21] i źródła zasilania z możliwością regulowania napięcia w zakresie od 0 do 2000 V. Podczas pomiaru próbki umieszczone były wewnątrz spiralnej cewki generatora pola w.cz. w ten sposób, że zewnętrzne pole było przyłożone w płaszczyźnie pró-

bek, które pełniły rolę absorbentów. W celu uniknięcia nadmiernego grzania próbek w wyniku ich przebywania w polu w.cz. zastosowano miedziany uchwyt chłodzony wodą [19-21]. Zarówno źródło, jak i licznik promieniowania γ umieszczone są poza obudową cewki generatora w celu zabezpieczenia elektroniki spektrometru efektu Mössbauera przed możliwymi zakłóceniami, spowodowanymi polem w.cz. Dla przejścia mössbauerowskiego 14,4 keV ^{57}Fe prędkość 1 mm/s odpowiada częstotliwości 11,6 MHz.



Rys. 2. Układ eksperymentalny do pomiarów w polu magnetycznym wysokiej częstotliwości [18].
Fig.2. Experimental setup for Mössbauer measurements in a radio-frequency magnetic field [18].

W metodzie *rf-Mössbauer* wykorzystuje się fakt, iż zewnętrzne pole magnetyczne w.cz. wywołuje w ferromagnetykach dwa zjawiska: *rf collapse* i *rf sidebands*. Przyłożenie do miękkiego ferromagnetyka pola magnetycznego o natężeniu większym od jego pola anizotropii oraz o częstotliwości znacznie większej od częstotliwości precesji Larmora powoduje szybką relaksację wewnętrznego pola nadsubtelnego w wyniku szybkiego odwracania wektora namagnesowania, co z kolei przyczynia się do uśrednienia do zera magnetycznego pola nadsubtelnego w materiale [22]. W wyniku tego w widmie mössbauerowskim zamiast sekstetu Zeemana obserwuje się dublet kwadrupolowy lub pojedynczą linię pomimo faktu, iż materiał wciąż znajduje się w stanie ferromagnetycznym. Zjawisko *rf collapse* stwarza zatem unikalną okazję rozdzielenia znacznie silniejszego magnetycznego dipolowego od słabszego elektrycznego kwadrupolowego oddziaływania nadsubtelnego w stanie ferromagnetycznym. W ten sposób umożliwia się badanie lokalnego uporządkowania atomowego [23-27], co jest szczególnie przydatne w skomplikowanych systemach metalicznych, jakimi są stopy amorficzne i nanokrystaliczne. Rozszczepienie kwadrupolowe jest bardzo czułe na zmiany lokalnej symetrii i uporządkowa-

nia w otoczeniu atomów mössbauerowskich, co umożliwia bezpośrednie badanie zmian uporządkowania bliskiego zasięgu w fazie amorficznej, w wyniku zmiany jej składu chemicznego.

Oprócz badania uporządkowania bliskiego zasięgu w fazie amorficznej zjawisko *rf collapse* wykorzystuje się również do badania wybranych własności magnetycznych stopów nanokrystalicznych, ponieważ zjawisko to jest bardzo czułe nawet na niewielkie zmiany lokalnych pól anizotropii magnetycznej. Z modelu przypadkowej anizotropii rozwiniętego dla tych stopów wynika, że wartość efektywnej anizotropii magnetokrystalicznej jest ściśle związana z wielkością nanokrystalicznych ziaren i dla ziaren o średnicach nie przekraczających ~ 40 nm szybko maleje ze zmniejszaniem wielkości tych ziaren [7-8]. Zjawisko *rf collapse* pozwala zatem rozróżnić miękką fazę magnetyczną (o wystarczająco niskiej anizotropii magnetycznej, aby spowodować wystąpienie tego efektu) od fazy twardszej (o większej anizotropii, która przeciwdziała wystąpieniu tego efektu). Pomiary dokonane w funkcji natężenia pola w.c.z. w zakresie 0-20 Oe (przy częstotliwości 61 MHz) pozwoliły na zbadanie rozkładów pól anizotropii magnetycznej i wnioskowanie o rozkładach wielkości ziaren fazy *rpc*-Fe w oparciu o model przypadkowej anizotropii rozwinięty dla stopów nanokrystalicznych.

W wyniku wystąpienia drugiego zjawiska *rf sidebands*, wywołanego przez zewnętrzne pole magnetyczne w.c.z., w widmie mössbauerowskim obserwuje się pojawienie dodatkowych linii satelitarnych, których położenia są dobrze opisane za pomocą klasycznej teorii modulacji częstotliwości tzn. linie te są oddalone od pierwotnych linii o wartość $\pm n\omega_{rf}$, gdzie ω_{rf} jest częstotliwością przyłożonego pola a $n = 1, 2, 3, \dots$ [20-22,28-30]. Powstawanie linii satelitarnych w widmie mössbauerowskim rozpatruje się w oparciu o model magnetostrykcyjny [22,30]. Proces ten przebiega w dwóch etapach. Przyłożone pole magnetyczne w.c.z. wywołuje magnetostrykcyjną reakcję w próbce, w wyniku której jądra mössbauerowskie zaczynają drgać z częstotliwością pola w.c.z. Następnie drgania te powodują, wskutek efektu Dopplera, modulację częstotliwości mössbauerowskiego promieniowania γ , prowadząc do pojawienia się linii satelitarnych w widmie. Zjawisko *rf sidebands* występuje tylko w ferromagnetykach o niezerowej magnetostrykcji. Efekt ten pozwala zatem obserwować zmiany magnetostrykcji, spowodowane tworzeniem fazy nanokrystalicznej wskutek odpowiedniego wygrzewania stopów amorficznych.

Oba wywołane przez pole magnetyczne w.c.z. efekty występują niezależnie i można je zaobserwować w widmach mössbauerowskich jednocześnie. Ponadto występowanie linii satelitarnych w widmie mössbauerowskim amorficznego stopu o niezerowej magnetostrykcji obok dubletu kwadrupolowego powstałego wskutek efektu *rf collapse* świadczy o tym, że stop ten znajduje się w stanie ferromagnetycznym pomimo obserwowanego zaniku magnetycznej struktury nadsubtelnej.

Dotychczas zjawiska *rf collapse* oraz *rf sidebands* wykorzystano w badaniach nanokrystalicznych stopów FeCuNbSiB [31-34] oraz FeZrBCu [35-40]. Więcej

informacji o tych zjawiskach można znaleźć w przeglądowych pracach np. [21-22, 41-42].

3. KRYSTALIZACJA AMORFICZNYCH STOPÓW FeZrB(Cu)

3.1. Pomiary kalorymetryczne

Na podstawie wyznaczonych metodą DSC krzywych otrzymanych w funkcji temperatury można stwierdzić, że wszystkie badane stopy amorficzne $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 4, 6, 8, 12$ oraz $y = 0$ lub 2) krystalizują dwuetapowo. Pierwszy etap krystalizacji związany jest z częściową przemianą fazy amorficznej w fazę nanokrystaliczną, zidentyfikowaną metodami spektroskopii mössbauerowskiej i XRD jako żelazo o strukturze krystalograficznej *rpc-Fe*. Drugi etap odpowiada całkowitej krystalizacji stopu tzn. przemianie pozostałej fazy amorficznej głównie w mikrokrystaliczną fazę α -Fe oraz mieszaninę faz $\text{Fe}_3(\text{Zr},\text{B})$ i ZrB_2 .

Na podstawie analizy krzywych DSC wyznaczone zostały temperatury początku pierwszego i drugiego etapu krystalizacji (T_{x1} , T_{x2}) oraz temperatura dla maksimum pierwszego piku egzotermicznego (T_1) odpowiadająca maksimum efektu cieplnego. Wyniki są przedstawione w Tabeli I.

Tabela I. Temperatury początku pierwszego i drugiego (T_{x1} , T_{x2}) oraz maksimum (T_1) pierwszego etapu krystalizacji amorficznych stopów FeZrB(Cu) wyznaczone z krzywych DSC (20 K/min).

Table I. Temperatures of the onset of the first and second crystallization stages (T_{x1} , T_{x2}) and maximum of the first crystallization stage (T_1) of the amorphous FeZrB(Cu) alloys determined by DSC curves (20 K/min).

Stop	T_{x1} [°C]	T_1 [°C]	T_{x2} [°C]
$\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$	563	639	--
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$	547	600	--
$\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$	546	583	--
$\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$	536	557	--
$\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$	533	555	713
$\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$	522	543	718
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$	518	538	720

Najniższą temperaturą pierwszego etapu krystalizacji T_{x1} wśród badanych stopów charakteryzuje się stop $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$. Szczegółowa analiza krzywych DSC pozwala na określenie wpływu dodatków stopowych na temperatury krystalizacji badanych stopów amorficznych. Dodatek 2% Cu przy ustalonej zawartości boru w stopie powoduje wyraźne obniżenie temperatury T_{x1} (Tabela I) oraz zwiększenie zakresu występowania fazy nanokrystalicznej (odstęp pomiędzy T_{x1} i T_{x2}). Bor wpływa natomiast na stabilizację fazy amorficznej i wraz ze wzrostem jego zawartości w stopie temperatura krystalizacji T_{x1} rośnie (Tabela I). Powyższe wyniki DSC pozwoliły na określenie zakresu temperatur wygrzewania amorficznych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ w celu otrzymania struktury nanokrystalicznej, który wynosił od 500 do 650°C.

3.2. Pomiary metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego

Metodą XRD przeprowadzono pomiary dla wszystkich badanych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ w stanie wyjściowym *as-quenched* i wygrzewanych w zakresie temperatur od 500 do 780°C. Dyfraktogramy otrzymane dla stopów w stanie wyjściowym *as-quenched* są typowe dla amorficznych stopów na bazie Fe i charakteryzują się rozmytymi, wyraźnie poszerzonymi liniami dyfrakcyjnymi dla kątów $2\theta \approx 44^\circ$ i 78° . Świadczy to o tym, że w wyniku szybkiego chłodzenia metodą odlewania otrzymano stopy całkowicie amorficzne. Nie zaobserwowano żadnych ostrych linii dyfrakcyjnych pochodzących od faz krystalicznych.

Wygrzewanie amorficznych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ w temperaturach 500-650°C powoduje ich częściową krystalizację, co widać na dyfraktogramach jako pojawienie się ostrych linii dyfrakcyjnych, których położenie dobrze pasuje do położenia pików charakterystycznych dla fazy $\alpha\text{-Fe}$. Wygrzewanie w temperaturze 780°C, wyższej od T_{x2} , powoduje całkowitą krystalizację. Na dyfraktogramach dominują ostre piki fazy $\alpha\text{-Fe}$. W przypadku stopów zawierających dodatek miedzi można zauważyć linie dyfrakcyjne pochodzące od fazy *rsc*-Cu dla kątów $2\theta \approx 43,5^\circ$ i $50,5^\circ$, co wskazuje na to, że w stopie utworzyły się klasterki miedzi o znaczącej wielkości.

Na dyfraktogramach stopów wygrzewanych w temperaturach 500-600°C wyraźnie widać, że piki dyfrakcyjne fazy *rpc*-Fe są poszerzone w porównaniu z aparaturową szerokością linii. Ponieważ faza *rpc*-Fe krystalizuje stopniowo podczas 1-godzinnych wygrzewań to wielkość wewnętrznych naprężeń w tej fazie wydaje się być stosunkowo niewielka. Dlatego możliwe było wykorzystanie wzoru Sherrera do oszacowania wielkości ziaren. Na podstawie szerokości poszczególnych linii dyfrakcyjnych (110), (200), (211) i (220) oszacowano średnią wielkość ziaren (D) fazy *rpc*-Fe stosując wzór Sherrera [43]:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

gdzie λ jest długością fali promieniowania rentgenowskiego ($\lambda=0,1538$ nm dla promieniowania Cu K_{α}), natomiast β stanowi poszerzenie w stosunku do aparaturowej szerokości linii dyfrakcyjnej mierzone w radianach w połowie maksimum wysokości pików dyfrakcyjnych w skali 2θ . Wartość stałej Sherrera K przyjęto 0,9. Na podstawie wyników zebranych w Tabeli II można stwierdzić, że średnia wielkość ziaren fazy *rpc*-Fe rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania, przy czym w stopach z dodatkiem Cu jest mniejsza niż w stopach nie zawierających tego dodatku, co jest szczególnie widoczne dla stopów o większych zawartościach boru.

Tabela II. Zestawienie średnich wielkości ziaren (D) fazy *rpc*-Fe wyznaczonych na podstawie pomiarów XRD stopów FeZrB(Cu) wygrzewanych w temperaturach 500, 550 i 600°C.

Table II. The average grain sizes (D) of the bcc-Fe phase determined by XRD for the FeZrB(Cu) alloys annealed at 500, 550 and 600°C.

Stop	Średnie wielkości ziaren <i>rpc</i> -Fe [nm]		
	500°C	550°C	600°C
Fe ₈₁ Zr ₇ B ₁₂	--	19,0	21,0
Fe ₈₅ Zr ₇ B ₈	10,8	11,2	--
Fe ₈₇ Zr ₇ B ₆	12,7	12,1	--
Fe ₇₉ Zr ₇ B ₁₂ Cu ₂	5,0	6,9	9,0
Fe ₈₃ Zr ₇ B ₈ Cu ₂	7,8	8,5	--
Fe ₈₅ Zr ₇ B ₆ Cu ₂	10,5	11,4	--

3.3. Pomiary konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej

3.3.1. Opis opracowywania widm mössbauerowskich dla amorficznych i nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu)

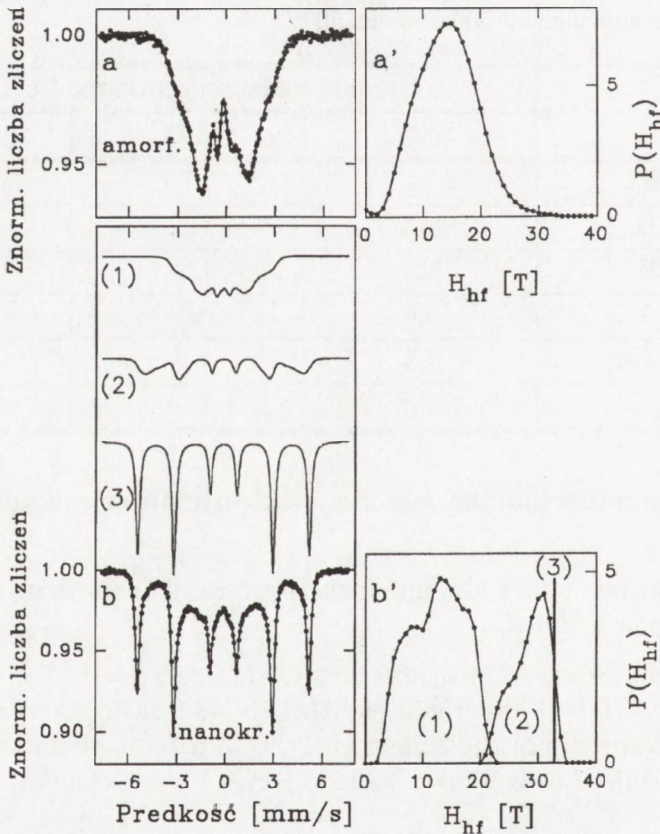
Wszystkie zmierzone widma mössbauerowskie opracowywano, wykorzystując program NORMOS [44]. Programu NORMOS-DIST użyto do wyznaczania rozkładów magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ i rozszczepień kwadrupolowych $P(QS)$ wykorzystując histogramowe metody Hesse-Rübartscha [45] i LeCaer-Dubois [46].

Na wszystkich rysunkach przedstawiających widma mössbauerowskie punkty reprezentują wartości doświadczalne, natomiast linie ciągłe - dopasowane linie. Typowe dopasowania widm otrzymanych w niniejszej pracy pokazane są na Rys. 3a i 3b odpowiednio dla amorficznych i nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu). Na podstawie widma doświadczalnego wyznaczono jeden rozkład magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ - Rys. 3a i 3a'. Krok rozkładu wynosi $\Delta H_{hf} = 1T$, a

przedział wartości pól nadsubtelnych przyjęto od 0 do 40 T.

Przy dopasowywaniu widm mössbauerowskich otrzymanych dla stopów częściowo krystalicznych wyznaczono 2 niezależne rozkłady $P(H_{hf})$ oraz sekstet (składowa (3) na Rys. 3b) o dyskretnej wartości pola nadsubtelnego $H_{hf} = 32,95$ T i przesunięciu izomerycznym $IS = 0,00$ mm/s charakterystycznych dla fazy *rpc*-Fe (Rys. 3b i 3b'). Pierwszy rozkład $P(H_{hf})$ w zakresie pól H_{hf} od 0 do 20 T odpowiada pozostałej fazie amorficznej (składowa (1) na Rys. 3b i 3b'), natomiast drugi rozkład (w zakresie od 20 do 40 T) przypisano powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami fazy *rpc*-Fe i amorficzną osnową (składowa (2)).

Linia ciągła przechodząca przez punkty reprezentuje całkowite dopasowanie, wynikające z nakładania się wszystkich składowych.



Rys. 3. Typowe dopasowania widm mössbauerowskich otrzymanych dla (a) amorficznych i (b) nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu) wraz z wyznaczonymi z tych widm rozkładami magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ odpowiednio (a') i (b').

Fig.3. Typical fits of the Mössbauer spectra recorded for (a) amorphous and (b) nanocrystalline FeZrB(Cu) alloys, and magnetic hyperfine field distributions $P(H_{hf})$, (a') and (b'), extracted from the corresponding spectra.

3.3.2. Wyjściowe stopy amorficzne $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 6, 8, 12; y = 0, 2$)

Widma mössbauerowskie zmierzone dla badanych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ o zawartości boru od 6 do 12% w stanie wyjściowym *as-quenched* (as-q) są typowymi widmami ferromagnetycznych stopów amorficznych (Rys. 4a i 5a). Tutaj przedstawiono dla przykładu widma tylko dla dwóch stopów o najwyższej zawartości boru (12%) bez miedzi i z dodatkiem 2% Cu, są one jednak charakterystyczne dla pozostałych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$. Różnorodność otoczeń atomów Fe w strukturze amorficznej prowadzi do poszerzenia i nakładania się sześciu linii magnetycznej struktury nadsubtelnej w widmie, które charakteryzuje szeroki rozkład nadsubtelnego pola magnetycznego $P(H_{\text{hf}})$. Na rozkładach $P(H_{\text{hf}})$ wyznaczonych dla stopów amorficznych obserwuje się szeroki pik odpowiadający fazie amorficznej (Rys. 4a' i 5a'). Średnie wartości pól nadsubtelnych $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ dla fazy amorficznej obliczone z tych rozkładów zebrane są w Tabeli III.

Tabela III. Wartości średniego pola nadsubtelnego $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ [T] fazy amorficznej w stopach $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ w stanie wyjściowym oraz wygrzewanych w zakresie temperatur 430-600°C przez 1 h wyznaczone z rozkładów $P(H_{\text{hf}})$.

Table III. The average hyperfine field values $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ [T] of the amorphous phase determined from the $P(H_{\text{hf}})$ distributions of the $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ alloys in the as-quenched state and after 1 hour annealing at 430-600°C.

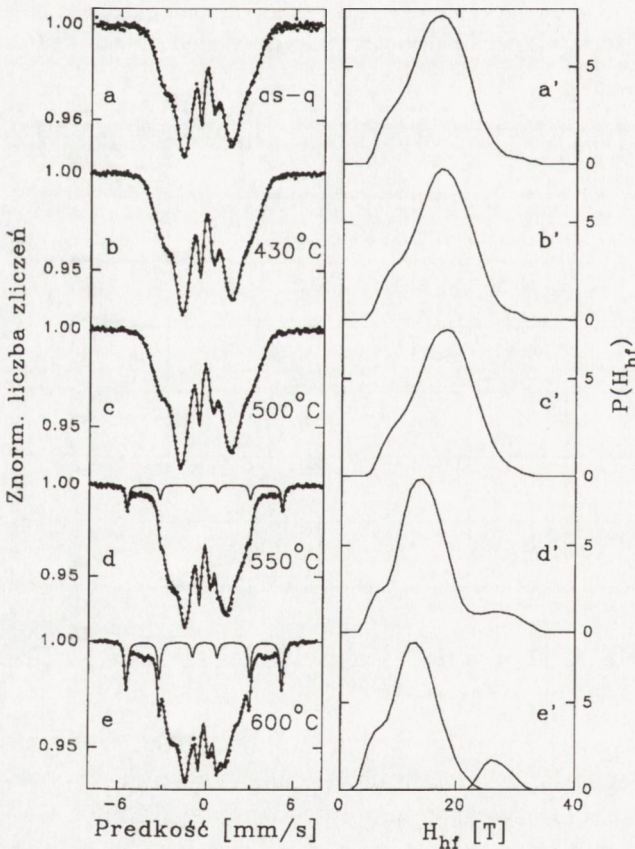
Stop	as-q	430°C	500°C	550°C	600°C
$\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$	16,4	17,0	17,7	13,5	12,4
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$	13,0	13,4	14,2	11,3	12,2
$\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$	8,6	9,1	11,4	11,5	12,2
$\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$	16,5	16,7	16,0	11,7	10,7
$\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$	14,2	13,6	13,7	12,1	10,5
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$	12,0	10,6	12,8	11,6	11,8

3.3.3. Stopy $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 6, 8, 12; y = 0, 2$) wygrzewane w zakresie temperatur od 430 do 780°C

Wygrzanie badanych stopów przez 1 godzinę w temperaturze 430°C, znacznie niższej od temperatury pierwszego etapu krystalizacji T_{x1} , nie powoduje krystalizacji. Stopy pozostają amorficzne. Obserwuje się natomiast zmianę średnich war-

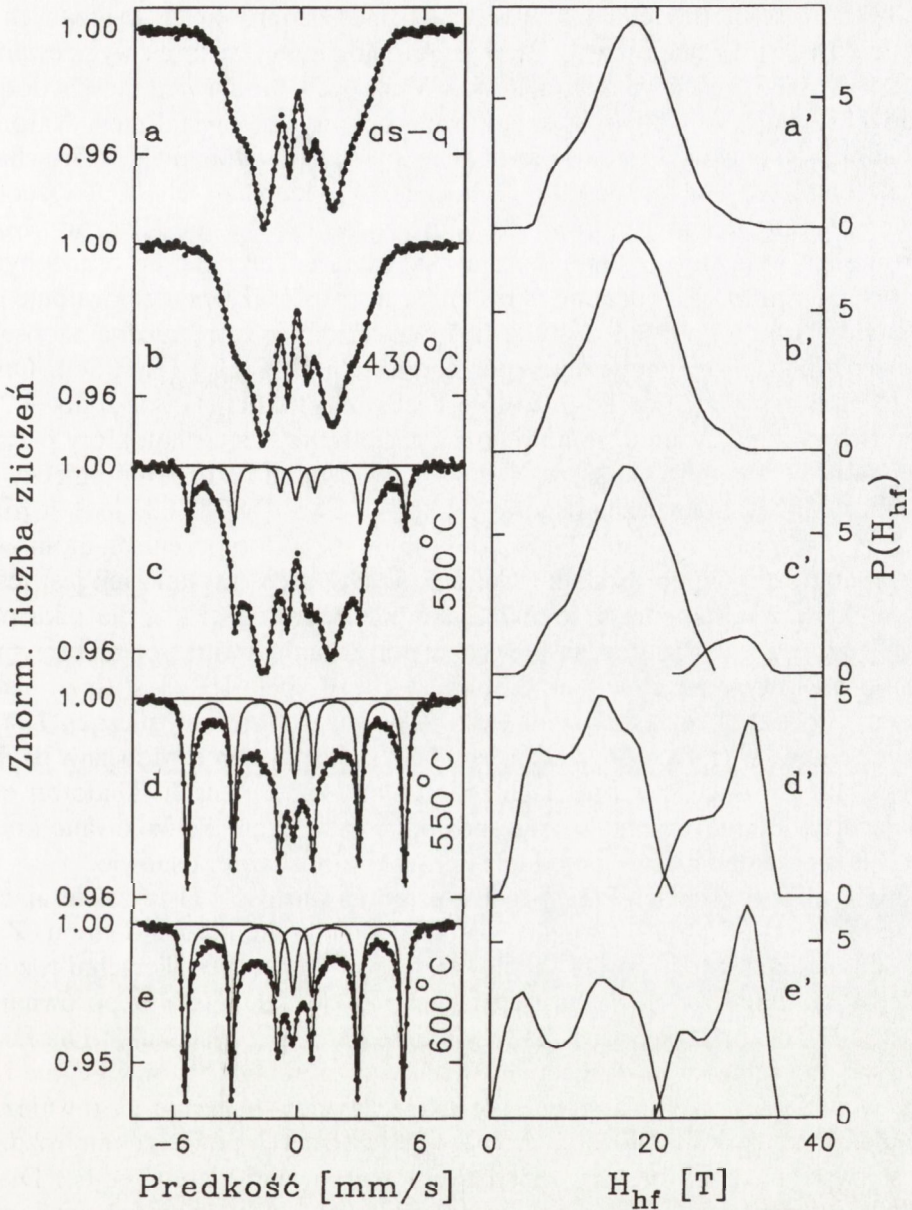
tości pól nadsubtelnych $\langle H_{hf} \rangle$ fazy amorficznej (Tabela III). Wzrost wartości $\langle H_{hf} \rangle$, najlepiej widoczny w wygrzanych stopach bez dodatku Cu, wskazuje na zwiększenie lokalnego uporządkowania w otoczeniu atomów Fe w strukturze amorficznej. Technice odlewania stopów amorficznych w postaci taśmy towarzyszy niejednorodny proces szybkiego chłodzenia wytwarzający objętości swobodne, które wprowadzają naprężenia wewnętrzne i lokalne niejednorodności. Wygrzewanie stopów amorficznych w temperaturze 430°C powoduje uwolnienie tych objętości swobodnych (relaksacja strukturalna) oraz zmniejszenie naprężeń wewnętrznych (relaksacja naprężeń), w wyniku czego wartość $\langle H_{hf} \rangle$ rośnie.

Wygrzanie wyjściowych stopów FeZrB(Cu) w temperaturze 500°C przez 1 godzinę powoduje widoczne zmiany w widmach mössbauerowskich (Rys. 5c). W widmach wszystkich stopów, oprócz stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ o najwyższej temperaturze krystalizacji (Tabela I, Rys. 4c), obserwuje się pojawienie nowej składowej magnetycznej - 6 wąskich linii rozszczepienia Zeemana o dyskretnej wartości pola nadsubtelnego 32,9 T i przesunięciu izomerycznym IS = 0,00 mm/s. Parametry te są charakterystyczne dla fazy *rpc*-Fe.



Rys. 4. Widma mössbauerowskie (a-e) otrzymane dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w stanie wyjściowym *as-quenched* i wygrzanego przez 1 godzinę w temperaturach 430, 500, 550 i 600°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ (a'-e').

Fig. 4. Mössbauer spectra (a-e) and corresponding $P(H_{hf})$ distributions (a'-e') for the $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ alloy in the as-quenched state and after 1 hour annealing at 430, 500, 550 and 600°C.



Rys. 5. Widma mössbauerowskie (a-e) otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym *as-quenched* i wygrzanego przez 1 godzinę w temperaturach 430, 500, 550 i 600°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{\text{hf}})$ (a'-e').

Fig.5. Mössbauer spectra (a-e) and corresponding $P(H_{\text{hf}})$ distributions (a'-e') for the $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ alloy in the as-quenched state and after 1 hour annealing at 430, 500, 550 and 600°C.

<http://rcin.org.pl>

Obecność sekstetu Zeemana w widmach mössbauerowskich wygrzanych stopów FeZrB(Cu) wskazuje na to, że w fazie amorficznej wskutek wygrzewania w 500°C wystąpiła częściowa krystalizacja. W stopach nie zawierających dodatku miedzi obserwuje się dopiero początkowy etap procesu krystalizacji. Natomiast krystalizacja jest już wyraźnie widoczna dla stopów z dodatkiem Cu, które charakteryzują najniższe temperatury T_{x1} (Tabela I). W widmach tych stopów zaobserwowano znaczny udział składowej pochodzącej od fazy *rpc*-Fe (Rys. 5c). Mikrostruktura tak wygrzanych stopów składa się z ziaren fazy *rpc*-Fe osadzonych w amorficznej osnowie. Utworzenie określonej zawartości fazy *rpc*-Fe powoduje istotne zmiany strukturalne w pozostałej fazie amorficznej, które można zaobserwować na rozkładach magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ (Rys. 5c'). Oprócz dużego pików odpowiadającego pozostałej fazie amorficznej (H_{hf} od 0 do ~ 20 T) zaobserwowano pojawienie się nowego znacznie mniejszego pików, który przypisano atomom Fe znajdującym się w obszarze powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami fazy *rpc*-Fe i amorficzną osnową (H_{hf} od ~ 20 do 34 T). Taki kształt rozkładów $P(H_{hf})$ sugeruje, że atomy Fe znajdują się w różnych otoczeniach atomowych. W przypadku stopów bez dodatku Cu, w których proces krystalizacji jest jeszcze mało efektywny w temperaturze 500°C, średnie wartości $\langle H_{hf} \rangle$ dla pików odpowiadającego fazie amorficznej są większe w porównaniu z wartościami otrzymanymi dla próbek wygrzanych w temperaturze 430°C (Tabela III). Jest to związane z dalszymi procesami relaksacyjnymi występującymi w fazie amorficznej. Dla stopów FeZrBCu, w których udział fazy *rpc*-Fe jest już wyraźnie widoczny, zaobserwowano duże różnice w wartościach przesunięć izomerycznych składowej odpowiadającej fazie amorficznej. Są one spowodowane faktem, że izolowane kryształy *rpc*-Fe tworzą chemiczne niejednorodności w amorficznej osnowie.

Drugi pik w rozkładach $P(H_{hf})$ cechuje średnia wartość $\langle H_{hf} \rangle$ zawierająca się w przedziale od 28 do 29 T w zależności od składu chemicznego stopu. Zatem wartość pola nadsubtelnego dla składowej, odpowiadającej powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami *rpc*-Fe i amorficzną osnową, jest mniejsza w porównaniu z wartością H_{hf} charakterystyczną dla fazy *rpc*-Fe (32,9 T). Wskazuje to na fakt, że najbliższe otoczenie atomów rezonansowych tworzą nie tylko atomy Fe, ale i inne atomy wchodzące w skład stopów FeZrB(Cu). Ponadto sugeruje to, również bardziej nieuporządkowane ułożenie atomów Fe tworzących powierzchnię rozdziału, co jest związane z ich bliskim sąsiedztwem z granicami ziaren *rpc*-Fe. Dlatego składowa pochodząca od atomów Fe znajdujących się w obszarze powierzchni rozdziału występuje w widmie mössbauerowskim jako rozkład pól nadsubtelnych. Średnia wartość przesunięcia izomerycznego tej składowej ($IS \approx -0,01$ mm/s) jest bardzo zbliżona do wartości IS charakterystycznej dla α -Fe ($IS = 0,00$ mm/s), co sugeruje, że otoczenie atomów rezonansowych w fazie *rpc*-Fe i w obszarach powierzchni rozdziału jest podobne. Względny udział tej składowej w rozkładzie $P(H_{hf})$ jest tym większy, im większy jest względny udział w widmie mössbauerow-

skim składowej pochodzącej od fazy *rpc*-Fe (sekstet Zeemana). Wraz ze wzrostem liczby ziaren fazy *rpc*-Fe zwiększa się objętość zajmowana przez powierzchnie rozdziału pomiędzy tymi ziarnami, a pozostałą amorficzną osnową.

W przypadku stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ o najwyższej temperaturze T_{x1} (Tabela I) proces krystalizacji w temperaturze 500°C jeszcze nie występuje. Widmo mössbauerskie zmierzone dla tak wygrzanego stopu (Rys. 4c) nie różni się od widma stopu wyjściowego (Rys. 4a). Struktura tego stopu pozostaje nadal całkowicie amorficzna. Obserwuje się natomiast dalsze procesy relaksacyjne zachodzące w strukturze amorficznej, przejawiające się wzrostem średniej wartości $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ (Tabela III). Zmienia się również parametr D_{23} , definiowany jako stosunek natężenia drugiej linii w sekście do natężenia linii trzeciej. Na podstawie tego parametru otrzymuje się informacje dotyczące średniej orientacji spinów w próbce. Parametr D_{23} zwiększa się od wartości 3,0 dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w stanie wyjściowym *as-quenched* do wartości 3,4 dla tego stopu wygrzanego w temperaturze 500°C . Wskazuje to na fakt, że po wygrzaniu w tej temperaturze zwiększa się preferencja do ułożenia spinów w płaszczyźnie próbki.

Wygrzanie amorficznych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ w temperaturze $T \geq 550^\circ\text{C}$ powoduje gwałtowną częściową krystalizację, przejawiającą się w widmach mössbauerskich jako wyraźne zwiększenie udziału sekstetu Zeemana i jednocześnie zmniejszenie udziału składowej pochodzącej od fazy amorficznej (Rys. 4d, 4e i 5d, 5e). W widmach mössbauerskich stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ (Rys. 5d, 5e) obserwuje się dodatkowo składową paramagnetyczną. Jest to pojedyncza linia o przesunięciu izomerycznym $\text{IS} = -0,09$ mm/s odpowiadająca fazie $\gamma\text{-Fe}$ o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Zawartość tej fazy w stopie jest zbyt mała, aby wykryć ją metodą XRD.

Zmiany w pozostałej strukturze amorficznej w stopach wygrzanych w temperaturach 550°C i 600°C są wyraźnie widoczne na rozkładach $P(H_{\text{hf}})$, (Rys. 4d', 4e' i 5d', 5e'). Względny udział pierwszego pików odpowiadającego fazie amorficznej pozostałej po procesie częściowej krystalizacji maleje ze wzrostem temperatury wygrzewania. Jednocześnie pik ten poszerza się wyraźnie, co wskazuje na silne fluktuacje składu chemicznego występujące w fazie amorficznej, w wyniku segregacji atomów Fe tworzących fazę *rpc*-Fe. W przypadku większości badanych stopów średnie wartości $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ dla tego pików maleją, gdy temperatura wygrzewania rośnie (Tabela III). Jest to związane ze zmianą lokalnej koncentracji atomów Fe w stopie wskutek procesu krystalizacji. Struktura amorficzna ubożeje w atomy Fe, z których tworzą się ziarna fazy *rpc*-Fe i jednocześnie wzrastają obszary wzbogaczone w atomy B i Zr, ponieważ składniki te są słabo rozpuszczalne w żelazie. Zmienia się zatem lokalne otoczenie atomów Fe w fazie amorficznej, w wyniku czego średnia wartość pola nadsubtelnego fazy amorficznej maleje. Jednocześnie ze zmianą wartości pól nadsubtelných zmienia się preferencja ułożenia spinów w fazie amorficznej, na co wskazują zmiany parametru D_{23} . Podczas, gdy w stanie

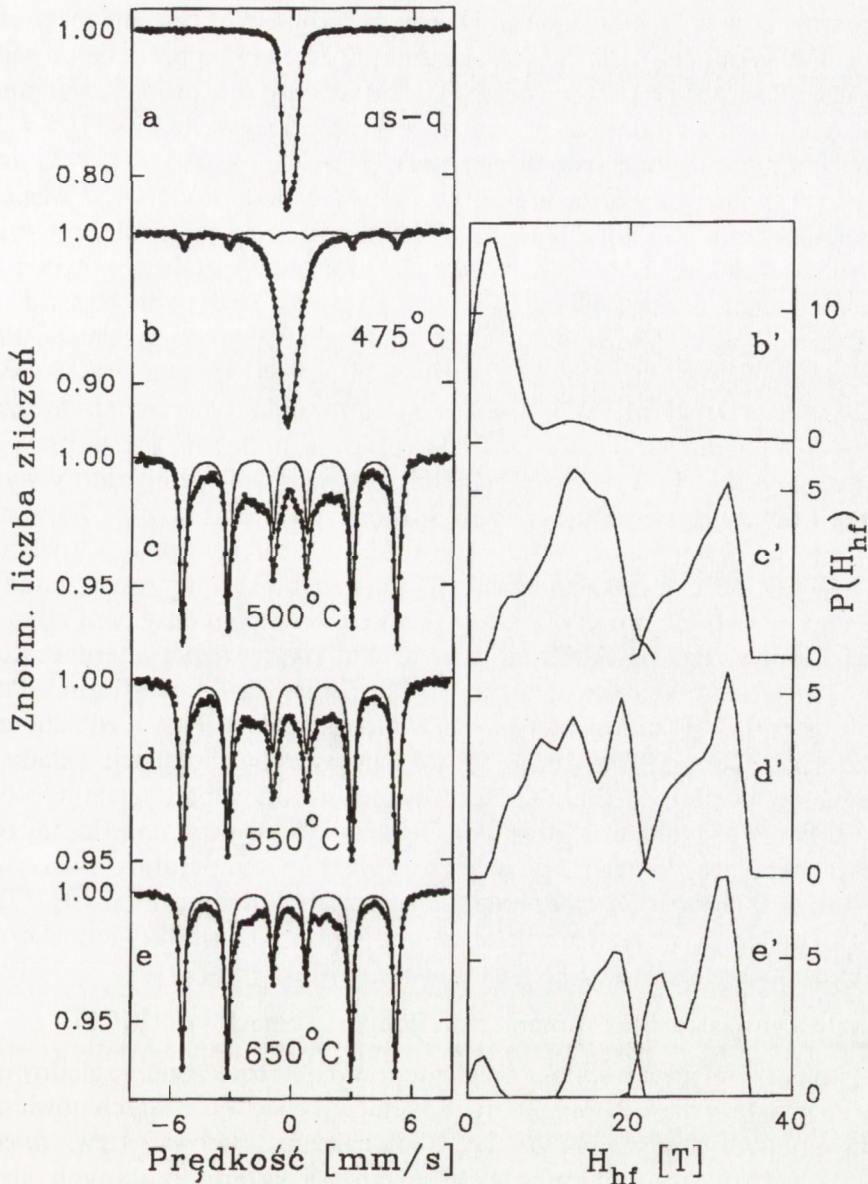
wyjściowym *as-quenched* parametr ten przyjmował wartości bliskie 4, to po wygrzaniu stopów FeZrB(Cu) w temperaturach 550 i 600°C jego wartość zmalała do ~ 2 dla wszystkich badanych stopów. Zatem, wskutek wygrzewania ułożenie spinów w płaszczyźnie taśmy obserwowane w stanie wyjściowym zmieniło się na ułożenie przypadkowe.

Względny udział drugiego pików o średniej wartości $\langle H_{\text{hf}} \rangle \approx 29$ T, który odpowiada powierzchniom rozdziału pomiędzy ziarnami fazy *rpc*-Fe i amorficzną osnową, gwałtownie rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania (Rys. 4d', 4e' i 5d', 5e'). Wskazuje to na zwiększenie liczby ziaren fazy *rpc*-Fe w amorficznej osnowie w miarę podwyższania temperatury wygrzewania. Ułożenie spinów w obszarze powierzchni rozdziału jest przypadkowe, na co wskazuje wartość parametru $D_{23} \approx 2,0$.

Jednogodzinne wygrzewanie badanych stopów FeZrB(Cu) w temperaturze 780°C (powyżej temperatury drugiego etapu krystalizacji T_{x2}) powoduje ich całkowitą krystalizację. W widmach mössbauerowskich zmierzonych dla tak wygrzanych stopów dominuje składowa magnetyczna, która jest charakterystyczna dla fazy α -Fe ($H_{\text{hf}} = 32,95$ T, IS=0,00 mm/s).

3.3.4. Amorficzny i nanokrystaliczny stop $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$

Wszystkie wyżej omówione amorficzne stopy FeZrB(Cu) w stanie wyjściowym są ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej. Natomiast stop $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ jest inny pod tym względem, ponieważ jego temperatura Curie jest trochę niższa od temperatury pokojowej. Widmo mössbauerowskie otrzymane dla wyjściowego stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ składa się jedynie z poszerzonego dubletu kwadrupolowego (zamiast rozszczepienia magnetycznego w stanie ferromagnetycznym), co przedstawia Rys. 6a. Wygrzanie tego stopu w temperaturze 475°C prowadzi do częściowej krystalizacji fazy amorficznej i powstania fazy *rpc*-Fe, którą ujawniają pojawiające się w widmie ostre linie rozszczepienia Zeemana (Rys. 6b). Udział tej składowej w widmie gwałtownie rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania (Rys. 6b-6e). Dzięki zmierzonym widmom mössbauerowskim można zaobserwować bardzo interesującą zmianę zachodzącą w pozostałej amorficznej osnowie. Po wygrzewaniu w temperaturze 475°C środkowa część widma, odpowiadająca fazie amorficznej wyraźnie się poszerza i zmienia się jej kształt (Rys. 6b). Wskutek procesu krystalizacji fazy *rpc*-Fe z fazy amorficznej zawartość Fe w amorficznej osnowie maleje i staje się ona magnetycznie uporządkowana w temperaturze pokojowej (T_C rośnie, gdy maleje zawartość Fe w amorficznej osnowie). Efekt ten jest bardziej widoczny dla wyższych temperatur wygrzewania, dla których w widmach mössbauerowskich pojawia się składowa magnetyczna z wyraźnie rosnącą wartością pola nadsubtelnego (Rys. 6c-6e).



Rys. 6. Widma mössbauerowskie (a-e) otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ w stanie wyjściowym *as-quenched* i wygrzanego przez 1 godzinę w temperaturach 475, 500, 550 i 650°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ (b'-e').

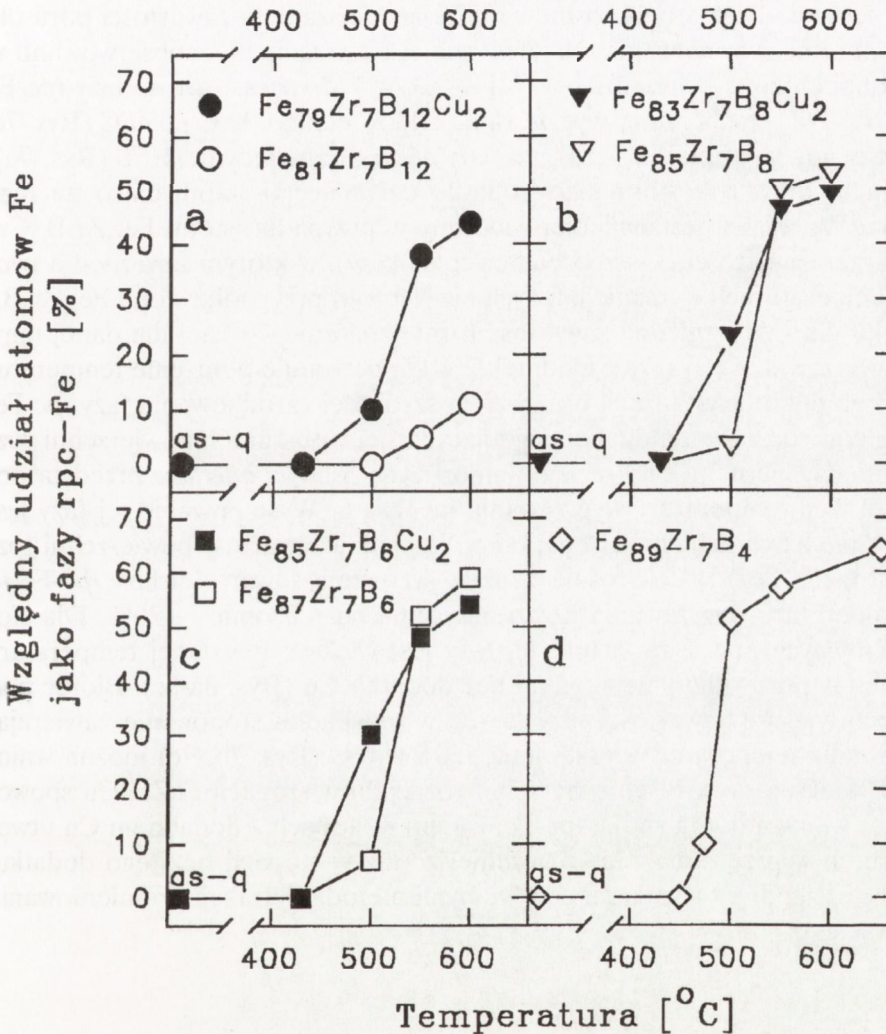
Fig.6. Mössbauer spectra (a-e) and corresponding $P(H_{hf})$ distributions (b'-e') for the $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ alloy in the *as-quenched* state and after 1 hour annealing at 475, 500, 550 and 650°C.

W oparciu o widma mössbauerowskie wyznaczono rozkłady magnetycznego pola nadształnego $P(H_{hf})$ dla fazy amorficznej pozostałej po procesie częściowej krystalizacji (Rys. 6b'-6e'). Rozkład $P(H_{hf})$ otrzymany dla próbki wygrzanej w temperaturze 475°C charakteryzuje wyraźny pik o średniej wartości $\langle H_{hf} \rangle = 3,0$ T oraz znacznie mniejszy, ale szerszy pik dla $\langle H_{hf} \rangle \approx 13$ T (Rys. 6b'). Taki kształt rozkładu $P(H_{hf})$ sugeruje, że faza amorficzna jest niejednorodna pod względem składu chemicznego. Rozkłady $P(H_{hf})$ dla fazy amorficznej pozostałej po wygrzewaniu w temperaturach 500-650°C są bardziej złożone i kształtem przypominają rozkłady otrzymane dla stopów omówionych w rozdziale 3.3.3 (np. Rys. 5d', 5e'). Po wygrzaniu stopu $Fe_{89}Zr_7B_4$ w 500°C (Rys. 6c) główny pik w rozkładzie $P(H_{hf})$ został przesunięty w stronę wyższych wartości H_{hf} a jego średnia wartość wynosi 12,8 T (Rys. 6c'). Drugi pik ($\langle H_{hf} \rangle = 29,0$ T) odpowiada powierzchniom rozdziału pomiędzy ziarnami *rpc*-Fe i amorficzną osnową, podobnie jak w przypadku omówionych wyżej stopów $FeZrB(Cu)$. Dalsze zwiększanie temperatury wygrzewania stopu $Fe_{89}Zr_7B_4$ powoduje, że ze wzrostem zawartości fazy *rpc*-Fe w stopie (Rys. 6d, 6e) obserwuje się również wzrost udziału drugiego piku w rozkładach $P(H_{hf})$ (Rys. 6d', 6e'). Wynika to z większej liczby nanokrystalicznych ziaren fazy *rpc*-Fe i stąd wzrostu objętości obszarów przejściowych pomiędzy tymi ziarnami i amorficzną osnową tzn. powierzchniom rozdziału. Wygrzewanie w temperaturach 550-650°C spowodowało również zmiany w pozostałej fazie amorficznej. Po wygrzewaniu w 550°C (Rys. 6d) pierwszy pik w rozkładzie $P(H_{hf})$ rozdzielił się na dwa nakładające się piki (Rys. 6d'), co wskazuje na silne fluktuacje składu chemicznego fazy amorficznej. Efekt ten jest również widoczny po wygrzaniu w 650°C (Rys. 6e'). Ponadto średnia wartość pola nadształnego fazy amorficznej rośnie wskutek postępującej krystalizacji wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania ($\langle H_{hf} \rangle = 15,3$ T dla 650°C), podobnie jak w przypadku stopu $Fe_{87}Zr_7B_6$ (Tabela III). Jest to związane z ciągłym wzrostem temperatury Curie fazy amorficznej w wyniku jej zubożenia w atomy Fe, które utworzyły fazę *rpc*-Fe.

3.3.5. Analiza zawartości faz w nanokrystalicznych stopach $FeZrB(Cu)$

W oparciu o zmierzone widma mössbauerowskie wyznaczono względny udział atomów Fe jako fazy *rpc*-Fe (Rys. 7) oraz znajdujących się w obszarach powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami *rpc*-Fe i amorficzną osnową (tzw. *interface*, Rys. 8) w funkcji temperatury wygrzewania i składu badanych stopów $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ ($x = 4, 6, 8, 12$; $y = 0, 2$). Udział ten określono jako względny udział danej składowej w widmie, który mierzy się jako stosunek pola powierzchni pod tą składową (dla fazy *rpc*-Fe - pod sekstem Zeemana o $H_{hf} = 32,9$ T i $IS = 0,00$ mm/s) do całkowitego pola powierzchni widma. W przypadku, gdy w celu dopasowania widma mössbauerowskiego zastosowano więcej niż jeden rozkład $P(H_{hf})$ względny, udział poszczególnych składowych w tym rozkładzie wyrażono jako stosunek pola powierzchni pod danym pikiem rozkładu $P(H_{hf})$ do cał-

kowitego pola powierzchni rozkładu. Zakładając, że udział danej składowej w widmie jest proporcjonalny do zawartości w stopie fazy odpowiadającej tej składowej, to można analizować zależność zawartości danej fazy w funkcji temperatury wygrzewania i składu chemicznego w stopach FeZrB(Cu).

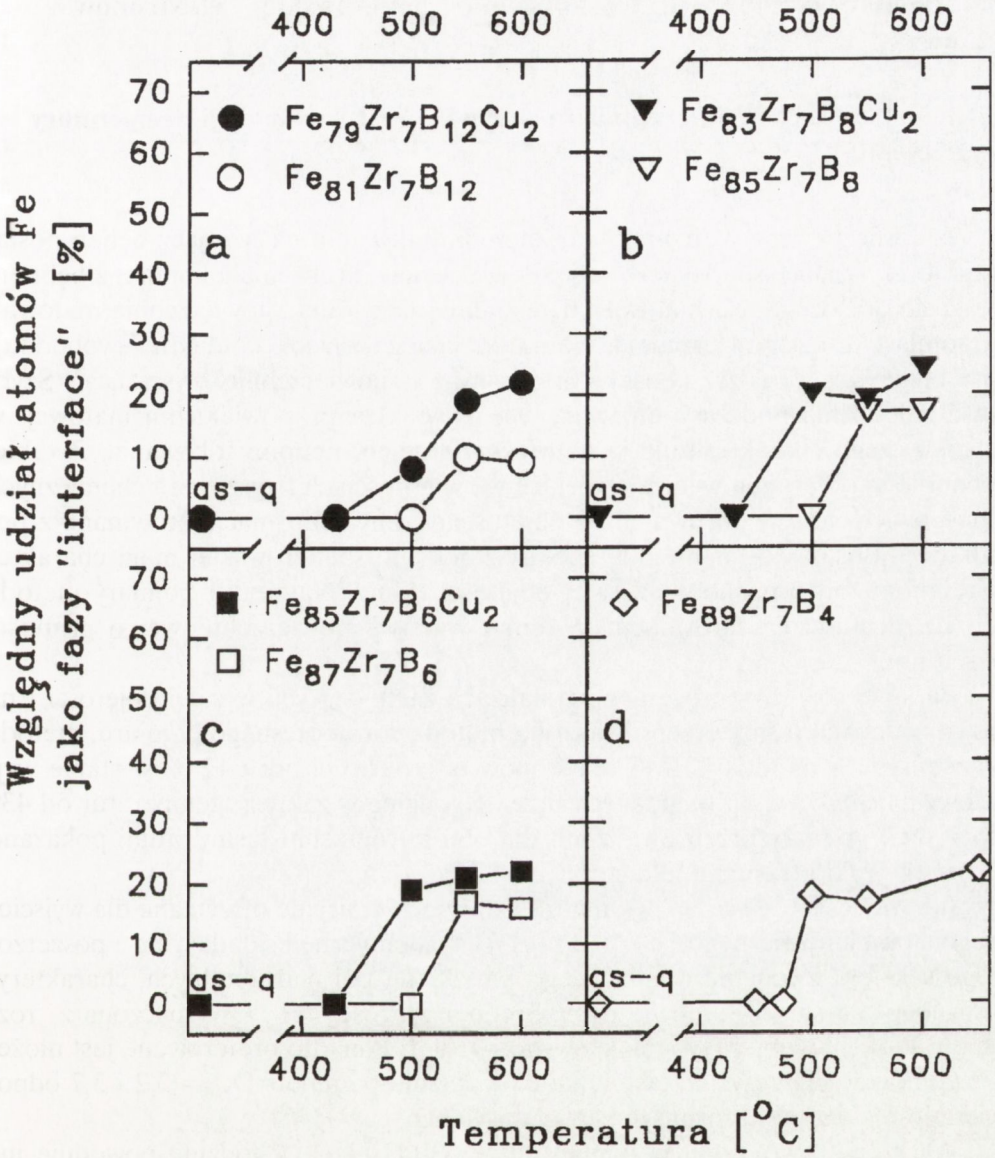


Rys. 7. Względna zawartość fazy *rpc-Fe* w stopach $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 12, 8, 6, 4; y = 0, 2$) wyznaczona z konwencjonalnych pomiarów mössbauerowskich.

Fig. 7. The relative abundance of the bcc-Fe phase in the $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ alloys ($x = 12, 8, 6, 4; y = 0, 2$) determined from the conventional Mössbauer measurements.

Rys. 7 przedstawia zależność udziału atomów Fe jako fazy *rpc*-Fe od temperatury wygrzewania dla wszystkich składów badanych stopów. Względna zawartość fazy *rpc*-Fe w stopach FeZrB(Cu) rośnie wyraźnie ze wzrostem temperatury (powyżej T_{x1}), a następnie dla wyższych temperatur wygrzewania obserwuje się nasycenie na poziomie $\sim 60\%$. Dla danej temperatury wygrzewania można zaobserwować wpływ składu chemicznego stopu na proces tworzenia fazy *rpc*-Fe. Względna zawartość fazy *rpc*-Fe w stopie rośnie wraz ze zmniejszaniem zawartości boru dla danej temperatury wygrzewania. Najefektywniejszą przemianę zaobserwowano w stopach o najmniejszej zawartości B (6 i 4 %), w których zawartość fazy *rpc*-Fe wynosi $\sim 60\%$ dla temperatury wygrzewania odpowiednio 600°C i 550°C (Rys. 7c, 7d), podczas gdy w stopie $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ zawartość ta osiąga jedynie 10% (Rys. 7a). Potwierdza to dużą rolę boru jako dodatku działającego stabilizująco na fazę amorficzną. Wpływ Cu jest najlepiej widoczny w przypadku stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ (o największej zawartości B wśród badanych stopów), w którym faza *rpc*-Fe tworzy się w temperaturach wyraźnie niższych niż jest to w przypadku stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ bez dodatku Cu i jej względna zawartość rośnie znacznie szybciej dla danej temperatury wygrzewania (Rys. 7a). Dodatek 2% Cu powoduje obniżenie temperatury pierwszego etapu krystalizacji oraz wzrost szybkości zarodkowania fazy *rpc*-Fe.

Względny udział atomów Fe znajdujących się w obszarach powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami fazy *rpc*-Fe i amorficzną osnową *interface* przedstawiony jest w funkcji temperatury wygrzewania na Rys. 8. Występowanie tej fazy jest ściśle związane z tworzeniem ziaren *rpc*-Fe. Względna zawartość powierzchni rozdziału w stopach FeZrB(Cu) rośnie wraz ze wzrostem zawartości fazy *rpc*-Fe tj. wraz z temperaturą wygrzewania aż do nasycenia na poziomie $\sim 20\%$. Dla stopów zawierających miedź zawartość tej fazy jest większa dla danej temperatury wygrzewania w porównaniu ze stopami bez dodatku Cu (Rys. 8a-8c). Biorąc pod uwagę nieco większe zawartości fazy *rpc*-Fe w przypadku stopów nie zawierających miedzi dla temperatur wygrzewania 550 i 600°C (Rys. 7b, 7c) można wnioskować, że większa zawartość powierzchni rozdziału w stopach FeZrBCu spowodowana jest większą liczbą ziaren *rpc*-Fe. Zatem w stopach z dodatkiem Cu utworzone wskutek wygrzewania ziarna są mniejsze niż w stopach bez tego dodatku. Wynik ten jest zgodny z wynikami otrzymanymi metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.



Rys. 8. Względna zawartość fazy *interface* w stopach Fe_{93-x-y}Zr₇B_xCu_y (x = 12, 8, 6, 4; y = 0, 2) wyznaczona z konwencjonalnych pomiarów mössbauerowskich.

Fig. 8. The relative abundance of the interface phase in the Fe_{93-x-y}Zr₇B_xCu_y alloys (x = 12, 8, 6, 4; y = 0, 2) determined from the conventional Mössbauer measurements.

3.4. Pomiary metodą spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji

3.4.1. Krystalizacja powierzchniowa stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w funkcji temperatury wygrzewania

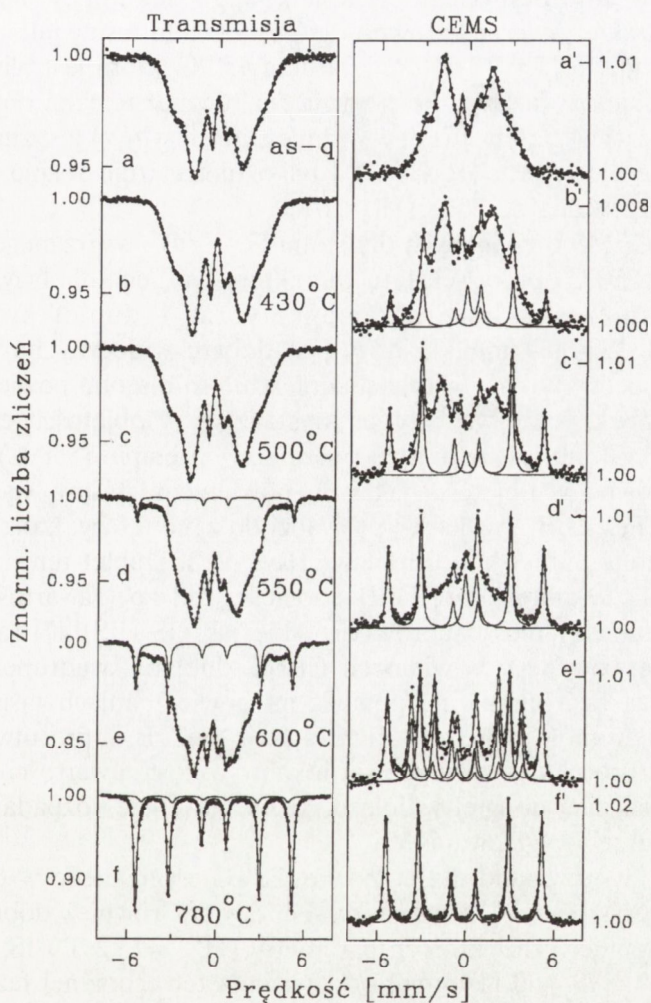
Amorficzne taśmy otrzymywane metodą odlewania na wirujący bęben posiadają dwie różniące się powierzchnie. Powierzchnia, która miała kontakt z bębniem w czasie odlewania jest matowa i będzie dalej nazywana „powierzchnią matową”. Natomiast druga powierzchnia, wolna od jakiegokolwiek kontaktu (swobodna), jest błyszcząca i będzie konsekwentnie zwana „powierzchnią błyszczącą”. Szybkość chłodzenia podczas odlewania jest największa na powierzchni matowej, w wyniku czego charakteryzuje ją największy stopień nieuporządkowania. Z takiej technologii odlewania wynikają różnice we własnościach fizycznych i chemicznych obu powierzchni, w porównaniu z objętością taśmy. Informacje otrzymane z pomiarów transmisyjnych metodą spektroskopii mössbauerowskiej mają charakter uśredniony, gdyż pochodzą z całej objętości taśmy. Natomiast pomiary metodą CEMS dostarczają informacji na temat warstwy powierzchniowej o grubości ~ 100 nm.

Badanie różnic w procesach krystalizacji zachodzących w całej objętości i na powierzchniach taśmy przeprowadzono metodą równoczesnego pomiaru, metodą transmisyjną i metodą CEMS dla stopów o zawartości boru 12 % w stanie wyjściowym *as-quenched* i wygrzanych przez 1 godzinę w zakresie temperatur od 430 do 780°C. Pomiary przeprowadzono dla obu powierzchni taśmy. Tutaj pokazano jedynie wyniki otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$.

Jak widać z Rys. 9a i 9a' widma transmisyjne i emisyjne otrzymane dla wyjściowego stopu amorficznego $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ (*as-q*) są identyczne i składają się z poszerzonego sekstetu Zeemana wynikającego z rozkładu pól nadsubtelnych, charakterystycznego dla stopów amorficznych. Średnia wartość $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ wyznaczona z rozkładu $P(H_{\text{hf}})$ w obu przypadkach wynosi 16,4 T. Ponadto preferowane jest ułożenie spinów w płaszczyźnie taśmy, na co wskazuje parametr $D_{23} = 3,2$ i 3,7 odpowiednio dla widma transmisyjnego i emisyjnego.

Wygrzanie tego stopu w temperaturze 430°C przez 1 godzinę powoduje już wyraźne różnice pomiędzy transmisyjnym i emisyjnym widmem mössbauerowskim (Rys. 9b i 9b'). Widmo transmisyjne (Rys. 9b) jest analogiczne do przypadku stopu wyjściowego (Rys. 9a) i składa się wyłącznie ze składowej odpowiadającej fazie amorficznej ($\langle H_{\text{hf}} \rangle = 17,0$ T, $D_{23} = 3,1$). Natomiast w widmie emisyjnym (Rys. 9b') oprócz tej składowej ($\langle H_{\text{hf}} \rangle = 16,9$ T, $D_{23} = 4,0$) pojawia się sekstet Zeemana o dyskretnej wartości pola nadsubtelnego $H_{\text{hf}} = 32,9$ T i $IS = 0,00$ mm/s charakterystyczny dla fazy *rpc-Fe*. Świadczy to o tym, że proces krystalizacji zaczął

się na błyszczącej powierzchni taśmy już w temperaturze $\sim 430^\circ\text{C}$. W widmie CEMS otrzymanym dla strony matowej taśmy zaobserwowano jedynie śladowe ilości fazy *rpc-Fe*. Podobna sytuacja ma miejsce dla temperatury wygrzewania 500°C (Rys. 9c i 9c'). Względny udział sekstetu odpowiadającego fazie *rpc-Fe* w widmach CEMS wyraźnie rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania dla obu stron taśmy (Rys. 9c'-9e').



Rys. 9. Widma mössbauerowskie otrzymane w geometrii transmisyjnej (a-f) i rozproszeniowej CEMS dla powierzchni błyszczącej (a'-f') dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w funkcji temperatury wygrzewania.

Fig.9. Mössbauer transmission (a-f) and corresponding CEMS (a'-f') spectra recorded as a function of annealing temperature for the bulk and shiny side of the $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ alloy, respectively.

Zmiany zachodzące w fazie amorficznej w wyniku tworzenia fazy *rpc*-Fe uwidocznione są poprzez zmianę średniej wartości $\langle H_{hf} \rangle$, która dla fazy amorficznej maleje z wartości 16,4 T dla stopu *as-quenched* do wartości 11,4 T dla stopów wygrzanych w 550 i 600°C. Parametr D_{23} również maleje i dla temperatury wygrzewania 600°C jest zbliżony do wartości 2,0. Zatem wygrzewanie prowadzi do zmiany preferencji ułożenia spinów w fazie amorficznej z ułożenia w płaszczyźnie taśmy dla stopów amorficznych do przypadkowego dla stopów nanokrystalicznych. Jest to charakterystyczne zarówno dla powierzchni taśmy jak i jej objętości.

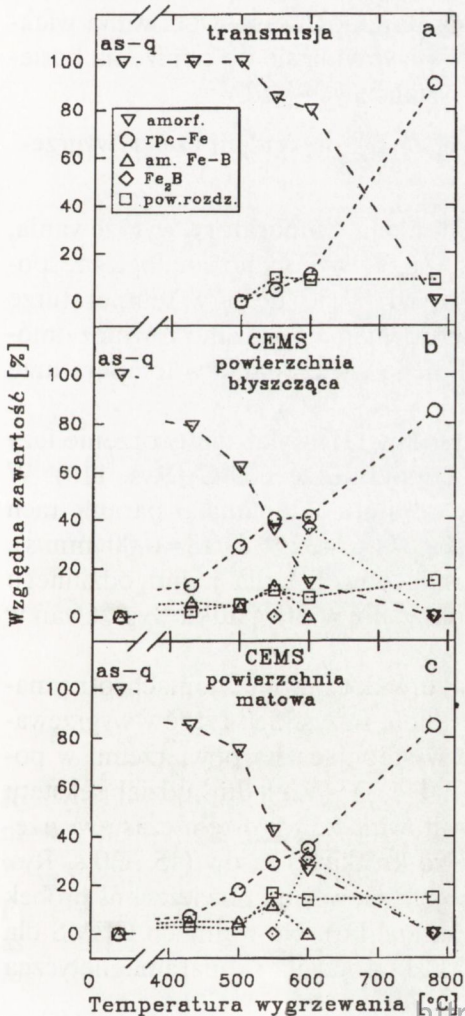
Wygrzanie stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w temperaturze 550°C, która jest bliska temperaturze T_{x1} , powoduje, że faza *rpc*-Fe pojawia się również w całej objętości taśmy (Rys. 9d). Jednak jej względny udział w widmie transmisyjnym jest znacznie mniejszy niż w widmie emisyjnym (Rys. 9d') i tylko nieznacznie rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania do 600°C (Rys. 9e).

W widmach CEMS otrzymanych dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wygrzanego w temperaturach 430, 500 i 550°C oprócz sekstetu charakterystycznego dla fazy *rpc*-Fe zaobserwowano również składową paramagnetyczną - dublet kwadrupolowy ($QS=0,80$ mm/s, $IS=0,34$ mm/s), który jest dobrze widoczny na Rys. 9b'-9d'. Dublet ten jest obecny tylko w widmach zmierzonych dla obu powierzchni taśmy w przypadku próbek, w których proces krystalizacji w objętości jeszcze się nie zaczął (430 i 500°C) lub jest w bardzo początkowym etapie (550°C). Intensywna krystalizacja zarówno w objętości jak i na powierzchni taśmy, występująca po wygrzaniu stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w 600°C, prowadzi do zaniku fazy, której składową w widmie reprezentuje dublet kwadrupolowy (Rys. 9e'). Dublet ten przypisano paramagnetycznej fazie amorficznej Fe-B ubogiej w żelazo (zawartość Fe poniżej 40%), której parametry mössbauerowskie takie jak QS i IS [47] są zbliżone do parametrów obserwowanego w widmach CEMS dubletu kwadrupolowego (Rys. 9b'-9d'). Powyższa faza mogła się pojawić na powierzchniach taśmy w wyniku segregacji części atomów Fe w amorficznej fazie FeZrB, które utworzyły nanokrystały *rpc*-Fe. Proces ten spowodował lokalny wzrost zawartości boru i utworzenie fazy amorficznej ubogiej w żelazo, która następnie rozpada się przy wyższych temperaturach wygrzewania.

Widmo CEMS otrzymane dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wygrzanego w 600°C oprócz sekstetu charakterystycznego dla fazy *rpc*-Fe zawiera również dobrze widoczne dwie składowe magnetyczne, których parametry ($H_{hf1}=23,2$ T i $IS_1=0,12$ mm/s oraz $H_{hf2}=24,2$ T i $IS_2=0,11$ mm/s) odpowiadają tetragonalnej fazie Fe_2B [48], (Rys. 9e'). Faza ta nie występuje w widmach transmisyjnych, co dowodzi, że powstaje ona jedynie w warstwie powierzchniowej.

Wygrzewanie w wyższych temperaturach (780°C) powoduje całkowitą krystalizację stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$. W widmach obserwuje się głównie sekstet charakterystyczny dla fazy α -Fe ($H_{hf}=32,9$ T, $IS=0,00$ mm/s), ale występuje również sekstet o $H_{hf}=31,0$ T i $IS=0,04$ mm/s, który przypisano obszarom międzyziarnowym (Rys. 9f i 9f').

Powyższe wyniki podsumowano na Rys. 10, który przedstawia względne zawartości poszczególnych faz zawierających atomy Fe, wyznaczone w oparciu o widma transmisyjne (Rys. 10a) oraz widma CEMS dla powierzchni błyszczącej (Rys. 10b) i dla matowej (Rys. 10c). Porównując wyniki z pomiarów transmisyjnych i emisyjnych można stwierdzić, że zawartość fazy amorficznej pozostałej po procesie częściowej krystalizacji jest zdecydowanie większa w objętości taśmy niż na jej powierzchniach. Ponadto zaobserwowano utworzenie innych faz na powierzchniach taśmy niż w jej objętości. W przypadku stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ na obu powierzchniach (błyszczącej i matowej) pojawiają się takie same fazy dla tych samych temperatur wygrzewania. Jednakże zawartości faz krystalicznych są wyraźnie większe na powierzchni błyszczącej (Rys. 10b) w porównaniu z powierzchnią matową (Rys. 10c).



Rys. 10. Względne zawartości faz występujących w stopie $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w funkcji temperatury wygrzewania wyznaczone z widm transmisyjnych (a), z widm CEMS dla powierzchni błyszczącej (b) oraz dla powierzchni matowej taśmy (c).

Fig. 10. The relative abundance of phases detected in the $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ alloy vs. annealing temperature determined from (a) transmission, (b) CEMS (shiny side) and (c) CEMS (dull side) spectra.

Fakt, że proces krystalizacji zaczyna się na powierzchni taśmy w temperaturze wyraźnie niższej niż w całej jej objętości oraz poniżej temperatury T_{x1} wyznaczonej z pomiarów DSC, przypisuje się utlenianiu powierzchni [49] lub ucieczce z powierzchni taśmy jednego z elementów stopowych (głównie metaloidu) podczas procesu jej odlewania [49,50]. Ponieważ widma CEMS nie wykazują obecności żadnych tlenków żelaza zatem przypuszcza się, że to cyrkon łączy się z tlenem. Takie selektywne utlenianie jednego składnika wywiera prawdopodobnie największy wpływ na tworzenie kryształów powierzchniowych. Rozpatrując drugi przypadek, to spadek zawartości boru w amorficznych stopach FeZrB prowadzi do obniżenia temperatury krystalizacji, co wykazały pomiary DSC. Z powodu lokalnych fluktuacji składu chemicznego faza *rpc*-Fe pojawia się na powierzchni taśmy w temperaturze niższej od temperatury krystalizacji odnoszącej się do objętości stopu. Intensywniejsza krystalizacja na powierzchni błyszczącej w porównaniu z powierzchnią matową (od strony bębna) jest prawdopodobnie spowodowana większą chropowatością powierzchni swobodnej, co przyczynia się do obniżenia barier energetycznej procesu zarodkowania faz krystalicznych [49].

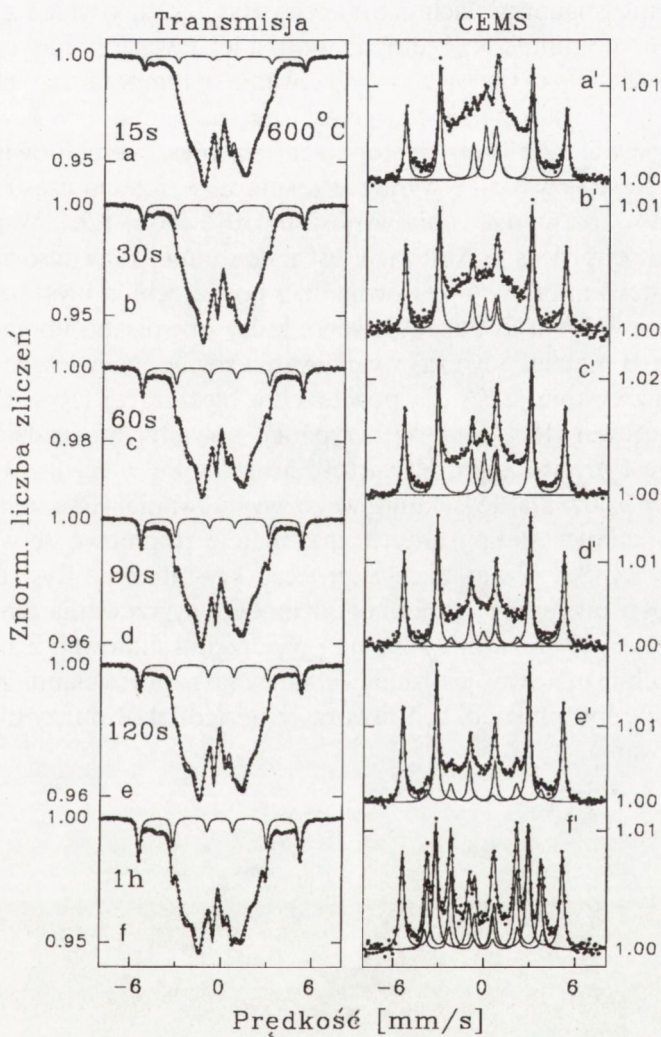
3.4.2. Krystalizacja powierzchniowa stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w funkcji czasu wygrzewania

Oprócz pomiarów przeprowadzonych w funkcji temperatury wygrzewania, omówionych w rozdziale 3.4.1. dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wykonano analogiczne pomiary w funkcji czasu wygrzewania w zakresie od 15 do 120 s w temperaturze 600°C. Wyniki przedstawiono na Rys. 11. Dla porównania pokazano również omówione wyżej wyniki otrzymane dla jednogodzinnego wygrzewania w temperaturze 600°C.

Transmisyjne widma mössbauerowskie (Rys. 11a-11f) wykazują tworzenie fazy *rpc*-Fe już po 15 sekundach wygrzewania w temperaturze 600°C (Rys. 11a). W widmie tym pojawiają się bowiem ostre linie sekstetu Zeemana o parametrach nadsubtelnych charakterystycznych dla *rpc*-Fe ($H_{hf} = 32,9$ T, $IS = 0,00$ mm/s). Względny udział tego sekstetu w widmie rośnie powoli i dla jednogodzinnego wygrzewania (Rys. 11f) jest tylko niewiele większy niż w przypadku wygrzewań w zakresie od 60 do 120 s (Rys. 11c-11e).

Kinetyka procesu krystalizacji jest dobrze widoczna na widmach otrzymanych metodą CEMS (Rys. 11a'-11f'). Widma te dla wszystkich czasów wygrzewania wykazują znacznie silniejszą krystalizację występującą na powierzchni w porównaniu z krystalizacją objętościową (Rys. 11a-11f). Względny udział sekstetu charakterystycznego dla fazy *rpc*-Fe rośnie gwałtownie ze wzrostem czasu wygrzewania, co jest wyraźnie widoczne już dla bardzo krótkich czasów (15 i 30 s, Rys. 11a' i 11b'). W odróżnieniu do krystalizacji objętościowej na powierzchni próbek zaobserwowano utworzenie nowych faz (oprócz *rpc*-Fe). Na widmach CEMS dla czasów wygrzewania od 15 do 90 s (Rys. 11a'-11d') pojawiła się paramagnetyczna

składowa - dublet kwadрупolowy ($QS=0,80$ mm/s i $IS=0,34$ mm/s). Dublet ten zaobserwowano wcześniej dla jednogodzinnych wygrzewań w zakresie temperatur od 430 do 550°C (Rys. 9b'-9d'). Przypisano go amorficznej fazie Fe-B ubogiej w atomy żelaza [47].

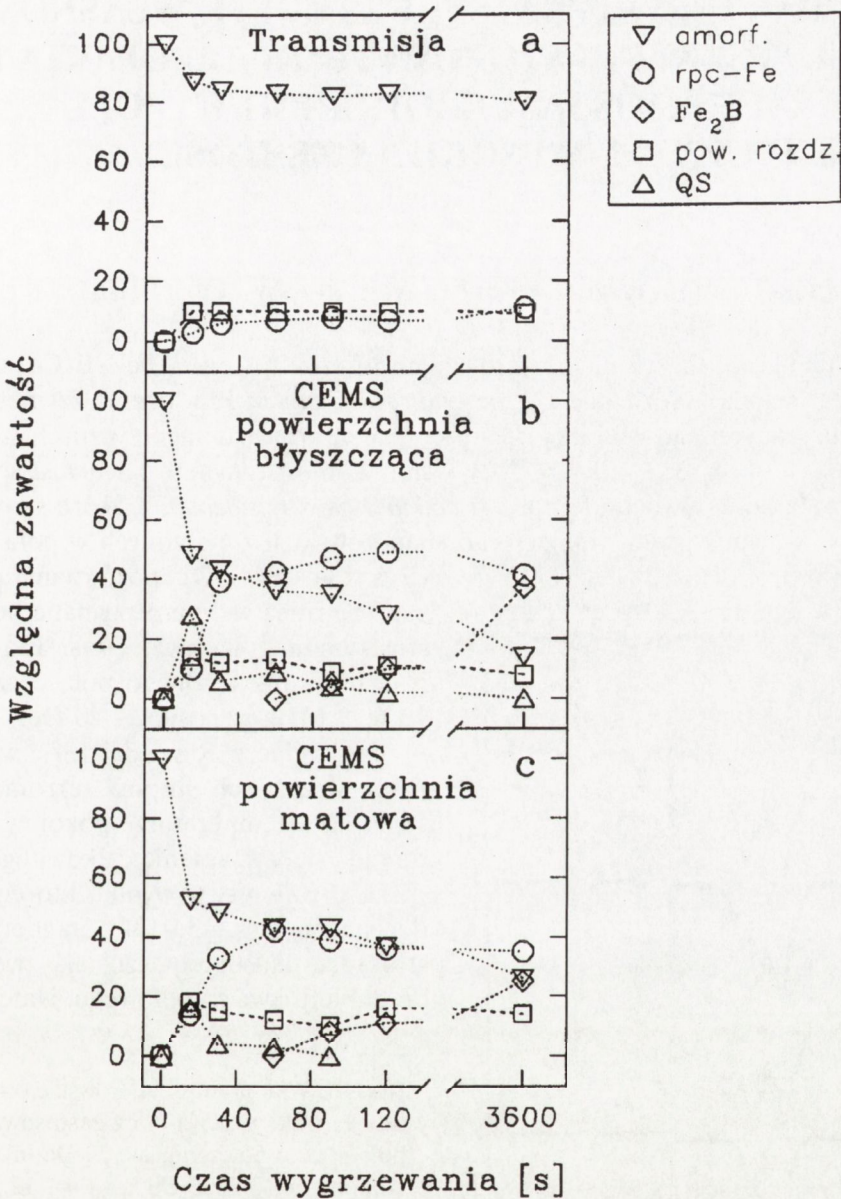


Rys. 11. Widma mössbauerowskie otrzymane w geometrii transmisyjnej (a-f) i rozproszeniowej (CEMS) dla powierzchni błyszczącej (a'-f') dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w funkcji czasu wygrzewania w temperaturze 600°C.

Fig.11. Mössbauer transmission (a-f) and corresponding CEMS (a'-f') spectra recorded as a function of annealing time at 600°C for the bulk and shiny side of the $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ alloy, respectively.

Jednogodzinne wygrzewanie powoduje utworzenie na powierzchni taśmy tetragonalnej fazy Fe_2B (Rys. 11f'), której nie zaobserwowano po krótkich wygrzewaniach oraz wyraźne zmniejszenie zawartości fazy amorficznej.

Względne zawartości faz występujących w badanym stopie $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wyznaczone z widm mössbauerowskich zebrano na Rys. 12. Jak widać z Rys. 12a faza amorficzna silnie dominuje w objętości stopu, a jej zawartość nasycy się na poziomie $\sim 80\%$ już dla 60-sekundowego wygrzewania w temperaturze 600°C . Względny udział fazy *rpc*-Fe nasycy się natomiast na poziomie $\sim 8\%$. W przypadku krystalizacji powierzchniowej występującej na błyszczącej powierzchni taśmy względna zawartość fazy *rpc*-Fe wyraźnie rośnie ze wzrostem czasu wygrzewania i dla 120-sekundowego wygrzewania wynosi już 50% (Rys. 12b). W przypadku powierzchni matowej proces krystalizacji jest nieco mniej zaawansowany i zawartości tej fazy są nieco mniejsze w porównaniu z powierzchnią błyszczącą (Rys. 12c). Względny udział dubletu kwadrupolowego, który przypisano ubogiej w Fe amorficznej fazie Fe-B maleje, gdy czas wygrzewania rośnie. Największe wartości osiąga po 15 s wygrzewania: 28% dla powierzchni błyszczącej (Rys. 12b) i 16% dla powierzchni matowej (Rys. 12c). W przypadku powierzchni rozdziału jej względna zawartość jest prawie stała. Zawartość atomów Fe w tej fazie nasycy się na poziomie $\sim 15\%$ już dla 15-sekundowego wygrzewania (Rys. 12b, 12c). Natomiast względna zawartość fazy amorficznej maleje stopniowo ze wzrostem czasu wygrzewania w wyniku postępującego procesu krystalizacji (Rys. 12b, 12c). Najmniejsze wartości przyjmuje dla jednogodzinnego wygrzewania tzn. 14% w przypadku powierzchni błyszczącej i 26% na powierzchni matowej. Zatem krystalizacja na powierzchni matowej jest mniej efektywna w porównaniu z powierzchnią błyszczącą, ale w obu przypadkach utworzyły się jednakowe fazy dla tych samych czasów wygrzewania.



Rys. 12. Względne zawartości faz występujących w stopie Fe₈₁Zr₇B₁₂ w funkcji czasu wygrzewania w temperaturze 600°C wyznaczone z widm transmisyjnych (a) oraz z widm CEMS dla powierzchni błyszczącej (b) i dla powierzchni matowej taśmy (c).

Fig. 12. The relative abundance of phases detected in the Fe₈₁Zr₇B₁₂ alloy annealed at 600°C vs. annealing time determined from (a) transmission, (b) CEMS (shiny side) and (c) CEMS (dull side) spectra.

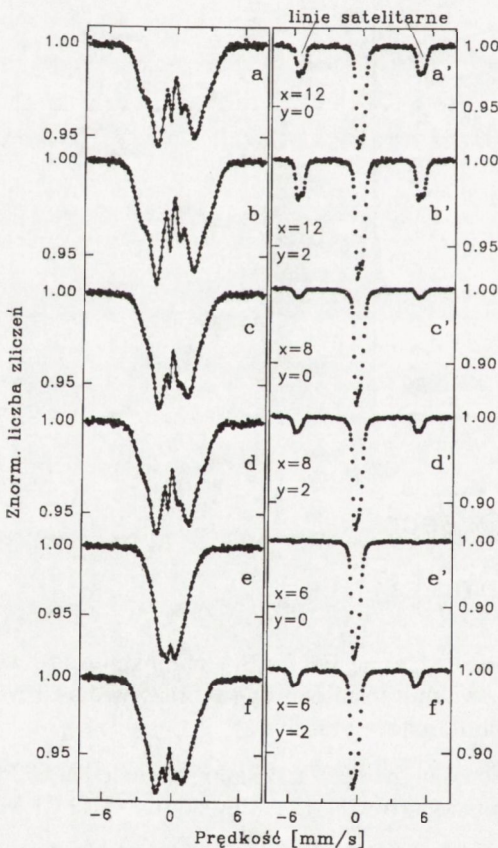
4. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURY I WŁASNOŚCI MAGNETYCZNYCH STOPÓW $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ OPARTA NA POMIARACH MÖSSBAUEROWSKICH W POLU MAGNETYCZNYM WYSOKIEJ CZĘSTOŚCI

4.1. Własności magnetyczne amorficznych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$

Do badania własności magnetycznych amorficznych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ zastosowano omówioną w rozdziale 2.2 metodę *rf-Mössbauer*. Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego wysokiej częstotliwości (w.cz.) do ferromagnetycznych stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 6, 8, 12$; $y = 0, 2$) w stanie amorficznym *as-quenched* spowodowało wystąpienie dwóch efektów: *rf collapse* oraz *rf sidebands*, które są obserwowane w transmisyjnych widmach mössbauerowskich zmierzonych w polu w.cz.

(Rys. 13a'-13f'). Dla porównania pokazano również widma otrzymane bez zastosowania pola w.cz. (Rys. 13a-13f). Natężenie przyłożonego pola o częstotliwości 60,9 MHz wynosiło ~ 20 Oe.

Jak widać z Rys. 13a'-13f' w widmach wszystkich stopów ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej obserwuje się wystąpienie całkowitego zjawiska *rf collapse*, w wyniku którego widoczna na Rys. 13a-13f magnetyczna struktura nadsubtelna została zwięziona do dubletu kwadrupolowego. Natężenie



Rys. 13. Widma mössbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-f) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe (a'-f') dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 12, 8, 6$; $y = 0, 2$) w stanie wyjściowym *as-quenched*.

Fig. 13. Mössbauer spectra recorded for the *as-quenched* $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ alloys ($x = 12, 8, 6$; $y = 0, 2$) in the absence (a-f) and during *rf* exposure to the field of 20 Oe (a'-f').

przyłożonego pola w.cz. było wystarczająco duże, aby pokonać lokalne pole anizotropii magnetycznej w stopach amorficznych umożliwiając proces szybkiego odwracania namagnesowania, w wyniku którego magnetyczne pole nadsubtelne w punktach jąder mössbauerowskich zostało uśrednione do zera. Obserwowany efekt świadczy o tym, że amorficzne stopy FeZrB(Cu) są bardzo miękkimi magnetykami.

Oprócz zjawiska *rf collapse* w widmach mössbauerowskich otrzymanych podczas ekspozycji próbek w polu magnetycznym w.cz. obserwuje się wyraźne linie satelitarne (Rys. 13a'-13d' oraz 13f'). Dla stopu Fe₈₇Zr₇B₆ (Rys. 13e') widać jedynie ślady tych linii, co wynika z małej magnetostrykcji związanej z niską temperaturą Curie tego stopu. Obecność linii satelitarnych świadczy o tym, że badane stopy amorficzne mają niezerową magnetostrykcję. Z literatury wiadomo, że wartość magnetostrykcji dla amorficznych stopów FeZrB(Cu) wynosi od kilku do kilkunastu razy 10⁻⁶ i jest dodatnia [13-14]. Z drugiej strony występowanie w widmach linii satelitarnych jest dowodem na to, że badane stopy amorficzne pozostawały w stanie ferromagnetycznym podczas pomiarów w polu w.cz.

4.2. Lokalne uporządkowanie atomowe w amorficznych stopach FeZrB(Cu)

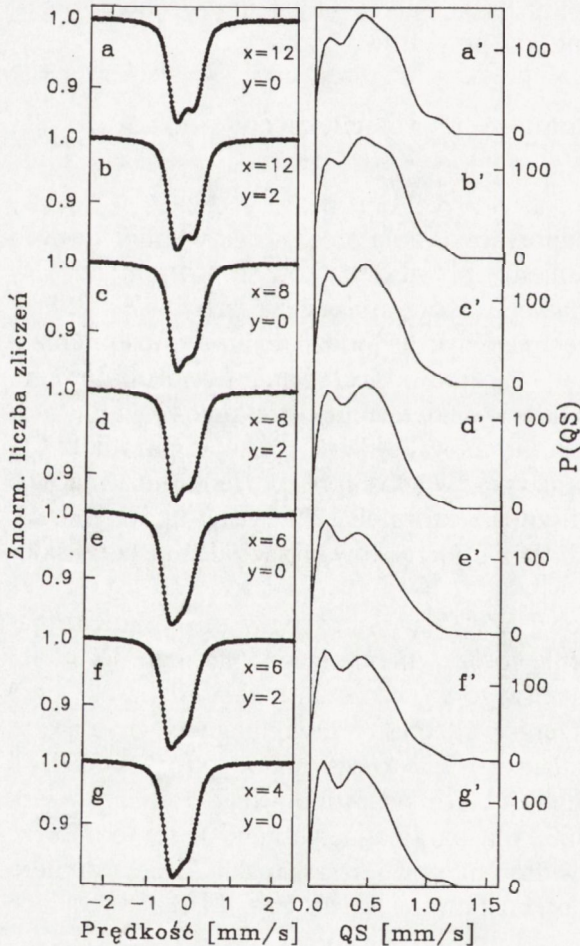
Informacje dotyczące lokalnego uporządkowania atomowego w amorficznych stopach Fe_{93-x-y}Zr₇B_xCu_y z uwzględnieniem wpływu dodatków stopowych (B i Cu) uzyskano za pomocą metody *rf-Mössbauer*, wykorzystując zjawisko *rf collapse*, które wyeliminowało znacznie silniejsze magnetyczne oddziaływanie nadsubtelne i umożliwiło w ten sposób obserwację wyłącznie oddziaływania kwadrupolowego. Oddziaływanie kwadrupolowe jest całkowicie zdeterminowane przez lokalne otoczenie atomów mössbauerowskich tzn. atomów Fe. Wykorzystując parametr QS (*rozszczipienie kwadrupolowe*) można uzyskać w sposób bezpośredni informacje o jednorodności struktury stopu amorficznego, którą charakteryzuje uporządkowanie bliskiego zasięgu oraz o zmianach tego uporządkowania w zależności od składu chemicznego stopu.

Dla badanych amorficznych stopów FeZrB(Cu) zaobserwowano całkowite zjawisko *rf collapse* (Rys. 13) tzn. zwężenie rozszczipienia magnetycznego do dubletu kwadrupolowego. W celu dokładniejszego wyznaczenia rozkładu rozszczipień kwadrupolowych P(QS) pomiary przeprowadzono w polu magnetycznym w.cz. stosując mały zakres prędkości źródła (od -2,5 do 2,5 mm/s), który umożliwił badanie interesującego nas centralnego dubletu kwadrupolowego z dużą dokładnością. Taki pomiar wykonano również dla paramagnetycznego w temperaturze pokojowej stopu Fe₈₉Zr₇B₄, którego widmo mössbauerowskie składa się z dubletu kwadrupolowego (Rys. 6a). Wyniki przedstawione są na Rys. 14 dla wszystkich

badanych amorficznych stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 4, 6, 8, 12$ i $y = 0$ lub 2) w stanie wyjściowym *as-quenched*. Widma mössbauerowskie (Rys. 14a-14g) otrzymane dla tych stopów w polu w.cz. opracowano metodą Hesse-Rübartscha [45-46], wyznaczając pojedyncze rozkłady rozszczepień kwadrupolowych $P(QS)$ (Rys. 14a'-14g') i na ich podstawie wartości średnie $\langle QS \rangle$ i szerokości rozkładu $\Delta P(QS)$ mierzone jako połowa szerokości rozkładu w połowie jego maksimum. Wartości $\langle QS \rangle$ i $\Delta P(QS)$ zebrano w Tabeli IV. Ponieważ zawartość Zr w badanych stopach jest stała (7% at.), to obserwując zmiany wartości rozszczepień kwadrupolowych można określić wpływ B i Cu na lokalne uporządkowanie atomowe w tych stopach. Otrzymane dublety kwadrupolowe (Rys. 14a-14g) są asymetryczne tzn. intensywności widocznych linii dubletu nie są równe. Jest to typowe dla stopów amorficznych [23-27]. Przy wyznaczaniu rozkładów $P(QS)$ założono liniową korelację pomiędzy QS i przesunięciem izomerycznym IS, co pozwoliło na uzyskanie

dobrego dopasowania widm mössbauerowskich i uwzględnienie tej asymetrii.

Zmiana składu chemicznego stopów FeZrB(Cu) powoduje widoczną zmianę kształtu widm mössbauerowskich. Obserwowany dublet kwadrupolowy staje się coraz słabiej rozdzielony, gdy maleje zawartość boru w stopie (Rys. 14a-14g). Ta zmiana kształtu widma jest



Rys. 14. Widma mössbauerowskie (a-g) otrzymane w polu w.cz. o natężeniu ~ 20 Oe dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 12, 8, 6, 4$; $y = 0, 2$) w stanie wyjściowym *as-quenched* oraz wyznaczone z tych widm rozkłady rozszczepień kwadrupolowych $P(QS)$, (a'-g').

Fig. 14. Mössbauer spectra recorded during rf exposure to the field of 20 Oe (a-g) for the as-quenched $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ alloys ($x = 12, 8, 6, 4$; $y = 0, 2$) and the quadrupole splitting distributions $P(QS)$, (a'-g'), extracted from the corresponding spectra.

odzwierciedlona na rozkładach $P(QS)$, które składają się z dwóch nakładających się pików: pierwszy występujący w zakresie małych wartości QS o średniej wartości $\langle QS \rangle \sim 0,10$ mm/s i drugi znacznie szerszy o wartości $\langle QS \rangle \sim 0,60$ mm/s (Rys. 14a'-14g'). Względny udział obu pików w rozkładach $P(QS)$ zmienia się wraz z zawartością boru w stopach FeZrB(Cu). Natężenie pierwszego pików wyraźnie rośnie kosztem drugiego szerszego pików, gdy zawartość boru maleje. Nie zaobserwowano natomiast wpływu miedzi na kształt rozkładu $P(QS)$ przy danej zawartości boru (Rys. 14a' i 14b', 14c' i 14d' oraz 14e' i 14f').

Obserwowany na Rys. 14a'-14g' kształt rozkładu $P(QS)$ sugeruje, że w badanych stopach faza amorficzna jest niejednorodna i charakteryzuje się dwoma różnymi uporządkowaniami bliskiego zasięgu. W jednym lokalne ułożenie atomów Fe jest bardziej symetryczne (mniejsze wartości QS), natomiast drugie charakteryzuje zniekształcona mniej symetryczna lokalna struktura (większe wartości QS). Względna zawartość atomów Fe należących do bardziej symetrycznego uporządkowania bliskiego zasięgu fazy amorficznej rośnie wraz ze wzrostem zawartości żelaza w stopach FeZrB(Cu) kosztem zawartości boru. Podstawianie atomów B w tych stopach za atomy Fe powoduje zatem zniekształcenia w lokalnym uporządkowaniu atomowym, co jest prawdopodobnie związane z silnym odpychającym oddziaływaniem pomiędzy atomami metaloidu (boru).

Porównując wartości $\langle QS \rangle$ zebrane w Tabeli IV można określić wpływ B i Cu na lokalne uporządkowanie atomowe w amorficznych stopach FeZrB(Cu). O ile wpływ miedzi jest niezauważalny, to wpływ boru widać wyraźnie. Wraz ze zmniejszaniem zawartości B w stopie (tzn. gdy x maleje) obserwuje się obniżenie wartości $\langle QS \rangle$ (Tabela IV) wynikające z coraz większego względnego udziału pików występującego w zakresie małych wartości rozszczepień kwadrupolowych w rozkładach $P(QS)$ (Rys. 14a', 14c', 14e' i 14g'). Wartość szerokości rozkładu $\Delta P(QS)$ praktycznie się nie zmienia ze zmianą składu stopów.

Tabela IV. Średnie wartości rozszczepienia kwadrupolowego $\langle QS \rangle$ dla fazy amorficznej w stopach $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ w stanie wyjściowym wyznaczone z rozkładów $P(QS)$ oraz szerokości tych rozkładów $\Delta P(QS)$.

Table IV. The average quadrupole splitting values $\langle QS \rangle$ of the amorphous phase determined from the $P(QS)$ distributions of the as-quenched $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ alloys and the distribution widths $\Delta P(QS)$.

zaw. B x [%]	zaw. Cu y [%]	$\langle QS \rangle$ [mm/s] $\pm 0,01$ mm/s	$\Delta P(QS)$ [mm/s] $\pm 0,02$ mm/s
12	0	0,45	0,26
12	2	0,46	0,26
8	0	0,43	0,25
8	2	0,43	0,25
6	0	0,41	0,26
6	2	0,42	0,26
4	0	0,41	0,25

Wyraźnie różne wartości rozszczepień kwadrupolowych obserwowane dla amorficznych stopów FeZrB(Cu) sugerują występowanie silnych fluktuacji składu chemicznego w fazie amorficznej. Mniejsze wartości QS przypisano obszarom FeZrB bogatym w atomy Fe. Obniżenie lokalnej zawartości żelaza prowadzi do wzrostu wartości QS. Tendencję taką zaobserwowano wcześniej dla innych stopów amorficznych na bazie Fe [24]. W stopach FeZrB(Cu) wartość rozszczepienia kwadrupolowego jest zależna od wzajemnej koncentracji atomów Fe i B.

Jak widać z powyższych wyników zastosowanie zjawiska *rf collapse* pozwoliło na stwierdzenie, że w wyjściowych stopach FeZrB(Cu) faza amorficzna jest niejednorodna pod względem składu chemicznego. Zaobserwowano w niej obszary o dwóch różnych uporządkowaniach bliskiego zasięgu związane z wzajemną koncentracją atomów Fe i B, którym odpowiadają dwie wyraźnie różne wartości rozszczepień kwadrupolowych. Tego typu subtelne zależności uporządkowania bliskiego zasięgu nie są możliwe do zaobserwowania konwencjonalnymi metodami badań strukturalnych takimi jak XRD czy *transmisyjną mikroskopią elektronową* (TEM). Zastosowanie spektroskopii mössbauerowskiej w połączeniu ze zjawiskiem *rf collapse* wywołanym przez pole w.cz. umożliwiło uzyskanie unikalnych informacji strukturalnych dla fazy amorficznej w ferromagnetycznych stopach FeZrB(Cu).

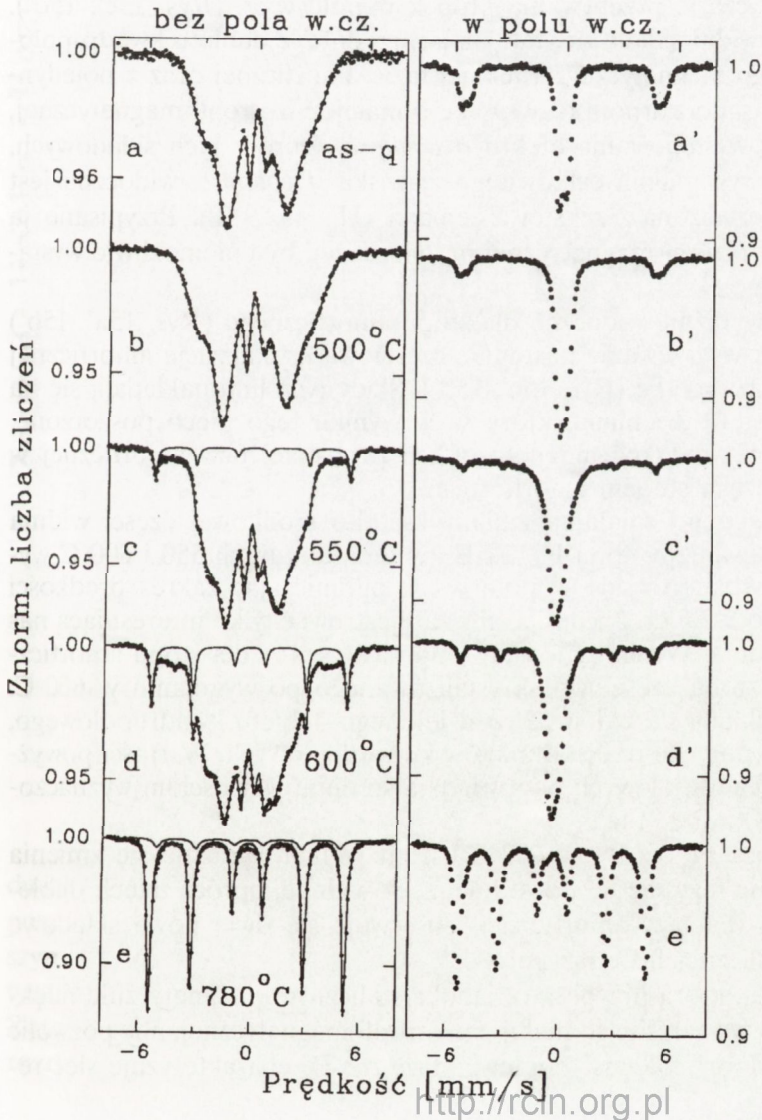
4.3. Własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu)

Własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu) zbadano stosując niekonwencjonalną metodę spektroskopii mössbauerowskiej *rf-Mössbauer*, w której użyto pola magnetycznego o natężeniu ~ 20 Oe i częstotści 60,9 MHz. Pomiar przeprowadzono dla całego badanego zestawu stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 4, 6, 8, 12$ i $y = 0$ lub 2) w funkcji temperatury wygrzewania (czas wygrzewania - 1 godzina).

Umieszczenie stopów FeZrB(Cu) w polu w.cz. spowodowało wyraźne zmiany w kształtach widm mössbauerowskich; widoczne jest wystąpienie dwóch efektów związanych z przyłożeniem pola w.cz. tzn. zjawiska *rf collapse* i powstawanie linii satelitarnych (*rf sidebands*) zaobserwowanych powyżej dla wyjściowych stopów amorficznych (rozdział 4.1).

Na rysunkach 15a'-15e' przedstawiono widma mössbauerowskie otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w czasie jego przebywania w polu magnetycznym w.cz. Dla porównania zamieszczono również widma otrzymane bez tego pola (Rys. 15a-15e). W przypadku amorficznego stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ (*as-quenched* i 500°C) zaobserwowano całkowity efekt *rf collapse*, który spowodował zwężenie magnetycznej struktury nadsubtelnej, dobrze widocznej na Rys. 15a i 15b, do dubletu kwadrupolowego występującego w środkowej części widm (Rys. 15a', 15b'). Przyłożenie

pola w.cz. do próbki powoduje w niej szybkie odwracanie wektora namagnesowania w odpowiedzi na oscylacje tego pola, co z kolei wywołuje szybką relaksację pola nadsubtelnego, w wyniku której magnetyczne pole nadsubtelne działające w punktach jąder mössbauerowskich jest uśrednione do zera. Natężenie przyłożonego pola w.cz. ($H_{rf} \approx 20$ Oe) jest zatem wystarczająco duże, aby pokonać lokalne pole anizotropii magnetycznej występujące w stanie amorficznym. Czas przełączania wektora namagnesowania, związany z H_{rf} , jest również dostatecznie krótki, żeby umożliwić wektorowi namagnesowania, a stąd i wektorowi pola nadsubtelnego nadążanie za oscylacjami pola w.cz. Trzeba zaznaczyć, że próbka w czasie



Rys. 15. Widma mössbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-e) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ~ 20 Oe (a'-e') dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w stanie wyjściowym *as-quenched* i wygrzanego w zakresie temperatur 500-780°C.

Fig. 15. Mössbauer spectra recorded for the as-quenched and annealed at 500-780°C $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ alloy in the absence (a-e) and during rf exposure to the field of 20 Oe (a'-e').

pomiarów w polu w.cz. pozostawała w stanie ferromagnetycznym, o czym świadczą wyraźne linie satelitarne, znajdujące się po obu stronach centralnego dubletu kwadrupolowego (Rys. 15a', 15b'). Efekt *rf sidebands* występuje bowiem tylko w ferromagnetykach o niezerowej stałej magnetostrykcji. Zatem amorficzny stop $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w stanie wyjściowym *as-quenched* jest magnetostrykcyjny. Wygrzanie tego stopu w temperaturze 500°C powoduje wyraźne zmniejszenie natężenia linii satelitarnych (Rys. 15b'), co sugeruje redukcję wartości stałej magnetostrykcji w porównaniu ze stopem wyjściowym.

Utworzenie fazy *rpc*-Fe w stopie $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wygrzanym w temperaturach 550 i 600°C (Rys. 15c, 15d) powoduje widoczną zmianę kształtu widm mössbauerowskich otrzymanych w czasie przebywania próbek w polu w.cz. (Rys. 15c', 15d'). Środkowa część tych widm składa się, tak jak poprzednio, z dubletu kwadrupolowego odpowiadającego magnetycznie miękkiej fazie amorficznej oraz z pojedynczej linii, którą przypisano ziarnom fazy *rpc*-Fe o małej anizotropii magnetycznej, spełniającej warunek występowania efektu *rf collapse*. Oprócz tych składowych, które są przejawem wystąpienia całkowitego zjawiska *rf collapse*, widoczna jest również składowa niezwiązana - sekstet Zeemana ($H_{\text{hf}} \approx 32,9$ T). Przypisano ją ziarnom *rpc*-Fe o anizotropii magnetycznej na tyle dużej, by uniemożliwić wystąpienie efektu *rf collapse*.

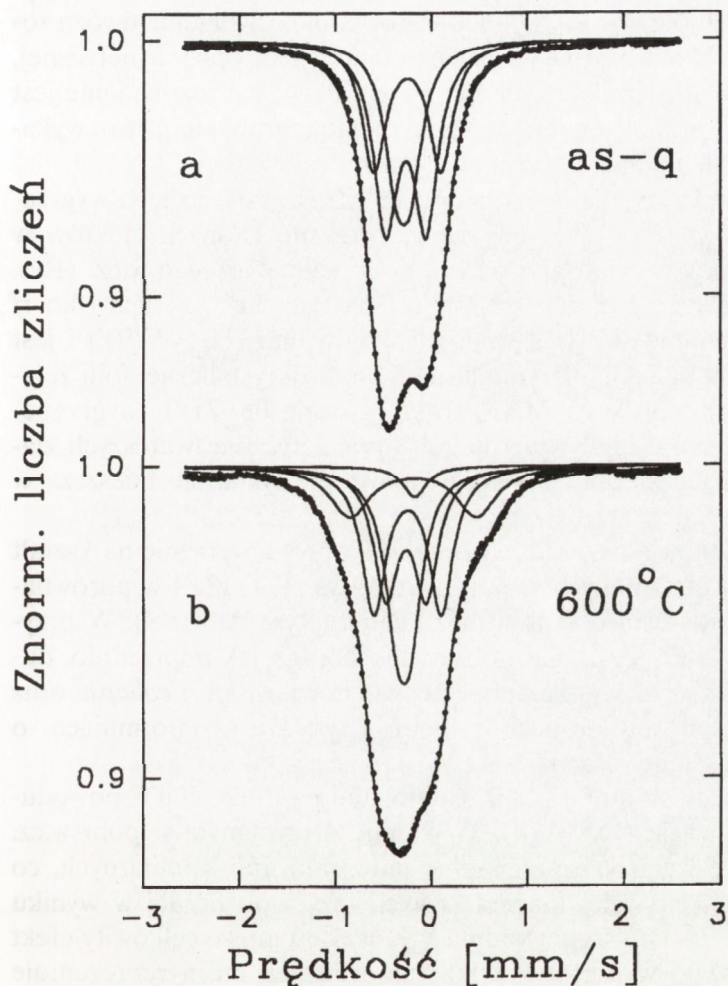
Linie satelitarne wyraźnie widoczne dla stopu amorficznego (Rys. 15a', 15b') zanikają, gdy wskutek wygrzewania następuje częściowa krystalizacja amorficznej osnowy i tworzy się faza *rpc*-Fe (Rys. 15c', 15d'). Ślady tych linii nakładają się na zewnętrzne linie sekstetu Zeemana, które są w wyniku tego nieco poszerzone. Świadczy to o znacznej redukcji magnetostrykcji pozostałej fazy amorficznej w porównaniu z wyjściowym stopem amorficznym.

W celu dokładniejszego zbadania zmiany kształtu środkowej części widma spowodowanej wygrzewaniem stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w temperaturach 550 i 600°C wykonano pomiary mössbauerowskie w polu w.cz., ograniczając zakres prędkości źródła do przedziału od -2,5 do 2,5 mm/s, aby zarejestrować tylko interesującą nas odśrodkową część widma. Wyniki przedstawiono na Rys. 16a dla stopu amorficznego i Rys. 16b dla stopu częściowo skryształizowanego po wygrzaniu w 600°C. Widmo na Rys. 16a składa się z dobrze rozdzielonego dubletu kwadrupolowego, który dopasowano za pomocą trzech dubletów kwadrupolowych. Wartości powyższych rozszczepień kwadrupolowych odpowiadają średnim wartościom wyznaczonym z rozkładu P(QS) z Rys. 14a'.

Po wygrzaniu stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w 600°C kształt widma wyraźnie się zmienia (Rys. 16b). Utworzenie fazy *rpc*-Fe powoduje, że w widmie, oprócz trzech dubletów kwadrupolowych dla fazy amorficznej, obserwuje się dwie nowe składowe odpowiadające krystalicznej fazie *rpc*-Fe:

1) pojedyncza linia, którą przypisano nanokrystalicznym, magnetycznie miękkim ziarnom *rpc*-Fe o wystarczająco małej anizotropii magnetycznej, aby pozwolić na wystąpienie zjawiska *rf collapse*. Ponieważ fazę *rpc*-Fe charakteryzuje sieć re-

gularna to magnetyczna struktura nadsubtelna zwięza się do pojedynczej linii, a nie do dubletu kwadrupolowego, jak to ma miejsce w przypadku fazy amorficznej;



Rys. 16. Porównanie kształtów widm mössbauerowskich otrzymanych w polu w.cz. o natężeniu ~ 20 Oe dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w stanie wyjściowym *as-quenched* (a) i wygrzanego w temperaturze 600°C (b).

Fig.16. Comparison of the shape of the rf collapsed spectra recorded for (a) the as-quenched and (b) annealed at 600°C $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ alloy during the exposure to the rf field of 20 Oe.

2) dublet kwadrupolowy o dużej wartości QS ($\sim 1,5$ mm/s) reprezentujący dwie wewnętrzne linie sekstetu Zeemana widocznego w całości na Rys. 15d, odpowiadający, w odróżnieniu od przypadku (1), nieco większym, magnetycznie twardszym ziarnom *rpc-Fe*, które charakteryzuje na tyle duże pole anizotropii magnetycznej, że efekt *rf collapse* nie jest obserwowany.

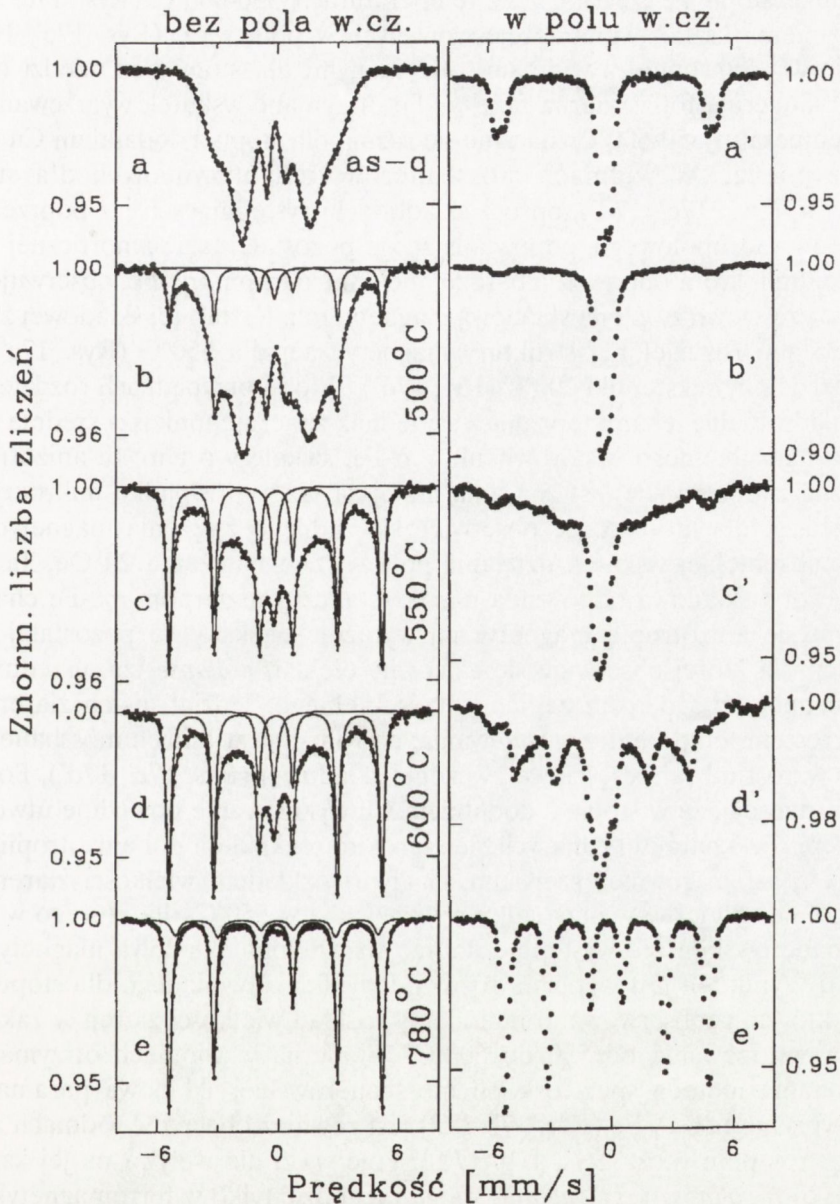
Zatem dzięki niekonwencjonalnej metodzie pomiarowej *rf-Mössbauer* możliwe jest rozróżnienie w widmie mössbauerowskim, otrzymanym podczas przebywania próbki

w polu w.cz., nanokrystalicznych, magnetycznie miękkich ziaren fazy *rpc*-Fe, które w widmie reprezentuje pojedyncza linia, od nieco większych, magnetycznie twardszych ziaren, reprezentowanych przez sekstet ($H_{hf} \approx 32,9$ T). Z analizy powyższych widm otrzymanych w polu w.cz. (Rys. 15c', 15d' oraz 16b) dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wynika, że wygrzewanie w temperaturach 550-600°C powoduje utworzenie dwóch rodzajów ziaren fazy *rpc*-Fe różniących się wyraźnie polami anizotropii magnetycznej, co z kolei sugeruje bimodalny rozkład wielkości ziaren. Powyższe rozróżnienie jest niemożliwe w przypadku konwencjonalnej techniki mössbauerowskiej, która wykazuje jednakowe rozszczepienie magnetyczne dla obu rodzajów ziaren.

W przypadku całkowicie krystalicznego stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ tzn. po jego wygrzaniu w temperaturze 780°C (Rys. 15e) nie zaobserwowano żadnych efektów w widmie mössbauerowskim w wyniku przyłożenia pola magnetycznego w.cz. (Rys. 15e'). Anizotropia magnetyczna ziaren *rpc*-Fe jest na tyle duża, że zjawisko *rf collapse* nie występuje. Widmo składa się z 6 wyraźnych linii ($H_{hf} \approx 32,9$ T) i jest prawie identyczne z widmem, jakie otrzymuje się dla mikrokystalicznej folii żelaza (α -Fe) bez zastosowania pola w.cz. Mikrostruktura stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wygrzanego w 780°C składa się zatem z relatywnie dużych i magnetycznie twardszych ziaren fazy *rpc*-Fe, chociaż ich średnie wielkości prawdopodobnie się mieszczą w skali nanometrycznej.

Dodatek 2% Cu do stopu o zawartości boru 12% wpływa wyraźnie na kształt widm mössbauerowskich otrzymanych w polu w.cz. (Rys. 17a'-17e') w porównaniu z widmami zarejestrowanymi dla stopu bez miedzi (Rys. 15a'-15e'). W przypadku amorficznego stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ obserwuje się, tak jak poprzednio, dublet kwadrupolowy wynikający z wystąpienia całkowitego zjawiska *rf collapse* oraz wyraźne linie satelitarne po obu stronach dubletu (Rys. 17a'), informujące o znacznej magnetostrykcji tego stopu.

Wygrzanie amorficznego stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ w temperaturze 500°C powoduje jego częściową krystalizację (Rys. 17b). W widmie otrzymanym w polu w.cz. (Rys. 17b') obserwuje się wyraźne zmniejszenie natężenia linii satelitarnych, co świadczy o znacznej redukcji stałej magnetostrykcji fazy amorficznej w wyniku utworzenia w niej ziaren *rpc*-Fe. Kształt widma świadczy o tym, że całkowity efekt *rf collapse* wystąpił zarówno w przypadku fazy amorficznej, którą reprezentuje dublet kwadrupolowy, jak i fazy *rpc*-Fe, reprezentowanej przez pojedynczą linię. W widmie tym nie zaobserwowano żadnych składowych magnetycznych. Znaczący to, że natężenie 20 Oe pola w.cz. jest wystarczająco duże, aby pokonać lokalne pola anizotropii występujące: w fazie amorficznej i w ziarnach *rpc*-Fe oraz, umożliwić proces szybkiego odwracania namagnesowania. Dlatego można stwierdzić, że w tym przypadku zarówno faza amorficzna jak i nanokrystaliczna są magnetycznie miękkie.



Rys. 17. Widma mössbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-e) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ~ 20 Oe (a'-e') dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym *as-quenched* i wygrzanego w zakresie temperatur 500-780°C.

Fig. 17. Mössbauer spectra recorded for the as-quenched and annealed at 500-780°C $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ alloy in the absence (a-e) and during rf exposure to the field of 20 Oe (a'-e').

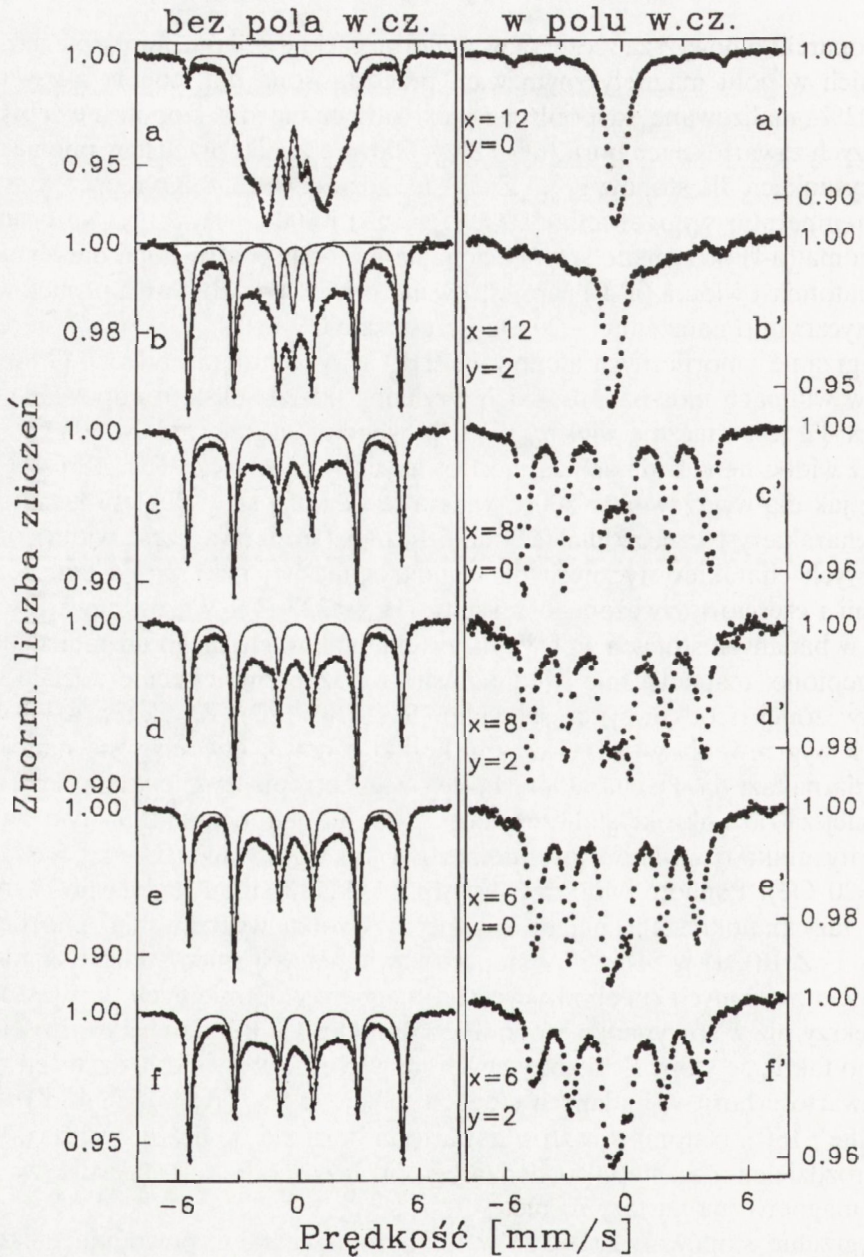
Wyrzanie stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w temperaturach 550-600°C (Rys. 17c, 17d) wyraźnie zmienia kształt widm zarejestrowanych w polu w.cz. (Rys. 17c', 17d'), szczególnie w porównaniu z widmami otrzymanymi dla stopu bez miedzi (Rys. 15c', 15d'). Sugeruje to, że ziarna fazy *rpc*-Fe otrzymane wskutek wygrzewania w zakresie temperatur 550-600°C znacznie się różnią dla stopu z dodatkiem Cu i dla stopu bez miedzi. W widmach mössbauerowskich otrzymanych dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ (Rys. 17c', 17d'), oprócz składowych występujących już poprzednio tzn. dubletu kwadrupolowego, odpowiadającego pozostałej fazie amorficznej oraz pojedynczej linii, która odpowiada bardzo miękkim ziarnom *rpc*-Fe, obserwuje się nową, tylko częściowo zwężoną składową magnetyczną. Kształt tej składowej zmienia się ze słabo rozdzielonej struktury magnetycznej dla 550°C (Rys. 17c') na dobrze rozdzielony sekstet dla 600°C (Rys. 17d'). W obu przypadkach rozdzielona struktura nadsubtelna, charakteryzująca się jednak znacznie mniejszą średnią wartością pola nadsubtelnego w porównaniu z α -Fe, świadczy o tym, że anizotropia magnetyczna ziaren *rpc*-Fe jest znacznie mniejsza niż w przypadku mikrokrystalicznego żelaza, dla którego nie obserwuje się żadnego zwężenia magnetycznej struktury nadsubtelnej wskutek działania pola w.cz. o natężeniu 20 Oe. Ta częściowo zwężona składowa odpowiada nanokrystalicznym ziarnom *rpc*-Fe charakteryzującym się anizotropią magnetyczną wyraźnie większą od pozostałej fazy amorficznej, dla której obserwuje się całkowity efekt *rf collapse* tzn. uśrednienie do zera magnetycznego rozszczepienia nadsubtelnego. Udział takich ziaren rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania, co widać na widmach mössbauerowskich jako wzrost udziału częściowo zwężonej składowej (Rys. 17c', 17d'). Powyższe wyniki sugerują, że w stopie z dodatkiem Cu wygrzewanie powoduje utworzenie ziaren *rpc*-Fe, charakteryzujących się szerokim rozkładem pól anizotropii magnetycznej, a zatem również szerokim, ciągłym rozkładem wielkości ziaren, co jest szczególnie widoczne w przypadku wygrzewania w 550°C, dla którego w widmie mössbauerowskim nie występuje dobrze rozdzielona składowa magnetyczna (Rys. 17c'). Wynik ten jest wyraźnie różny od wyniku otrzymanego dla stopu bez miedzi, w którym zaobserwowano bimodalny rozkład wielkości ziaren w zakresie temperatur wygrzewania od 550 do 600°C. Widoczna w widmach otrzymanych konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej składowa paramagnetyczna przypisana fazie γ -Fe (Rys. 17b-17d) jest również obecna w widmach zarejestrowanych w polu w.cz. (Rys. 17b'-17d'). Pole w.cz. nie wpływa na jej kształt, gdyż zjawiska *rf collapse* i *rf sidebands* mogą zachodzić tylko w ferromagnetykach.

Linie satelitarne pochodzące od fazy amorficznej widoczne po obu stronach widma nakładają się na składowe krystaliczne (Rys. 17c', 17d'). Ich natężenie jest znacznie mniejsze niż w stopie wyjściowym (Rys. 17a'). Można stąd wnioskować, że magnetostrykcja pozostałej fazy amorficznej jest znacznie obniżona wskutek utworzenia w niej nanokrystalicznych ziaren *rpc*-Fe.

W oparciu o powyższą szczegółową interpretację wyników pomiarów mössbauerowskich w polu magnetycznym w.cz. przedstawioną dla stopów o zawartości boru 12% analizowane są poniżej wyniki otrzymane dla stopów FeZrB(Cu) o mniejszych zawartościach boru (6% i 8%). Główne wyniki przedstawiono na zbiorczych rysunkach dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$, gdzie $x = 12, 8$ lub 6 oraz $y = 0$ lub 2 , dla temperatur wygrzewania 550°C (Rys. 18) i 600°C (Rys. 19). Na rysunkach tych widma (a-f) otrzymano konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej, natomiast widma (a' - f') zarejestrowano podczas przebywania próbek w polu magnetycznym o natężeniu ~ 20 Oe i częstotści 60,9 MHz.

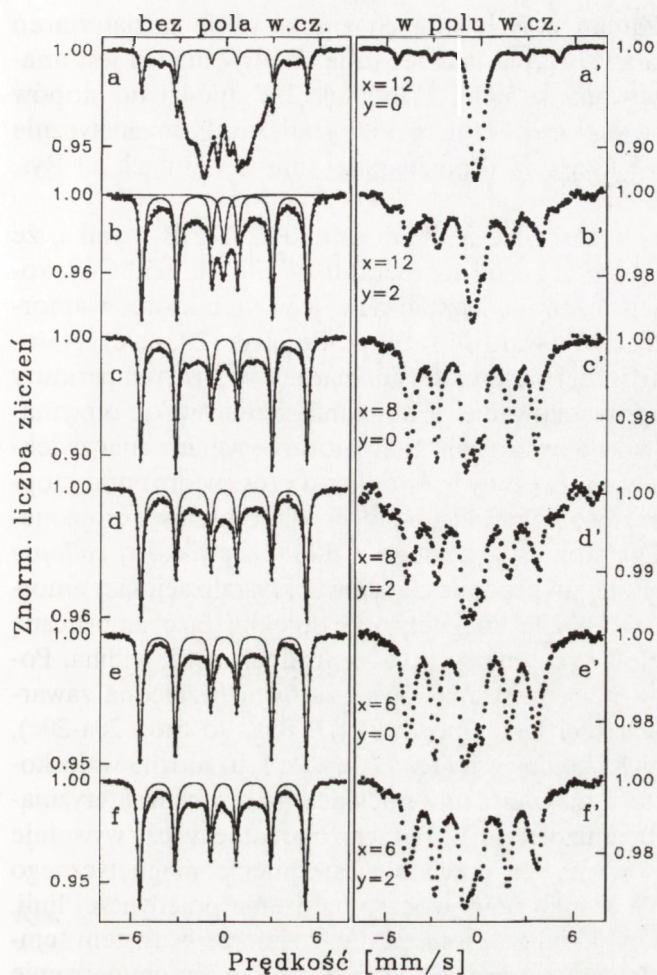
Wyrzanie amorficznych stopów FeZrB(Cu) w temperaturze 550°C powoduje, że w widmach mössbauerowskich względny udział sekstetu odpowiadającego fazie *rpc*-Fe jest znacznie większy niż w przypadku wygrzewania w 500°C . Jest to również widoczne w widmach zarejestrowanych w polu w.cz. (Rys. 18b'-18f'). Podobnie jak dla wygrzewań w 500°C widma te składają się z dubletu kwadrupolowego charakterystycznego dla fazy amorficznej (środkowa część widm) oraz ze składowych charakterystycznych dla nanokrystalicznej fazy *rpc*-Fe tzn. pojedynczej linii i częściowo zwężonego sekstetu ($H_{\text{hf}} < 32,9$ T). Wzrost zawartości fazy *rpc*-Fe w badanych stopach wpływa na zwiększenie względnego udziału składowej rozszczepionej magnetycznie i jednocześnie wyraźne zmniejszenie udziału całkowicie zwężonej (środkowej) części widm (Rys. 18b'-18f'). Wynik ten wskazuje, że wskutek wygrzewania w 550°C w amorficznej osnowie utworzyły się nanokrystaliczne ziarna fazy *rpc*-Fe charakteryzujące się anizotropią magnetyczną (H_{an}) znacznie mniejszą od mikrokryształicznej fazy α -Fe, ale jednocześnie na tyle dużą, że całkowity efekt *rf collapse* jest niemożliwy do obserwacji ($H_{\text{an } \alpha\text{-Fe}} \gg H_{\text{an } \textit{rpc}\text{-Fe}} > H_{\text{hf}} \approx 20$ Oe). Ponadto widoczny jest wpływ składu stopu na własności magnetyczne fazy nanokrystalicznej utworzonej w wyniku wygrzewania amorficznych stopów FeZrB(Cu) w 550°C . W stopach zawierających miedź udział składowych całkowicie zwężonych (pochodzących od magnetycznie miękkich faz) jest wyraźnie większy niż w przypadku stopów bez dodatku Cu dla danej zawartości boru, pomimo faktu, że stopy z miedzią zawierają więcej fazy *rpc*-Fe. Udział ten rośnie, gdy zawartość boru w badanych stopach maleje z 8% (Rys. 18c', 18d') do 6% (Rys. 18e', 18f'). Natomiast wzrost zawartości boru z 6 do 8% prowadzi do większego rozdzielienia sekstetu pochodzącego od fazy *rpc*-Fe, co sugeruje, że anizotropia magnetyczna tej fazy rośnie.

Wyrzanie stopów FeZrB(Cu) w temperaturze 600°C powoduje dalszy nieznaczny wzrost zawartości nanokrystalicznej fazy *rpc*-Fe w porównaniu ze stanem po wygrzaniu w 550°C , przejawiający się w widmach mössbauerowskich jako wzrost względnego udziału sekstetu z $H_{\text{hf}} = 32,9$ T (Rys. 19a-19f). Temperatura 600°C jest wystarczająco wysoka dla wszystkich badanych stopów (oprócz $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$), aby spowodować zaawansowany proces krystalizacji, w wyniku którego zawartość nanokrystalicznej fazy *rpc*-Fe osiąga od 45 do 60% (Rys. 7 oraz 19b-19f). Różnice



Rys. 18. Widma mössbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-f) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ~ 20 Oe (a'-f') dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 12, 8, 6; y = 0, 2$) wygranych w temperaturze 550°C .

Fig. 18. Mössbauer spectra recorded in the absence (a-f) and during rf exposure to the rf field of 20 Oe (a'-f') for the $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ alloys ($x = 12, 8, 6; y = 0, 2$) annealed at 550°C .



Rys. 19. Widma mössbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-f) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ~ 20 Oe (a'-f') dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 12, 8, 6$; $y = 0, 2$) wygrzanych w temperaturze 600°C .

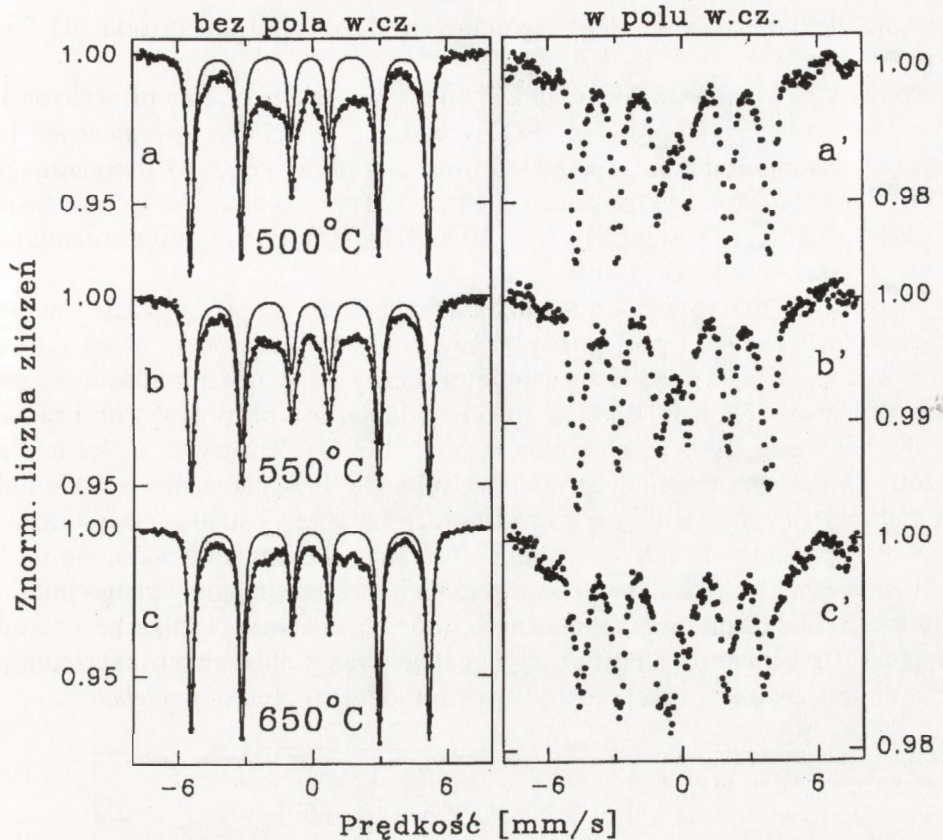
Fig. 19. Mössbauer spectra recorded in the absence (a-f) and during rf exposure to the rf field of 20 Oe (a'-f') for the $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ alloys ($x = 12, 8, 6$; $y = 0, 2$) annealed at 600°C .

rysunkach 18c' i 18d' dla 550°C . Zatem dla stopów $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$ i $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ wygrzewanie w 600°C wydaje się być najlepsze dla uzyskania miękkich własności magnetycznych fazy nanokrystalicznej. Natomiast dla stopów o zawartości boru 6% nie zaobserwowano dalszego zwężenia sekstetu charakterystycznego dla nanokrystalicznych ziaren *rpc*-Fe, ale widoczny jest wzrost względnej zawartości tego częściowo zwężonego

we własnościach magnetycznych nanokrystalicznych ziaren tej fazy w porównaniu z ziarnami otrzymanymi w wyniku wygrzewania w 550°C ujawniają widma otrzymane techniką *rf-Mössbauer* (Rys. 19b'-19f'). W przypadku stopów o zawartości boru 8% wygrzewanie w 600°C prowadzi do zwiększenia udziału składowych, dla których obserwuje się całkowity efekt *rf collapse* (środkowa część widma) - Rys. 19c', 19d'. Ponieważ zawartość fazy *rpc*-Fe jest o kilka procent większa, a zawartość pozostałej fazy amorficznej mniejsza niż w stopach wygrzanych w 550°C (Rys. 7), to wzrost względnego udziału składowych całkowicie zwężonych świadczy o wzroście względnej zawartości nanokrystalicznych, magnetycznie miękkich ziaren *rpc*-Fe. Ponadto anizotropia tych ziaren wyraźnie się zmniejszyła, na co wskazuje mniejsza średnia wartość pola nadsubtelnego (silniejsze zwężenie) sekstetu w porównaniu z obserwowanym na

seksztetu (Rys. 19e', 19f'). Zatem w tych stopach zwiększył się udział ziaren charakteryzujących się większą anizotropią magnetyczną. Wpływ miedzi jest analogiczny do przypadku wygrzewania w 550°C. Dodatek 2% miedzi do stopów FeZrB spowodował utworzenie większej liczby nanokrystalicznych, magnetycznie miękkich ziaren fazy *rpc*-Fe (większy udział pojedynczej linii w widmach na Rys. 19d', 19f').

Z analizy przeprowadzonej w rozdziale 3.3.4. dla stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ wynika, że wygrzewanie amorficznego stopu w zakresie temperatur od 500 do 650°C powoduje jego częściową, ale już zaawansowaną krystalizację, w wyniku której w amorficznej osnowie tworzy się znaczna zawartość fazy *rpc*-Fe (Rys. 20a-20c). Natomiast dla pozostałej fazy amorficznej obserwuje się znaczny wzrost temperatury Curie i stąd jej magnetyczne uporządkowanie. Widma mössbauerowskie otrzymane w polu w.cz. wykazują, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania zwiększa się udział składowych całkowicie zwężonych (środkowa część widm) oraz stopniowo zmniejsza się średnia wartość pola nadsubtelnego dla częściowo zwężonego seksztetu (Rys. 20a'-20c'). Dla stopu wygrzanego w 500°C zjawisko *rf collapse* obserwuje się jedynie dla pozostałej po procesie częściowej krystalizacji fazy amorficznej. Dlatego w widmie na Rys. 20a' magnetycznie miękką fazę amorficzną reprezentuje dublet kwadrupolowy znajdujący się w centralnej części widma. Ponieważ ze wzrostem temperatury wygrzewania rośnie zarówno względna zawartość fazy *rpc*-Fe (kosztem zawartości fazy amorficznej), (Rys. 7d oraz 20a-20c), jak i udział całkowicie zwężonych składowych (Rys. 20a'-20c'), to można wnioskować, że rośnie również zawartość magnetycznie miękkich ziaren charakteryzujących się na tyle małym polem anizotropii, że przyłożone pole w.cz. wywołuje szybkie odwracanie namagnesowania, co powoduje uśrednienie magnetycznego pola nadsubtelnego do zera. W wyniku tego procesu natężenie pojedynczej linii, odpowiadającej magnetycznie miękkim ziarnom *rpc*-Fe, rośnie ze wzrostem temperatury. Obserwowane w widmach zarejestrowanych w polu w.cz. zmniejszenie wartości pola nadsubtelnego, charakteryzującego seksztet odpowiadający pozostałym ziarnom *rpc*-Fe, świadczy o tym, że występujące w nich pole anizotropii jest zbyt duże, by umożliwić zajście całkowitego zjawiska *rf collapse*, ale jednocześnie jest wystarczająco małe, aby pozwolić na częściowe zwężenie magnetycznej struktury nadsubtelnej. Zatem anizotropia magnetyczna tych ziaren jest znacznie mniejsza niż w przypadku mikrokystalicznej fazy α -Fe, co wskazuje na fakt, że utworzone wskutek wygrzewania w zakresie temperatur 500-650°C ziarna *rpc*-Fe są rzeczywiście nanokrystaliczne. Z porównania widm otrzymanych w polu w.cz. wynika, że dla stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ najlepszą w celu osiągnięcia miękkich własności magnetycznych fazy nanokrystalicznej temperaturą wygrzewania jest 650°C, dla której obserwuje się największy udział pojedynczej linii w widmie (udział dubletu kwadrupolowego odpowiadającego pozostałej fazie amorficznej jest niewielki) oraz największą redukcję pola nadsubtelnego dla seksztetu odpowiadającego fazie *rpc*-Fe (Rys. 20c').



Rys. 20. Widma mössbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-c) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ~ 20 Oe (a'-c') dla stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ wygrzanego w temperaturach 500, 550 i 650°C.

Fig. 20. Mössbauer spectra recorded in the absence (a-c) and during rf exposure to the rf field of 20 Oe (a'-c') for the $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ alloy annealed at 500, 550 and 650°C.

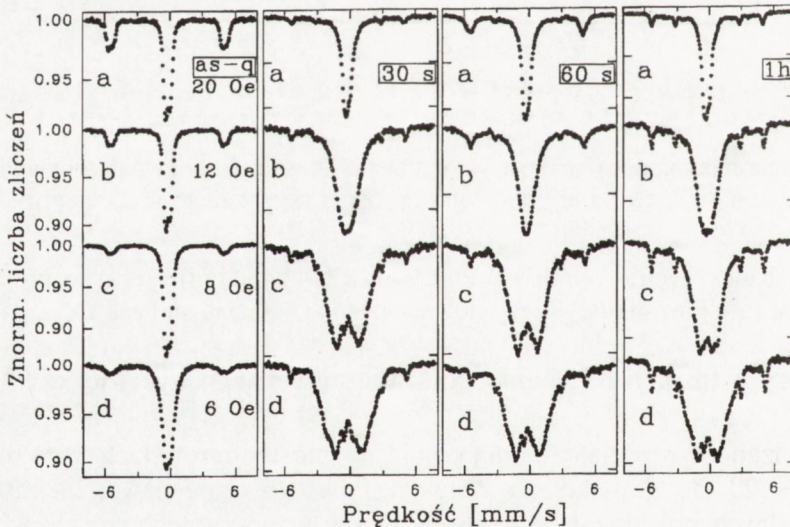
4.4. Pomiary w funkcji natężenia pola magnetycznego wysokiej częstotliwości

Jak pokazano w rozdziale 4.3 dla pomiarów mössbauerowskich w polu w.cz. o natężeniu ~ 20 Oe zjawisko *rf collapse* jest bardzo czułe nawet na niewielkie zmiany lokalnych pól anizotropii występujących w poszczególnych fazach obecnych w amorficznych i nanokrystalicznych stopach FeZrB(Cu). Wiadomo również, że kształt widm mössbauerowskich silnie zależy od wzajemnej relacji pomiędzy natężeniem pola w.cz., które wywołuje proces odwracania namagnesowania, a efektywną anizotropią magnetyczną danej fazy, przeciwdziałającą temu procesowi. Dlatego poprzez zmianę natężenia pola magnetycznego w.cz. można, wyko-

rzystując efekt *rf collapse*, śledzić zmiany rozkładów pól anizotropii dla każdej fazy.

Pomiary mössbauerowskie w funkcji natężenia pola w.cz. przeprowadzono dla wszystkich badanych stopów FeZrB(Cu) w stanie wyjściowym *as-quenched* i wygrzanych w temperaturach 500-600°C oraz dla stopu Fe₈₁Zr₇B₁₂ wygrzanego w 600°C w funkcji czasu wygrzewania od 15 do 120 s. W pomiarach tych zastosowano pole magnetyczne o stałej częstotliwości 60,9 MHz, którego natężenie zmieniano co 2 Oe w zakresie od 0 do 20 Oe.

Na Rys. 21 przedstawiono wyniki otrzymane dla stopu Fe₈₁Zr₇B₁₂ w stanie wyjściowym (*as-q*) oraz po jego wygrzaniu w 600°C przez 30 s, 60 s i 1 h. Jak widać z Rys. 21 (*as-q*) wyjściowy stop amorficzny jest bardzo miękkim magnetykiem, ponieważ całkowity efekt *rf collapse* (dublet kwadrupolowy) obserwowany jest dla natężenia zewnętrznego pola w.cz. $H_{rf} \geq 8$ Oe. Znaczący to, że średnie pole anizotropii fazy amorficznej jest mniejsze od 8 Oe. Przy natężeniu ~ 6 Oe dublet ten zaczyna się poszerzać, co dowodzi, że pole w.cz. jest już niewystarczająco duże, aby spowodować całkowity efekt *rf collapse*. Poszerzenie widoczne na Rys. 21d (*as-q*) wynika z niecałkowitego uśrednienia do zera magnetycznego pola nadsubtelnego. Natężenie linii satelitarnych, których obecność wynika bezpośrednio z magnetostrykcji stopu amorficznego, maleje wraz z obniżaniem natężenia pola w.cz., co jest zgodne z magnetostrykcyjnym modelem efektu *rf sidebands*.



Rys. 21. Widma mössbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. (a-d) dla stopu Fe₈₁Zr₇B₁₂ w stanie wyjściowym (*as-q*) oraz wygrzanego w temperaturze 600°C przez 30 s, 60 s i 1 h.

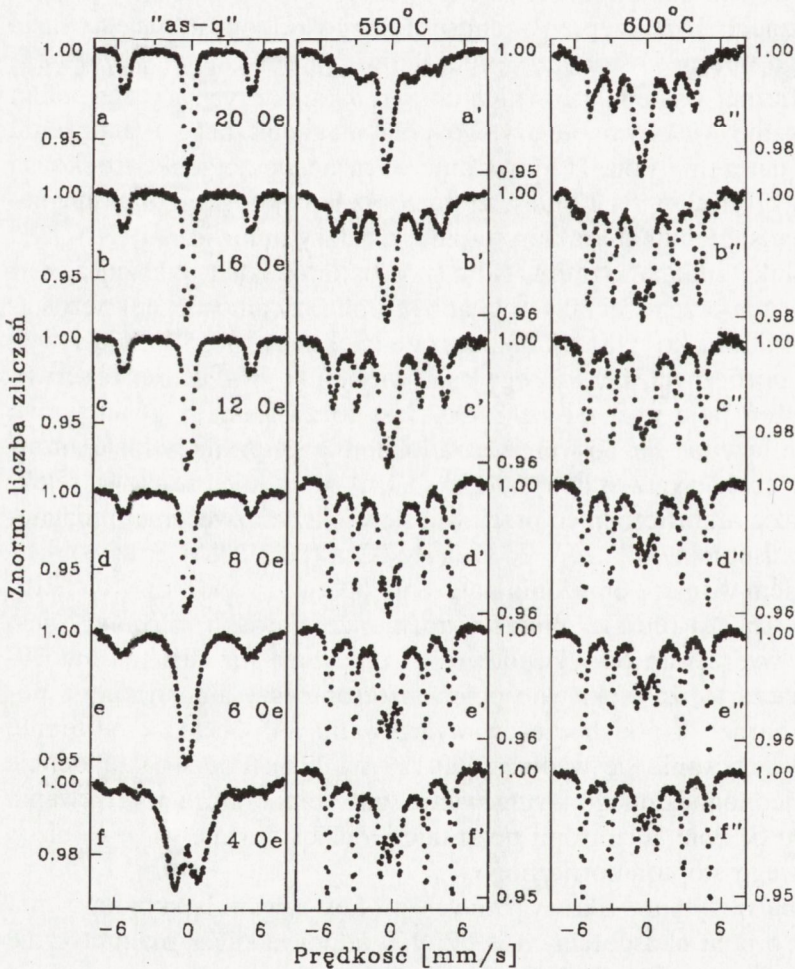
Fig. 21. Mössbauer spectra recorded as a function of the rf field intensity (a-d) for the Fe₈₁Zr₇B₁₂ alloy in the as-quenched state and after annealing at 600°C for 30 s, 60 s and 1 h.

Wyrzanie amorficznego stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w temperaturze 600°C przez zaledwie 15 s powoduje jego częściową krystalizację i utworzenie fazy *rpc*-Fe (Rys. 11a). Pomiarы mössbauerowskie przeprowadzone w funkcji natężenia pola w.cz. wykazują, że efektywna anizotropia magnetyczna dla stopu wygrzanego jest większa, w porównaniu z wyjściowym stopem amorficznym. Zmiana własności magnetycznych jest wyraźnie widoczna już dla 15- i 30-sekundowych wygrzewań. Widmo przedstawione na Rys. 21a (30 s) dla natężenia 20 Oe składa się ze słabo rozdzielonego dubletu kwadrupolowego charakterystycznego dla fazy amorficznej, pojedynczej linii przypisywanej nanokrystalicznym, magnetycznie miękkim ziarnom *rpc*-Fe, dla których wystąpił całkowity efekt *rf collapse* oraz z sekstetu odpowiadającego magnetycznie twardszym ziarnom *rpc*-Fe, których anizotropia magnetyczna jest na tyle duża, że zjawisko *rf collapse* nie zachodzi. Ponadto w środkowej części widma na zboczach dubletu obserwuje się poszerzenie związane z występowaniem magnetycznego rozszczepienia nadsubtelnego odpowiadającego fazie amorficznej, którego obecność świadczy o niecałkowitym efekcie *rf collapse*. Zatem w fazie amorficznej występują również obszary charakteryzujące się polem anizotropii nieznacznie większym od użytego pola magnetycznego o natężeniu 20 Oe. Obniżanie natężenia pola H_{rf} powoduje wyraźne poszerzenie środkowej części widma (Rys. 21b (30 s) dla 12 Oe), aż do coraz lepiej odtworzonej magnetycznej struktury nadsubtelnej charakterystycznej dla fazy amorficznej (Rys. 21d (30 s) dla 6 Oe). Taka zmiana kształtu widm mössbauerowskich pokazuje, że w przypadku wygrzewania przez 15 i 30 s pola anizotropii fazy amorficznej pozostajej po procesie częściowej krystalizacji są znacznie większe w porównaniu z wyjściowym stopem amorficznym, dla którego całkowity efekt *rf collapse* obserwowany jest dla natężeń pola w.cz. $H_{\text{rf}} \geq 8$ Oe. Jest to związane z gwałtownym utworzeniem ziaren fazy *rpc*-Fe, co wprowadza lokalne naprężenia w fazie amorficznej. Wydłużenie czasu wygrzewania (60-120 s i 1 h) powoduje częściową relaksację naprężeń w fazie amorficznej, co przejawia się większym zwężeniem magnetycznej struktury nadsubtelnej dla $H_{\text{rf}} \approx 20$ Oe (Rys. 21a (60 s, 1 h)) oraz wolniejszym jej odtwarzaniem w miarę obniżania natężenia pola w.cz. (por. np. Rys. 21b-21d (30 s) z Rys. 21b-21d (60 s)). Widać wyraźnie, że zjawisko *rf collapse* jest efektywniejsze dla wygrzewań 60-sekundowych i dłuższych niż dla 15- lub 30-sekundowych. Oznacza to, że efektywne pole anizotropii fazy amorficznej z początku rośnie dla bardzo krótkich czasów wygrzewania (15-30 s), a następnie maleje, gdy czas wygrzewania się wydłuża (60-120 s i 1 h). Podobną tendencję obserwuje się dla jednogodzinnego wygrzewania, gdy temperatura wygrzewania rośnie z 550 do 600°C . Pole anizotropii pozostaje jednak wyraźnie większe niż w przypadku wyjściowego stopu amorficznego.

Wszystkie widma otrzymane dla wygrzanych próbek zawierają składową magnetyczną - sekstet o polu nadsubtelnym $\sim 32, 9$ T, odpowiadającą magnetycznie twardszym ziarnom fazy *rpc*-Fe, dla których nie obserwuje się żadnego zwężenia

magnetycznej struktury nadsubtelnej, bez względu na zastosowane natężenie pola w.cz. (Rys. 21a-21d (30 s, 60 s i 1 h)). Pole anizotropii tych ziaren jest wyraźnie większe od natężenia użytego pola w.cz., co nie pozwala na wystąpienie procesu odwracania namagnesowania.

W przypadku amorficznego stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ obserwuje się bardzo podobną do omówionego powyżej amorficznego stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ zależność kształtu widm mössbauerowskich od natężenia pola w.cz. (Rys. 22a-22f). Całkowity efekt *rf collapse* występuje dla $H_{\text{rf}} \geq 8$ Oe (Rys. 22a-22d). Przy natężeniu $H_{\text{rf}} \approx 6$ Oe dublet kwadrupolowy zaczyna się poszerzać (Rys. 22e), a przy $H_{\text{rf}} \approx 4$ Oe magnetyczna struktura nadsubtelna jest już dobrze rozdzielona (Rys. 22f). Tak jak poprzednio natężenie linii satelitarnych maleje, gdy zmniejsza się wartość natężenia H_{rf} .



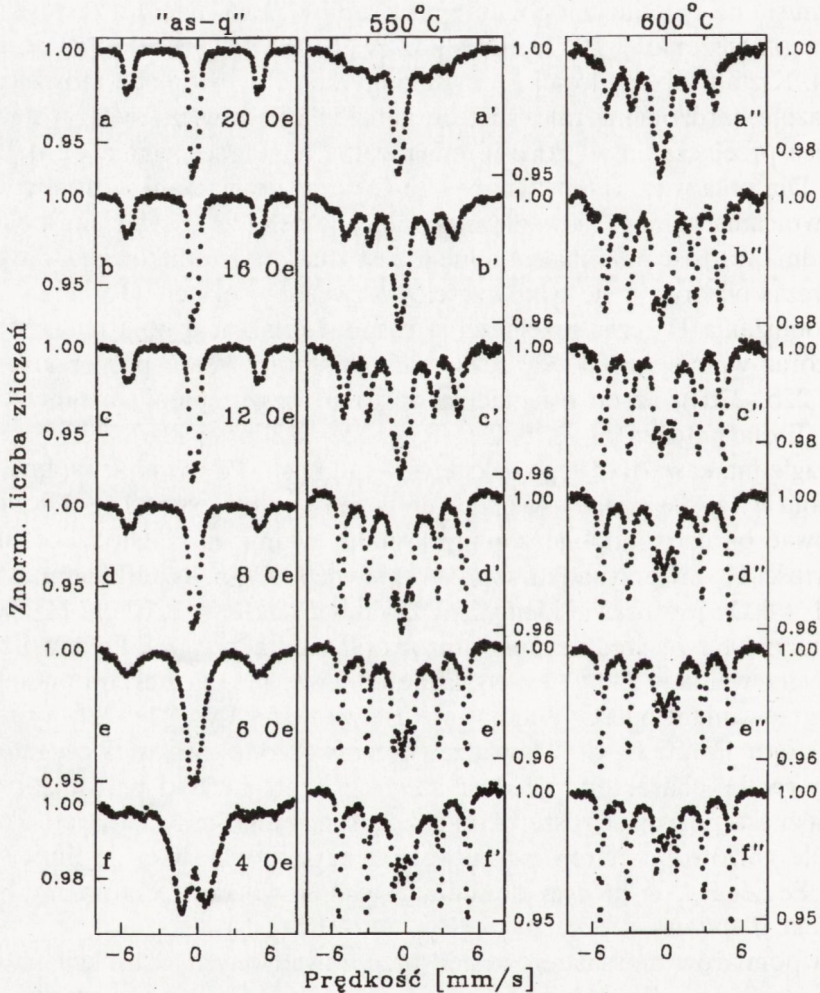
Rys. 22. Widma mössbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym *as-quenched* (a-f) oraz wygrzanego w temperaturach 550°C (a'-f') i 600°C (a''-f'').

Fig. 22. Mössbauer spectra recorded as a function of the rf field intensity for the $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ alloy in the *as-quenched* state (a-f) and after annealing at 550°C (a'-f') and 600°C (a''-f'').

Natomiast widma otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ wygrzanego w temperaturach 550 i 600°C przez 1 godzinę charakteryzuje bardziej skomplikowany kształt (Rys. 22a'-22f' oraz 22a''-22f''). Środkowa część tych widm składa się z dubletu kwadrupolowego odpowiadającego pozostałej fazie amorficznej, z pojedynczej linii charakterystycznej dla $\gamma\text{-Fe}$ oraz z pojedynczej linii odpowiadającej nanokryształicznemu magnetycznie miękkim ziarnom *rpc*-Fe. Ponadto widma zawierają częściowo zwężoną składową magnetyczną, która odpowiada ziarnom *rpc*-Fe charakteryzującym się na tyle dużymi polami anizotropii w porównaniu z zastosowanym polem w.cz. o natężeniu ~ 20 Oe, że całkowity efekt *rf collapse* nie zachodzi (Rys. 22a', 22a''). Kształt tej składowej i jej względny udział w widmach mössbauerowskich wykazuje bardzo silną zależność od natężenia pola w.cz., związaną z zależnością czasu przełączania w procesie odwracania namagnesowania od natężenia pola w.cz. Dla pola w.cz. o natężeniu ~ 20 Oe czas przełączania jest zbyt długi i proces odwracania namagnesowania nie nadąża w pełni za oscylacjami pola w.cz. Wtedy średnia wartość pola nadsubtelnego jest znacznie zredukowana, ale nie do zera. Wówczas obserwuje się tylko częściowo zwężony sekstet (Rys. 22a', 22a''). W miarę obniżania H_{rf} czas przełączania rośnie i relaksacja pola nadsubtelnego staje się coraz wolniejsza. Wtedy sekstet ulega stopniowemu poszerzaniu (Rys. 22b'-22d', 22b''-22d''), aż do osiągnięcia wartości rozszczepienia magnetycznego $H_{\text{hf}} \approx 32,9$ T dla natężeń $H_{\text{rf}} \leq 6$ Oe (Rys. 22e', 22f' oraz 22e'', 22f''). Rośnie również względna zawartość tego sekstetu w widmach. Porównując widma otrzymane w polu w.cz. dla próbek wygrzanych w temperaturach 550 i 600°C można zaobserwować bardzo podobne zmiany kształtu widm, ale zachodzące dla wyższych wartości H_{rf} , w przypadku wygrzewania w 600°C np. kształt widma na Rys. 22d' dla $H_{\text{rf}} \approx 8$ Oe jest prawie identyczny z widmem na Rys. 22b'' dla $H_{\text{rf}} \approx 16$ Oe. Świadczy to o tym, że średnie pole anizotropii ziaren fazy *rpc*-Fe utworzonych wskutek wygrzewania w 550°C jest wyraźnie mniejsze niż dla ziaren powstałych w wyniku wygrzewania w 600°C. Widma przedstawione na Rys. 22a'-22f' oraz 22a''-22f'' dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ dowodzą, że utworzone wskutek wygrzewania ziarna fazy *rpc*-Fe charakteryzuje dość szeroki, ciągły rozkład pól anizotropii, z którego można wnioskować o szerokim rozkładzie wielkości tych ziaren. Ponadto średnie pole anizotropii ziaren *rpc*-Fe jest dla tego stopu znacznie mniejsze niż dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$, w którym dominują stosunkowo duże ziarna *rpc*-Fe, dla których efekt *rf collapse* nie zachodzi (Rys. 21a-21d (1 h)).

Wyniki pomiarów mössbauerowskich przeprowadzonych w funkcji natężenia pola w.cz. otrzymane dla stopów $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$ i $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ przedstawiono na rysunkach 23 i 24. Porównanie wyników tych pomiarów otrzymanych dla wszystkich badanych stopów w stanie *as-quenched* pozwoliło na oszacowanie wartości lokalnego pola anizotropii magnetycznej dla stopów całkowicie amorficznych. Jak przedstawiono powyżej w przypadku amorficznych stopów o największej zawartości boru (12%) całkowite zjawisko *rf collapse* obserwuje się dla natężenia zewnątrz-

nego pola w.cz. $H_{rf} \geq 8$ Oe (Rys. 21a-21c (as-q) i Rys. 22a-22d), natomiast dla pozostałych stopów dla $H_{rf} \geq 6$ Oe (Rys. 23a-23d i 24a-24d). Oznacza to, że w temperaturze pokojowej średnie pole anizotropii magnetycznej stopów amorficznych z $x = 12$ jest wyraźnie mniejsze od 8 Oe, ale pole $H_{rf} \approx 6$ Oe już nie wystarcza do całkowitego uśrednienia magnetycznego pola nadsubtelnego do zera. Natomiast dla stopów z $x = 8$ lub 6 średnie pole anizotropii jest mniejsze od 6 Oe.



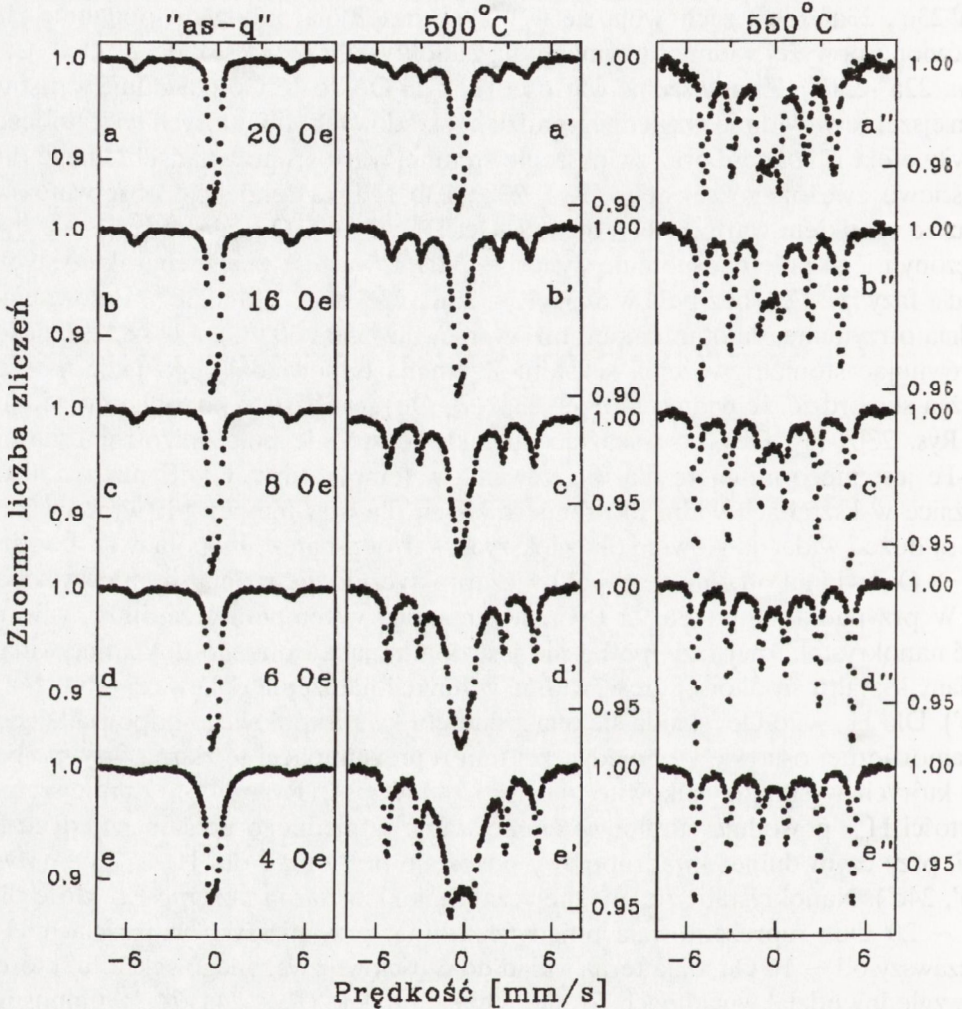
Rys. 23. Widma mössbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. dla stopu $Fe_{85}Zr_7B_8$ w stanie wyjściowym *as-quenched* (a-e) oraz wygrzanego w temperaturach 550°C (a'-e') i 600°C (a''-e'').

Fig. 23. Mössbauer spectra recorded as a function of the rf field intensity for the $Fe_{85}Zr_7B_8$ alloy in the *as-quenched* state (a-e) and after annealing at 550°C (a'-e') and 600°C (a''-e'').

W przypadku stopu $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$ wygrzanego w temperaturze 500°C zawartość nanokrystalicznej fazy *rpc*-Fe jest tak mała, że widma otrzymane techniką *rf*-Mössbauer w funkcji natężenia pola w.cz. praktycznie nie różnią się od widm przedstawionych na Rys. 23a'-23e' dla stopu całkowicie amorficznego. Natomiast widma otrzymane dla tego stopu wygrzanego w temperaturach 550 i 600°C (Rys. 23a'-23e', 23a''-23e'') zachowują się w funkcji natężenia pola w.cz. podobnie jak omówione powyżej widma otrzymane dla nanokrystalicznego stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ (Rys. 22a''-22f''). Zmniejszenie wartości H_{rf} z 20 Oe do 16 Oe powoduje wyraźne zmniejszenie w widmie względnego udziału składowych, dla których wystąpił całkowity efekt *rf collapse* oraz zwiększenie średniej wartości pola nadsubtelnego dla częściowo zwężonego sekstetu (Rys. 23b', 23b''). Taką tendencję obserwuje się wraz ze spadkiem wartości H_{rf} do ~ 6 Oe. Dla $H_{\text{rf}} \leq 6$ Oe sekstet przestaje być zwężony i jego pole nadsubtelne wynosi $\sim 32,9$ T, wartość ta jest charakterystyczna dla fazy *rpc*-Fe (bez pola w.cz.), (Rys. 23d', 23e' oraz 23d'', 23e''). Porównując widma otrzymane dla obu temperatur wygrzewań (550 i 600°C), a w szczególności porównując stopień zwężenia sekstetu Zeemana odpowiadającego fazie *rpc*-Fe, można stwierdzić, że widmo na Rys. 23a' (20 Oe) jest bardzo podobne do widma na Rys. 23b'' (16 Oe), co wskazuje na fakt, że średnie pole anizotropii ziaren *rpc*-Fe jest nieco mniejsze dla wygrzewania w temperaturze 600°C niż w 550°C . Różnice w kształtach widm mössbauerowskich dla obu temperatur wygrzewania nie są duże i widać je głównie dla większych wartości natężenia pola w.cz. Poniżej $H_{\text{rf}} \approx 8$ Oe widma otrzymane w polu w.cz. praktycznie nie różnią się między sobą.

W przypadku stopu $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ wygrzanego w temperaturze 500°C zawartość nanokrystalicznej fazy *rpc*-Fe nie jest dominująca i dlatego dokładnie widać zmiany kształtu środkowej części widma w funkcji natężenia pola w.cz. (Rys. 24a'-24e'). Dla $H_{\text{rf}} \approx 20$ Oe składa się ona z dubletu kwadrupolowego odpowiadającego amorficznej osnowie i z pojedynczej linii reprezentującej te ziarna fazy *rpc*-Fe, dla których wystąpiło całkowite zjawisko *rf collapse* (Rys. 24a'). Zmniejszanie wartości H_{rf} powoduje stopniowe zmniejszanie względnego udziału pojedynczej linii, przy czym dublet kwadrupolowy pozostaje bez zmian dla $H_{\text{rf}} \geq 8$ Oe (Rys. 24b', 24c'). Nanokrystaliczne, magnetycznie miękkie ziarna fazy *rpc*-Fe, które dla $H_{\text{rf}} \sim 20$ Oe reprezentowała pojedyncza linia, przy niższych wartościach H_{rf} , począwszy od ~ 16 Oe, dają teraz wkład do częściowo zwężonego sekstetu, którego względny udział w widmach rośnie, gdy H_{rf} maleje (Rys. 24a'-24e'). Odnośnie pozostałej po procesie częściowej krystalizacji fazy amorficznej można stwierdzić, że jej pole anizotropii jest znacznie większe niż wyjściowego stopu amorficznego, dla którego całkowity efekt *rf collapse* występuje dla mniejszego natężenia pola w.cz. niż w przypadku amorficznej osnowy zmodyfikowanej wskutek utworzenia nanokrystalicznych ziaren *rpc*-Fe (por. Rys. 24d z 24d'). Średnie pole anizotropii pozostałej fazy amorficznej jest mniejsze od 8 Oe, ale pole o natężeniu ~ 6 Oe już nie wystarcza do całkowitego uśrednienia H_{rf} do zera. Natomiast dla całkowi-

cie amorficznego stopu $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ średnie pole anizotropii jest wyraźnie mniejsze od 6 Oe. Zachowanie w polu w.cz. stopu $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ wygrzanego w 550°C (Rys. 24a''-24e'') jest jakościowo podobne do zachowania obserwowanego dla stopu $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$ wygrzanego w temperaturze 600°C (Rys. 23a''-23e'').



Rys. 24. Widma mössbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. dla stopu $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym *as-quenched* (a-e) oraz wygrzanego w temperaturach 500°C (a'-e') i 550°C (a''-e'').

Fig. 24. Mössbauer spectra recorded as a function of the rf field intensity for the $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ alloy in the *as-quenched* state (a-e) and after annealing at 500°C (a'-e') and 550°C (a''-e'').

Na podstawie powyższych wyników pomiarów mössbauerowskich przeprowadzonych w funkcji natężenia pola w.cz. można stwierdzić, że nanokrystaliczne ziarna fazy *rpc*-Fe utworzone w wyższych temperaturach charakteryzują się ciągłym, dość szerokim rozkładem pól anizotropii, który sugeruje podobny rozkład wielkości ziaren *rpc*-Fe. Ziarna te mają jednak znacznie większe średnie pole anizotropii niż pozostała faza amorficzna.

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzono systematyczne badania szerokiego zestawu amorficznych i nanokrystalicznych stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ dla $x = 4, 6, 8$ lub 12 oraz $y = 0$ lub 2 . Szczegółowo zbadano wpływ dodatków stopowych oraz warunków wygrzewania, tzn. temperatury i czasu wygrzewania, na krystalizację stopów amorficznych i na proces tworzenia struktury nanokrystalicznej. Prześlędzono zmiany lokalnego uporządkowania atomowego bliskiego zasięgu zachodzące w strukturze fazy amorficznej pozostałej po procesie częściowej krystalizacji. Ponadto zbadano proces krystalizacji zachodzący na powierzchniach taśmy. Przeprowadzono również szczegółowe badania wpływu warunków wygrzewania na zmianę własności magnetycznych (pól anizotropii i magnetostrykcji) fazy amorficznej oraz utworzonej w wyniku wygrzewania fazy nanokrystalicznej.

Do charakterystyki procesu krystalizacji w stopach $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ zastosowano metody:

- DSC - do określenia temperatur krystalizacji wyjściowych stopów amorficznych),
- XRD - do identyfikacji fazowej i oszacowania średnich wielkości ziaren fazy *rpc*-Fe,
- transmisyjną spektroskopię mössbauerowską do identyfikacji fazowej i wyznaczenia względnych zawartości faz.

Pomiary wykonane metodą CEMS umożliwiły natomiast zbadanie procesu krystalizacji występującego w warstwach powierzchniowych taśm.

Badania własności magnetycznych przeprowadzono unikalną w skali światowej techniką *rf-Mössbauer*, która wykorzystuje zjawiska wywołane przez pole magnetyczne wysokiej częstości, tzn. zjawisko *rf collapse* i powstawanie linii satelitarnych w transmisyjnych widmach mössbauerowskich. Trzeba tu zaznaczyć, że pomiary magnetyczne prowadzone tradycyjnymi metodami np. pomiary magnetometryczne czy pomiary pętli histerezy, dostarczają informacji z całej objętości materiału. W przypadku materiału dwu- lub wielofazowego (a takimi są stopy nanokrystaliczne) uzyskuje się dane uśrednione. Wykorzystana w tej pracy metoda spektroskopii mössbauerowskiej zastosowana wraz z polem magnetycznym wysokiej częstości pozwoliła na obserwację zmian własności magnetycznych, a w

szczególności pól anizotropii dla każdej fazy osobno. Technika *rf-Mössbauer* umożliwiła odróżnienie magnetycznie miękkiej nanokrystalicznej fazy *rpc*-Fe od magnetycznie twardszej mikrokystalicznej fazy α -Fe. Pomiar przeprowadzone w funkcji natężenia pola w.c.z. dostarczyły informacji dotyczących rozkładów pól anizotropii fazy amorficznej i nanokrystalicznej, na podstawie których można wnioskować o rozkładach wielkości ziaren fazy *rpc*-Fe. Ponadto technika *rf-Mössbauer* pozwoliła na zbadanie uporządkowania atomowego bliskiego zasięgu występującego w amorficznych stopach FeZrB(Cu) w funkcji ich składu chemicznego.

Najważniejsze wyniki niniejszej pracy można podsumować następująco:

1. Amorficzne stopy $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 4, 6, 8, 12; y = 0, 2$) krystalizują dwuetapowo. Zakres temperatur, dla których można otrzymać strukturę nanokrystaliczną wynosi $\sim 500\text{--}650^\circ\text{C}$. Dodatek 2% miedzi do stopów FeZrB powoduje obniżenie temperatury krystalizacji pierwszego etapu oraz wzrost szybkości zarodkowania fazy nanokrystalicznej. Bor wpływa na stabilizację fazy amorficznej i wraz ze wzrostem jego zawartości temperatura krystalizacji amorficznych stopów FeZrB(Cu) rośnie.

2. Wyjściowe stopy amorficzne charakteryzują dwa rozróżnialne techniką *rf-Mössbauer* uporządkowania atomowe bliskiego zasięgu, których względne udziały zależą od zawartości boru w stopie.

3. We wszystkich badanych stopach FeZrB(Cu) produktem pierwszego etapu krystalizacji jest nanokrystaliczna faza *rpc*-Fe. Średnia wielkość ziaren tej fazy rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania, przy czym w stopach zawierających 2% Cu jest mniejsza niż w stopach bez miedzi. Względna zawartość nanokrystalicznej fazy *rpc*-Fe rośnie ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania. Zaobserwowano wpływ składu chemicznego stopu na tworzenie się fazy nanokrystalicznej. Dla danej temperatury wygrzewania udział ziaren fazy *rpc*-Fe rośnie, gdy maleje zawartość boru w stopach FeZrB(Cu). Natomiast dodatek 2% Cu powoduje wyraźny wzrost zawartości nanokrystalicznej fazy *rpc*-Fe w porównaniu ze stopami bez miedzi.

4. Utworzona w wyniku kontrolowanej krystalizacji wyjściowych stopów amorficznych struktura nanokrystaliczna składa się z ziaren fazy *rpc*-Fe umieszczonych w amorficznej osnowie. Oprócz tych faz wykazano występowanie fazy przejściowej, którą określono jako powierzchnie rozdziału pomiędzy nanokrystalicznymi ziarnami fazy *rpc*-Fe i amorficzną osnową. Została ona zidentyfikowana metodą spektroskopii mössbauerowskiej jako składowa magnetyczna charakteryzująca się rozkładem pól nadsubtelnych o średniej wartości ~ 29 T. Na uwagę zasługuje fakt, że faza ta, występująca również w innych stopach nanokrystalicznych, nie została do tej pory bezpośrednio zaobserwowana innymi metodami. Pokazano, że względna zawartość tej fazy jest wyraźnie większa dla stopów zawierających dodatek 2% miedzi. Porównanie względnych zawartości fazy *rpc*-Fe i powierzchni rozdziału nasuwa wniosek, że ziarna fazy *rpc*-Fe utworzone w stopach zawierających miedź są mniejsze niż w stopach bez dodatku Cu, co jest zgodne z wynikami otrzymanymi metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

5. Proces krystalizacji występujący na obu powierzchniach taśmy przebiega inaczej niż w jej objętości. Krystalizacja fazy amorficznej jest znacznie bardziej intensywna na powierzchniach próbek. Krystalizacja powierzchniowa zachodzi ponadto w temperaturach znacznie niższych od temperatury krystalizacji objętościowej. Na powierzchniach taśmy zaobserwowano utworzenie innych faz krystalicznych niż w całej objętości.

6. Wyjściowe stopy amorficzne FeZrB(Cu) są magnetycznie bardzo miękkie. Natomiast faza amorficzna pozostała po procesie częściowej krystalizacji jest już nieco twardsza; jej średnie pole anizotropii jest większe niż dla wyjściowych stopów amorficznych. Jest to spowodowane utworzeniem ziaren fazy *rpc*-Fe, co wprowadza lokalne naprężenia w amorficznej osnowie. W przypadku nanokrystalicznej fazy *rpc*-Fe średnie pola anizotropii są wyraźnie większe niż dla pozostałej fazy amorficznej. Wynika stąd, że ziarna fazy *rpc*-Fe są magnetycznie twardsze od amorficznej osnowy.

7. Rozkład pól anizotropii fazy nanokrystalicznej zależy od stopnia zaawansowania procesu krystalizacji. W przypadku stopów FeZrB, w których proces ten znajduje się dopiero w początkowym etapie, zaobserwowano bimodalny rozkład pól anizotropii fazy *rpc*-Fe, z którego można wnioskować o również bimodalnym rozkładzie wielkości ziaren tej fazy. Natomiast w stopach zawierających miedź zaobserwowano ciągły, dość szeroki rozkład pól anizotropii fazy *rpc*-Fe, który sugeruje, że w tych stopach występuje ciągły rozkład wielkości ziaren. Zatem stopy z dodatkiem 2% Cu charakteryzuje bardziej jednorodna mikrostruktura.

8. Wygrzanie wyjściowych stopów amorficznych FeZrB(Cu) w temperaturach nieco niższych od temperatury pierwszego etapu krystalizacji powoduje zmniejszenie wartości stałej magnetostrykcji charakterystycznej dla fazy amorficznej. Stała ta gwałtownie maleje, gdy tworzy się nanokrystaliczna faza *rpc*-Fe.

Główne wyniki zawarte w rozprawie doktorskiej, na której podstawie przygotowano niniejsze wydawnictwo zostały opublikowane w następujących artykułach:

1. Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P.: Mössbauer study of the radio-frequency induced effects in amorphous and nanocrystalline FeZrBCu alloys. *J. Magn. Mat.* 140-144, 1995, 461-462

2. Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P.: Mössbauer study of amorphous and nanocrystalline FeZrBCu alloys. *Nanostructured Materials* 6, 1995, 957-960

3. Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P.: Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Fe_{93-x-y}Zr₇B_xCu_y alloys. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 384, 1995, 517-522

4. Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P., Williamson D.L.: Mössbauer and x-ray study of the structure and magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe₈₁Zr₇B₁₂ and Fe₇₉Zr₇B₁₂Cu₂ alloys. *J. Appl. Phys.* 79, 1996, 993-1003

5. Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P.: Rf-Mössbauer study of the nanoscale bcc Fe phase formed due to annealing of amorphous FeZrBCu alloys. *Italian*

Physical Society Conference Proceedings Vol. 50, 1996, 521-524

6. Kopcewicz M., Grabias A.: Mössbauer study of the surface crystallization of the amorphous and nanocrystalline $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ alloy. J. Appl. Phys. 80, 1996, 3422-3425

7. Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P.: CEMS and rf-Mössbauer study of nanocrystalline $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ alloy. Acta Physica Polonica A 91, 1997, 225-228

8. Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P.: Magnetic properties of the nanocrystalline bcc-Fe phase formed in FeZrBCu alloys investigated by using the radio-frequency collapse and sideband effects. Mater. Sci. Eng. A226-228, 1997, 515-519

9. Kopcewicz M., Grabias A., Williamson D.L.: Magnetism and nanostructure of $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ alloys. J. Appl. Phys. 82, 1997, 1747-1758

10. Grabias A., Kopcewicz M.: Crystallization of the amorphous $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ alloy induced by short time annealing. Materials Science Forum 269-272, 1998, 725-730

11. Kopcewicz M., Grabias A., Kopcewicz B.: Short-range order in amorphous FeZrB(Cu) alloys investigated by the RF-Mössbauer technique. J. Magn. Magn. Mat. 177-181, 1998, 73-75

Powyższe wyniki zostały przedstawione na następujących międzynarodowych konferencjach:

- International Conference on Magnetism - ICM'94 (22-26.08.1994, Warszawa),
- International Conference on Nanostructured Materials - NANO'94 (3-7.10.1994, Stuttgart, Niemcy),
- Materials Research Society Spring Meeting - MRS'95 (17-20.04.1995, San Francisco, USA),
- International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect - ICAME'95 (10-16.09.1995, Rimini, Włochy),
- Physics of Magnetism - PM'96 (24-28.06.1996, Poznań),
- International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials - RQ9 (25-30.08.1996, Bratysława, Słowacja),
- XXXII Zakopane School of Physics (10-16.05.1997, Zakopane),
- International Conference on Magnetism - ICM'97 (27.07-1.08.1997, Cairns, Australia),
- International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials - ISMANAM'97 (31.08-5.09.1997, Sitges, Hiszpania).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.: *J. Appl. Phys.* 64, 1988, 6044
- [2] Yoshizawa Y., Yamauchi K.: *Mater. Trans. JIM* 31, 1990, 307
- [3] Herzer G.: *IEEE Trans. Magn.* 25, 1989 3327
- [4] Kulik T., Hernando A., Vazquez M.: *J. Magn. Magn. Mater.* 133, 1994, 310
- [5] Mattern N., Danzig A., Müller M.: *Mat. Sci. Eng. A* 194, 1995, 77
- [6] Ayers J.D., Harris V.G., Sprague J.A., Elam W.T.: *Appl. Phys. Lett.* 64, 1994, 974
- [7] Herzer G.: *IEEE Trans. Magn.* 26, 1990, 1397
- [8] Herzer G.: *Physica Scripta T* 49, 1993, 307
- [9] Alben R., Becker J.J., Chi M/C.: *J. Appl. Phys.* 49, 1978, 1653
- [10] Masumoto T.: *Mat. Sci. Eng. A179/A180*, 1994, 8
- [11] Suzuki K., Kataoka N., Inoue A., Makino A., Masumoto T., *Mat. Trans. JIM* 31, 1990, 743
- [12] Suzuki K., et. al: *Mat. Trans. JIM* 32, 1991, 93
- [13] Suzuki K., et. al: *J. Appl. Phys.* 70, 1991, 6232
- [14] Suzuki K., et.al: *J. Appl. Phys.* 74, 1993, 3316
- [15] Makino A., Hatanai T., Inoue A., Masumoto T.: *Mat. Sci. Eng. A226-228*, 1997, 594
- [16] Gomez-Polo C., Holzer D., Multigner M., Navarro E., Agudo P., Hernando P., Vazquez M., Sassik H., Grössinger R.: *Phys. Rev. B* 53, 1996, 3392
- [17] Zhou F., He K.Y., Bai K.C.: *J. Appl. Phys.* 80, 1996, 5209
- [18] Kopcewicz M., Wagner H.G., Gonser U.: *J. Magn. Magn. Mater.* 40, 1983, 139
- [19] Kopcewicz M.: *Phys. Status Solidi (a)* 46, 1978, 675
- [20] Kopcewicz M., Kotlicki A., Szefer M.: *Phys. Status Solidi (b)* 72, 1975, 701
- [21] Kopcewicz M., W: *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*, Vol. 3, Long G.J., Grandjean F.: New York Plenum Press 1989, 243-287
- [22] Pfeiffer L., W: *Mössbauer Effect Methodology*, Vol. 7; ed. I.J. Gruvermann, Plenum Press: New York 1972, 263-298
- [23] Kopcewicz M., Wagner H.G., Gonser U., *Solid State Commun.* 48, 1983, 531
- [24] Kopcewicz M., Wagner H.G., Gonser U.: *Hyperfine Inter.* 27, 1986, 413
- [25] Kopcewicz M., Zayat M. El., Gonser U.: *J. Magn. Magn. Mater.* 72, 1988, 119
- [26] Kopcewicz M., Idzikowski B., Kovac J., Wrzeciono A.: *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144, 1995, 315
- [27] Kopcewicz M., Zych W.: *Mat. Sci. Eng. A132*, 1990, 880
- [28] Heiman N.D., Pfeiffer L., Walker J.C.: *Phys. Rev. Lett.* 21, 1968, 93
- [29] Asti G., Albanese G., Bucci C.: *Phys. Rev.* 184, 1969, 260
- [30] Pfeiffer L., Heiman N.D., Walker J.C.: *Phys. Rev. B6*, 1972, 74
- [31] Kopcewicz M., Jagielski J., Graf T., Fricke M.: Hesse J., *Hyperfine Inter.* 94, 1994, 2223

- [32] Graf T., Kopcewicz M., Hesse J.: *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144, 1995, 423
- [33] Graf T., Kopcewicz M., Hesse J.: *Nanostructured Mater.* 6, 1995, 937
- [34] Graf T., Kopcewicz M., Hesse J.: *J. Phys.: Condensed Matter* 8, 1996, 3897
- [35] Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P.: *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144, 1995, 461
- [36] Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P.: *Nanostructured Mater.* 6, 1995, 957
- [37] Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 384*, 1995, 517
- [38] Kopcewicz M., Grabias A., Nowicki P., Williamson D.L.: *J. Appl. Phys.* 79, 1996, 993.
- [39] Kopcewicz M., Grabias A., Williamson D.L.: *J. Appl. Phys.* 82, 1997, 1747
- [40] Grabias A., Kopcewicz M.: *Materials Science Forum* 269-272, 1998, 725
- [41] Srivastava J.K., W: *Advances in Mössbauer Spectroscopy*, Ed. B.V. Thosar, et. al, Amsterdam Elsevier 1983, 761-813
- [42] Kopcewicz M.: *Structural Chem.* 2, 1991, 313
- [43] Klug H.P., Alexander L.E.: *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.* New York: Wiley, 1974, 618
- [44] Brand R.A., Lauer J., Herlach D.M.: *J. Phys. F* 13, 1983, 675
- [45] Hesse J., Rübartsch A.: *J. Phys. E* 7, 1974, 526
- [46] LeCaer G., Dubois J.M.: *J. Phys. E* 12, 1979, 1083
- [47] Hoving W., F. van der Wonde, Buschow K.H.J., W: *Proceedings of the Fifth International Conference on Rapidly Quenched Metals*, Ed. S. Steeb, H. Warlimont, Amsterdam North-Holland, 1985, 549
- [48] Takacs L., Cadeville M.C., Vincze I.: *J. Phys. F* 5, 1975, 800
- [49] Ayers J.D., Konnert J.H., Dantonio P., Pattnaik A., Vold C.L., Jones H.N.: *J. Mat. Sci.* 30, 1995, 4492
- [50] Gonser U., Ackermann M., Wagner H.G.: *J. Magn. Magn. Mat.* 31-34, 1983, 1605

*Składam gorące podziękowania
promotorowi prof. Michałowi Kopcewiczowi
za inspirację i cenne wskazówki
oraz za troskliwą opiekę
podczas tworzenia niniejszej rozprawy.*

*Dziękuję
Dyrekcji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych
za umożliwienie przeprowadzenia badań naukowych
i realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Serdecznie dziękuję
dr inż. Grzegorzowi Gawlikowi
za wykonanie procesów wygrzewania próbek.*

*Dziękuję bardzo Piotrowi Nowickiemu
za udostępnienie próbek i życzliwą pomoc
w pomiarach DSC i XRD.*

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE FeZrBCu ALLOYS

Summary

The aim of the work was the determination of the influence of boron and copper alloying elements as well as annealing conditions (temperature and time of annealing) on the formation and magnetic properties of the nanocrystalline structure obtained by the controlled crystallization of the starting amorphous FeZrB(Cu) alloys. Nanocrystalline alloys, including FeZrB(Cu) alloys, have been recently recognized as new promising magnetic materials, because of their superior soft magnetic properties as compared to conventional soft magnets.

In the work a set of amorphous and nanocrystalline $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 4, 6, 8, 12; y = 0, 2$) alloys was systematically studied. The crystallization process of the amorphous FeZrB(Cu) alloys was characterized by *differential scanning calorimetry* (DSC), *X-ray diffraction* (XRD) and *transmission Mössbauer spectroscopy*. It was found that the nanocrystalline structure, formed due to controlled crystallization of the amorphous precursor, consists of bcc-Fe grains embedded in the retained amorphous matrix. The *simultaneous transmission and conversion electron Mössbauer spectroscopy* (CEMS) measurements revealed the qualitative and quantitative differences between bulk and surface crystallization. The magnetic properties of the FeZrB(Cu) alloys were studied by using an unconventional *rf-Mössbauer* technique, which combines the Mössbauer effect with effects induced by a radio-frequency magnetic field (*rf collapse and rf sidebands*). The measurements performed as a function of the rf field intensity (0-20 Oe) provided detailed information on the distribution of the magnetic anisotropy fields for each phase present in the multiphase, nanocrystalline alloys.

OD REDAKCJI

W ramach serii „Prace ITME” ukazały się następujące zeszyty:

- Nr 41 - 1994 Piotr Nagłowski
Matematyczny model filtru z falą powierzchniową
- Nr 42 - 1994 Inżynieria Materiałów - Materiały Elektroniczne
I Seminarium zorganizowane pod patronatem KBN
- Nr 43 - 1994 Marek Berkowski
Wzrost monokryształów wieloskładnikowych związków tlenkowych
metodą Czochralskiego
- Nr 44 - 1994 Wojciech Wierzchowski
Badania realnej struktury monokryształów i warstw epitaksjalnych
z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego i symulacji
obrazów dyfrakcyjnych
- Nr 45 - 1995 Maria Palczewska
Charakteryzacja defektów paramagnetycznych w związkach pół-
przewodnikowych typu $A^{III}B^V$ metodą ESR
- Nr 46 - 1995 Anna Wehr
Wpływ miedzi na złącza międzyfazowe srebro-nikiel
- Nr 47 - 1996 Andrzej Bajor
Some problems of optical inhomogeneity testing in crystalline
materials by imaging polarimetry
- Nr 48 - 1996 Zbigniew S.Rak
Uwarunkowania i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki
z zastosowaniem różnych mediów poślizgowo-wiązujących
- Nr 49 - 1997 Inżynieria Materiałów Elektronicznych
II Seminarium zorganizowane pod patronatem KBN
- Nr 50 - 1997 Grzegorz Gawlik
Wpływ warunków implantacji i obróbki cieplnej na strukturę stopów
żelaza

W przygotowaniu:

- Nr 53 - 1999 Dariusz Kaliński
Opracowanie spoiwa kompozytowego do spajania ceramiki korundo-
wej z metalami

