

1. ÚVOD

Nanomateriály a nanotechnologie jsou dnes jedním z nejrychleji se rozvíjejících oborů. Nanotechnologie není vlastně jedna technologie, ale zahrnuje soubor technik a metod, kterými lze připravit materiály složené ze strukturních jednotek, jejichž alespoň jeden rozměr je menší než 100 nm, tzv. nanomateriály. Tyto materiály vykazují vlastnosti, které se často značně liší od konvenčních materiálů vlivem vysokého podílu hranic zrn a také vysokého podílu povrchových atomů, což vede následně k tomu, že vlastnosti povrchů často silně ovlivňují vlastnosti objemu. To dalo vzniknout také nové vědní disciplíně „inženýrství povrchu (surface science engineering)“. Aplikace nanotechnologií nacházejí uplatnění téměř ve všech oblastech lidské činnosti od slunečních článků, přes palivové články, molekulární elektroniku, biologii, medicínu, jedno-elektronová zařízení, biokompatibilní implantáty, (bio)senzory, dokonce i potraviny, léky apod. Jedná se o materiály kovové, keramické, kompozitní apod. Tato práce je zaměřena na kovové nanokrystalické materiály na bázi železa.

Pro výrobu nanokrystalických materiálů lze použít různý výchozí stav a různé technologické postupy: i) plynný - napařování (sputtering), plasmová technologie (plasma processing), napařování (vapour deposition), kondenzace z inertních plynů (inert gas condensation), ii) kapalný - elektrolytické nanášení (electrodeposition), rychlé tuhnutí taveniny (rapid solidification), iii) pevný - elektrojiskrová eroze (spark erosion), mletí (milling), velká plastická deformace (high plastic deformation). Uvedenými technologiemi lze připravit nanomateriály buď v jednom kroku (jednostupňové metody) nebo ve dvou, případně více krocích (vícestupňové metody). Mezi jednostupňové metody patří např. metoda elektrojiskrové eroze nebo mletí v kulovém mlýnu. Naproti tomu typickou dvoustupňovou metodou je výroba nanokrystalického materiálu z amorfního prekursoru, který je procesem řízeného tepelného zpracování převeden do nanokrystalického stavu. Technologie rychlého ochlazení taveniny byla vyvinuta v 70. až 80. letech minulého století a uplatnila se při výrobě prvních amorfních kovových materiálů označovaných také jako kovová skla. Tyto materiály našly uplatnění v celé řadě technických aplikací. Po dvousložkových systémech na bázi kov-polokov (např. Fe-B), které stály na počátku, se postupným zdokonalováním výrobních technologií podařilo vyrobit v amorfním stavu čisté kovy a časem se do popředí výzkumu dostaly také vícesložkové slitiny. Později se zjistilo, že částečnou krystalizací amorfních materiálů lze docílit ještě lepších fyzikálních vlastností a odtud byl už jen malý krok k přípravě nanokrystalických materiálů.

Nanokrystalické kovové materiály připravované řízenou krystalizací z amorfních prekursorů můžeme rozdělit na: • konstrukční na bázi Al (Al-RE-TM), RE = Y, Ce, Nd, Sm a TM = Fe, Ni, Co, • magneticky tvrdé slitiny na bázi Fe, jejichž složení je Fe-RE-B, kde RE = Nd, Nb, Pr a • magneticky měkké slitiny na bázi Fe, kam patří nanokrystalické slitiny typu **FINEMET** na bázi FeNbCuSiB [1 - 4] se strukturou tvořenou nanokrystalami bcc-FeSi rozptýlenými ve zbytkové amorfní matici. Nevýhodou těchto materiálů je poměrně nízká dosažitelná hodnota nasycené magnetické polarizace pohybující se kolem 1,2 až 1,3 T. Tato hodnota se stala hybnou silou intenzivního výzkumu a hledání nového materiálu, který je dnes znám pod obchodním názvem **NANOPERM** [5 - 7]. Jedná se o materiál na bázi FeMCuB, kde M může být např. Zr, Hf, Nb, Ta, Mo apod. Struktura těchto slitin je na rozdíl od předchozího typu tvořena nanokrystalami bcc - Fe, které jsou rozptýleny v amorfní matici. To vedlo ke zvýšení nasycené polarizace přibližně na 1.7 T. Třetím typem slitin patřících do skupiny magneticky měkkých materiálů na bázi Fe, jsou materiály s obchodním názvem **HITPERM** [8 - 10], které mají podobné chemické složení jako předchozí materiály, ale část Fe je nahrazena kobaltem. Struktura těchto materiálů je tvořena nanokrystalami bcc - FeCo a jsou to materiály určené pro aplikace vyžadující vyšší tepelnou odolnost.

Přestože výzkumu magneticky měkkých nanokrystalických materiálů je věnována pozornost už poměrně dlouhou dobu, celá řada světových pracovišť se jimi zabývá i dnes. Výzkum se ubírá různými cestami, jak lze vidět podle obsahu publikací např. na Web of Science. Modifikuje se částečně chemické složení už zavedených materiálů, případně se hledá zcela nové chemické složení nebo se zlepšují strukturní a fyzikální vlastnosti materiálů dodatečným tepelným, případně tepelně-magnetickým zpracováním. Důležitou roli ve výzkumu magneticky měkkých materiálů hrají také zdokonalující se, nebo nové experimentální metody, kterými lze tyto materiály zkoumat a hlouběji porozumět vzájemným vztahům mezi složením, strukturou a fyzikálními vlastnostmi. Značný přínos může mít také současné použití širokého spektra experimentálních metod pro výzkum již z větší části probádané slitiny, což umožní poskytnout komplexnější pohled na daný materiál s ohledem na případné další aplikace.

2. CÍL PRÁCE

Cílem disertační práce bylo studovat vybrané magneticky měkké materiály typu FIMENET a NANOPERM pomocí širokého spektra experimentálních metod, porovnat jejich fyzikální vlastnosti a chování v průběhu tepelného zpracování, což přispěje ke komplexnějšímu pohledu na tyto systémy.

Dílčím cílem této práce bylo posouzení vlivu mechanického namáhání na strukturu těchto materiálů s využitím in-situ Mössbauerovy spektroskopie.

Řešení bylo rozděleno do následujících kroků:

- studium problematiky nanokrystalických magneticky měkkých materiálů a současný stav jejich poznání
- výběr a seznámení se s experimentálními technikami a studovanými materiály
- tepelné zpracování vzorků vybraných slitin na teplotách stanovených z DSC analýzy
- vlastní měření fyzikálních vlastností materiálů po různém tepelném zpracování
- sledování vlivu mechanického namáhání vzorků na změny hyperjemných parametrů
- komplexní vyhodnocení výsledků.

3. STRUKTURA A VLASTNOSTI NANOKRYSTALICKÝCH MATERIÁLŮ

3. 1. Struktura

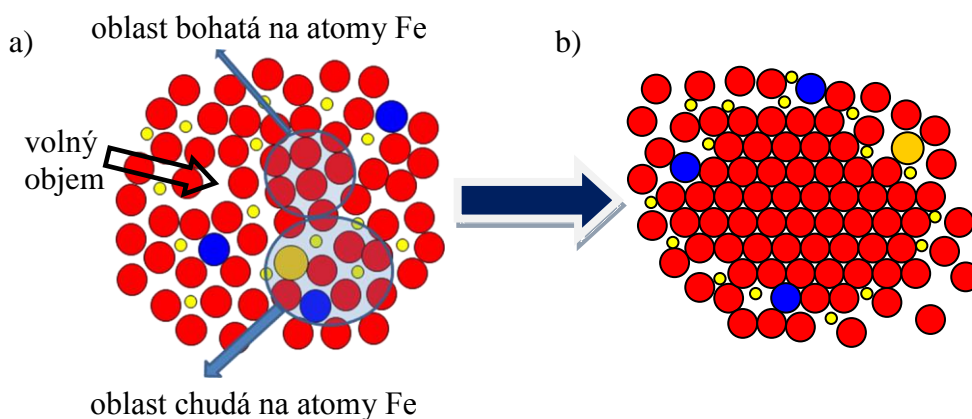
Studované magneticky měkké materiály na bázi Fe obsahují prvky, které lze rozdělit do tří základních skupin skupin:

- nositele magnetického momentu (naoř. Fe, Ni, Co),
- prvky ovlivňující tvorbu a růst nanokrystalů (např. Nb, Zr, Hf, Ta, Cu),
- sklotvorné prvky, které hrají hlavní úlohu při tvorbě amorfni matrice (Si, B, P).

Vedle těchto prvků se v uvedených materiálech používají i prvky jiné, např. Al, Ga, C, W, V, Ge, Cr, Ti, Mo, kterými se prvky výše zmíněných skupin nahrazují částečně nebo i úplně. To podmiňuje vznik široké škály nanokrystalických materiálů různého chemického složení a tím také různých strukturních, fyzikálních a chemických vlastností.

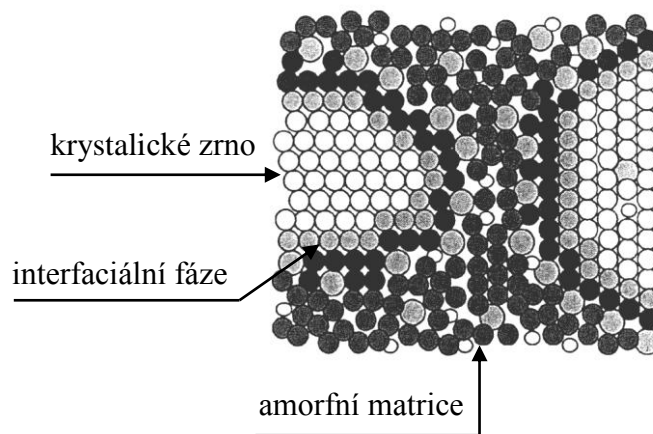
Vzájemné zastoupení prvků má velmi důležitou úlohu již při samotné výrobě amorfniho prekursoru, tím že určuje teplotu tavení materiálu, viskozitu taveniny a hlavně kritickou rychlost ochlazování, při které je dosaženo amorfniho stavu.

Po rychlém ochlazení taveniny je materiál v tzv. „as-prepared nebo as-quenched“, metastabilním stavu. Struktura je z makroskopického hlediska podobná kapalinám. V atomovém měřítku pak lze najít určitý stupeň uspořádání na krátkou vzdálenost SRO (short range ordering). V pracích některých autorů byla prokázána přítomnost shluků atomů tzv. klastrů, které v následujícím procesu tepelného zpracování slouží jako nukleační centra. Např. v práci [11], je přítomnost klastrů studována pomocí pozitronové anihilace.



Obr. 3. 1. 2D model amorfni a) a nanokrystalické b) struktury materiálu $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{16}$.

Zjednodušenou představu o struktuře amorfního materiálu a změnách vyvolaných následným tepelným zpracováním si lze vytvořit na základě obr. 3. 1, kde je v 2D zobrazení 100 atomů slitiny $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{16}$ náhodně uspořádaných v původním as-quanched stavu (obr 3. 1. a) a po tepelném zpracování vedoucím k počátečnímu stádiu nanokrystalizace (obr. 3. 1. b). V původním stavu lze vidět shluky s různým obsazením atomů i volné objemy, které vznikají následkem rychlého tuhnutí taveniny. Tepelným zpracováním při nízkých teplotách dochází k odžhání volných objemů a topologickému přeuspořádání atomů (relaxace amorfni struktury a tvorba dalších klastrů), čímž se vytváří vhodné podmínky pro tvorbu nanokrystalů. V pracích [12 - 15] byl studován vliv těchto shluků na průběh a tvorbu nanokrystalů.



Obr. 3. 2. Dvourozměrné znázornění atomové struktury nanokrystalického materiálu [16].

Na obr. 3. 2. je model dvourozměrného znázornění struktury nanokrystalického materiálu v atomovém měřítku. Vedle krystalických zrn (\circ) rozptýlených v amorfni matici (\bullet, \circ, \bullet) existuje oblast na rozhraní, která bývá označována jako interfaciální fáze.

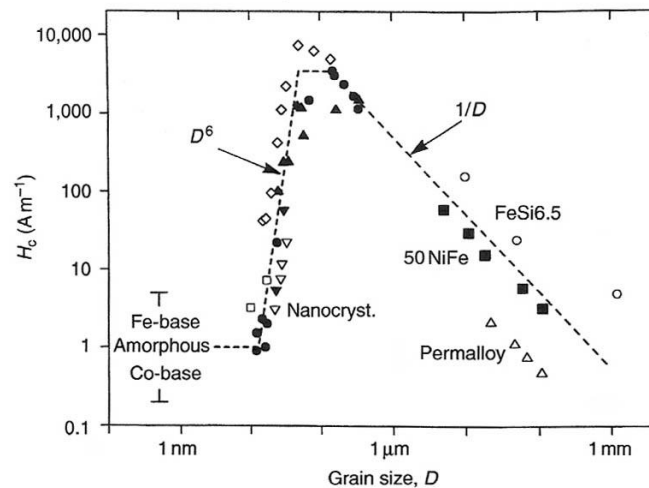
3. 2. Magnetické vlastnosti

Přítomnost nanokrystalů o velikosti $10 \div 20$ nm rozptýlených v amorfni matici způsobuje výrazně odlišné fyzikální vlastnosti vzhledem k jejich polykrystalickým protějškům. Jednou z nejvíce používaných a studovaných vlastností je magneticky měkké chování takto připravených materiálů.

Jako magneticky měkký materiál označujeme takový, u něhož probíhají magnetizační procesy (pohyb doménových stěn, rotace vektorů spontánní magnetizace) i v relativně slabých polích < 1000 A/m. Takový materiál se vyznačuje vysokou permeabilitou, nasycenou magnetickou polarizací, nízkou hodnotou koercivity a tím

malými hysterezními ztrátami. Materiálová konstanta – relativní permeabilita, μ_r , v kombinaci s permeabilitou vakua, μ_0 , a intenzitou magnetického pole, H , kvantifikuje magnetickou indukci, B .

Pro extrémně magneticky měkké slitiny nabývá hodnota $\mu_r \sim 10^6$. Koercivita se u magneticky měkkých materiálů pohybuje $H_c < 1000$ A/m, kdežto u magneticky tvrdých materiálů $H_c > 10$ kA/m [17].



Obr. 3. 3. Závislost koercivity na velikosti zrna [18].

Velikost koercivity, H_c , a magnetické chování krystalických materiálů je obecně silně závislé na velikosti zrna, D (obr. 3. 3). V rozsahu $\sim 0,1$ μm – 1 mm je to vztah nepřímé úměry. V této oblasti koercivita s klesající velikostí zrna roste. Důvodem je rostoucí podíl hranic zrn, které slouží jako překážka při pohybu doménových stěn. Pro velmi malá zrna s $D < \sim 50$ nm je situace odlišná - H_c prudce klesá s klesající hodnotou D (obr 3. 3).

Vysvětlením tohoto jevu je vliv nanokrystalů a amorfnní matrice na magnetické anizotropie materiálu. Základní podmínka pro vytvoření magneticky extrémně měkkého materiálu je minimalizace jeho magnetokystalové a magnetoelastické anizotropie [19].

V případě **magnetokystalové anizotropie** krystalického materiálu se jedná o jev, kdy magnetizační procesy neprobíhají ve všech krystalografických směrech stejně. Směr, ve kterém se dosahuje magnetického nasycení při nejnižší hodnotě mag. pole se nazývá směrem snadné magnetizace. Podobně směr, ve kterém je pro nasycení potřebná vysoká intenzita mag. pole se nazývá směrem nesnadné magnetizace. K natáčení magnetických momentů do směru snadné (nesnadné) magnetizace je zapotřebí určité energie, která odpovídá příslušné energii magnetokystalové anizotropie K_1 .

Magnetokrytalová anizotropie, K_1 , má přímý vztah s feromagnetickou výměnnou délkou, L_0 , vztahem

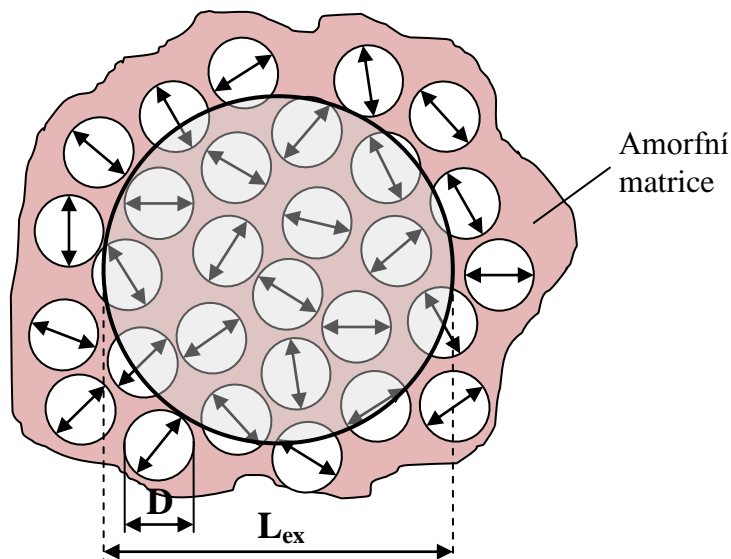
$$L_0 = \sqrt{\frac{A}{K_1}}, \quad (3.1)$$

kde A je konstanta výměnné interakce. L_0 určuje minimální vzdálenost, na které se může výrazně měnit směr magnetického momentu. Pro slitinu typu FIMEMET, obsahující nanokrystaly bcc - FeSi a hodnoty $K_1 = 8 \text{ kJ/m}^3$ a $A = 10^{-11} \text{ J/m}$, dává vztah (3.1) $L_0 \sim 35 \text{ nm}$. Pro slitiny typu NANOPERM (bcc - Fe nanokrystaly) je hodnota $L_0 \sim 18 \text{ nm}$ [20]. Šířka doménové stěny je:

$$\delta_B = \pi L_0. \quad (3.2)$$

Vzhledem k tomu, že rozměr zrna v materiálech typu FINEMET, případně NANOPERM je velmi malý ($\sim 15 \text{ nm}$), při dostatečném objemovém podílu (hustotě) zrn nemá magnetizace možnost kopírovat směry náhodně orientovaných os jednotlivých zrn. Výsledkem je, že šířka doménové stěny přesahuje průměr zrna, obsahuje tedy více zrn a anizotropie je zprůměrována v rámci dosahu výměnné interakce s efektivní hodnotou zmenšenou až o několik řádů.

V roce 1978 navrhl Alben s kolektivem [21] model náhodně orientované anizotropie (Random Anisotropy Model - RAM), který umožňoval vysvětlení vlastností amorfních feromagnetických materiálů. Tento model později přizpůsobil G. Herzer jak pro jednoduché [22], tak dvojfázové [18] nk materiály.



Obr. 3. 4. Schematické znázornění modelu náhodně orientované anizotropie v nk feromagnetickém materiálu.

Na obr. 3.4 je zjednodušeně zobrazen tento model jako soubor náhodně orientovaných zrn o průměru D , jejichž zastoupení v materiálu je v_{cr} . Oboustranné šipky představují náhodně fluktuující osy anizotropie. Celková anizotropie, která vystupuje v procesu magnetizace je v rámci korelačního objemu, V , vymezeného dosahem feromagnetické výměnné interakce, L_{ex} ,

$$V = L_{ex}^3, \quad (3.3)$$

určená střední hodnotou $\langle K \rangle$. V objemu V je

$$N = v_{cr} \left(\frac{L_{ex}}{D} \right)^3, \quad (3.4)$$

zrn. Pro $\langle K \rangle$ platí:

$$\langle K \rangle \approx \frac{v_{cr} K_1}{\sqrt{N}} = \sqrt{v_{cr} K_1} \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (3.5)$$

Dosadíme-li do rovnice 3.1 za L_0 L_{ex} a místo K_1 $\langle K \rangle$, pak dostaneme rovnici 3.1 ve tvaru:

$$L_{ex} = \left(\frac{A}{\langle K \rangle} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.6)$$

Úpravou vztahů 3.5 a 3.6 dospějeme k:

$$\langle K \rangle \approx v_{cr}^2 K_1 \left(\frac{D}{L_0} \right)^6 = v_{cr}^2 D^6 \frac{K_1}{A^3}, \quad (3.7)$$

Ze vztahu 3.7 je vidět, že $\langle K \rangle$ je úměrné šesté mocnině velikosti zrna. Použijeme-li pro nk FINEMET hodnoty: $D = 10 \div 15$ nm, $L_0 \sim 35$ nm, tj. $D \sim L_0/3$ zjistíme, že efektivní hodnota magnetokystalové anizotropie je zredukovaná až o tři řády, na několik J/m³. Odpovídající nová hodnota dosahu výměnné interakce L_{ex} je zvětšená na velikost několika μm , čímž o dva řády převyšuje vlastní výměnnou délku L_0 . Tento výsledek potvrdila měření, např., Schäfera a kol. [23], kteří pozorovali tloušťku doménových stěn v nk slitině typu FINEMET ~ 2 μm .

V případě, že jsou příspěvky ostatních anizotropií zanedbatelné, koercivita, H_c , a permeabilita, μ_i , souvisí s efektivní anizotropií vztahy

$$H_c = P_c \frac{\langle K \rangle}{M_s} \sim D^6, \quad (3.8) \quad \mu_i = P_\mu \frac{I_s^2}{\pi_0 \langle K \rangle} \sim D^6, \quad (3.9)$$

kde P_c a P_μ jsou bezrozměrné konstanty blízké 1, M_s je střední hodnota saturované magnetizace. Pro nanokrystalické materiály je hodnota koercivity přímo úměrná šesté mocnině průměru zrna (obr. 3.3).

Pro určité materiály (např. NANOPERM) nebyla pozorovaná závislost hodnot koercivity úměrná šesté mocnině průměru zrna, ale nižšímu exponentu [6, 24]. Důvodem této odchylky bylo zanedbání vlivu ostatních anizotropií, které u těchto materiálů dosahují hodnoty srovnatelné s magnetokrystalovou anizotropií K_1 . Proto byl Suzukim a kol. [6] model Herzera rozšířený o koherentní dalekodosahové anizotropie K_u , které mají vliv na efektivní hodnotu feromagnetické výměnné délky. V takovém případě má efektivní hodnota anizotropie tvar

$$\langle K \rangle \approx \sqrt{K_u^2 + \langle K_1 \rangle^2}, \quad (3.10)$$

Kde K_1 je efektivní anizotropie podle Herzerova modelu [22] se zanedbáním K_u . Po dosazení dostáváme výraz

$$\langle K \rangle \approx \sqrt{K_u^2 + \frac{\langle K_1 \rangle^2 \langle K \rangle^{\frac{3}{2}} D^{\frac{3}{2}}}{A^{\frac{3}{2}}}}, \quad (3.11)$$

který v limitním případě pro $K_u \gg \langle K_1 \rangle$ lze vyjádřit ve tvaru

$$\langle K \rangle \approx K_u + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\langle K_1 \rangle} K_1^{\frac{2}{3}} D^{\frac{3}{2}}}{A^{\frac{3}{2}}}, \quad (3.12)$$

Pro $K_u \ll \langle K_1 \rangle$ platí závislost koercivity na šesté mocnině průměru zrna. V případě, že převládají dalekodosahové koherentní anizotropie spojené s tvarem doménové struktury případně magnetoelastickou energií materiálu [6], je střední hodnota efektivní magnetokrystalové anizotropie závislá na třetí mocnině velikosti zrna, což bylo odvozené v původním modelu Albena a kol.

Uvedený Herzerův model dává pro hodnotu koercivity většiny nk materiálů uspokojivé výsledky jsou-li zachovány následující podmínky:

- rozměry zrn musí být menší jak dosah feromagnetické výměnné interakce,
- mezi zrny musí existovat feromagnetická interakce.

Ve dvojfázových feromagnetických systémech – nanokrystaly rozptýlené v amorfni matrici - je vazba nanokrystal-amorfni matrice urcujici pro magnetické vlastnosti materiálu. Povaha této interakce závisí na rozměru nanokrystalů, množství nk fáze, chemickém složení a tloušťce vrstvy amorfni fáze mezi zrny. Důležitým faktorem ovlivňujícím magnetické vlastnosti je také fakt, že obecně v nk materiálech má zbytková

amorfní fáze nižší hodnotu Curieovy teploty, $T_C(\text{am})$, než fáze nanokrystalická. Pro zprostředkování výměnné interakce mezi zrny je, v souladu s modelem náhodně orientované anizotropie, potřebné, aby se amorfní fáze nacházela pod $T_C(\text{am})$. To znamená, že při teplotách v blízkém okolí $T_C(\text{am})$ dochází ke zhoršení magnetických vlastností materiálu.

Odchytky koercivity od modelu náhodně orientované anizotropie byly poprvé pozorovány při teplotách v okolí $T_C(\text{am})$ [25]. Zeslabení vazby mezi feromagnetickými zrny oddělenými amorfní maticí způsobí zvýšení koercivity celého systému. Tento poznatek stimuloval intenzivní výzkum intergranulárních magnetických vazeb v nk systémech obsahujících velmi malá zrna oddělená silnou vrstvou amorfní matrice a také teplotních závislostí magnetického chování dvojfázových systémů.

Slawska-Waniewska a kol. [26, 27] pozorovali teplotní závislost magnetických vlastností materiálů typu FINEMET s různým objemovým zastoupením nanokrystalů. Vyvodili závěr, že v případě dostatečně malých zrn oddělených silnou vrstvou amorfní matrice dochází k oslabení až zrušení vazby mezi zrny a systém vykazuje superparamagnetické chování. To znamená, že v systému převládá vliv tepelných fluktuací, materiál se projevuje jako paramagnetický, ale magnetický moment, který připadá na jedno zrno systému je mnohem větší než je tomu u paramagnetického materiálu.

I. Škorvánek a O'Handley [28] studovali magnetické interakce mezi nanokrystalami slitiny typu FINEMET nad $T_C(\text{am})$. Zjistili, že s rostoucím podílem nk se zesiluje magnetická interakce mezi zrny, a tím je potlačeno superparamagnetické chování systému. Pozorovali teplotní závislost koercivity, která se skládala z rostoucí části v důsledku zeslabené magnetické interakce, maxima v blízkosti $T_C(\text{am})$ a klesající části v důsledku superparamagnetického chování systému.

V jiné práci Hernando a Kulik [29] je ukázáno, že nk zrna interagují pomocí výměnných sil i nad $T_C(\text{am})$, jestliže je amorfní vrstva v paramagnetickém stavu dostatečně tenká.

Změny hodnot koercivity materiálu FINEMET s teplotou žíhání a teplotní závislosti koercivity vzorků vyžíhaných při různých teplotách byly studovány v práci [30]. Autoři v práci vysvětlují existenci maxima v teplotní závislosti koercivity v okolí $T_C(\text{am})$. Po překročení $T_C(\text{am})$ se materiál chová jako soubor jednodoménových zrn (s vysokou Curieho teplotou), oddělených „paramagnetickou“ maticí. Při nízkém podílu nanokrystalů (< 15 %) se pak materiál chová jako superparamagnetický. Hodnota $T_C(\text{am})$ v nk materiálu je přibližně o 100 K vyšší než by byla $T_C(\text{am})^*$ amorfní slitiny téhož chemického složení. Zvýšení $T_C(\text{am})^*$ na $T_C(\text{am})$ vyjádřili autoři vztahem [31]

$$T_C(\mathbf{am}) - T_C(\mathbf{am})^* = \frac{2L_x}{\Lambda} (T_C(\mathbf{cr}) - T_C(\mathbf{am})^*), \quad (3.13)$$

kde L_{ex} je dosah výměnné interakce, $T_C(\mathbf{cr})$ je Curieova teplota nk fáze a Λ vyjadřuje tloušťku amorfnní fáze mezi zrny. Pro Λ byl zaveden vztah

$$\Lambda = D \left[\left(\frac{1}{v_{cr}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right], \quad (3.14)$$

kde D označuje střední rozměr zrna, v_{cr} je objemový podíl nk fáze.

Spolu s minimální magnetokrytalovou anizotropií je další podmínkou magneticky extrémně měkkých vlastností feromagnetického materiálu nízká hodnota magnetostricke. Nasycená magnetostricke, λ_s , je ovlivněná existencí vnějších nebo vnitřních mechanických napětí, σ , a určuje magnetoelastickou anizotropii, K_σ , materiálu podle vztahu

$$K_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma, \quad (3.15)$$

Znaménko magnetostricke je určeno chováním materiálů v přiloženém magnetickém poli. Hodnota magnetostricke je kladná, jestliže se materiál prodlužuje ve směru přiloženého mag. pole, a záporná, prodlužuje-li se v rozměru kolmém na směr pole.

V materiálech typu FINEMET má amorfnní fáze kladnou hodnotu magnetostricke ($\lambda_s^{am} = 23 \cdot 10^{-6}$) a krystalická zápornou hodnotu ($\lambda_{s,FeSi}^{cr} = -6 \cdot 10^{-6}$) [1, 32, 33]. Ve slitinách typu NANOPERM, má magnetostricke nk Fe fáze zápornou hodnotu ($\lambda_{s,Fe}^{cr} = -4 \cdot 10^{-6}$) [34], magnetostricke amorfnní fáze je kladná s hodnotou $\lambda_s^{am} = 2 - 8 \cdot 10^{-6}$, v závislosti na chemickém složení slitiny [27, 35]. Celková hodnota magnetostricke, λ_s , v nk systémech je dána vztahem

$$\lambda_s = v_{cr} \lambda_s^{cr} + (1 - v_{cr}) \lambda_s^{am}, \quad (3.16)$$

kde v_{cr} je objemový podíl krystalické fáze. Vhodnou volbou tepelného zpracování a chemického složení je možné u slitin, ve kterých má λ_s^{cr} opačné znaménko jako λ_s^{am} (FINEMET, NANOPERM) celkovou magnetostricku, λ_s , zmenšit až na hodnoty blízké nule.

3. 3. Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti slitiny typu NANOPERM a FINEMET ve tvaru tenkých pásků jsou závislé na jejich struktuře a to jak v objemu, tak v povrchových vrstvách. Jelikož se

struktura během tepelného zpracování výrazně mění, je vždy nutné definovat strukturní stav vzorků.

Jednou z často sledovaných mechanických vlastností amorfních a nanokrystalických materiálů je jejich tvrdost. Ve většině případů se používá měření mikrotvrdosti podle Vickerse nebo Knoop, která dávají výsledky s poměrně dobrou reprodukovatelností. Na základě řady experimentů bylo zjištěno, že mikrotvrdost materiálu v nk stavu je vyšší než u téhož materiálu v amorfním stavu. Pro představu jsou některé výsledky uvedeny v tabulce 3. 1.

Tab. 3. 1. Porovnání mikrotvrdosti (GPa) pro některé materiály v různých strukturních stavech. Údaje v závorkách jsou velikosti krystalů.

Materiál [GPa]	Amorfní [GPa]	Nanokrystalický [GPa]	Hrubozrný [GPa]	Literatura
Fe-Si-B	7,7	11,8(25nm)	6,2(-)	[36]
Fe-Cu-Si-B	7,5	9,8(30nm)	7,5(250nm)	[37]
Fe-Mo-Si-B	-	10,0(45nm)	6,4(200nm)	[37]

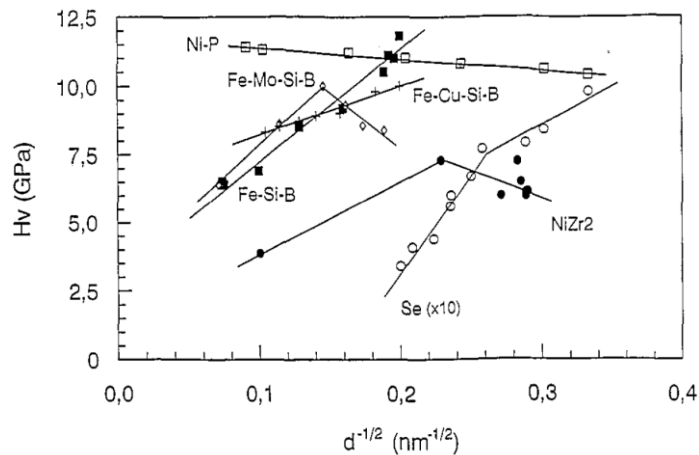
Pro vysvětlení naměřených hodnot mikrotvrdosti existuje celá řada různých teorií a modelů. Jedním z nich je Hall-Petchův model [38], který vyjadřuje vztah mezi velikostí krystalů, D , a mikrotvrdostí, H_v ,

$$H_v = H_0 + kD^{-1/2}, \quad (3. 17)$$

kde H_0 a k jsou konstanty. Tento model je velmi dobře aplikovatelný na klasické polykrystalické slitiny na bázi Fe. U nanokrystalických materiálů se experimentální výsledky od tohoto modelu liší. S rostoucí velikostí zrna, D , vykazují nk materiály jak zpevňování, tak odpevňování. Např. u slitin Fe-Si-B a Fe-Cu-Si-B platí Hall-Petchův model pro materiály s velikostí krystalů > 25 nm, u Fe-Mo-Cu-Si-B je hraniční velikost krystalů 47 nm. Nad touto hodnotou je konstanta k kladná, při menší velikosti krystalů záporná, jak je zřejmé z obr. 3. 5. V oblasti pod 47 nm mluvíme o tzv. inverzní Hall-Petchově závislosti [39]. U čistých nanokrystalických kovů s fcc mřížkou, jako je např. Ni, je tento jev vysvětlován creepovými procesy probíhajícími na hranicích zrn.

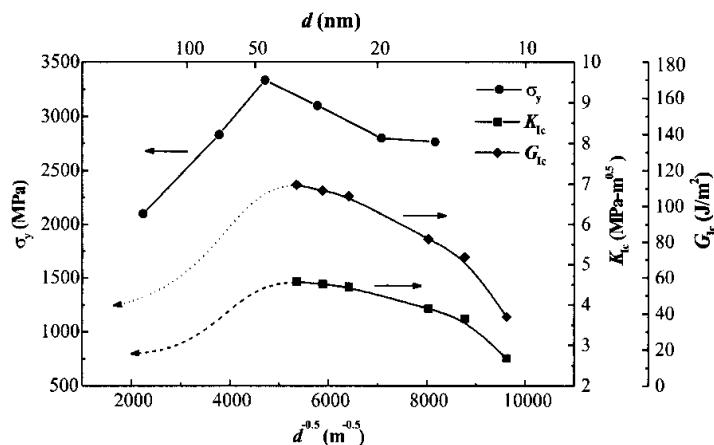
Výsledky jednoosých napěťových testů ukazují na některé další neobvyklé vlastnosti nanokrystalických kovů a slitin. Např. plastická deformace v okamžiku lomu je u nanokrystalických slitin malá v porovnání s jejich polykrystalickými protějšky [40 - 42].

Toto chování je často připisováno plastické nestabilitě, způsobené vlivem chybějícího mechanismu zpevňování. Rovněž dislokace, přítomné v krystalech hrubozrnných materiálů, které hrají důležitou roli při procesech plastické deformace, nebyly u nk materiálů experimentálně prokázány.



Obr. 3. 5. Hall-Petchova závislost pro různé nanokrystalické materiály připravené z amorfních prekurzorů [43].

Informace o mechanických vlastnostech nk materiálů jsou publikovány v literatuře častěji pro čisté kovy nebo jednodušší slitiny. Naopak velmi málo údajů lze nalézt pro složitější systémy, kterými jsou i slitiny typu FINEMET a NANOPERM.



Obr. 3. 6. Změny meze kluzu, σ_y , lomové houževnatosti, K_{1c} , a odolnosti vůči lomu, G_{1c} , s velikostí zrna α - Fe v nk FeMoSiB [44].

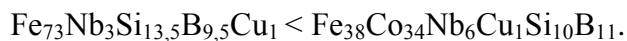
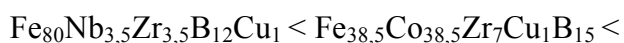
Většina nk materiálů připravených z amorfních prekurzorů se vyznačuje křehkostí, což znesnadňuje manipulaci s těmito materiály i problematická měření.

Komplikace při měření lomové houževnatosti často odrazují od podrobnějšího studia vztahu mezi lomem a mikrostrukturou [44 - 46]. Jedny z mála výsledků zabývajících se vztahy mezi mikrostrukturou a lomem u FeMoSiB nk slitiny jsou prezentovány v práci Y. Gana a B. Zhoula [44]. Z jejich výsledků plyne, že dominujícím mechanismem lomu v tomto materiálu je tvoření trhlin uvnitř zrn. U materiálů s velikostí zrn v rozmezí 11 až 35 nm roste lomová houževnatost K_{IC} od 2,7 do 4,6 MPa.m^{1/2}, odolnost vůči lomu G_{IC} z 38 na 112 J/m². Obě tyto veličiny vykazují maxima v závislosti na velikosti zrn α - Fe jak je zřejmé i z obr. 3. 6. U vzorků s velikostí zrn větší jak 50 nm jsou příčinou poklesu obou parametrů mikrotrhliny mezi matricí a nanokrystaly.

Obecně lze říci, že mechanické vlastnosti nk materiálů jsou oblastí, která není dosud dostatečně probádaná a především je závislá na vývoji nových testovacích přístupů, které by byly pro tento typ materiálů použitelné a dávaly spolehlivé a reprodukovatelné výsledky.

3.4. Chemické vlastnosti

Další důležitou vlastností je odolnost studovaných materiálů vůči korozi a ostatním vlivům okolního prostředí, která je důležitá především z hlediska jejich použití. Tvorba korozních produktů může negativně ovlivnit užité vlastnosti studovaných materiálů. Podobně jako u polykrystalických materiálů, chemickou stabilitu nanokrystalických slitin lze ovlivnit především chemickým složením a jejich strukturou. Z výsledků různých experimentů je známo, že použití některých prvků ve slitině (např. Ni, Co, Si apod.) přispívá k výraznému zvýšení korozní odolnosti. Na druhé straně však tyto prvky mohou mít i nežádoucí vliv na jiné fyzikální vlastnosti, např. magnetické nebo mechanické. V práci [47] byl studován vliv zředěného roztoku kyseliny sírové na různé typy nanokrystalických materiálů a bylo zjištěno, že korozní odolnost roste od:



Vyšší korozní odolnost byla pozorovaná u materiálů obsahujících křemík. Autory v práci [48] bylo zjištěno, že rostoucí obsah křemíku v materiálech typu FeNbCuSiB vede k vyšší korozní odolnosti. Toto bylo zjištěno jak pro amorfni, tak pro nanokrystalická stav materiálu. Vyšší korozní odolnost u vzorku s 16,5 at. % Si oproti materiálu s 2,5 at. % Si je připisována obohacení povrchu vzorku křemíkem a tvorbou pasivačních oxidických povlaků.

V práci [49] byl sledován vliv zředěného roztoku kyseliny chlorovodíkové na slitiny $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ a $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ v amorfním a nanokrystalickém stavu a bylo zjištěno, že koroze nepřispívá přímé degradaci magnetických vlastností těchto slitin. Naopak korozní proces, který proběhl na povrchu vzorku $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ s amorfní strukturou zlepšil hodnotu nasycené magnetické polarizace. Toto zlepšení bylo připsáno poklesu nežádoucích pnutí omezujících pohyb magnetických domén v povrchu vzorku.

4. PŘÍPRAVA VZORKŮ A POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY

4. 1. Příprava vzorků

Tepelné zpracování: Z pásků byly nastříhány sady vzorků po 20 ks jejichž délka byla 40 mm. Takto připravené vzorky byly žíhány v odporové vakuové peci při teplotách 250, 350, 430, 530 a 600 °C. Vakuum bylo lepší jak 10^{-3} Pa. Teplotní cyklus byl volen vždy tak, že nárůst na každou z teplot žíhání trval 1 hod, tj. rychlost ohřevu byla pro 250 °C – 4,2 °C/min, 350 °C – 5,8 °C/min, 430 °C – 7,1 °C/min, 530 °C – 8,8 °C/min, 600 °C – 10 °C/min. Výdrž na stanovené teplotě byla rovněž zvolena na 1 hod a následné chlazení probíhalo rychlostí danou setrvačností pece.

Pro studium byl vybrán jeden materiál typu NANOPERM s nominálním chemickým složením $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ (FM1) a dva materiály typu FINEMET $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FM2) a $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (FM3). Tyto slitiny byly připraveny metodou lití taveniny na rychle rotující válec. Při této technologii je tavenina skrze kapilární trysku vytlačena tlakem argonu na rychle rotující měděný (chladicí) válec. Extrémní požadavky na ochlazovací rychlost pro dosažení amorfní struktury u slitin Fe ($10^5 \div 10^{10}$ °C/s) způsobují mnohé komplikace při výrobě. Detailněji je o této metodě pojednáno např. v práci [50]. Materiály takto vyrobené mají tvar pásku, jehož tloušťka se pohybuje v desítkách mikrometrů, šířka v jednotkách centimetrů a délka se může měnit v širokém rozsahu v závislosti na množství zpracovávané taveniny. Důležitý je také fakt, že pásek má dva odlišné povrchy. Povrch, který byl v kontaktu s chladícím měděným válcem, je matný a druhý, který byl během výroby ve styku s okolní atmosférou lesklý.

4. 2. Experimentální metody

4. 2. 1. Studium krystalizace a mikrostruktury

DSC: Diferenciální skenovací kalorimetrie byla použita pro určení kritických teplot fázových transformací. Měření byla realizována na zařízení NETZCH DSC 404 C v teplotním rozsahu 20 °C ÷ 1000 °C, při rychlosti ohřevu 4 °C/min a v ochranné atmosféře

argonu. Korekční křivka byla měřena na vzorku čistého Ag při stejném teplotním cyklu. Naměřené závislosti byly zpracovány v programu Proteus Analysis a vykresleny pomocí Grapher 6.0 (Golden Software). Maxima, odpovídající teplotám fázových změn, byla určována na jednotlivých DSC křivkách manuálně s přesností ± 4 °C.

SEM: Skenovací elektronová mikroskopie byla využita pro sledování odlišností povrchů pásků jednotlivých materiálů, jejich lomových ploch a tvarových nehomogenit. Pro sledování bylo použito zobrazování jak v módu SE, tak BSE. Pozorování byla uskutečněna na zařízení Jeol JSM 6460. EDS pak za pomoci analyzátoru EDAX.

TEM: Transmisní elektronová mikroskopie byla použita pro sledování struktury vzorků v nanokrystalickém stavu. Vzorky ve tvaru disku o průměru 3 mm byly vyraženy z pásků v původním AQ stavu a vyžihány při 530 °C ve vakuové peci stejným způsobem jako ostatní vzorky (viz kap. 4. 1). Fólie pro TEM byly připraveny iontovým odprašováním. Vlastní pozorování probíhalo jak ve světlém, tak i tmavém poli. Byly pořízeny fotografie difrakčních stop a provedena EDS analýza nanokrystalů i míst, která se jevila jako amorfni matrice. V práci jsou uvedeny pouze fotografie nanokrystalické struktury pozorované ve světlém poli. Difrakční stopy odpovídaly malým částicím a amorfni matici. Analýza difrakčních stop nebyla pro časovou náročnost a malou pravděpodobnost přesného určení nanokrystalů realizována. K zobrazení nanostruktury vzorků byl použit transmisní elektronový mikroskop CM12 TEM/STEM Philips s ultra tenkým oknem EDAX Phoenix.

AFM: Mikroskopie atomárních sil byla využita pro sledování povrchů pásků. Vzorky byly standardně očištěny v propylalkoholu a měřeny v rastrech 14 x 14 μm , 5 x 5 μm , 2 x 2 μm , 1 x 1 μm a pouze některé také v rastru 500 x 500 nm. Použité zařízení: NTEGRA (NT-MDT, Rusko). Mikroskop byl umístěn na antivibračním stolku a měření bylo prováděno v semikontaktním módu pomocí křemíkového hrotu (cantilever) typu NSG-10 od firmy NT-MDT s poloměrem < 10 nm. Pro zpracování naměřených snímků a vyhodnocení drsností povrchu byl využit program Image Analysis 2. 2. 0. Nejdříve byla určena drsnost povrchu a potom z důvodu zvýraznění nanokrystalické struktury byla ze snímku odečtena rovina sklonu měřené plochy. Další detaily o použitém zařízení je možné najít v elektronickém dokumentu [51].

4. 2. 2. Studium mikrostruktury a fázového složení

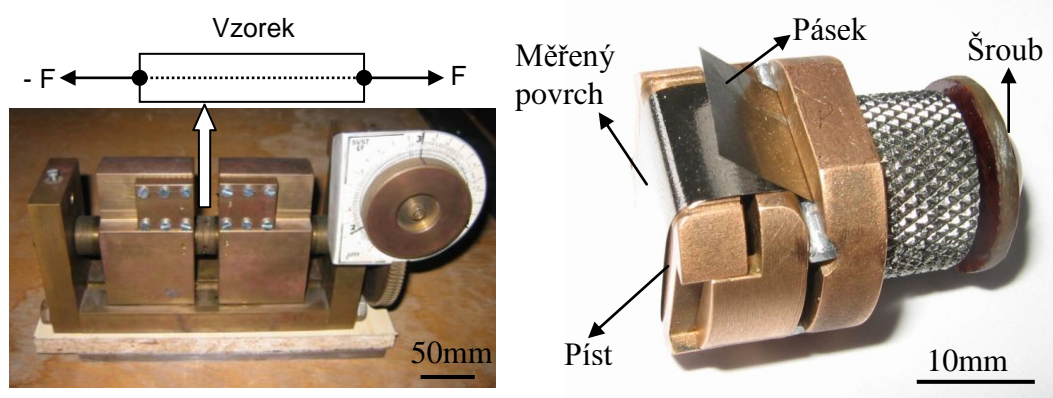
XRD: Rentgenová difrakce byla použita pro studium struktury a fázového složení. Vzorky byly měřeny jak ve výchozím AQ stavu, tak po tepelném zpracování. Spektra byla snímána z lesklé a matné strany vzorků při pokojové teplotě v rozsahu 20° až 135° s krokem $0,008^\circ$ na zařízení Philips X'Pert MPD Pananalytical (rentgenka: Co, $\lambda = 0,17890$ nm). Penetrační hloubka rentgenového záření je u těchto materiálů asi $10 \div 12$ μm . Pro analýzu naměřených spekter byl využit programový balík X'Pert High Score Plus. Velikost nanokrystalů byla počítána z parametrů prvního píku rentgenovského spektra s využitím programu X'Pert Data Viewer.

Mössbauerova spektroskopie: Vzorky v původním a tepelně zpracovaném stavu byly měřeny jednak v uspořádání na průchod pomocí γ - záření (TMS) a jednak v uspořádání na odraz pomocí konverzních elektronů (CEMS). TMS mód slouží pro měření celého vzorku, CEMS mód pro snímání povrchové oblasti o tloušťce přibližně 200 nm. CEMS spektra byla snímána jak z lesklé, tak matné strany vzorku. Měření se uskutečnila na mössbauerovském spektrometru při pokojové teplotě se zdrojem $^{57}\text{Co/Rh}$. Vzhledem k tomu, že nebylo předem možné vyloučit přítomnost oxidů v povrchových vrstvách, byla spektra snímána v rozmezí rychlostí ± 12 mm/s. Rychlostní stupnice byla kalibrována měřením fólie čistého α - Fe. Naměřená spektra byla analyzována pomocí programového balíku CONFIT [52]. Detailnější informace o této metodě měření je možné nalézt, buď v příloze č. 1 (soubor: Phd Thesis.pdf) nebo pracích [53 - 56].

Mössbauerova spektroskopie a in-situ tahové namáhání: Tato měření probíhala jak v módu TMS, tak CEMS. Přípravek pro tahové namáhání vzorků a měření mössbauerovských spekter v módu TMS byl laskavě zapůjčen Prof. Marcelem Miglierinim, DrSc. ze Slovenské Technické Univerzity v Bratislavě (obr 4.1 vlevo). Spektra byla snímána při pokojové teplotě nejdříve bez mechanického namáhání a potom při jednotlivých stupních tahového zatížení až do přetržení vzorků. Spektra byla měřena s přibližně stejnou kvalitou, přičemž jedno měření trvalo asi týden. S ohledem na počet vzorků (FM1 \div FM3), počet zatěžovacích cyklů, dobu měření spekter a také času potřebnému pro zpracování výsledků byly vzorky měřeny pouze v původním, AQ, stavu. Vzorek upnutý do tahového přípravku měl délku 60 mm. Efektivní délka mezi čelistmi byla $l_0 = 10$ mm. Po jedné otáčce kola se vzdálenost mezi čelistmi zvětšila o $l_1 = 3$ μm .

Změny hyperjemných parametrů jsou vztaženy k deformaci vyjádřené $\Delta l/l_0$, kde $\Delta l = n l_1$ a n značí počet otáček.

Přípravek pro tahové namáhání vzorků a sledování změn hyperjemných parametrů v módu CEMS byl navržen a vyroben během řešení disertační práce. Pokud je známo, dosud takové měření nebylo realizováno. Základní myšlenka vychází z mechaniky kontinua, kdy při namáhání vždy dochází nejvíce k zatěžování povrchu. Z tohoto důvodu, by měla CEMS měření ukázat větší odezvu na mechanické namáhání vzorku než v případě TMS měření. Konstrukce spektrometru CEMS nedovoluje použití stejného přípravku pro natahování vzorku, jaký byl použit pro měření TMS a bylo tudíž nutné dané zařízení zkonstruovat.



Obr 4. 1. V levé části je zobrazen přípravek pro měření TMS, v pravé části pak přípravek pro měření CEMS.

Konstrukce držáku vzorku, který je použit pro detektor CEMS neposkytuje dostatek místa pro jakékoliv natahovací zařízení a z tohoto důvodu byl návrh přípravku poměrně složitý. Problém byl nakonec vyřešen vedením pásku přes píst, jak je ukázáno na obr 4.1 vpravo. Měření mössbauerovských spekter probíhala za pokojové teploty a snahou opět bylo dosažení přibližně stejné kvality naměřených spekter.

Vzorek v přípravku pro měření CEMS je veden přes píst a na obou koncích zafixován. Délka vzorku mezi fixačními body (efektivní) je $x_0 = 32$ mm. Vzorek je zatěžován postupným vytlačováním pístu pomocí šroubu znázorněného na obr 4.1. Ze stoupání závitu byla stanovena délka $\Delta x = 600$ μm protažení vzorku při jedné otáčce šroubu. Deformace je tedy vyjádřena podobným způsobem jako v případě TMS měření tedy $2\Delta x n/x_0$ kde n značí počet otáček. Vnější tahově namáhaný povrch je vystaven γ - záření z mösbauerovského izotopu. Přestože napětí není ve vzorku rozloženo homogenně jako u TMS, deformace povrchu měřené plochy je definována, jak bylo zmíněno. Tedy podmínky pro TMS a CEMS měření byly podobné.

4. 2. 3. Studium magnetických vlastností

Měření hysterézních smyček: Pro stanovení základních magnetických parametrů byly měřeny hysterézní smyčky pro všechny stavy vzorků. K měření byl použit vibrační magnetometr EG&G model No. 4500 Princeton Applied Research Corporation. Na tomto zařízení byly měřeny hysterézní smyčky při pokojové teplotě v maximálním poli cca $\pm 1,2$ MA/m. Vysoká intenzita magnetického pole byla volena z důvodu dosažení nasycené magnetické polarizace materiálu. Celková doba měření křivky byla 10 min.

Z hysterézních smyček byly získány následující parametry: koercivita H_c , nasycená magnetická polarizace J_s , remanentní magnetická polarizace J_r a pravouhlost.

Termomagnetická měření: Termomagnetické křivky byly měřeny na stejném magnetometru navíc vybaveném vakuovou píčkou pro ohřev vzorků. Závislost magnetického momentu na teplotě byla měřena ve vakuu lepším jak 10^{-5} Pa v konstantním magnetickém poli 4 kA/m, teplotní cyklus byl nastaven na $20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 800\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min} \rightarrow 100\text{ }^\circ\text{C}$ s rychlostí ohřevu $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Rychlost chladnutí byla nastavena na maximum, což znamená samovolné chladnutí setrvačností pece.

Naměřené závislosti byly zpracovány s využitím grafického softwaru Grapher 6.0 fy. Golden Software, který umožňuje odečítání kritických teplot fázových a magnetických transformací s přesností $\pm 4\text{ }^\circ\text{C}$.

Hodnoty J_s [emu], J_r [emu] byly přepočteny na jednotky SI pomocí vztahu:

$$B[\text{T}] \sim \frac{J[\text{emu}]}{m[\text{g}]} \rho \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right] 0,0001, \quad (4. 1)$$

kde za hustotu, ρ , materiálu byla vzata hodnota příslušící železu tj. $7,784\text{ g/cm}^3$, m - hmotnost vzorku.

Koercivita, H_c [Oe], byla převedena na jednotky SI tj. na [A/m] dle vztahu $1[\text{Oe}] = 79,6$ [A/m].

4. 2. 4. Studium mechanických vlastností

Mez pevnosti v tahu: Tahová zkouška byla uskutečněna s cílem stanovení meze pevnosti v tahu a posouzení deformačních vlastností materiálů. K tomuto účelu byl použit elektromechanický zkušební stroj INSTRON 8862. Rychlost posuvu příčnicku byla $1\text{ mm}/\text{min}$.

Tloušťka pásku byla měřena pomocí mikrometru Mitutoyo s půlkulovými dotyky na deseti místech v podélné ose páskového vzorku a to vždy na krajích a ve středu. Naměřené

hodnoty byly zprůměrovány a jsou uvedeny vždy u příslušného materiálu i se směrodatnou odchylkou. Šířka pásků byla měřena pomocí optického měřicího mikroskopu Mitutoyo TM rovněž na deseti místech v podélné ose vzorku a hodnoty byly zprůměrovány. Tahové křivky byly měřeny pouze pro původní AQ stav vzorků a to z důvodu materiálové náročnosti. Z pásků byly nastříhány vzorky o délce 120 mm, přičemž měřená délka byla vždy 60 mm a zbývajících 2 x 30 mm sloužilo pro upnutí do čelistí.

Z maximální síly tahového záznamu (těsně před lomem) a plochy průřezu vzorku byla vypočítána mez pevnosti daného materiálu σ_m . Výsledná mez pevnosti byla vypočtena jako aritmetický průměr z 10÷30 měření.

Skutečná deformace byla stanovena pomocí optické digitální korelace. Tato metoda využívá sekvenci fotografií pořízených v průběhu zatěžování digitálním fotoaparátem s vysokým rozlišením. Vlastní sekvence byla nastavena na rychlost snímek/2sec se spouštěním současně se zkouškou v tahu. Fotografie jsou následně vyhodnoceny v programu Corelli q4, přičemž je stanovena úroveň deformace v pixelech mezi první fotografií pořízenou v čase zatěžování 0 s a poslední fotografií před lomem. Převod na deformaci v mm je proveden pomocí fotografie přesného měřítka. Záznam tahové zkoušky na přístroji INSTRON má rovněž, jako jednu z datových řad, časovou osu. Přiřazením skutečné deformace určitému časovému okamžiku (odpovídá času pořízení fotografie) a tím určitému napětí pak můžeme pro lineární průběhy vypočítat modul pružnosti daného materiálu podle Hookova zákona ($E = \sigma \cdot \epsilon$). Podmínka linearit je splněna pro všechny tři slitiny FM1, FM2, FM3. Lomové plochy byly pozorovány pomocí SEM popsané dříve.

Mikrotvrdomost: K měření mikrotvrdomosti byl použit mikrotvrdoměr LECO LM 247AT a Vickersův indentor. Optimální zatížení bylo několika zkouškami (dle velikosti vtisku) stanoveno na 25 g, tj. cca 0,25 N. Vzorky jak v AQ stavu, tak po tepelném zpracování byly zalisovány do pryskyřice. Povrch průřezu vzorku byl vybroušen a vyleštěn. Měření se uskutečnilo na průřezu vzorku přibližně v jeho středu tak, aby na každé straně byla přibližně stejná vzdálenost od povrchů vzorků. Vzhledem k velikosti plochy měřeného průřezu bylo nutné polohu indentoru nastavovat manuálně. Na každém vzorku bylo provedeno celkem 10 měření a výsledná hodnota je jejich průměrem.

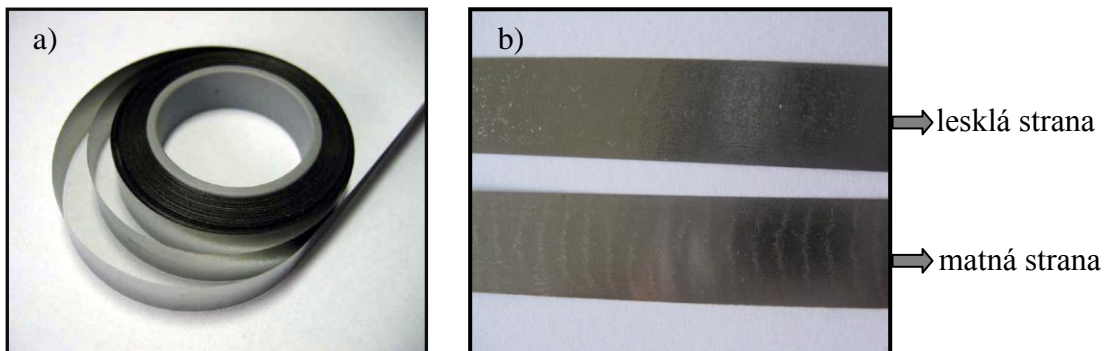
4. 2. 5. Studium chemických vlastností

Koroze: Pro stanovení chemické stability byly měřeny korozní křivky pomocí polarizačního testu. Byl použit potenciostat Gill AC firmy ACM ovládaný programem ACM – Instruments 5.0. Měření probíhalo v klasickém tříelektrodovém zapojení (pracovní elektroda - vzorek, referenční elektroda - Ag/AgCl a měřicí elektroda - Pt) v 3,5 % roztoku NaCl (pH 6,5) v komůrce o objemu 330 ml při pokojové teplotě. Velikost plochy vystavené koroznímu prostředí byla 0,5 cm². Po stanovení volného korozního potenciálu, cca po 30 min, bylo zahájeno polarizační měření od - 250 mV (vzhledem k volnému koroznímu potenciálu) rychlostí 0,2 mV/s. Z naměřených závislostí byly určeny korozní rychlosti pomocí Tafelových přímk.

5. EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

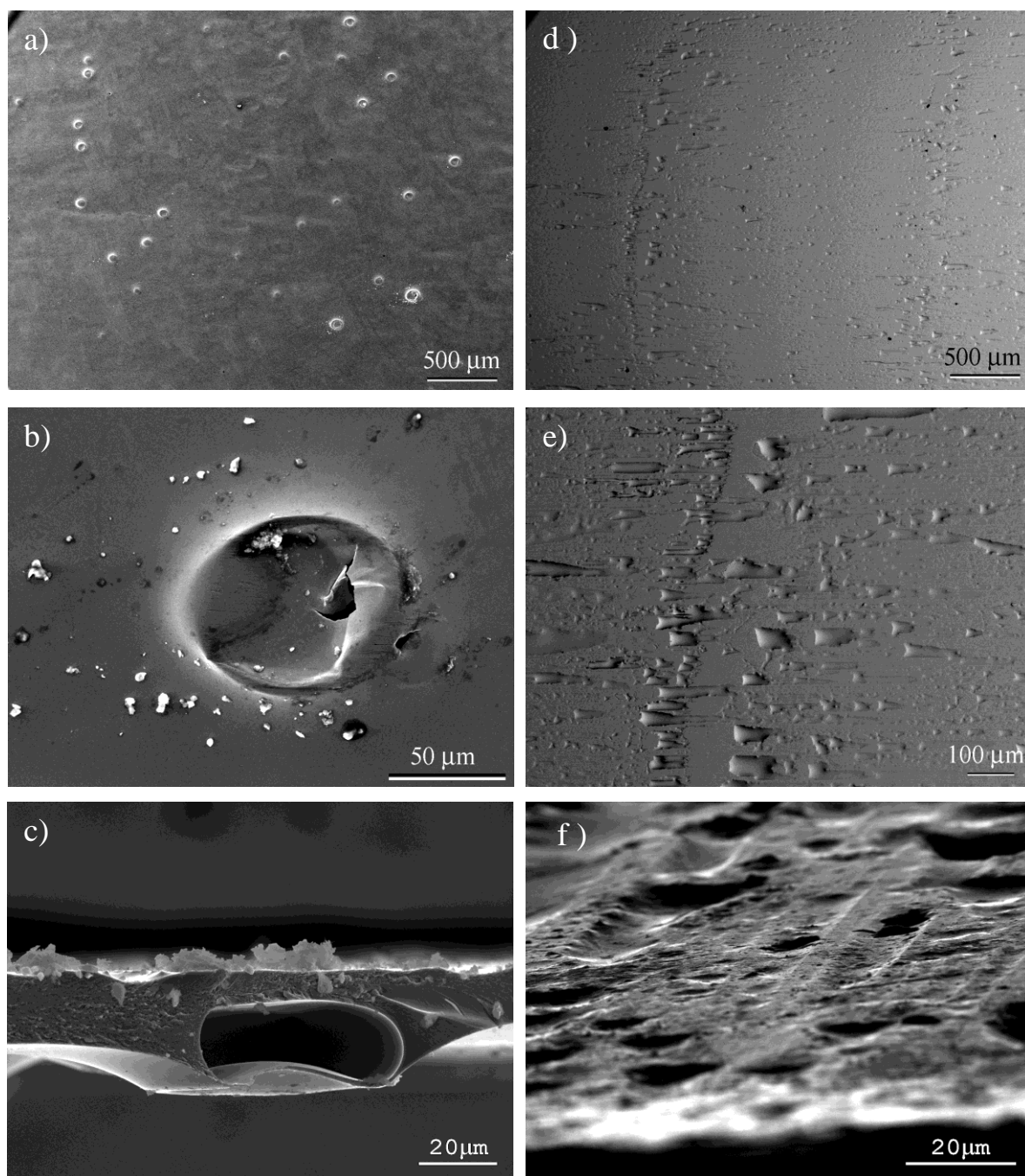
5.1. Systém FeNbCuB - FM1

Materiál s označením FM1 a nominálním chemickým složením $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ [at.%] byl dodán ve formě pásku s průměrnými rozměry: $\delta = 9,80 \pm 0,01\text{mm}$ a $t = 28,50 \pm 2,00 \mu\text{m}$. Jak již bylo řečeno dříve, pásy připravované litím taveniny na chladicí, rychle rotující válec nejsou z hlediska struktury a chemického složení homogenní. To se týká jak objemu vzorku, tak také jeho povrchů. Odlišnost povrchů je zřejmá z obr. 5. 1. b. Z jedné strany, která je při výrobě ve styku s okolní atmosférou, je pásek lesklý a z druhé strany, která je ve styku s chladicím válcem, je povrch matný.



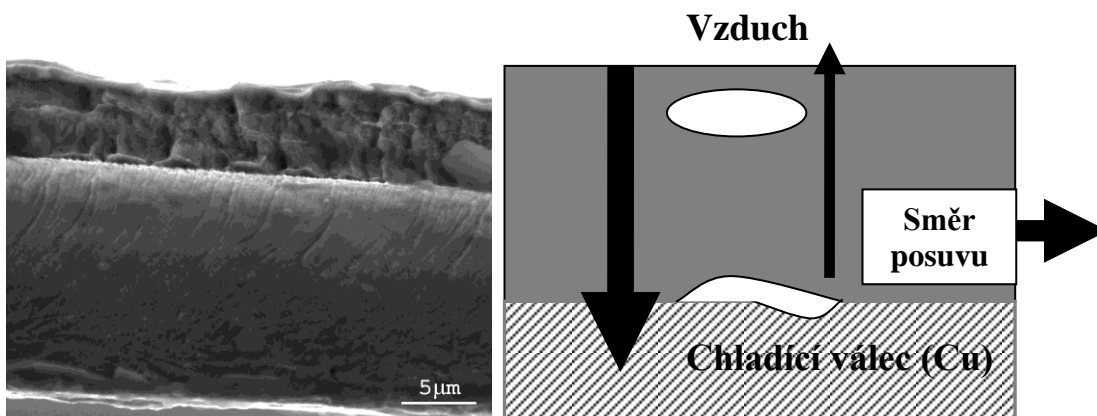
Obr. 5. 1. Pásek amorfního vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ a) odlišné povrchy b).

Na matném povrchu byly pomocí SEM pozorovány výstupky a především prohlubně, které mohou odpovídat povrchovým nerovnostem chladicího válce. Při jejich detailnějším zkoumání (obr. 5. 2. D, e, f) však bylo zjištěno, že velikostně neodpovídají drsnosti povrchu válce. Mechanismus jejich tvorby spočívá v zachytávání plynu mezi povrchem pásku a chladicího válce, což vytváří výdutě znázorněné na obr. 5. 2. d, e, f. Tyto nerovnosti se opakují v pravidelných intervalech, což je patrné jak z obr. 5. 1. b, tak z obr. 5. 2. d. Na lesklém povrchu se tento typ nerovností nevyskytuje, nicméně konkrétně u tohoto materiálu na obr. 5. 2. a, b, c jsou vidět kruhové útvary, které byly identifikované jako bubliny. Na obr. 5. 2. c je zobrazená lomová plocha s defektem tohoto typu. Jedná se o dutiny protáhlého tvaru, které mají výrazný vliv především na mechanické vlastnosti zkoumaných materiálů a jsou často příčinou vysokého rozptylu výsledků. Rozdílná struktura obou povrchů je vidět i na příčném řezu na obr. 5. 3. a, který vznikl přestřižením pásku. Vysvětlení tohoto rozdílu je schematicky znázorněno na obr. 5. 3. b. Na straně pásku, která je při výrobě ve styku s chladicím válcem, dochází k lepšímu odvodu tepla a tím pádem rychlejšímu tuhnutí taveniny. Velikost šipek znázorňuje množství odváděného



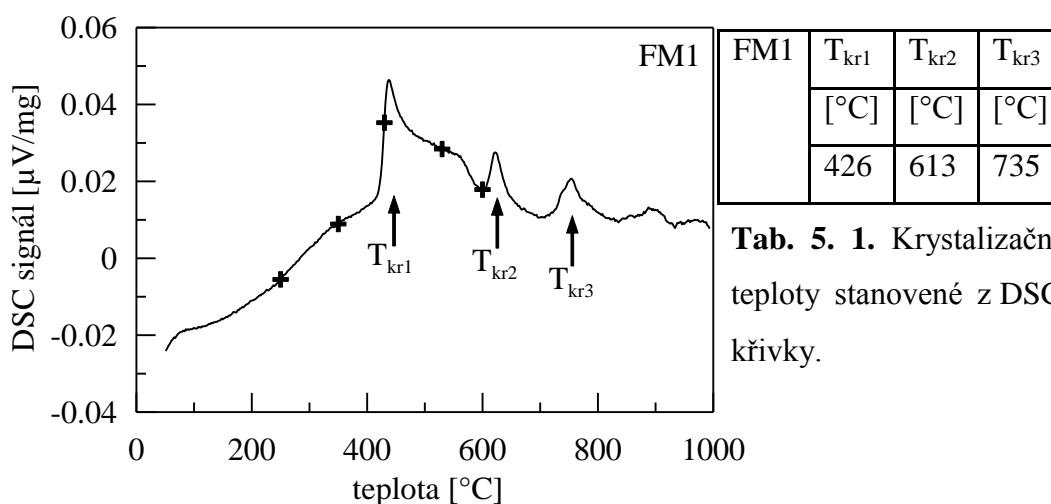
Obr. 5. 2. Lesklý a), b), a matný d), e), f) povrch pásku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ pozorovaný pomocí SEM; c) - příčný řez pásku se zobrazeným defektem bubliny.

tepla. Tato strana se proto vyznačuje jinou strukturou než strana, kde je odvod tepla pomalejší. Rozdílné strukturální vlastnosti povrchů pásku ovlivňují některé fyzikální vlastnosti, což bude prokázáno v následujících podkapitolách.



Obr. 5. 3. a) lomová plocha příčného řezu vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ s patrnou odlišnou strukturou z lesklé a matné strany; b) princip vniku vrstev se schematicky znázorněnými defekty.

Termická analýza



Tab. 5. 1. Krystalizační teploty stanovené z DSC křivky.

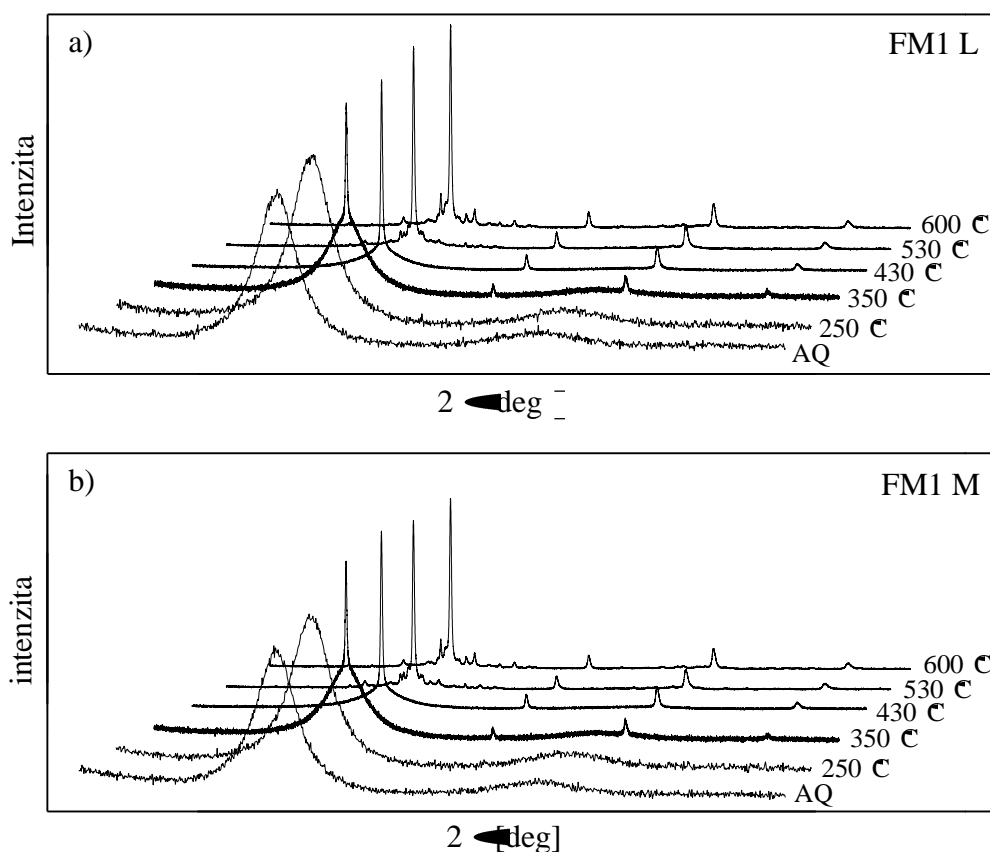
Obr. 5. 4. DSC křivka vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$; T_{kr} – teplota krystalizace, křížkem jsou vyznačeny teploty žihání (T_a).

Na obr. 5. 4 je vynesena DSC křivka studovaného materiálu. Výrazné exotermické píky odpovídají krystalizačnímu procesu. Při teplotě $T_{kr1} = 426 \text{ °C}$ dochází k tvorbě nanokrystalů α - Fe. Další dva exotermické píky souvisí s tvorbou boridů železa (Fe_3B a Fe_2B) a krystalizací zbytkové amorfnní fáze.

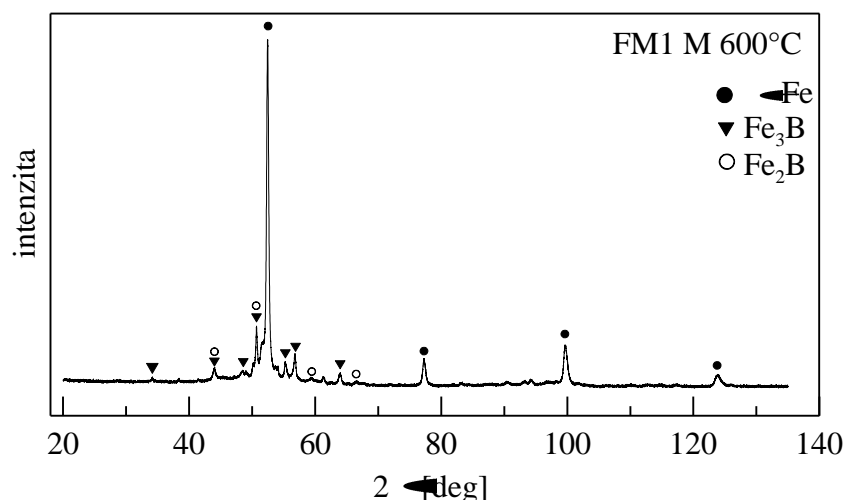
Na základě termické analýzy byly stanoveny teploty pro následné tepelné zpracování vzorků a to $T_a = 250 \text{ °C}$ a 350 °C , kdy se materiál nachází v amorfnním stavu, $T_a = 430 \text{ °C}$ a 530 °C - začátek a konec první krystalizace a 600 °C , kdy by se měly objevit ve struktuře vzorku také boridy železa.

Rentgenová difrakce

Na obr. 5. 5. a), b), jsou zobrazena spektra vzorků v jednotlivých strukturních stavech měřená z lesklé a) a matné b) strany. Vzhledem k tomu, že penetrační hloubka rentgenového záření je u tohoto materiálu asi 10 až 12 μm , reprezentují tato spektra strukturu povrchu a části objemu vzorku. Spektra vzorků v původním (AQ) stavu a po žihání při 250 $^{\circ}\text{C}$ představují typická spektra amorfního materiálu s dvěma širokými čárami v okolí úhlů 2θ 52° a 95°. První náznak tvorby nanokrystalů se objevuje po žihání vzorku při teplotě 350 $^{\circ}\text{C}$, což se projevuje jako ostrý pík, který je superponován na široké čáře amorfni matrice. Polohy ostrých píků odpovídají fázi α - Fe. Podobná spektra byla naměřena z obou stran vzorků také pro teploty žihání 430 $^{\circ}\text{C}$ a 530 $^{\circ}\text{C}$. Ve spektru vzorku po žihání při 530 $^{\circ}\text{C}$ lze vidět v okolí $2\theta = 52^{\circ}$ i další ostré píky o malé intenzitě. Spektrum vzorku po žihání při 600 $^{\circ}\text{C}$, znázorněné také na obr. 5. 6, vykazuje přítomnost dalších krystalických fází Fe_3B a Fe_2B .



Obr. 5. 5. Rentgenová spektra vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ snímaná z lesklé a) a matné b) strany vzorku v původním stavu (AQ) a po žihání při uvedených teplotách.



Obr. 5. 6. Spektrum vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ žíhaném při 600 °C s přiřazenými fázemi.

Z naměřených spekter mezi $T_a = 350$ °C až 600 °C je dále zřejmý úbytek amorfni fáze s teplotou žíhání. Z parametrů prvního (110) píku byly pomocí programu X'Pert Data Viewer určeny průměrné hodnoty velikosti zrna. Tento výpočet je založen na Scherrerově rovnici (1).

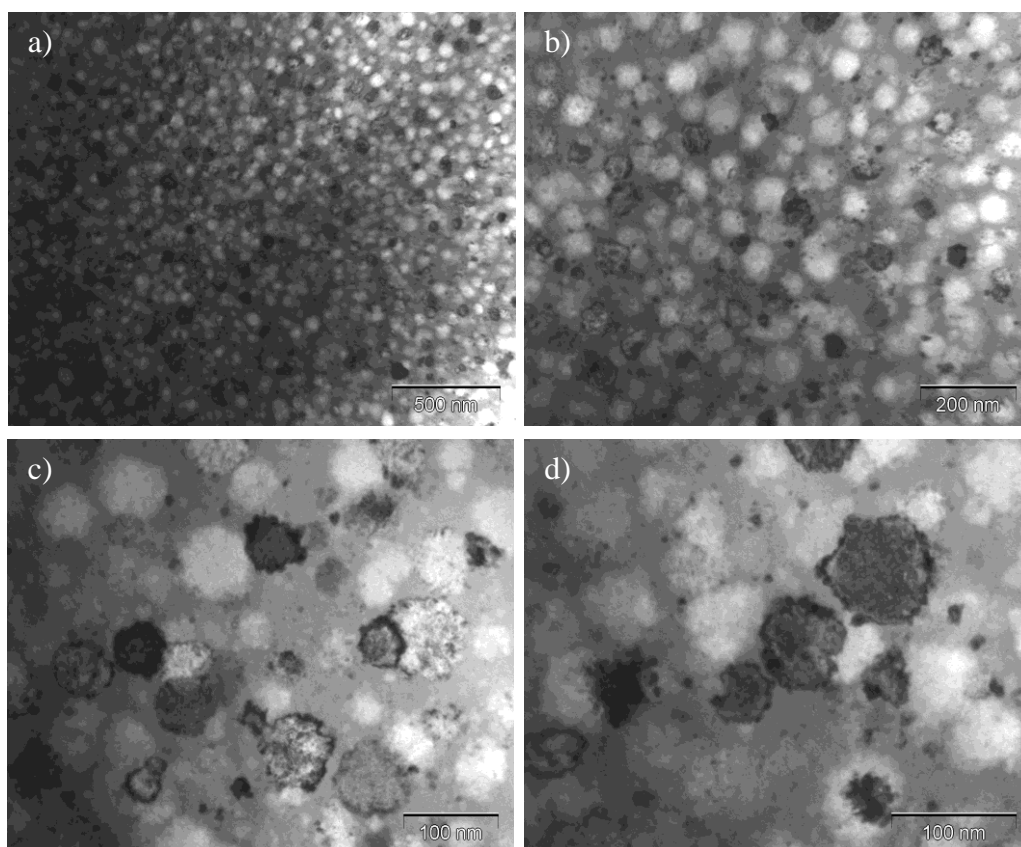
$$D = \frac{K\lambda}{(B_{\text{struct}} \cos \theta)}, \quad (5. 1)$$

K , je tvarový faktor závislý na tvaru krystalu ($K = 0,83 - 0,91$ pro kubický krystal), λ je vlnová délka záření ($\lambda = 0,1780910$ nm pro Co anodu), B_{struct} určuje strukturální rozšíření (full width at half maximum, FWHM), které je rozdílné pro standard a analyzovaný vzorek. θ je úhel dopadu rentgenova záření. Výsledky jsou uvedeny v tab. 5. 2.

Tab. 5. 2. Průměrná velikost zrn, D , spočítaná z prvního píku (110) spekter měřených z lesklé a matné strany pro všechny stavy vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$.

FM1	AQ	250°C	350°C	430°C	530°C	600°C
D_L [nm]	-	-	16,1	30,9	32,8	32,0
D_M [nm]	-	-	17,8	29,8	30,7	31,7

Na obr. 5. 7 jsou snímky z transmisní elektronové mikroskopie vzorku po žíhání při teplotě 530 °C. Na snímcích jsou patrné nanokrystaly, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí 10-80 nm, přičemž největší zastoupení mají nanokrystaly o velikosti ~ 40 nm. Tento výsledek je v dobré shodě s velikostí nanokrystalů určených z rentgenových spekter vzorku ve stejném stavu a uvedených v tab. 5. 2.



Obr. 5. 7. TEM vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ žíhaném při teplotě 530 °C. Snímky jsou řazeny postupně pro zvětšení: a) 40 000, b) 88 000, c) 140 000 a d) 170 000.

Mössbauerova spektroskopie

Vliv tepelného zpracování na změny hyperjemných parametrů a fázové složení.

Mössbauerovská spektra vzorku v původním stavu (AQ) a po tepelném zpracování při teplotách 430 °C a 600 °C jsou na obr. 5. 8. V levém sloupci jsou spektra naměřená pomocí CEMS (matný povrch vzorku) a v pravém sloupci spektra získaná z TMS (objem vzorku). Spektra pro lesklý povrch (CEMS) nejsou uvedena, protože jsou ve většině případů totožná se spektry z matné strany.

Amorfní slitiny mají náhodnou strukturu bez translační symetrie, co se týká uspořádání na dlouhou vzdálenost. Mohou však vykazovat uspořádání na krátkou vzdálenost závislé na přirozené povaze vazebních sil atomů. Mluvíme proto o krátkodosahovém uspořádání a to strukturálním a chemickém. Pod strukturálním uspořádáním rozumíme shluk atomů, které jsou vazebně spojeny, zatímco chemické uspořádání je dáno chemickým druhem atomů a jejich polohou vzhledem k určitému danému atomu. Ve složitějších amorfních systémech pak

mohou existovat oblasti s různým lokálním uspořádáním atomů, které jsou representovány spektry s různými hyperjennými parametry.

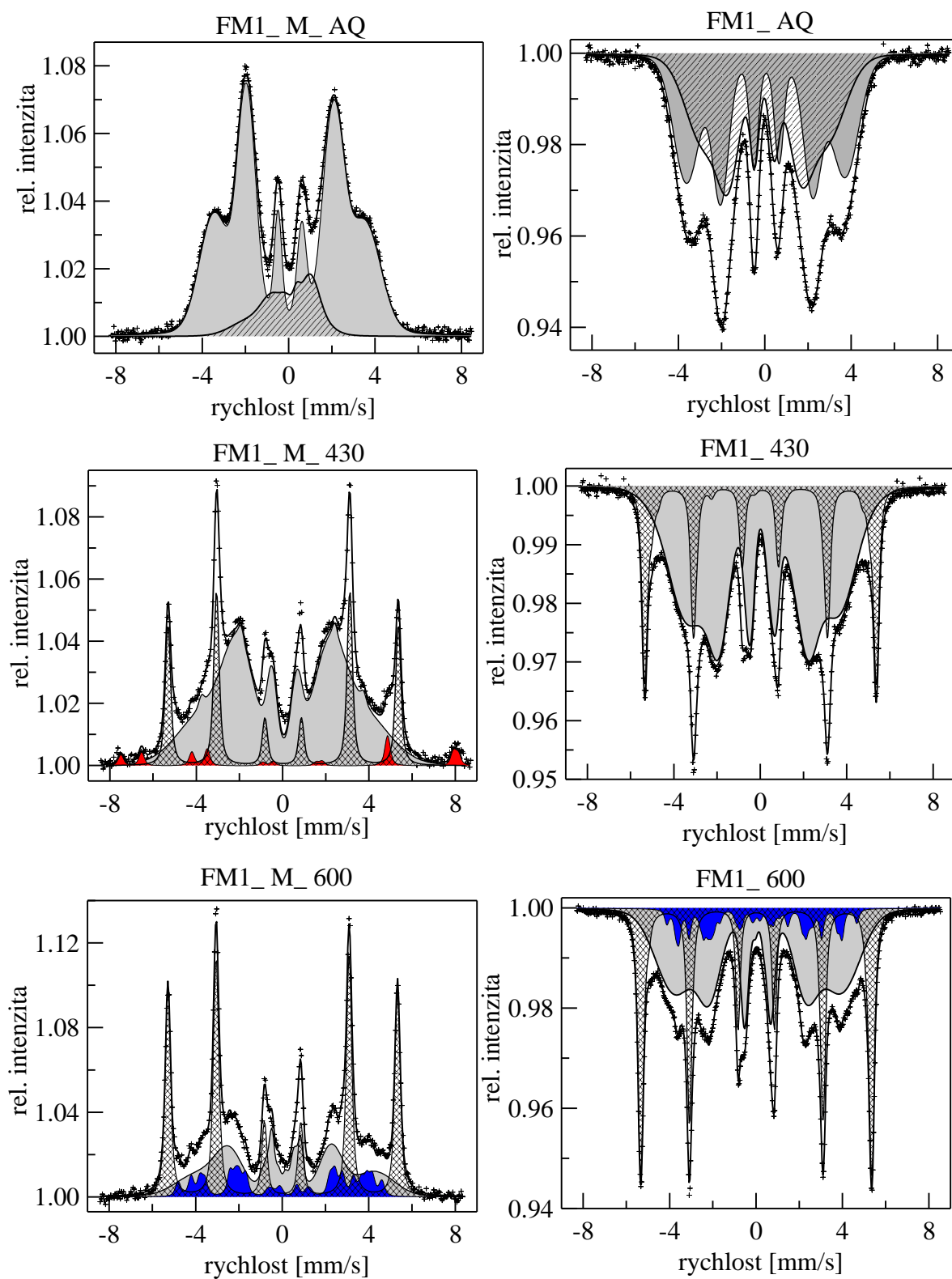
Spektra feromagnetické amorfní fáze jsou tvořena šesticí širokých čar, což odpovídá distribuci různých atomů v okolí rezonujícího atomu Fe. Pro dosažení spolehlivého proložení experimentálních bodů (+) bylo použito dvou gaussovských distribucí hyperjenné indukce, jejichž součet je dán výrazem:

$$p(B) \propto C_{hf} + C_{lf} = A_{hf} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{(B - B_{meanhf})}{\Delta B_{hf}} \right]^2 \right\} + A_{lf} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{(B - B_{meanlf})}{\Delta B_{lf}} \right]^2 \right\}, \quad (2)$$

V našem případě jak u vzorku FM1, tak také u vzorků FM2 a FM3 popsaných v následujících kapitolách, lze použití dvou distribucí hyperjenných parametrů chápat jako existenci dvou různých oblastí. Komponenta s vyšší střední hodnotou hyperjenné indukce, B_{meanhf} , a relativním zastoupením, A_{hf} , je označena jako vysokopolní komponenta, C_{hf} , a je v grafech zvýrazněna šedě. Druhá komponenta s nízkou hodnotou střední hyperjenné indukce, B_{meanlf} , je označena jako nízkopolní komponenta, C_{lf} , a její relativní zastoupení, A_{lf} . $\Delta B_{hf,lf}$ jsou standardní odchylky příslušných gaussovských distribucí.

Podle strukturního modelu, popsaném v kapitole 3. 1, representuje komponenta C_{hf} oblasti bohaté na atomy Fe a druhá komponenta C_{lf} oblasti s převažujícími atomy Cu, Nb a B. Spektra feromagnetických (fm) krystalických fází jsou zastoupena jedním nebo více sextety (šesticí úzkých čar) s přibližně lorentzovským tvarem čáry, paramagnetické (pm) fáze jsou reprezentovány jedním nebo více singlety (jedna čára), případně dublety (dvojice čar). Hyperjenné parametry, hyperjenná indukce B (fm), isomerní posuv (fm, pm) a kvadrupolové štěpení (fm, pm), všech sub-komponent detektovaných v naměřených spektrech jsou v tabulkách v příloze této práce. V tabulkách 3 (CEMS) a 4 (TMS) jsou uvedeny pouze střední hodnoty hyperjenné indukce jednotlivých komponent a jejich relativní zastoupení v naměřených spektrech.

Spektra vzorků v původním stavu (AQ) a po žihání při 250 °C (CEMS, TMS) obsahují komponenty příslušící amorfní fázi. Jedinou odlišností od původního stavu (AQ) je přítomnost malého množství (2 ÷ 5 %) oxidu Fe_3O_4 a to jak na matném, tak lesklém povrchu (spektra jsou na obr. 5. 8 vyznačena červeně). Tvorba oxidů byla pozorována i u dalších vzorků a je způsobena jednak vlivem vzdušného kyslíku případně zbytkového



Obr. 5. 8. Mössbauerovská spektra vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ v původním stavu (AQ) a po žíhání při teplotách uvedených nad příslušným obrázkem. V levém sloupci jsou spektra matného povrchu (CEMS) a napravo spektra (TMS) reprezentující objem. Přřazení komponent viz text.

kyslíku v žíhacích atmosférách. Jejich detekce v mössbauerovských spektrech je limitována jejich množstvím a také kvalitou naměřeného spektra. U vzorků žíhaných při 350 °C se poprvé vyskytuje komponenta odpovídající krystalické fázi. Na základě hyperjemných parametrů, hyperjemná indukce $B = 33$ T a téměř nulové hodnoty isomerního posuvu a kvadrupolového štěpení, a v souladu s analýzou rentgenových spekter (obr. 5. 5), reprezentuje tato komponenta nanokrystaly α - Fe (vyšrafované spektrum). Její obsah v CEMS spektrech ~ 10 % v porovnání s TMS (4,5 %) svědčí o rychlejší nanokrystalizaci povrchů pásků.

Tab 5. 3. Střední hodnoty hyperjemné indukce a relativní zastoupení příslušné komponenty v CEMS spektrech vzorku $Fe_{80}Nb_3Cu_1B_{16}$. Odchytky: $B_{mean}: \pm 0,15$ [T], $A: \pm 0,6$ [%].

Měření na odraz (CEMS)							
LESKLÁ				MATNÁ			
stav	komponenta	B_{mean} [T]	podíl A [%]	stav	komponenta	B_{mean} [T]	podíl A [%]
AQ	C_{hf} (amorfní)	21,8	83	AQ	C_{hf} (amorfní)	21,7	88
	C_{lf} (amorfní)	12,0	17		C_{lf} (amorfní)	9,1	12
250	C_{hf} (amorfní)	22,2	68	250	C_{hf} (amorfní)	21,8	66
	C_{lf} (amorfní)	16,0	28		C_{lf} (amorfní)	13,7	32
	Fe_3O_4	45,5	4		Fe_3O_4	43,7	2
350	C_{hf} (amorfní)	21,3	80	350	C_{hf} (amorfní)	21,0	83
	α -Fe	33,0	10		α -Fe	33,0	9
	Fe_3O_4	47,3	10		Fe_3O_4	47,2	8
430	C_{hf} (amorfní)	22,5	70	430	C_{hf} (amorfní)	22,5	69
	α -Fe	32,9	30		α -Fe	32,9	27
					Fe_3O_4	46,6	4
530	C_{hf} (amorfní)	21,9	56	530	C_{hf} (amorfní)	22,2	56
	α -Fe	33,3	44		α -Fe	33	44
600	C_{hf} (amorfní)	25,5	41	600	C_{hf} (amorfní)	25,2	36
	α -Fe	33,0	45		α -Fe	33,0	49
	Fe_3B, Fe_2B	25,0	14		Fe_3B, Fe_2B	25,4	15

Spektra vzorku po žíhání při 430 °C jsou uvedena ve středním panelu obr. 5. 8. Z výsledků uvedených v tab. 5. 3 a 5. 4 plyne, že roste podíl nanokrystalů α - Fe (25 ÷ 30) % (šrafovaná komponenta) a to jak v objemu, tak na povrchu vzorku. Podobně je tomu u vzorku, který byl žíhán při teplotě 530 °C.

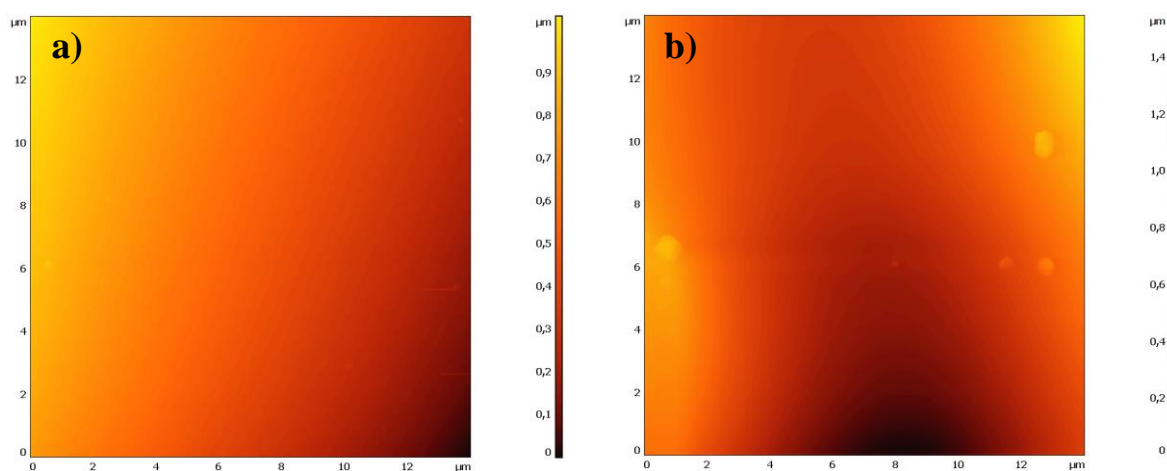
Měření vzorku teplotně zpracovaného při 600 °C ukázala, že obsah nanokrystalů mírně

roste (45 ÷ 49 % CEMS, 33 % TMS) na úkor zbytkové amorfnní fáze [57]. Vedle amorfnní a nanokrystalické α - Fe fáze byla v CEMS spektrech vzorku detekována další komponenta, která byla na základě poznatků v práci [58] přiřazena fázi boridů železa, které u tohoto typu slitin vznikají mezi 400 až 600 °C, v závislosti na chemickém složení materiálu.

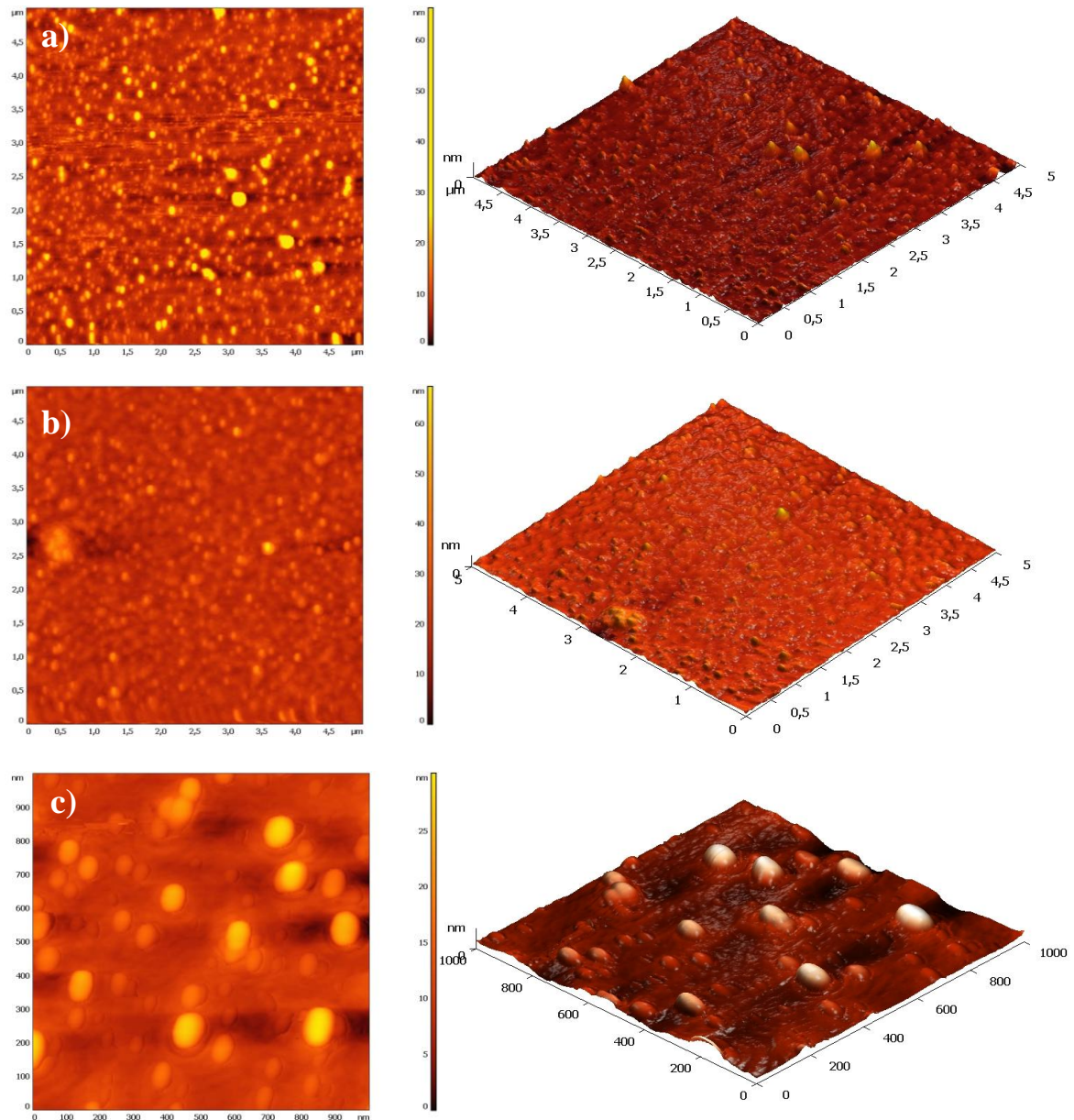
Tab. 5. 4. Střední hodnoty hyperjemné indukce a relativní zastoupení příslušné komponenty v TMS spektrech vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$. Odchytky: $B_{\text{mean}}: \pm 0,15$ [T], $A: \pm 0,6$ [%].

Transmise (TMS)			
stav	komponenta	B_{mean} [T]	podíl A [%]
AQ	C_{hf} (amorfnní)	22,8	52
	C_{lf} (amorfnní)	17,6	48
250	C_{hf} (amorfnní)	22,9	51
	C_{lf} (amorfnní)	17,7	49
350	C_{hf} (amorfnní)	22,6	57
	C_{lf} (amorfnní)	17,9	39
	α -Fe	33,2	4
430	C_{hf} (amorfnní)	21,6	74
	α -Fe	32,9	26
530	C_{hf} (amorfnní)	23,5	66
	α -Fe	33,2	34
600	C_{hf} (amorfnní)	23,8	54
	α -Fe	33,1	34
	$\text{Fe}_3\text{B}, \text{Fe}_2\text{B}$	22,0	12

Kombinací výsledků Mössbauerovy spektroskopie a XRD měření byla vypočítána (rovnice 3. 14) tloušťka, Λ , mezizrnné amorfnní fáze. Pro $T_a = 530$ °C je $\Lambda = 13,4$ nm.



Obr. 5. 9. Povrch lesklé strany a) a matné strany vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ v původním stavu; 14 μm x 14 μm .



Obr. 5. 10. Povrch lesklé strany a), c) matné strany b) vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ žíhaného při $530\text{ }^\circ\text{C}$; 2d zobrazení vlevo a 3d vpravo: a) $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, b) $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, c) $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$.

Stav povrchu vzorku v původním stavu a po nanokrystalizaci lze velmi dobře dokumentovat pomocí mikroskopie atomárních sil AFM.

Na obr. 5. 9. a, b je zachycena morfologie lesklého a matného povrchu vzorku FM1 v původním stavu. Drsnost povrchu byla stanovena $S_a = 73\text{ nm}$ pro lesklou stranu a $S_a = 86\text{ nm}$ pro stranu matnou. Malé částice viditelné na matném povrchu jsou zrnka prachu či nečistot.

Obr. 5. 10. reprezentuje povrch vzorku po žíhání při $530\text{ }^\circ\text{C}$, kdy jsou již zřetelně vidět nanokrystal $\alpha\text{-Fe}$. Jejich podíl v povrchové vrstvě o tl. 200 nm činil dle výsledků

mössbauerovské analýzy přibližně 30 %. Analyzováním snímků naměřených při stejné velikosti analyzované plochy jako v případě vzorku v AQ stavu (14 x 14 nm) byla zjištěna drsnost lesklého ($S_a = 160$ nm) a matného ($S_a = 176$ nm) povrchu.

Citlivost hyperjemných parametrů na tahové namáhání vzorku

Měřením hyperjemných interakcí kvantifikujeme elektromagnetickou vazbou mezi jádrem Fe a jeho okolním elektronovým nábojem a magnetickými momenty. Hyperjemné interakce, hyperjemná indukce, isomerní posuv a kvadrupolové štěpení, jsou citlivé na uspořádání atomů v okolí studovaného jádra a tím také na změny v objemu pevné látky v atomovém měřítku. Tyto změny mohou být vyvolány přímo, působením vnějšího tlaku, nebo také nepřímo např. změnami teplot, změnami ve velikosti krystalů způsobených substitučními atomy jiných prvků s odlišnou velikostí atomů apod. Ke studiu hyperjemných interakcí se s výhodou používá právě Mössbauerova spektroskopie, jak bylo dokumentováno i v předchozí podkapitole. Nejčastěji se tato metoda uplatňuje právě při studiu změn mikrostruktury vyvolaných teplotní exploatací. Použití této metody s určitým omezením je známo i z experimentů, kdy jsou změny ve struktuře indukované působením vysokých tlaků [59 - 63]. Mnohem méně informací existuje v literatuře o vlivu tahového namáhání na změny mikrostruktury a odezvu hyperjemných parametrů na tyto změny.

K namáhání vzorků při současném snímání mössbauerovských spekter a to jak v transmisním uspořádání, tak v uspořádání na odraz byla využita zařízení popsaná v podkap. 4.2.2. Vzhledem k tomu, že v současném stavu ani jedno z použitých zařízení neumožňovalo stanovit skutečnou velikost tahového napětí ve vzorku, byly parametry vztahy k deformaci vyjádřené relativní změnou délky vzorku.

Měření změn hyperjemných parametrů získaných analýzou CEMS i TMS spekter bylo uskutečněno pro vzorek v původním stavu. Výsledky analýzy transmisních mössbauerovských spekter byly doplněny také měřením makroskopických magnetických vlastností vzorků v původním stavu a po přetržení. Ve spolupráci s Universitou Palackého v Olomouci byl povrch vzorků před a po mechanickém namáhání sledován také pomocí AFM a ve spolupráci s VŠB v Ostravě byly výsledky analýzy mössbauerovských spekter povrchu vzorku doplněny o magnetooptická měření hysterezních smyček a doménové struktury. Tyto výsledky byly zpracovány do publikace pro časopis „Journal of Magnetism and Magnetic Materials“, která je v současné době v recenzním řízení.

Výsledky lze shrnout do následujících bodů:

- hodnoty isomerního posuvu obou komponent rostou, s rostoucím mechanickým namáháním vlivem kterého dochází ke zvětšení meziatomových vzdáleností a současně změnám v distribuci náboje v okolí rezonujícího atomu Fe. Následkem toho je vliv d - elektronů mnohem významnější než s - elektronů,
- kvadrupolové štěpení je téměř nulové pro obě komponenty v objemu vzorku (TMS měření) a vysokopolní komponentu v měření povrchu (CEMS). Je nenulové a výrazně se mění s tahovým namáháním u nízkopolní komponenty (CEMS). To znamená, v rámci uvažovaného modelu, že oblasti s dominujícími velkými atomy se v povrchových vrstvách vyznačují výraznou asymetrií, která je dále zvětšována přiloženým mechanickým namáháním,
- parametr R_{21} , který vypovídá o vztahu mezi směrem magnetických momentů ve vzorku a směrem γ -záření, je v objemu vzorku v rámci experimentální chyby pro obě komponenty stejný, ale liší se v povrchu vzorku. To lze vysvětlit tak, že magnetické domény jsou v nezatíženém stavu v objemu vzorku orientovány náhodně a u vzorku zatíženého se stáčí do směru tahového namáhání, tj paralelně s rovinou vzorku. Analýzou CEMS spekter byl zjištěn parametr R_{21} o velikosti 1,3 pro vysokopolní komponentu C_{hf} a mezi 0,3 a 0,65 v závislosti na stupni namáhání pro nízkopolní komponentu C_{lf} . Tento výsledek je v souladu s přítomností dvou typů domén detekovaných pomocí Kerrovy spektroskopie: široké domény se 180° doménovými stěnami mají směr magnetizace v rovině vzorku a kolmo na směr γ - záření a tzv. uzávěrové domény se směrem magnetizace kolmo k rovině vzorku a tím paralelně s γ -zářením.

Detailní informace lze nalézt v příloze č. 3, kde je zmiňovaná publikace otisknuta.

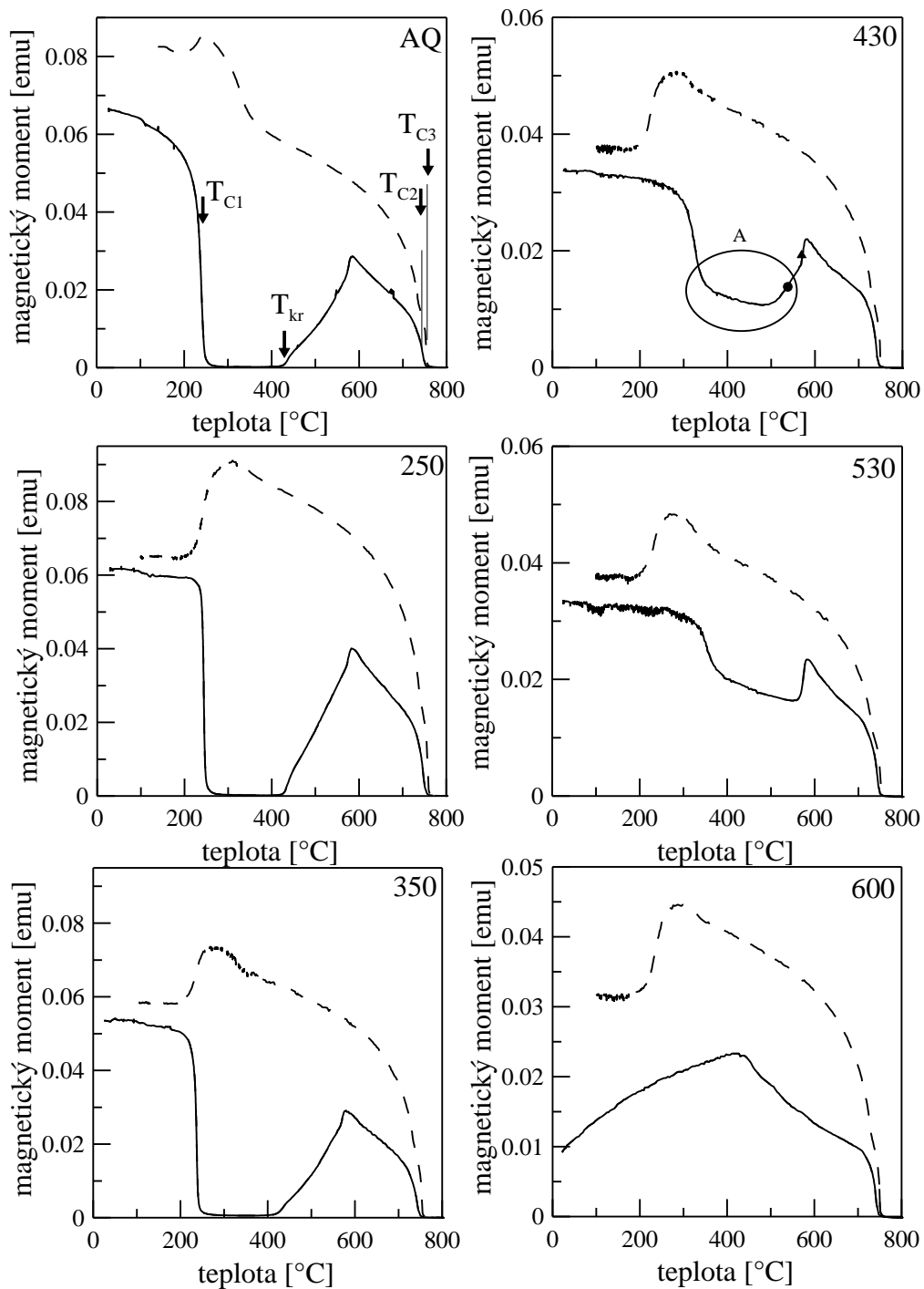
Magnetické vlastnosti

Termomagnetické křivky

Součástí studia magnetických vlastností vzorku FM1 bylo měření termomagnetických křivek a to u vzorku v původním stavu i po tepelném zpracování. Hlavním důvodem bylo:

- určení teploty přechodu z feromagnetického do paramagnetického stavu: Curieova teplota - T_C , a to jak amorfni fáze, tak jednotlivých krystalických fází určených fázovou analýzou (XRD, Mössbauerova spektroskopie),
- vliv tepelného zpracování na změny T_C ,
- určení krystalizačních teplot a jejich srovnání s hodnotami získanými z DSC.

Termomagnetické křivky jsou na obr. 5. 11 a z nich stanovené kritické teploty v tab. 5. 5. Na křivce vzorku v původním stavu (AQ) jsou vyznačeny kritické teploty T_{C1} - Curieova teplota amorfni fáze, T_{C2} - Curieova teplota boridů železa a T_{C3} - Curieova teplota α -Fe nanokrystalů. Teplota vzniku nanokrystalů α - Fe v původní amorfni matrici je označena T_{kr} . Hodnota uvedená v tab. 5. 5 pro AQ vzorek je ve velmi dobré shodě s teplotou T_{kr1} určenou z DSC křivky (tab. 5. 1). Teplotní zpracování vzorku při 250 °C vede k mírnému zvýšení T_{C1} , což bylo pozorováno např. v práci [64] pro slitinu FeMoCuB. U vzorku, který byl žhán při teplotě 350 °C neklesl magnetický moment vzorku při teplotě T_{C1} na nulovou hodnotu, jak tomu bylo u předchozích vzorků (AQ a 250 °C). Důvodem je přítomnost malého množství krystalické fáze α - Fe detektované jak pomocí XRD (obr. 5. 5), tak Mössbauerovou spektroskopií (tab. 5. 3, 4). Tato skutečnost je daleko výraznější na termomagnetické křivce vzorku po žhání při 430 °C (oblast A). Na křivce je také zřetelně zachycen vznik metastabilní fáze Fe_3B (●) při teplotě 503 °C a fáze Fe_2B (▲) při 560 °C. S teplotou žhání nad 250 °C se mění Curieova teplota amorfni fáze, což je způsobeno změnou chemického složení (snížení obsahu Fe) vlivem tvorby α - Fe nanokrystalů. Hodnoty T_{C2} a T_{C3} zůstávají konstantní, neboť se jedná o stabilní produkty krystalizace, které výrazněji nemění své chemické složení a strukturu.



Obr. 5. 11. Termomagnetické křivky vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ v původním stavu (AQ) a po tepelném zpracování při teplotách uvedených u jednotlivých křivek; T_C - Curieova teplota, T_{kr} - teplota krystalizace.

Z porovnání Curieovy teploty amorfní fáze je zřejmé, že vlivem tvorby nanokrystalů α - Fe se mění chemické složení amorfní fáze (klesá obsah Fe) což se projevuje změnou Curieovy teploty (T_{C1} , tab. 5. 5).

Tab. 5. 5. Curiovy a krystalizační teploty získané extrapolací z naměřených termomagnetických křivek vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ (T_{tr} - teplota transformace $\text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B}$).

FM1	T_{C1}	$T_{\text{C1}'}$	$T_{\text{kr } \alpha\text{-Fe}}$	$T_{\text{kr } \text{Fe}_3\text{B}}$	$T_{\text{tr } \text{Fe}_2\text{B}}$	$T_{\text{C2 } \text{Fe}_2\text{B}}$	$T_{\text{C3 } \alpha\text{-Fe}}$
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
AQ	236		427	570	584	740	756
250	244		424	571	582	744	759
350	236		423	567	579	737	755
430		326		568	580	738	757
530		359		569	582	741	760
600						739	764

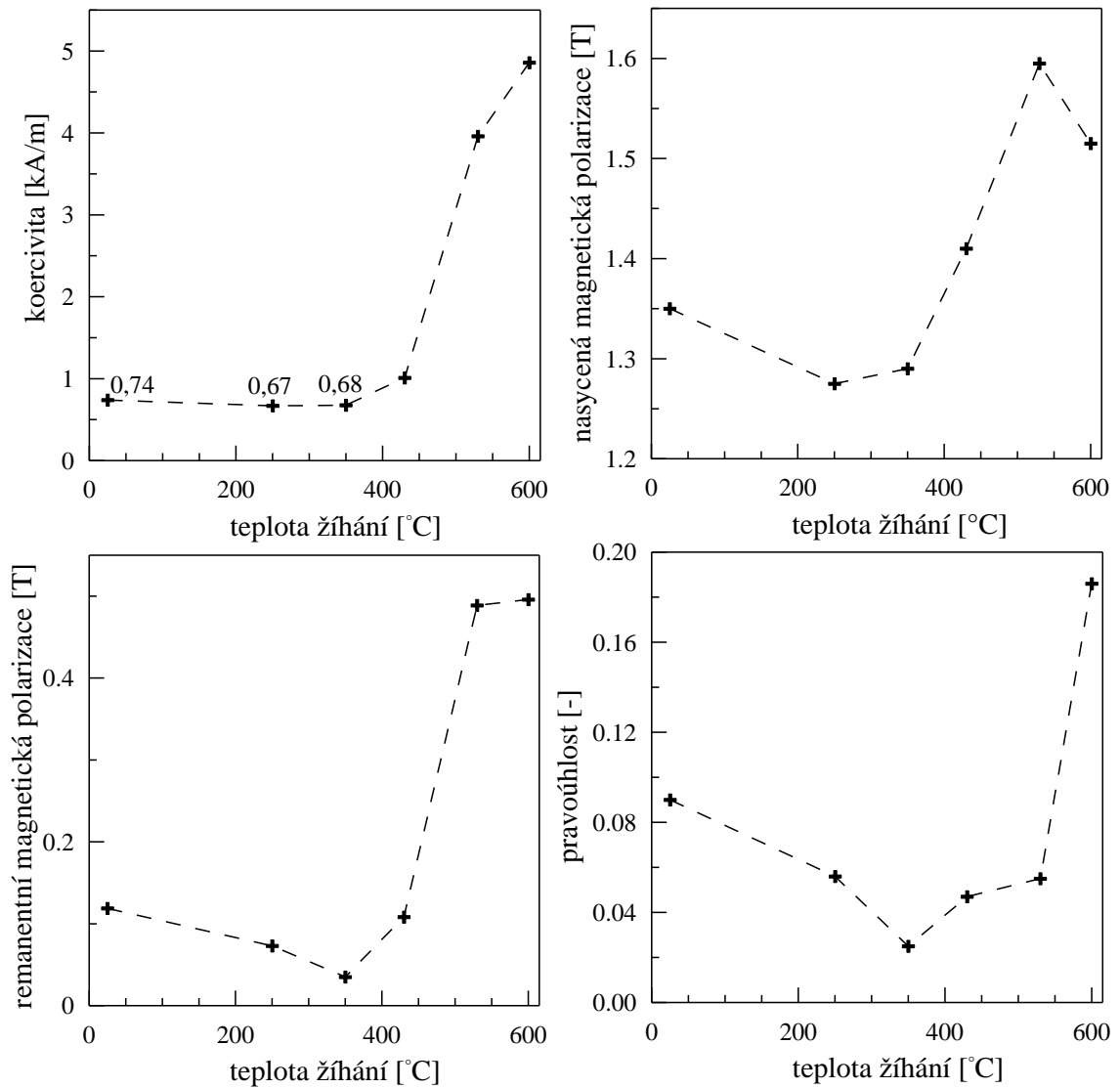
Změny magnetických parametrů vlivem žhání vzorku

Hodnoty koercivity, H_c , nasycené magnetické polarizace, J_s , remanentní magnetické polarizace, J_r , a pravoúhlosti získané měřením hysterezních smyček za pokojové teploty vzorku FM1 v závislosti na teplotě žhání jsou vyneseny na obr. 5. 12. Zobrazené závislosti lze rozdělit do dvou částí:

Pro teploty žhání vzorku do 350 °C dochází k mírnému poklesu jednotlivých magnetických charakteristik. Je to způsobeno strukturální relaxací (3. 1), při níž dochází k poklesu vnitřních pnutí odžháním části volných objemů [65].

Žhání vzorku při teplotě 430 °C vede k tvorbě nanokrystalů α - Fe. To způsobí mírný vzrůst koercivity, která, coby strukturálně citlivá veličina, reaguje na vzniklou strukturální nehomogenitu – koexistence nanokrystalů a amorfni matrice. Současně však vzroste nasycená magnetická polarizace ze 1,2 T na 1,5 T. To přispívá k lepšímu sycení materiálu i nižším vnějším magnetickým polem. Vzrůst J_s je provázen také zvýšením remanentní polarizace a zvětšením pravoúhlosti hysterezní smyčky.

Žhání vzorku při teplotách 530 °C a 600 °C sice vede k růstu J_s , ale současně prudce vzroste také H_c vlivem tvorby magneticky tvrdých fází Fe_3B a Fe_2B . Magneticky tvrdé částice přítomné v objemu vzorku výrazně zhoršují jeho magneticky měkký charakter.



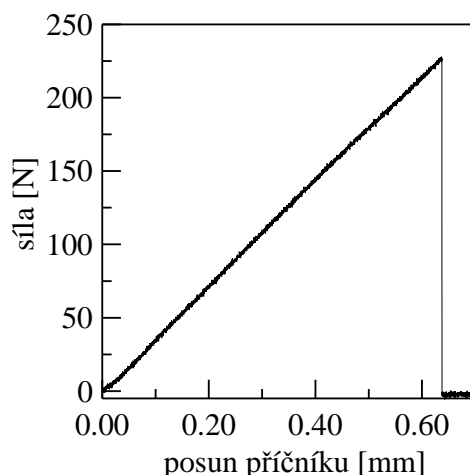
Obr. 5. 12. Závislosti koercivity, nasyčené magnetické polarizace, remanentní magnetické polarizace a pravouhlosti v závislosti na teplotě žihání vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$.

Mechanické vlastnosti

Tahové namáhání

Příklad naměřené závislosti síly na dráze příčnicku je zobrazen na obr. 5. 13. Průměrná hodnota meze pevnosti byla stanovena $\sigma_m = 1303 \pm 191$ MPa, což je v dobré shodě s výsledky jiných autorů [66].

Pro stanovení skutečné deformace vzorku byla využita metoda optické digitální korelace, která je popsána v kapitole 4. 2. 4. Z vypočtené deformace pak byl určen modul pružnosti $E = 212,4$ GPa, jehož hodnota je velmi blízká modulu pružnosti uhlíkových ocelí (220 GPa).



Obr. 5. 13. Tahová křivka vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ v původním stavu.

Lomová plocha byla pozorována pomocí SEM a vybrané fotografie jsou na obr. 5. 14 a 5. 15. Ve směru tahového namáhání nebylo pozorováno žádné zúžení vzorku v blízkosti lomu vypovídající o plastické deformaci, což je zřejmé i z lineárního průběhu tahové křivky (obr. 5.13).

Na obr. 5. 14. a, je na lomové ploše písmenem X vyznačen defekt, který byl iniciačním místem lomu. Jakmile trhlina prorostla průřezem vzorku, začala se šířit na obě strany. Vzhled lomové plochy vypovídá o převažujícím křehkém porušování materiálu, kdy hladké plochy přísluší rychlému postupu trhliny a reliéfní pak pomalejšímu šíření.

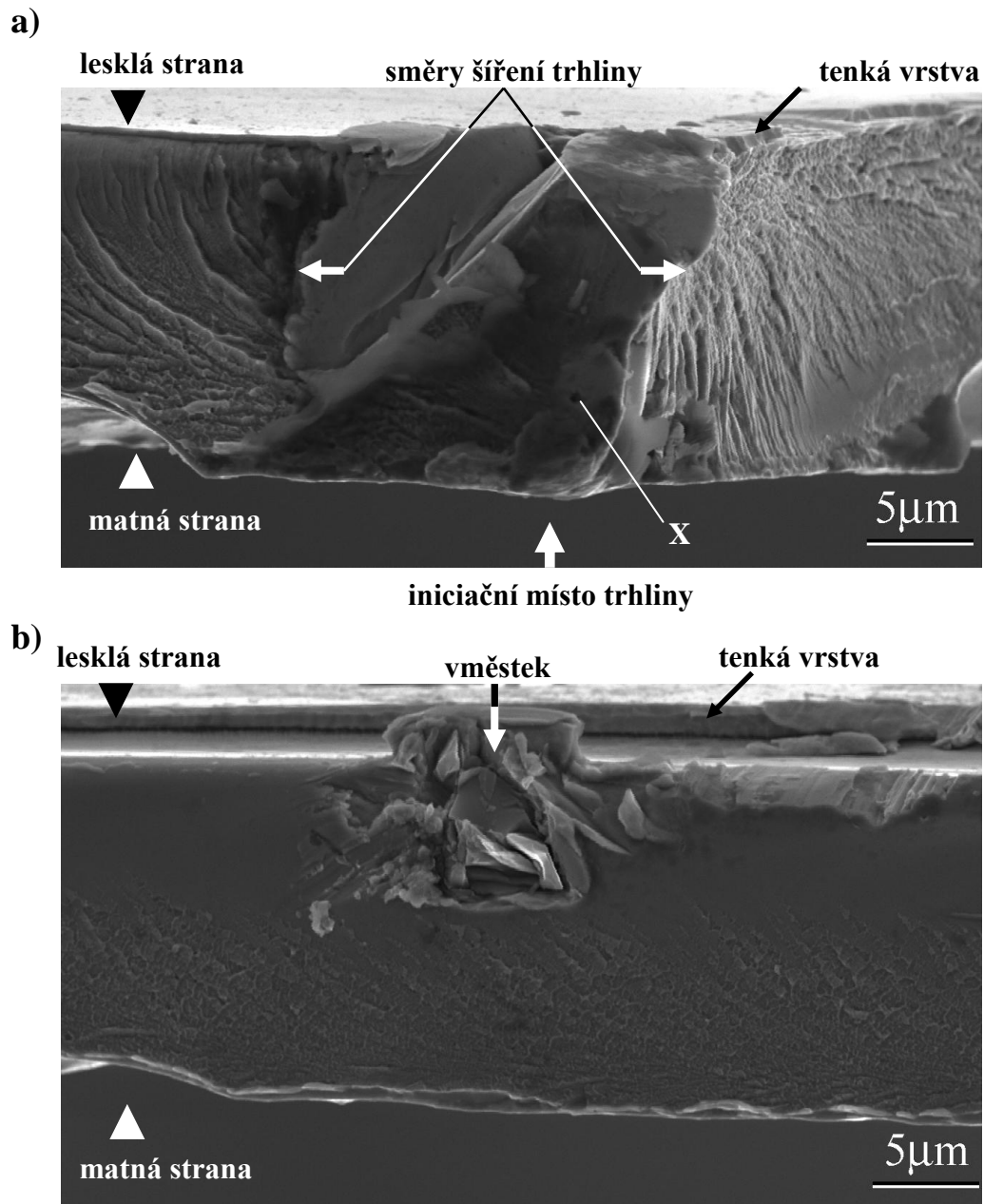
Výdutě na matné straně pásku často zasahovaly až do 1/3, či dokonce 1/2 průřezu pásku. Trhlina v těchto místech potřebovala k šíření menší energii a na zeslabeném průřezu akcelerovala. Ve směru jejího šíření je za takovýmto defektem lomová plocha velmi často úplně hladká bez zřetelných nerovností. Na místech, kde se trhlina šířila pomaleji (obr. 5. 15. a, b), lze najít v blízkosti obou povrchů stopy tzv. říčkové kresby (vein pattern), která je charakteristická pro tvárný lom. V těchto, zřídka se vyskytujících, oblastech dochází k pokluzům atomových vrstev po sobě a tím k „plastické deformaci“. Vzhledem k nepřítomnosti dislokací, chybí v amorfních slitinách mechanismus zpevňování a vždy se jedná o nestabilní šíření trhliny. Lom tedy probíhá po vytvoření prvního skluzového pásu v rovině s maximálním smykovým napětím.

Na obr. 5. 14. b, je fotografie vměstku. Jedná se pravděpodobně o neroztavenou předslitinu přítomnou ve vzorku z výroby. Toto ovšem není možné prokázat pomocí SEM. Vměstků podobného typu bylo nalezeno na lomové ploše několik.

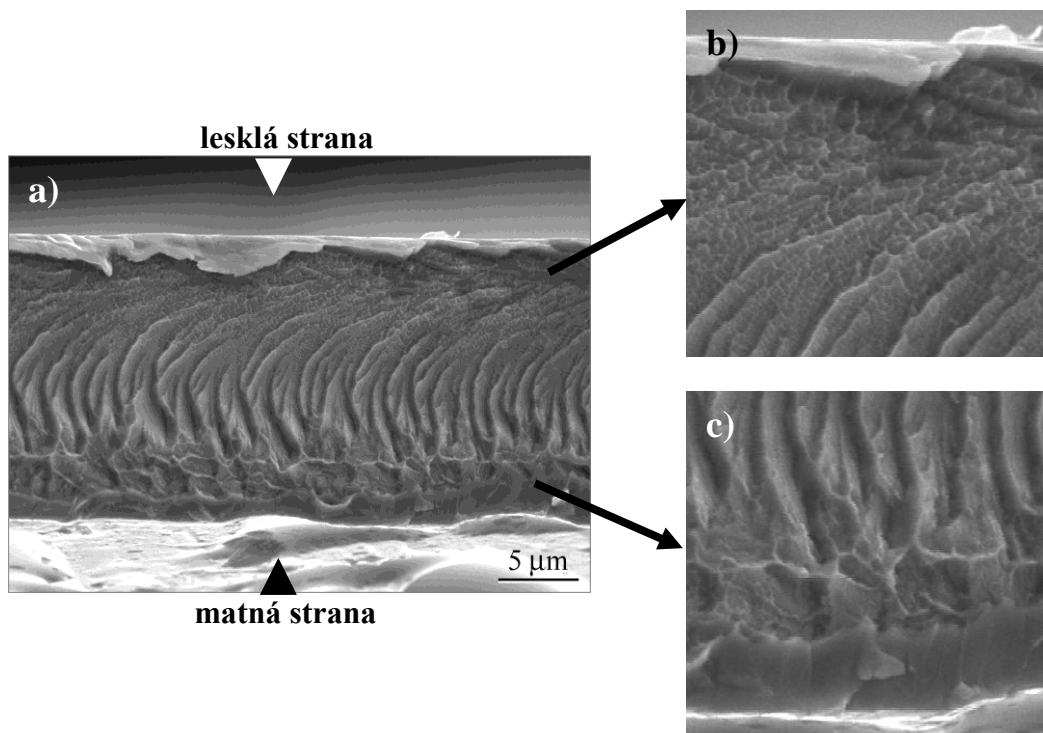
Na lesklé straně vzorku byla jasně patrná tenká vrstva materiálu, která je vzhledově odlišná od objemových částí vzorku (obr. 5. 14. a, b a 5. 15. a). Na matné straně tato vrstva nebyla

tak výrazná, nicméně je rovněž rozpoznatelná na obr. 5. 15. b. Tyto vrstvy jsou důkazem toho, že povrchy pásků mají odlišné vlastnosti od objemu vzorku (viz kap 5).

Vzorky se ve většině případů po přetržení rozpadly na velké množství kousků. Pouze v několika případech bylo možno pozorovat lomovou plochu. U těchto vzorků byl patrný sklon lomové plochy cca 45°, který odpovídá rovině maximálního smykového napětí.



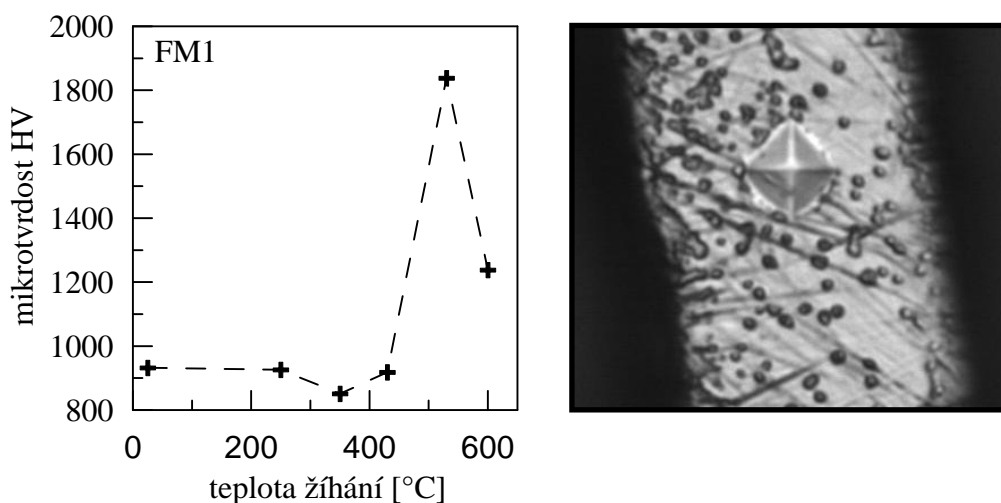
Obr. 5. 14. Iniciační místo lomu „X“ a) a vměstek b) pozorované na vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ v původním stavu (SEM).



Obr. 5. 15. Lomové plochy vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ v původním stavu pozorované SEM.

Mikrotvrdość

Výsledky měření mikrotvrdości pro všechny stavy vzorku jsou vyneseny v grafu na obr. 5. 16, kde vynesené body odpovídají průměrným hodnotám z deseti měření.



Obr. 5. 16. Závislost mikrotvrdości na teplotě žíhání (vlevo), vzhled vtisku indentoru na vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ v AQ (vpravo).

Směrodatná odchylka leží v rozsahu $\pm 33\text{HV} \div \pm 77\text{HV}$. Hodnoty mikrotvrdości vypovídají o strukturních změnách probíhajících během tepelného zpracování vzorků. S podobnou tendencí naměřených hodnot se setkáváme u magnetických vlastností.

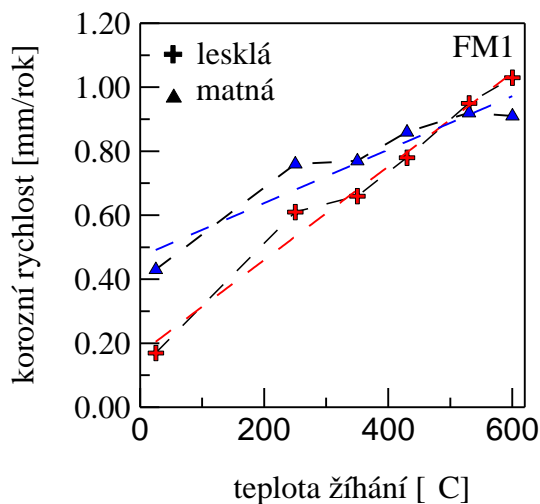
Mikrotvrdotost ve spodním rozsahu žíhacích teplot, tj. do 430 °C, zůstává víceméně konstantní. Malé změny hodnot patrné z grafu mohou být způsobeny jednak relaxačními procesy popsanými dříve, nebo také chybou v měření.

V průběhu nanokrystalizace tj. žíhání nad 430 °C pak dochází k výraznému nárůstu mikrotvrdotosti. Takto výrazná změna je způsobena vysokými vnitřními pnutími, která jsou doprovodným jevem vzniku nanokrystalů. Krystalická fáze má větší hustotu (těsnější „uspořádání“) než fáze amorfni a v okolí krystalitů α -Fe musí existovat tahová pnutí, která vyvolají zvýšení tvrdosti. Vzhledem k tomu, že k prudkému zvýšení mikrotvrdotosti dochází až po dalším žíhání, tj. 530 °C, dá se usuzovat, že výraznější zpevnění materiálu je podmíněno určitou velikostí a počtem nanokrystalů v objemu vzorku.

Při teplotě 600 °C je mikrotvrdotost určena komplexním působením struktury tvořené nanokrystalů α - Fe, amorfni matrice a boridů železa.

Chemické vlastnosti

Korozní odolnost studovaného materiálu měřená pomocí polarizačního testu pro lesklou a matnou stranu je zobrazena na obr. 5. 17. Z naměřených závislostí vyplývá, že v AQ stavu je odolnější proti korozi lesklá strana vzorku.



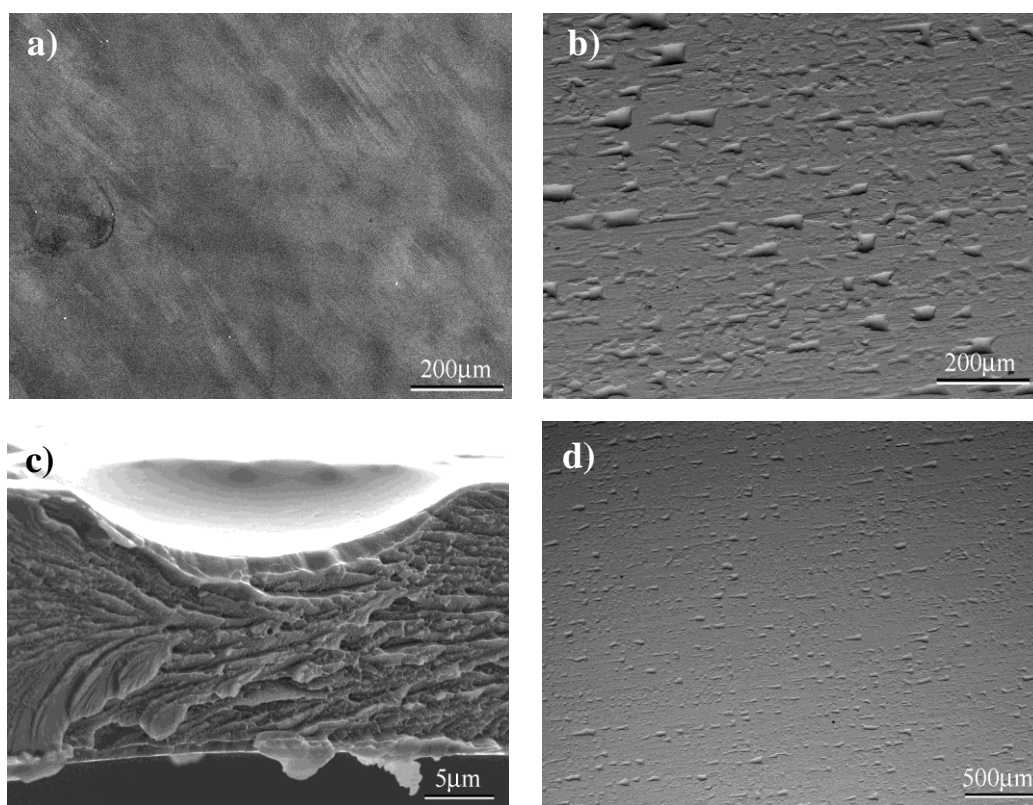
Obr. 5. 17. Korozní rychlost z matné a z lesklé strany v závislosti na teplotě žíhání vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$.

Příčinou jsou rozdílné reliéfy povrchů pozorovaných SEM (obr 5. 2) a odlišné vlastnosti povrchů popsané dříve. Pozorovaný členitý povrch matné strany vzorku výrazně zvětšuje reaktivní plochu vzorku. Tepelné zpracování vzorku v amorfni stavu přispívá ke snížení korozní rychlosti. U vzorku žíhaného při 350 °C, lze pozorovat i přes začínající

krystalizaci zpomalení koroze, které je pravděpodobně způsobené přítomností oxidů (CEMS tab. 3). V pokročilejším stádiu nanokrystalizace klesá korozní odolnost vlivem tvorby nanokrystalů, které narušují celistvost povrchu, jak je patrné z obr. 5. 9 a 5. 10. Může docházet k vytváření korozních článků mezi amorfni matricí a nanokrystalami a navíc vzniká strukturně a chemicky odlišné rozhraní – nanokrystal x amorfni matrice. Postupující nanokrystalizace pak zmenšuje rozdíly mezi lesklou a matnou stranou a to se projevuje vyrovnáním jejich korozní odolnosti.

5. 2. Systém FeNbCuSiB – FM2

Nominální chemické složení materiálu s označením FM2 je $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ [at. %]. Byl dodán ve formě pásu s průměrnými rozměry: $\delta = 9,50 \pm 0,01$ mm a $t = 28,50 \pm 1,50$ μm . Zobrazení povrchů vzorku pomocí SEM je na obr. 5. 18.

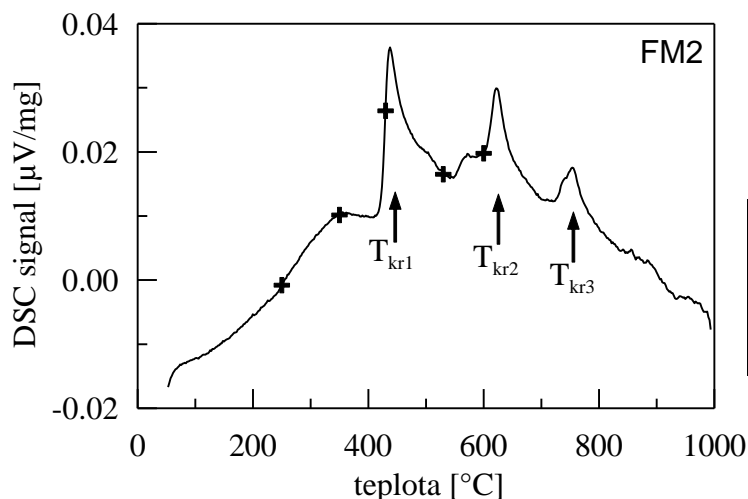


Obr. 5. 18. Lesklý (a) a matný (b, d) povrch pásu vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ v původním stavu pozorovaný pomocí SEM; c - příčný řez.

Zatímco na lesklém povrchu (obr. 5. 18 a) nebyl pozorován žádný výraznější reliéf, na matném povrchu byly opět pozorovány výstupky a prohlubně způsobené povrchovými nerovnostmi chladicího válce zachytávajícími okolní atmosféru (obr. 5. 18. b, d). Na obr. 5. 18. c) je na lomové ploše detailně vidět prohlubeň vzniklá tímto způsobem.

Termická analýza

Na obr. 5. 19. je vynesena DSC křivka studovaného materiálu. Vyznačené krystalizační teploty (T_{kr1-3}) jsou velmi blízké hodnotám zjištěným pro vzorek FM1. První exotermický pík při teplotě 428 °C odpovídá tvorbě nanokrystalů α - FeSi. Nad touto teplotou je vzorek dvoufázový (α - FeSi + amorfni matrice) až do teploty 570 °C, kdy dochází k tvorbě Fe₃B. Tato fáze je nestabilní a transformuje se na fázi Fe₂B při



Tab. 5. 6. Krystalizační teploty stanovené z DSC křivky.

	T_{kr1}	T_{kr2}	T_{kr3}
FM2	[°C]	[°C]	[°C]
	428	613	739

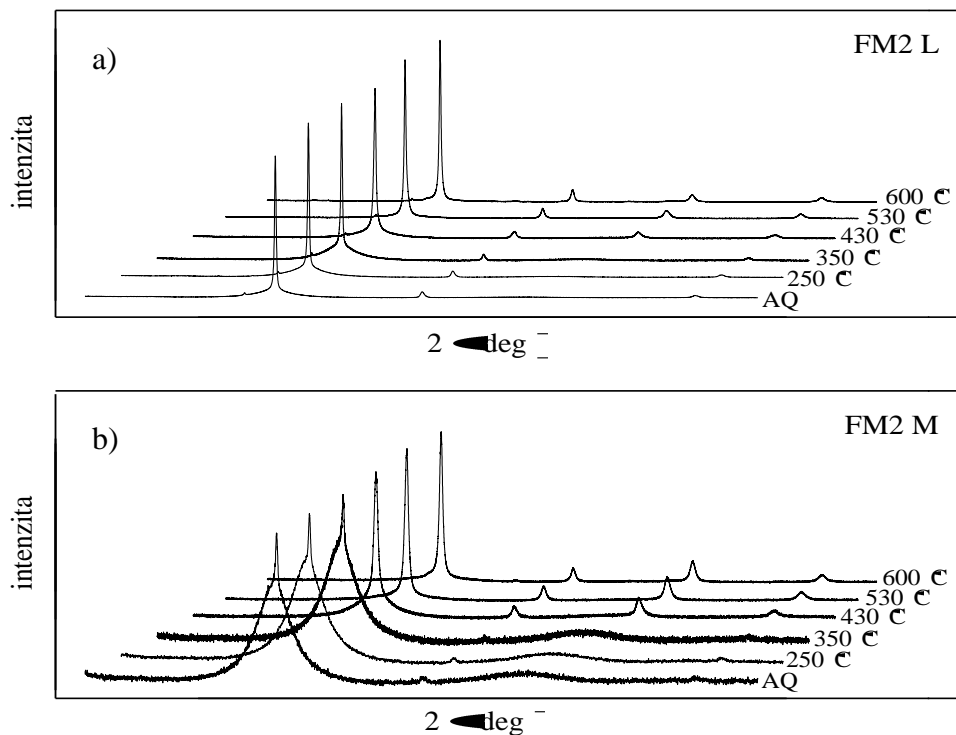
Obr. 5. 19. DSC křivka vzorku Fe₈₀Nb₃Cu₁Si₆B₁₀; T_{kr} – teplota krystalizace, + – teploty žihání (T_a).

613 °C (druhý exotermický pík). Tato hodnota je o něco nižší, než uvádí ve své práci Yoshizawa a Yamauchi [67]. Třetí exotermický pík odpovídá tvorbě fáze FeNbB [68]. Podobnost hodnot T_{kr} s předchozím vzorkem nás vedla k použití i stejných teplot žihání, T_a , a to 250 °C, 350 °C, 430°C, 530 °C a 600°C.

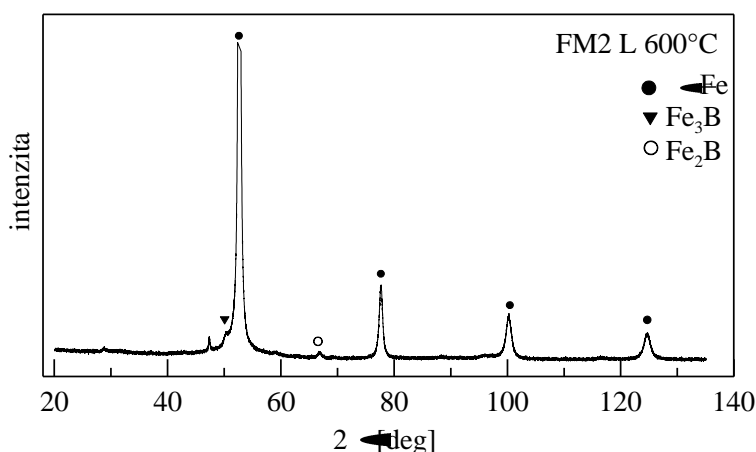
Rentgenová difrakce

Na obr. 5. 20 jsou zobrazena spektra vzorků v jednotlivých strukturních stavech měřená z lesklé (obr. 5. 20. a) a matné (obr. 5. 20. b) strany. Z obrázků je zřejmé, že již spektra vzorků v původním (AQ) stavu vykazují přítomnost krystalické fáze, která je reprezentována ostrými píky superponovanými na širokých čarách amorfni fáze. Ze srovnání spekter naměřených z lesklého a matného povrchu je patrné, že na lesklé straně je přítomno více krystalické fáze než na matné. Při žihání postupně klesá intenzita subspektra amorfni matrice a od teploty žihání 430°C mizí rozdíly mezi lesklou a matnou stranou. Při vyšších teplotách pak dochází především ke zvýraznění krystalických píků pro vyšší hodnoty úhlu 2θ . U spekter snímaných z matné strany polohy ostrých píků (52,5°;

77,4°; 100,0°; 124,4°) odpovídají fázi α - FeSi a to ve stechiometrickém poměru $\text{Fe}_{0,905}\text{Si}_{0,095}$. Přítomnost fází boridů u tohoto vzorku není tak zřejmá, jako u vzorku FM1. Píky, které odpovídají fázi Fe_3B nebo Fe_2B jsou viditelné na spektru vzorku po žihání při 600 °C (obr. 5. 21) pouze s velmi malou intenzitou. Zřetelné jsou na tomto obrázku píky odpovídající krystalické fázi α - FeSi. Stejným způsobem jako u vzorku FM1 byly také pro vzorek FM2 vypočítány průměrné velikosti zrn.



Obr. 5. 20. Rentgenová spektra vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ snímaná z lesklé (a) a matné (b) strany vzorku v původním stavu (AQ) a po žihání při uvedených teplotách.



Obr. 5. 21. Spektrum vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ žíhaném při 600 °C s přiřazenými fázemi.

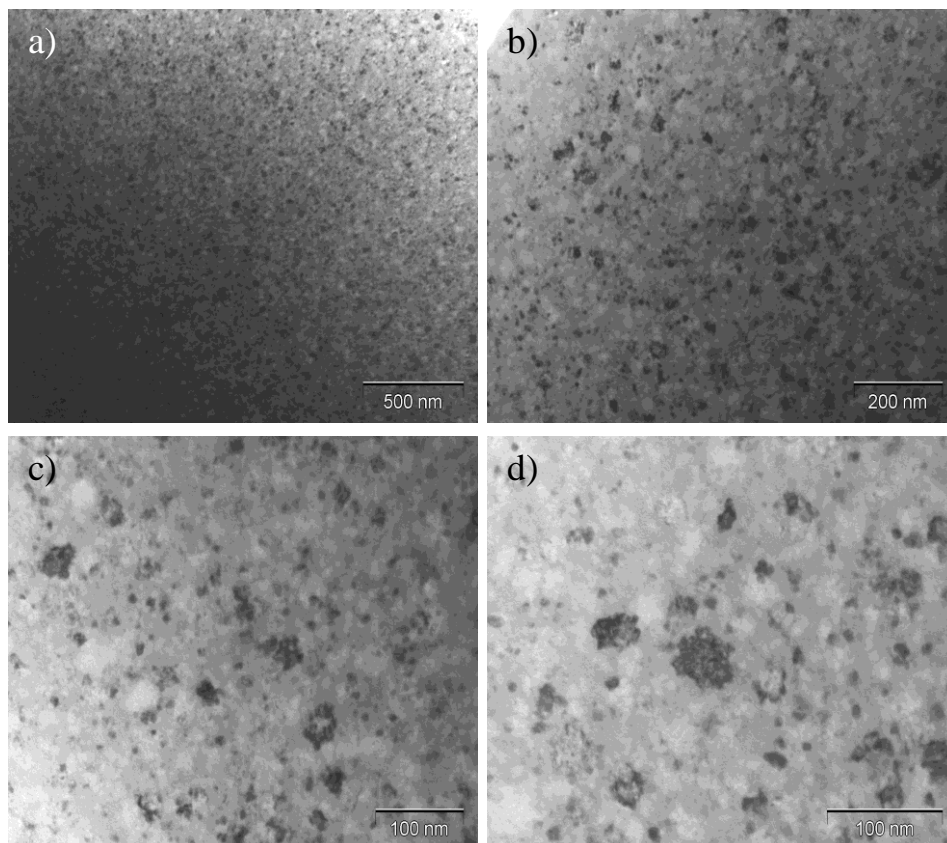
Hodnoty jsou v závislosti na zpracování vzorku uvedeny v tab. 5. 7. Z tabulky vyplývá, že zrna vzniklá již v procesu výroby pásku nemění výrazně svoji velikost ani po žíhání při 350 °C a průměrné hodnoty jsou přibližně stejné z obou stran vzorku.

Po žíhání při 430 °C, kdy mizí rozdíly mezi spektry z matné a lesklé strany vzorku, jsme zaznamenali pokles ve velikosti zrn a to výraznější pro měření uskutečněná z matné strany vzorku. Pravděpodobná příčina bude diskutována později v souvislosti s výsledky Mössbauerovy spektroskopie.

Tab. 5. 7. Průměrná velikost zrn spočítaná z prvního píku (110) pro všechny stavy vzorku



FM2	AQ	250°C	350°C	430°C	530°C	600°C
D _L [nm]	36,7	38,1	37,4	24,6	32,0	31,0
D _M [nm]	29,4	35,5	36,9	14,1	13,6	15,4



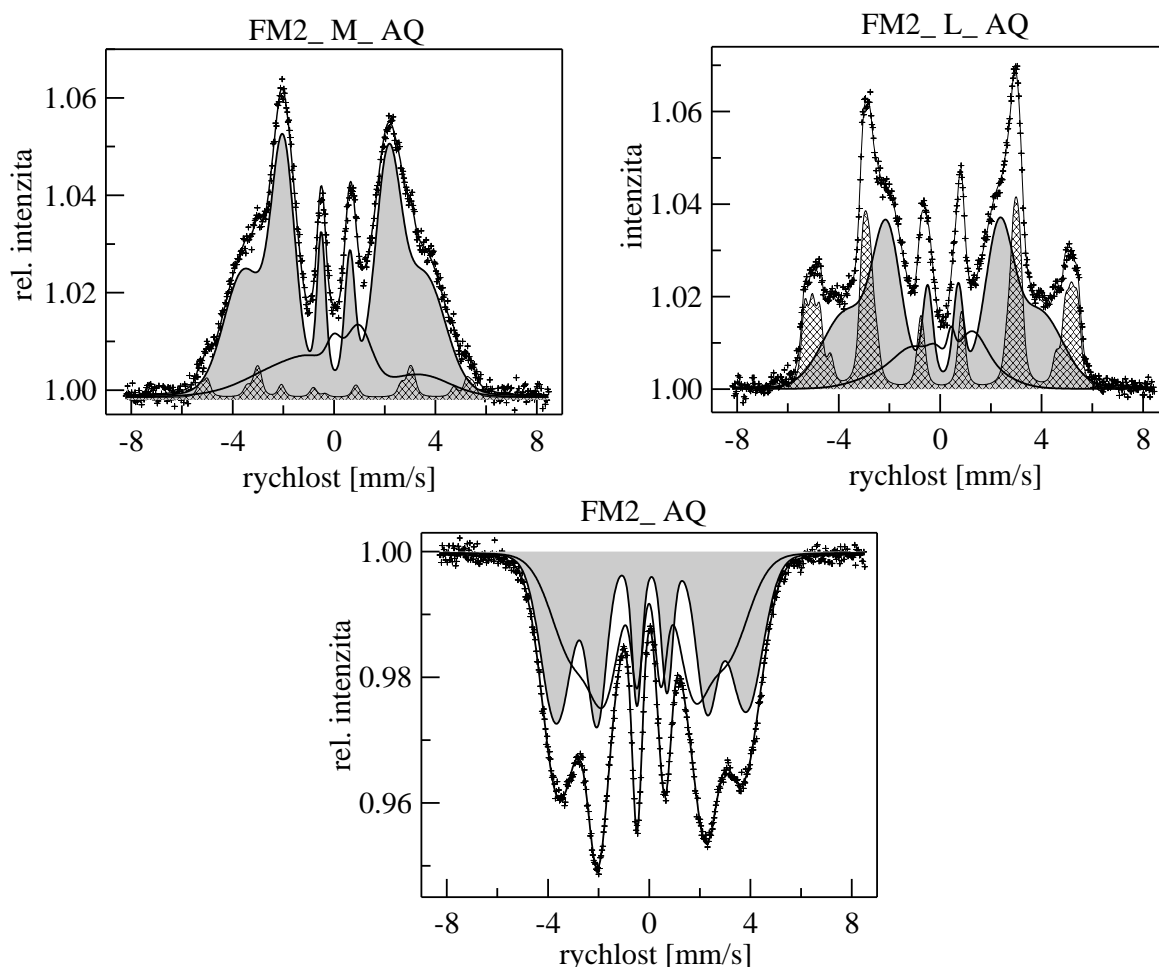
Obr. 5. 22. TEM vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ žíhaném při teplotě 530 °C . Snímky jsou řazeny postupně pro zvětšení: a) 40 000, b) 88 000, c) 140 000 a d) 170 000.

Na obr. 5. 22 jsou snímky z transmisní elektronové mikroskopie vzorku po žihání při teplotě 530 °C. Na snímcích jsou patrné nanokrystaly, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí 10 - 50 nm, přičemž největší zastoupení mají nanokrystaly o velikosti ~ 30 nm. Tento výsledek je v dobré shodě s velikostí nanokrystalů určených z rentgenových spekter vzorku ve stejném stavu a uvedených v tab. 5. 7.

Mössbauerova spektroskopie

Vliv tepelného zpracování na změny hyperjemných parametrů a fázové složení.

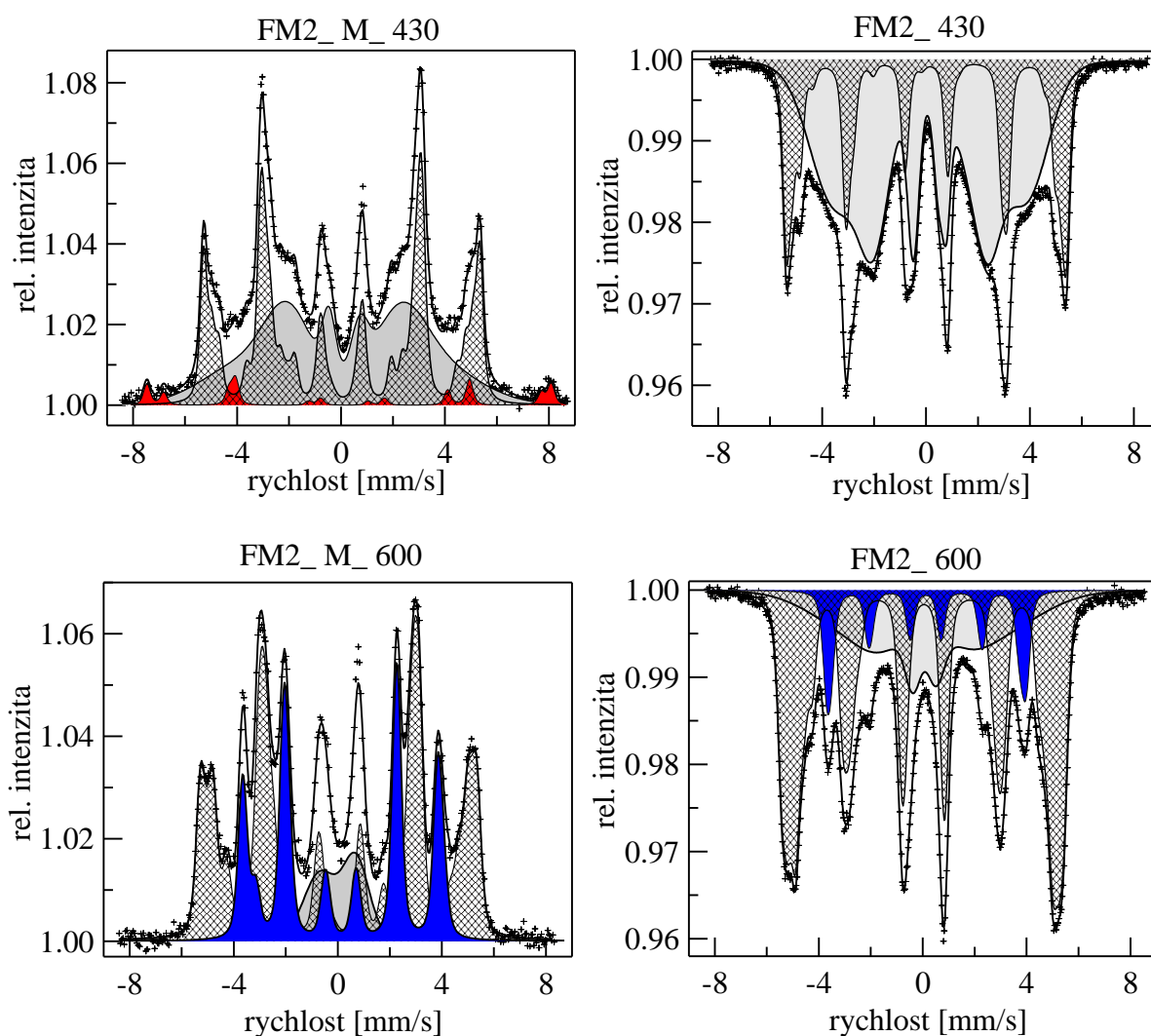
Mössbauerovská spektra vzorku v původním stavu (AQ) a po tepelném zpracování při teplotách 430 °C a 600 °C jsou na obr. 5. 23 a 5. 24. Pro AQ stav jsou uvedena spektra jak pro lesklou, tak matnou stranu (CEMS), aby byl zřejmý rozdíl v obsahu krystalické fáze na lesklém a matném povrchu. Dále je uvedeno spektrum pro objem vzorku (TMS). Další spektra jsou uvedena stejně jako u vzorku FM1, tj. v levém sloupci jsou spektra naměřená pomocí CEMS (matný povrch vzorku) a v pravém sloupci spektra získaná z TMS.



Obr. 5. 23. Mössbauerovská spektra vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ v původním stavu (AQ); horní panel: CEMS - matný a lesklý povrch, dolní panel: TMS - objem

Spektra byla prokládána na základě stejného modelu, jaký byl aplikován u předešlého vzorku FM1: tzn. dvě, případně jedna, distribuce hyperjemné indukce pro amorfní fázi a diskrétní komponenty pro krystalické fáze.

Komponenta amorfní fáze s vyšší střední hodnotou hyperjemné indukce B_{meanhf} a relativním zastoupením A_{hf} je opět označena jako vysokopolní komponenta C_{hf} a je v grafech zvýrazněna šedě. Druhá komponenta s nízkou hodnotou střední hyperjemné indukce, B_{meanlf} , je označena jako nízkopolní komponenta C_{lf} , a její relativní zastoupení, A_{lf} . Spektra povrchů (CEMS) vzorku v AQ stavu se od TMS spektra liší přítomností diskrétních komponent detekujících přítomnost krystalické fáze, jejíž podíl je větší z lesklé strany.



Obr. 5. 24. Mössbauerovská spektra vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ po žitání při uvedených teplotách: levá strana – CEMS (matný povrch), pravá strana – TMS (objem).

Mössbauerovskou fázovou analýzou byl určen obsah krystalické fáze 29 % na lesklé straně vzorku a pouze 3 % na matné straně. Jedná o fázi α - FeSi. V tabulkách 5. 8 (CEMS) a 5. 9 (TMS) jsou uvedeny pouze střední hodnoty hyperjemné indukce jednotlivých komponent a jejich relativní zastoupení v naměřených spektrech.

Tab. 5. 8. Střední hodnoty hyperjemné indukce a relativní zastoupení příslušné komponenty v CEMS spektrech vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$. Odchytky: $B_{\text{mean}}: \pm 0,2$ [T], $A: \pm 0,8$ [%].

Měření na odraz (CEMS)							
LESKLÁ				MATNÁ			
stav	komponenta	B_{mean} [T]	podíl A [%]	stav	komponenta	B_{mean} [T]	podíl A [%]
AQ	C_{hf} (amorfní)	24,3	54	AQ	C_{hf} (amorfní)	22,2	74
	C_{lf} (amorfní)	12,8	17		C_{lf} (amorfní)	15,2	23
	FeSi	31,6	29		FeSi	32,4	3
250	C_{hf} (amorfní)	23,5	49	250	C_{hf} (amorfní)	22,4	86
	C_{lf} (amorfní)	13,9	15		C_{lf} (amorfní)	12,5	10
	α -FeSi	31,3	36		α -FeSi	31,5	4
350	C_{hf} (amorfní)	22,5	61	350	C_{hf} (amorfní)	22,7	89
	α -FeSi	31,1	39		α -FeSi	32,6	11
430	C_{hf} (amorfní)	22,4	48	430	C_{hf} (amorfní)	22,7	58
	α -FeSi	31,5	48		α -FeSi	31,5	38
	Fe_3O_4	47,3	4		Fe_3O_4	47	4
530	C_{hf} (amorfní)	19,1	39	530	C_{hf} (amorfní)	19,5	38
	α -FeSi	31,6	57		α -FeSi	31,6	58
	Fe_2B , Fe_3B	27,5	4		Fe_2B , Fe_3B	26,7	4
600	C_{hf} (amorfní)	10,6	19	600	C_{hf} (amorfní)	15,8	24
	α -FeSi	31,3	56		α -FeSi	30,9	47
	Fe_2B , Fe_3B	23,8	25		Fe_2B , Fe_3B	23,3	29

Vedle amorfní a krystalické fáze byla u některých stavů vzorku rovněž pozorována v malém množství (2 – 5 %) oxidace jak matného, tak lesklého povrchu (komponenty Fe_3O_4 jsou na obr. 5. 24 vyznačeny červeně). Výsledky analýzy mössbauerovských spekter jsou v souladu s analýzou rentgenových spekter (obr. 5. 20). Obsah komponenty

příslušející α - FeSi (křížkovane vyšrafované spektrum na obr. 5. 23 a 5. 24) roste s teplotou žhání. V objemu se přítomnost fáze α - FeSi objeví až po žhání vzorku při 430 °C. V TMS spektrech je tato fáze také reprezentována čtyřmi diskretními sextety s parametry uvedenými v tabulce pro FM2 vzorek v příloze této práce. Tvorba boridů Fe₃B a Fe₂B byla na matném i lesklém povrchu vzorku detektována po žhání při teplotě 530 °C, zatímco v objemu až po žhání při teplotě 600 °C.

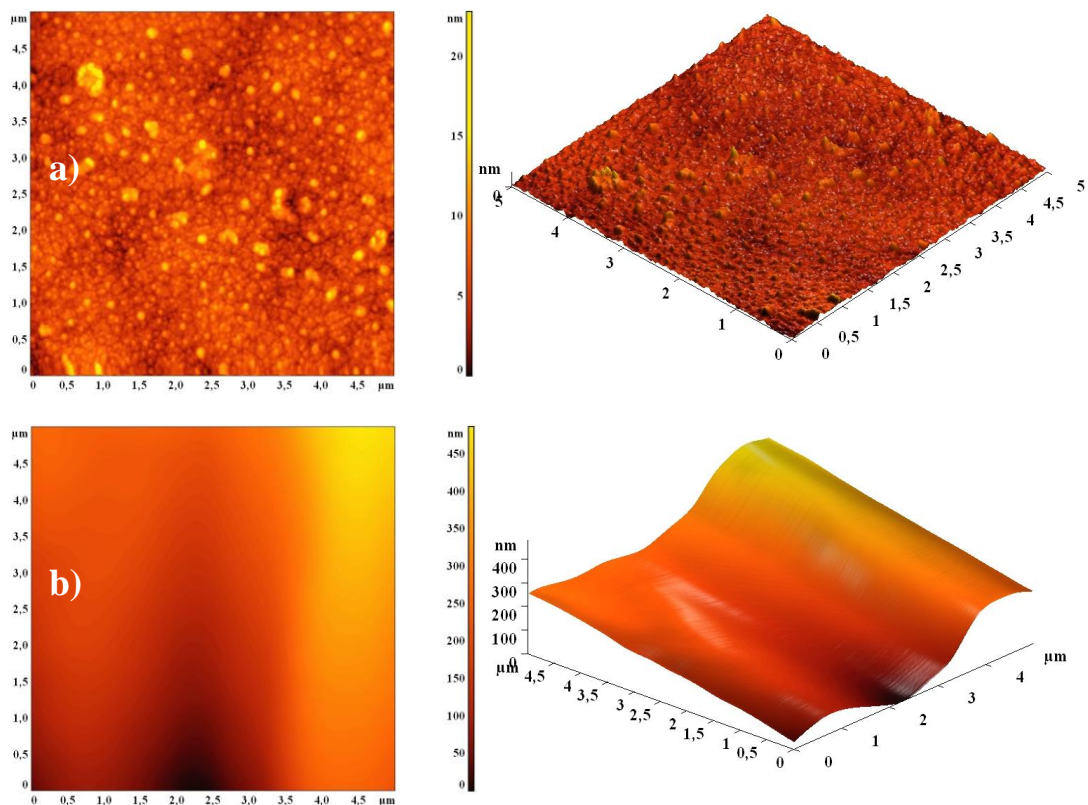
Tab. 5. 9. Střední hodnoty hyperjemné indukce a relativní zastoupení příslušné komponenty v TMS spektrech vzorku Fe₈₀Nb₃Cu₁Si₆B₁₀. Odchyly: B_{mean}: ± 0,2 [T], A: ± 0,9 [%].

Transmise (TMS)			
stav	komponenta	B _{mean} [T]	Podíl A [%]
AQ	C _{hf} (amorfní)	23,3	53
	C _{lf} (amorfní)	18,4	47
250	C _{hf} (amorfní)	22,9	51
	C _{lf} (amorfní)	17,7	49
350	C _{hf} (amorfní)	23,7	46
	C _{lf} (amorfní)	19,8	54
430	C _{hf} (amorfní)	24,1	26
	C _{lf} (amorfní)	20,3	47
	α -FeSi	32,2	30
530	C _{hf} (amorfní)	19,0	42
	α -FeSi	31,2	58
600	C _{hf} (amorfní)	17,1	27
	α -FeSi	31,6	54
	Fe ₂ B	23,3	12

Detekce krystalické fáze v povrchových vrstvách vzorku v původním stavu jak pomocí CEMS, tak XRD je v souladu také s pozorováním povrchu pomocí AFM. Na lesklé straně vzorku je vidět velký počet zrn s velikostí kolem 30 nm (obr. 5. 25. a), zatímco na matné straně je výskyt zrn ojedinělý. Na obr. 5. 25. b není patrná žádná známka přítomnosti nanokrystalů, avšak vzhledem k měřítku analyzované plochy je existence takovýchto oblastí možná.

Kombinací výsledků Mössbauerovy spektroskopie a XRD měření byla vypočítána (rovnice 3. 14) tloušťka, Λ , mezizrnné amorfni fáze. Pro $T_a = 530 \text{ }^\circ\text{C}$ je $\Lambda = 4,5 \text{ nm}$.

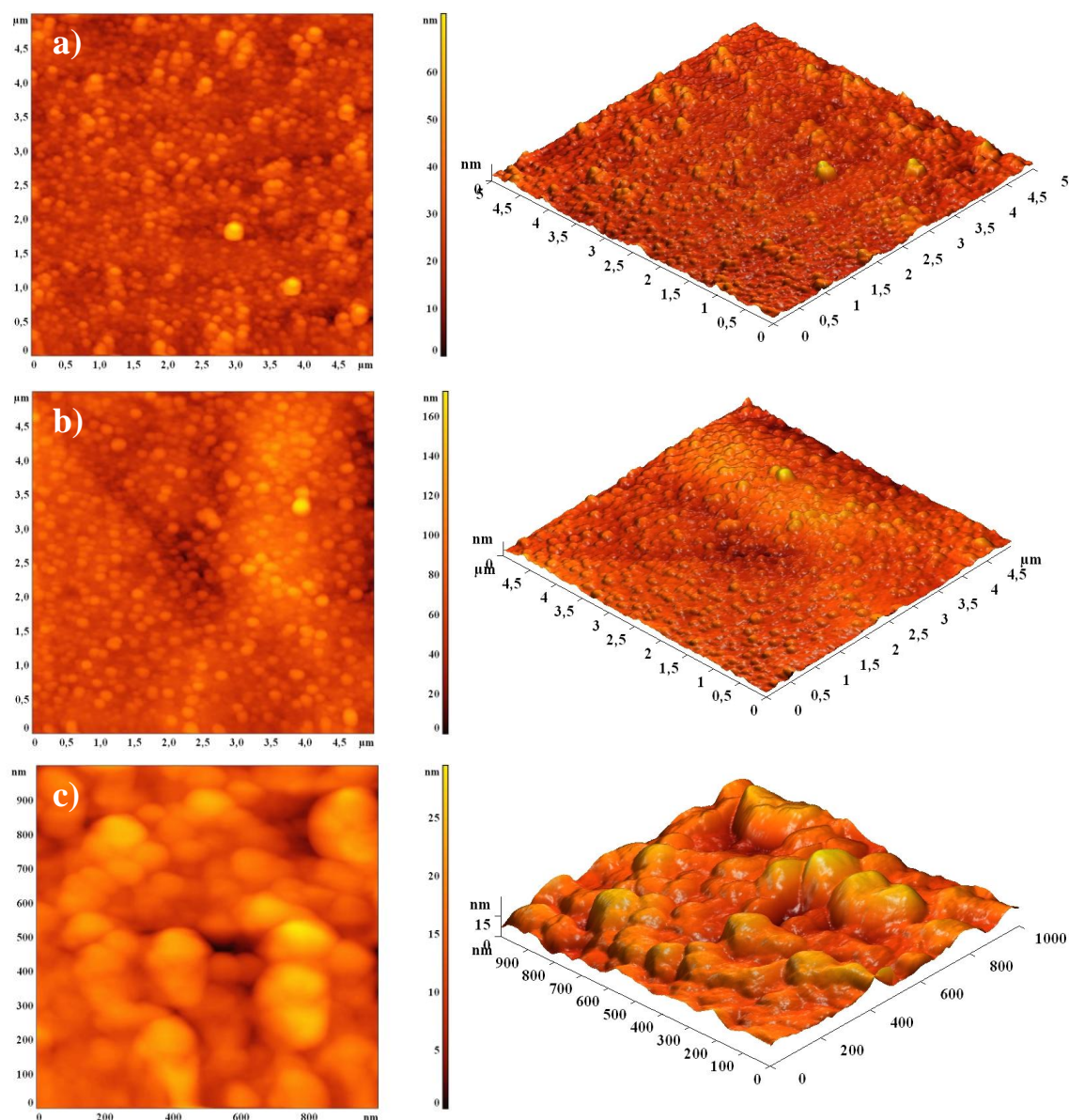
Kombinace výsledků AFM a CEMS umožňuje vysvětlit pravděpodobnou příčinu rozdílů ve velikosti zrn zjištěných z XRD měření. V rentgenových spektrech vzorků AQ, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ je přítomna krystalická fáze v povrchových vrstvách vzorku a průměrná velikost zrn je v souladu s AFM pozorováním, tedy kolem 37 nm (tab. 5. 7). V okamžiku, kdy dochází ke krystalizaci v objemu vzorku, tj. žíháním při $430 \text{ }^\circ\text{C}$, se tvoří zrna menší, kolem $10 \text{ až } 20 \text{ nm}$. Předpokládáme-li, že z obou stran vzorku snímáme rentgenová spektra ze stejného objemu, pak výrazně vyšší koncentrace zrn o velikost 37 nm v lesklém povrchu (29%) proti matnému povrchu (3%), viz tab. 5. 8 – CEMS, přispívá k vyšší průměrné velikosti zrn vypočítané ze spekter měřených z lesklé strany (D_L v tab. 5.7).



Obr. 5. 25. Lesklá a) a matná b) strana vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ v původním stavu, měřítko a) i b) je $5 \text{ } \mu\text{m} \times 5 \text{ } \mu\text{m}$.

Analýzou měření AFM byla zjištěna drsnost povrchu $S_a = 56 \text{ nm}$ pro lesklou a $S_a = 86 \text{ nm}$ pro matnou stranu při rastru $5 \times 5 \text{ nm}$. Na matné straně ovlivňuje velikost drsnosti reliéf přítomný z výroby a popsany dříve. Drsnost povrchů vzorků na obr. 5. 26 žíháných při $530 \text{ }^\circ\text{C}$ byla pro rastr $5 \text{ } \mu\text{m} \times 5 \text{ } \mu\text{m}$ na lesklé straně $S_a = 39 \text{ nm}$ a $S_a = 39 \text{ nm}$ na straně

matné. Stejná drsnost povrchu pro lesklou i matnou stranu je v dobrém souladu s analýzou CEMS spekter (tab. 5. 8), tedy pro $T_a = 530 \text{ }^\circ\text{C}$ je obsah α - FeSi u obou povrchů stejný ($\sim 57 \%$).



Obr. 5. 26. Lesklá a), c) a matná b), strana vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ žíhaného při $530 \text{ }^\circ\text{C}$, a), b): $5 \text{ } \mu\text{m} \times 5 \text{ } \mu\text{m}$, c): $1 \text{ } \mu\text{m} \times 1 \text{ } \mu\text{m}$

Citlivost hyperjemných parametrů na tahové namáhání vzorku

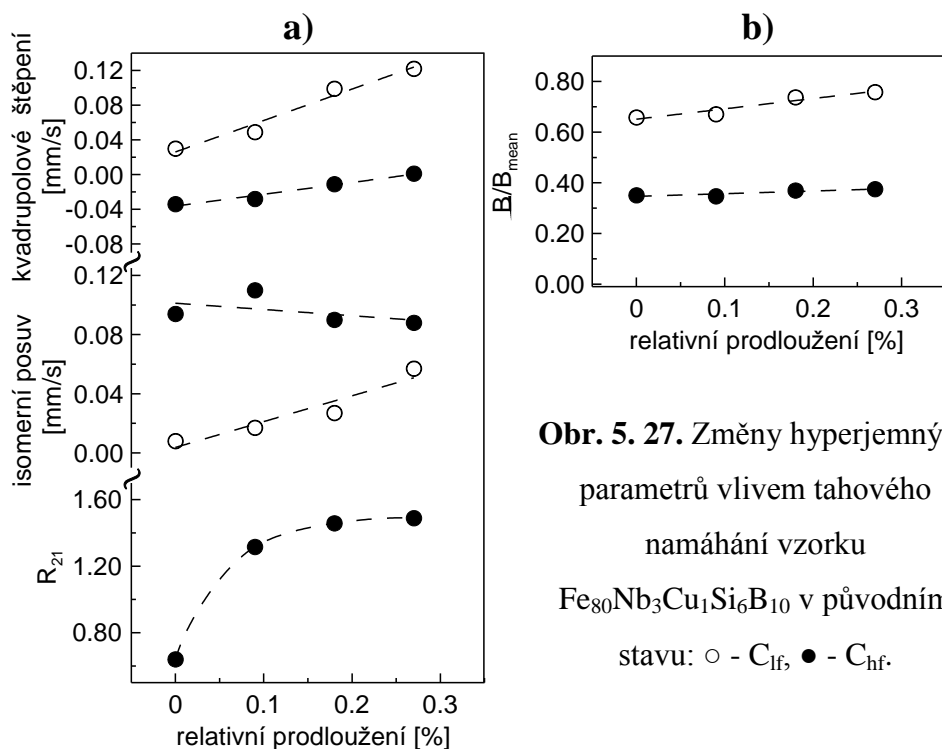
Podobně jako vzorek FM1 byl také vzorek FM2 v původním AQ stavu podroben mechanickému namáhání přímo v Mössbauerově spektrometru a to jak v transmisním uspořádání, tak v uspořádání na odraz. Výsledky získané měřením změn hyperjemných parametrů (TMS) v závislosti na tahovém namáhání byly prezentovány na mezinárodním

semináři „Mössbauer Spectroscopy in Material Science 2008“ a publikovány ve sborníku. Tato práce je otištěna v příloze č. 4. Výsledky, které byly získány z měření lesklého povrchu (CEMS) jsou diskutovány na konci této podkapitoly.

Pro zpracování naměřených spekter (TMS) byl, podobně jako u vzorku FM1, použit model dvou gaussovských distribucí hyperjemné indukce. Vedle středních hodnot hyperjemné indukce B_{mean} a standardních odchylek ΔB pro vysokopolní, C_{hf} , a nízkoplní, C_{lf} , komponentu byly sledovány také změny dalších hyperjemných parametrů. Výsledky jsou uvedeny v tab. 5. 10 pro původní nezatížený stav vzorku. Změny hyperjemných parametrů vyvolané tahovým namáháním vzorku v AQ stavu jsou na obr. 5. 27.

Tab. 5. 10. Hyperjemné parametry vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ v původním stavu.

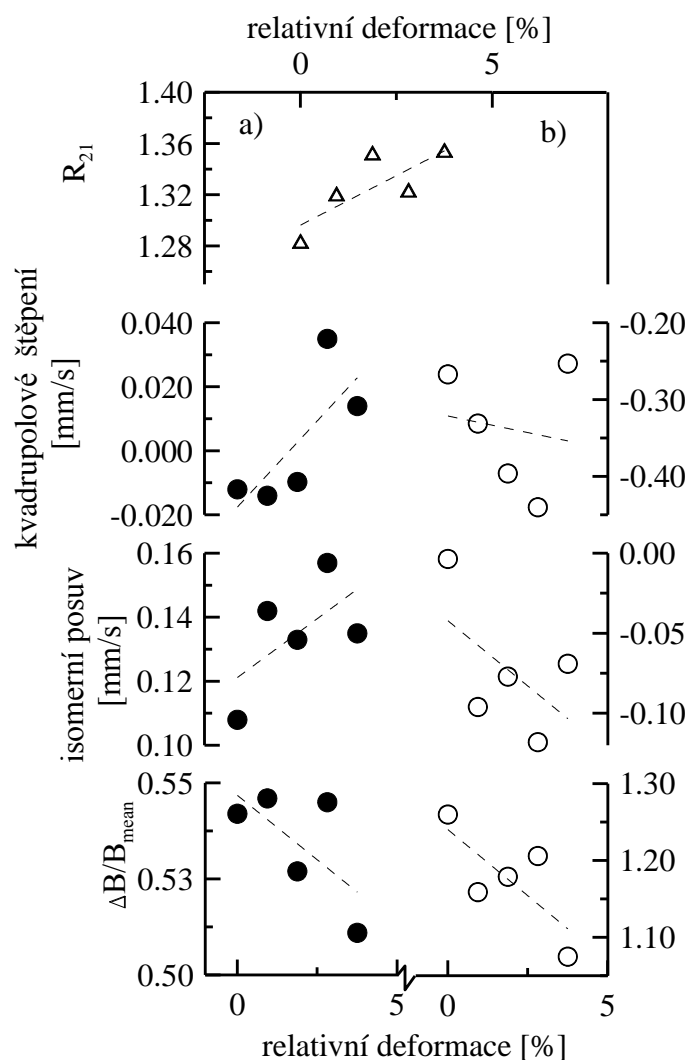
Vzorek FM2 (TMS):	C_{hf}	C_{lf}
B_{mean} [T]	23.3 ± 0.1	18.4 ± 0.1
ΔB [T]	8.2	12.1
I [%]	52.6	47.7
IS [mm/s]	0.09 ± 0.01	0.01 ± 0.01
EQ [mm/s]	-0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01
R_{21}	0.64 ± 0.01	



Z obr. 5. 27. a, je zřejmé, že kvadrupolové štěpení je téměř nulové pro vzorek v AQ stavu a roste lineárně se zatížením vzorku a to výrazněji pro nízkoplní komponentu. Znamená to,

že, s ohledem na použitý model, si klastry s dominujícími magnetickými atomy (C_{hf}) zachovávají kubickou symetrii, zatímco lokální uspořádání klastrů s převážně atomy Nb, Cu, B se stává více asymetrickým. Podobně je citlivější na tahové namáhání i isomerní posuv odpovídající nízkopolní komponentě. Parametr R_{21} , jehož význam byl vysvětlen u vzorku FM1, se mění z hodnoty 0,7 na hodnotu 1,3. Tato hodnota odpovídá úhlu mezi γ - zářením a směrem magnetických momentů ve vzorku $\sim 81^\circ$. To znamená, že se magnetické momenty v doménách uspořádávají do směru přiloženého tahového namáhání a tedy kolmo ke směru γ - záření.

Na obr. 5. 27. b, je vynesena závislost poměru standardní odchylky ΔB a střední hodnoty magnetické indukce B_{mean} pro obě komponenty. Zatímco B_{mean} se výrazně nemění, ΔB roste přibližně lineárně s namáháním vzorku.



Obr. 5. 28. Závislost změn hyperjenných parametrů vlivem mechanického namáhání lesklého povrchu vzorku $Fe_{80}Nb_3Cu_1Si_6B_{10}$ v původním stavu: \circ - C_{1f} , \bullet - C_{hf} , Δ – platí pro obě komponenty.

Změna na konci experimentu byla u nízkopolní komponenty asi 15 %, u vysokopolní komponenty asi 7 %. Z toho se dá usuzovat, že vazby mezi atomy Nb, Cu, B jsou slabší a během deformace dochází snadněji k chemickému i topologickému přeuspořádání. Pro zpracování CEMS spekter bylo třeba vedle dvou gaussovských distribucí reprezentujících amorfni matrici použít také diskretní komponenty pro krystalickou fázi α - FeSi. Tato fáze byla ve spektrech representována čtyřmi šestičárovými spektry. Střední hodnoty hyperjemné indukce, isomerního posuvu, kvadrupólového štěpení a relativního zastoupení krystalické fáze v lesklém povrchu vzorku je uvedeno v tabulce 6. Změny hyperjemných parametrů zbytkové amorfni matrice v závislosti na mechanickém namáhání povrchu pásku jsou na obr. 5. 28.

Tab. 5. 11. Hyperjemné parametry fáze α - FeSi v lesklém povrchu vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ v původním stavu v závislosti na stupni deformace.

FM2 (CEMS):	0,0 %	0,94 %	1,88 %	2,81 %	3,75 %
B_{mean} [T]	31,3	31,3	31,3	31,3	31,4
I [%]	31	38	35	38	31
IS_{mean} [mm/s]	0,048	0,060	0,052	0,059	0,061
EQ_{mean} [mm/s]	0,024	0,013	0,009	0,018	0,024
R_{21}	1,28	1,32	1,35	1,32	1,35

Odchylky: B: $\pm 0,5$ T, IS: $\pm 0,01$, EQ: $\pm 0,01$, R_{21} : $\pm 0,10$

Z obr. 5. 28 je zřejmé, že hyperjemné parametry nízkopolní i vysokopolní komponenty amorfni matrice fluktuují v závislosti na mechanické deformaci kolem přibližně rostoucích nebo klesajících lineárních závislostí podobně jako u vzorku FM1. U vzorku FM2 však nebyly výrazné rozdíly v parametru R_{21} pro jednotlivé komponenty a proto byla použita pro všechny komponenty pouze jediná hodnota (viz tab. 5. 11). Je zřejmé, že již v původním stavu hodnota 1,28 odpovídá orientaci momentů v povrchových doménách do roviny pásku a tedy kolmo ke γ - záření a toto uspořádání se dále zlepšuje působením tahového namáhání.

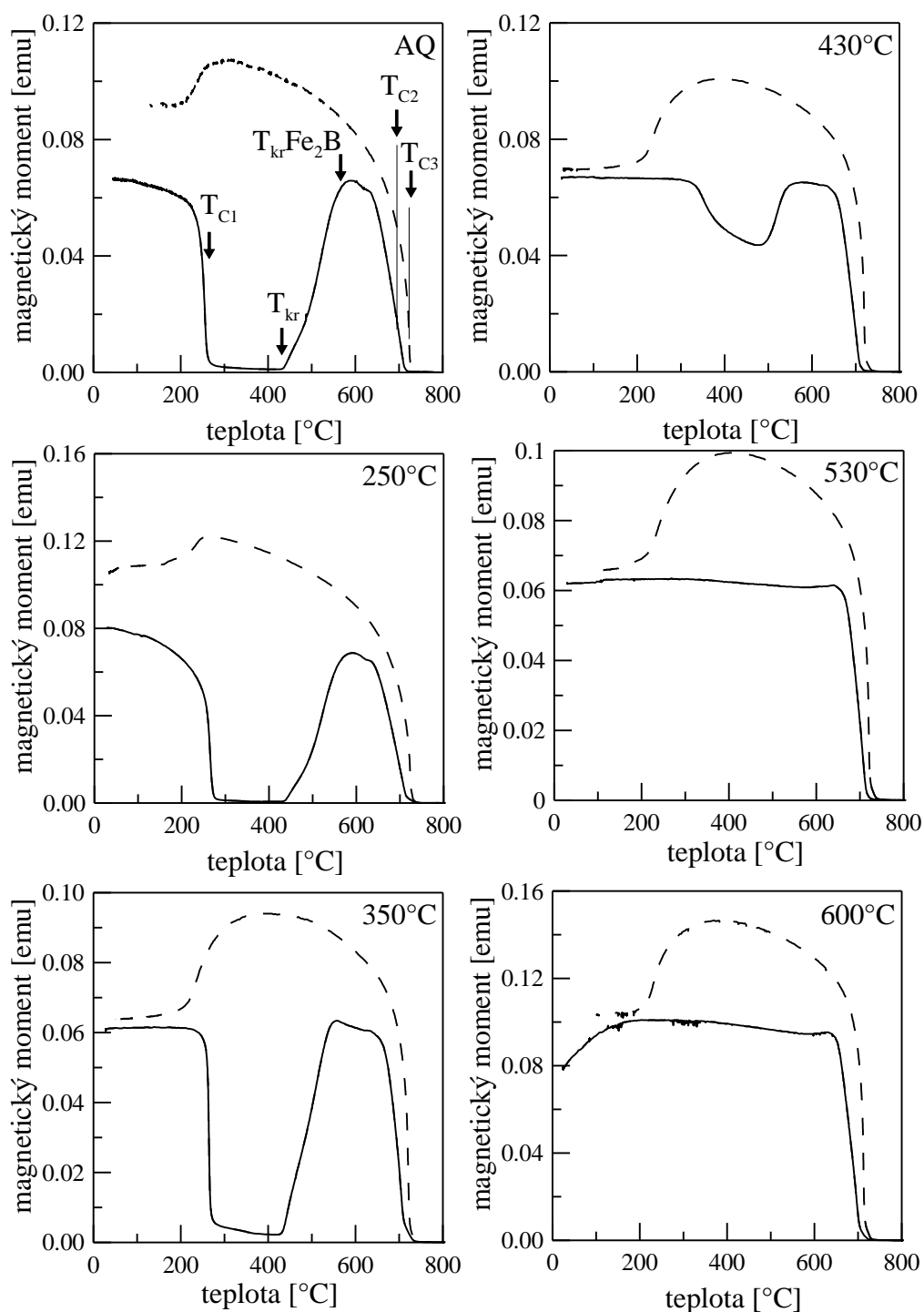
Mechanické zatěžování nemá vliv na nanokrystaly (viz tab. 5. 11), nebo je tak malý, že jej nelze Mössbauerovou spektroskopií zachytit.

Magnetické vlastnosti

Termomagnetické křivky

Podobně jako u vzorku FM1 byly také u vzorku FM2 v původním stavu i po jednotlivých tepelných zpracování měřeny termomagnetické křivky a z nich stanoveny kritické teploty T_C , a T_{kr} . Termomagnetické křivky jsou na obr. 5. 29 a kritické teploty v tab. 5. 12. Také

na termomagnetických křivkách je zřejmá přítomnost krystalické fáze již v původním, AQ, stavu.



Obr. 5. 29. Termomagnetické křivky vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ v původním stavu (AQ) a po tepelném zpracování při uvedených teplotách; T_C - Curieova teplota, T_{kr} - teplota krystalizace.

Po překročení T_C amorfni fáze při asi 260 °C vykazuje magnetický moment nízkou nenulovou hodnotu, která svědčí o přítomnosti feromagnetické fáze ve vzorku. Zjištěná Curieova teplota amorfni fáze je v dobré shodě s hodnotami uvedenými v práci [69]. Při měření vzorků žíhaných při 430 °C se termomagnetická křivka mění, dochází k výrazným posuvům T_{C1} z 264 °C na 352 °C, což je způsobeno objemovou nanokrystalizací α - FeSi fáze a tím úbytkem Fe a Si atomů z amorfni matrice. Zvýšení T_{kr} z 430 °C na 495 °C je velmi pravděpodobně způsobeno tvorbou Fe_3B . Hodnoty T_{C2} odpovídají Curieově teplotě fáze α - FeSi. Hodnoty T_C kolem 680 °C odpovídají koncentraci Si v α - Fe přibližně 7 at. % [70]. Tato koncentrace je o něco nižší, než bylo určeno XRD měřeními. Hodnota T_{C3} odpovídá teplotě magnetického přechodu Fe_2B fáze. Nižší hodnota T_C ve srovnání s literaturou a hodnotou stanovenou z termomagnetických křivek vzorku FM1 může být způsobena nečistotami, např. přítomností Si v boridu železa.

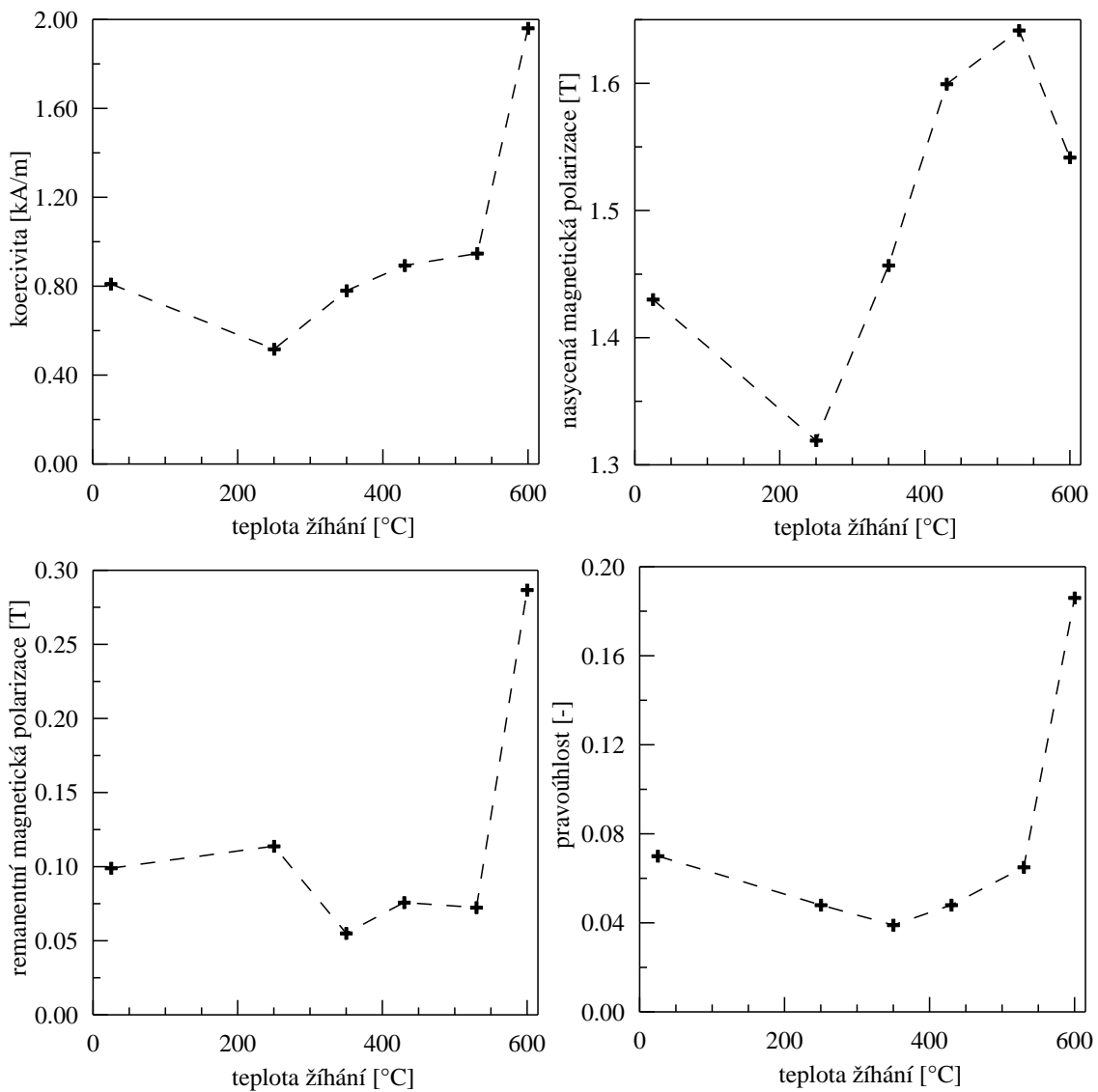
Tab. 5. 12. Curiovy a krystalizační teploty získané extrapolací z naměřených termomagnetických křivek vzorku $Fe_{80}Nb_3Cu_1Si_6B_{10}$.

FM2	T_{C1}	T_{C1}'	$T_{kr \alpha-FeSi}$	$T_{kr Fe_2B}$	$T_{C2 \alpha-FeSi}$	$T_{C3 Fe_2B}$
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
AQ	252		431	589	679	719
250	264		433	589	684	722
350	264		430		694	718
430		352			687	717
530					693	719
600					680	717

Změny magnetických parametrů vlivem žíhání vzorku

Hodnoty koercivity, H_c , nasycené magnetické polarizace, J_s , remanentní magnetické polarizace, J_r , a pravoúhlosti získané měřením hysterezních smyček za pokojové teploty vzorku FM2 v závislosti na teplotě žíhání jsou vyneseny na obr. 5. 30.

Koercivita vykazuje minimum po žíhání vzorku při 250 °C, což souvisí s relaxací amorfni struktury. Výrazné zvýšení H_c nad teplotou žíhání 530 °C je spojeno s krystalizací boridů železa. Tvorba nanokrystalů α - FeSi o velikosti cca 14 nm neměla na hodnoty H_c výrazný vliv, ale přispěla k prudkému zvýšení nasycené magnetické polarizace J_s , která u vzorku žíhaného při 530 °C vzroste z 1,45 na 1,64 T.



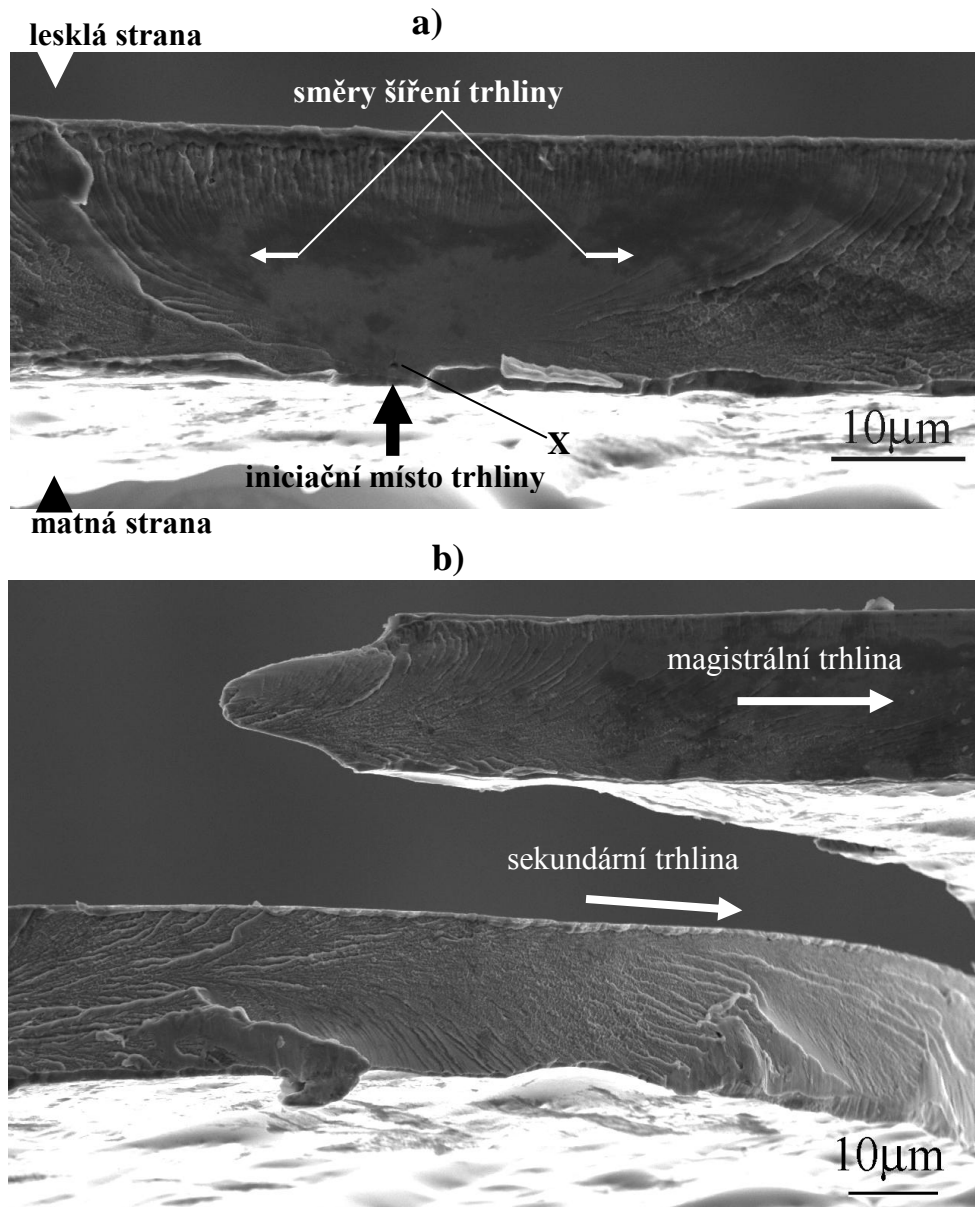
Obr. 5. 30. Závislosti koercivity, nasycené magnetické polarizace, remanentní magnetické polarizace a pravouhlosti v závislosti na teplotě žihání vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$.

Mechanické vlastnosti

Tahové namáhání

Průběh tahové zkoušky (závislost síly na dráze příčnicku) je pro slitinu FM2, z hlediska linearit a absence částí příslušících plastické deformace, stejný jako pro materiál FM1 a není z tohoto důvodu uveden. Mez pevnosti je $\sigma_m = 1316 \text{ MPa} \pm 198 \text{ MPa}$ a modul pružnosti $E = 240 \text{ GPa}$, což je hodnota vyšší v porovnání s materiálem FM1. O něco nižší hodnoty, $162 \div 165 \text{ GPa}$, byly naměřeny pro amorfní slitiny FeCoB [71] příp. $148 \div 164 \text{ GPa}$ pro FeCoSiB [72].

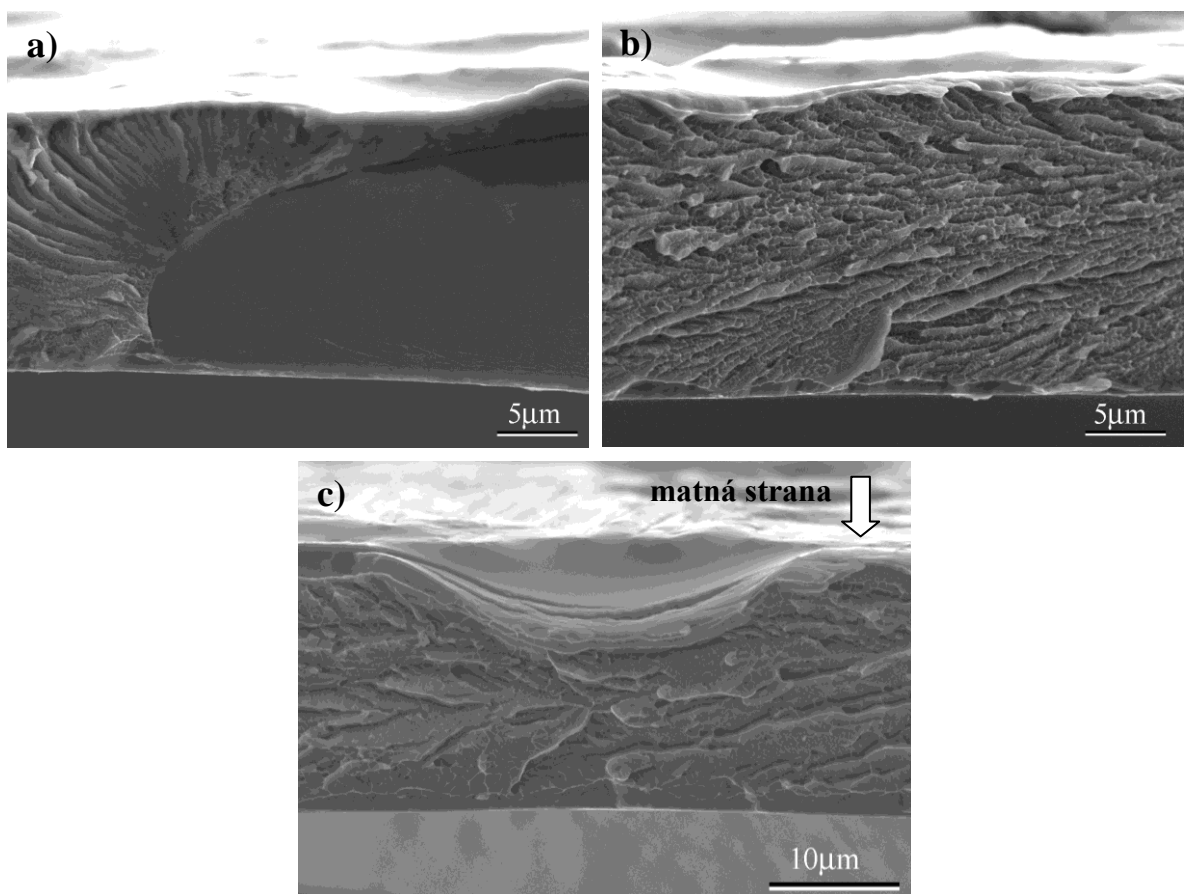
Lomová plocha byla pozorována pomocí SEM a je zachycena na obr. 5. 31 a 5. 32. Při zkoušce nebyla na vzorku ani na záznamu ze zkoušky pozorována žádná známka „plastické deformace“. Bod X (obr. 5. 31 a) vyznačuje defekt, který je iniciačním místem lomu. Od tohoto bodu se šířila trhлина na protější povrch a do obou stran, jak je vyznačeno v obrázku.



Obr. 5. 31. Iniciační místo lomu a) a rozdělení trhliny b) vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ pozorované SEM.

Obr. 5. 31. b, ukazuje typické rozdělení trhliny na magistrální a sekundární, která po určité vzdálenosti končí, neboť se odchýlila od roviny s maximálním skluzovým napětím a velikost její hnací síly byla menší než odpor kladený materiálem. Na obr. 5. 32. a, b, c jsou

zachyceny snímky z různých částí lomové plochy zobrazující opět komplexní povahu porušování tohoto materiálu, která je velmi obdobná jako u materiálu FM1. Hladká lomová plocha (obr. 5. 32. a) opět značí velmi rychlé šíření trhliny, k jejímuž zpomalení došlo na stupni, který je na obrázku jasně patrný. Tenké odlišné povrchové vrstvy jsou patrné i u tohoto materiálu (5. 32. b, c), avšak nejsou tak výrazné jako v případě materiálu FM1. Říčková kresba je jasně patrná na obr. 5. 32. c opět v povrchových vrstvách. Na tomto obrázku je rovněž jasně patrná výduť na matné straně s patrnými trhlinami v tenké povrchové vrstvě. Mechanismus porušování byl totožný jako v případě materiálu FM1 (kap. 5. 1). SEM nebyly pozorovány žádné defekty typu vměstků a bublin, ať už na površích nebo na lomových plochách.

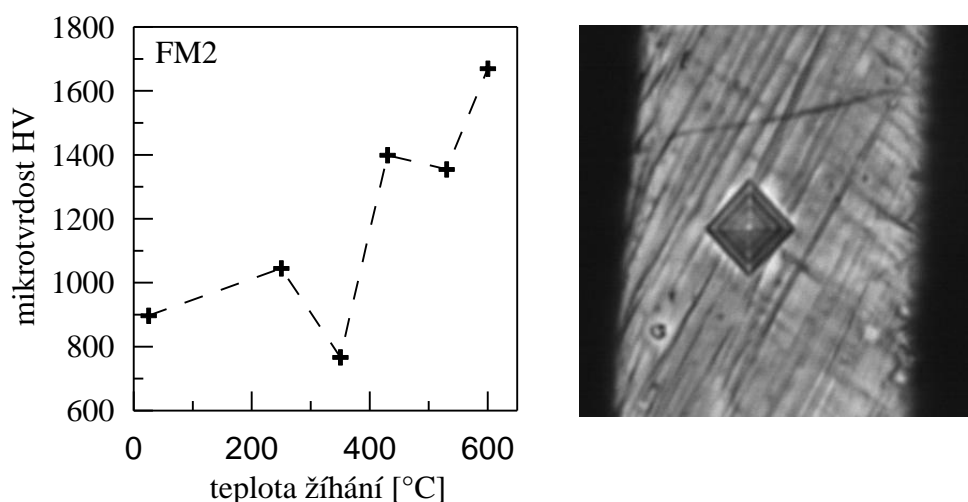


Obr. 5. 32. Lomové plochy vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ v původním stavu pozorované SEM

Mikrotvrдость

Výsledky měření mikrotvrlosti pro všechny stavy vzorku FM2 jsou vyneseny na obr. 5. 33, kde je současně také na obrázku vpravo vidět tvar vtisku vtačovacího Vickersova indentoru do plochy příčného řezu vzorku.

Směrodatná odchylka naměřených hodnot se pohybuje od $\pm 35\text{HV}$ pro AQ až po $\pm 86\text{HV}$ pro $530\text{ }^\circ\text{C}$. Hodnoty mikrotvrlosti nejsou podstatně ovlivněny přítomností povrchové krystalizace, neboť jsou měřeny na průřezu vzorku, tedy v objemu. K prudkému nárůstu mikrotvrlosti dochází ve stavu, kdy se v povrchu vzorku jak z lesklé, tak matné strany vyrovnává podílový obsah amorfni a krystalické fáze a v celém vzorku je přibližně 1/3 zkrystalizovaná (tj. při $430\text{ }^\circ\text{C}$).



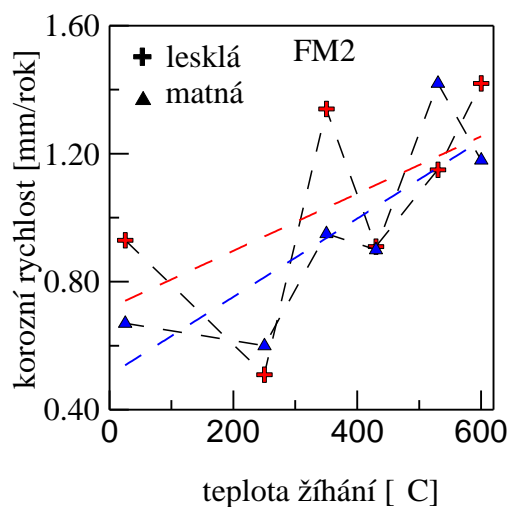
Obr. 5. 33. Závislost mikrotvrlosti na teplotě žhání (vlevo), vzhled vtisku indentoru na vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ v původním stavu (vpravo).

Žháním při $530\text{ }^\circ\text{C}$ se mikrotvrlost výrazně nemění. Zvýšení lze pozorovat po žhání při $600\text{ }^\circ\text{C}$, kdy hodnoty mikrotvrlosti ovlivňují tvořící se nanokrystaly tvrdých boridů železa.

Chemické vlastnosti

Korozní odolnost studovaného materiálu měřená pomocí polarizačního testu pro lesklou (+) a matnou (\blacktriangle) stranu vzorku v závislosti na jeho strukturním stavu je zobrazena na obr. 5. 34. Naměřené hodnoty pro obě strany vzorku byly proloženy přímkami (červená pro lesklou stranu, modrá pro matnou stranu). Korozní rychlost z lesklé strany je u vzorku v původním (AQ) stavu vyšší v porovnání s matnou, což je dáno vyšším obsahem nanokrystalů a tím také vyšším podílem hranic mezi těmito nanokrystaly a amorfni maticí. Tento stav setrvává až do stavu, kdy byl vzorek žhán při $430\text{ }^\circ\text{C}$. Z porovnání směrnice přímek je však zřejmé, že korozní rychlost roste v závislosti na žhání vzorku rychleji pro matnou stranu. To lze připsat přítomnosti výstupků a především dutin na matné straně (viz obr. 5. 18. b, d), které zvětšují kontaktní plochu vzorku s chemickým prostředím. Nad

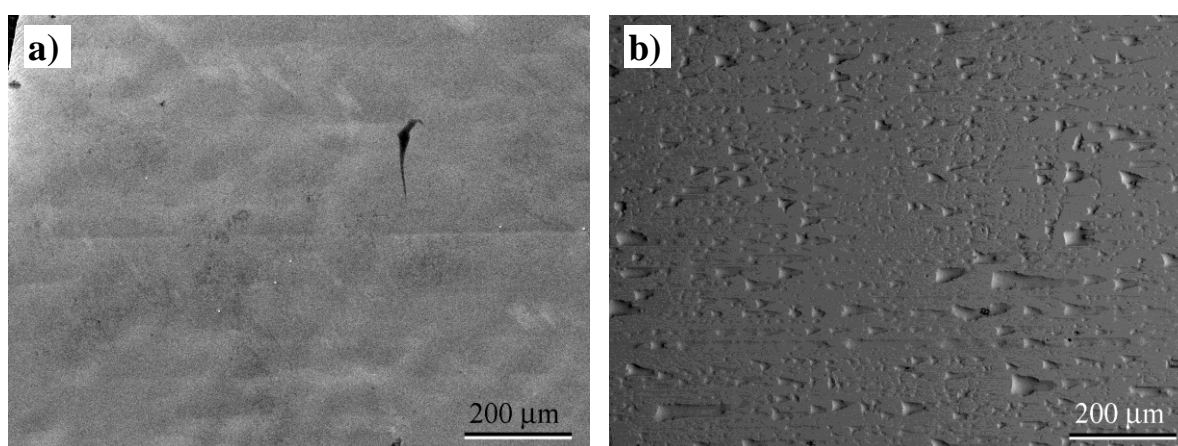
teplotou 430 °C se korozní rychlosti pro obě strany vyrovnávají, podobně jako u vzorku FM1.



Obr. 5. 34. Korozní rychlost v závislosti na teplotě žhání vzorků měřená z matné (▲) a z lesklé (+) strany vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$; červená a modrá přímka – viz text.

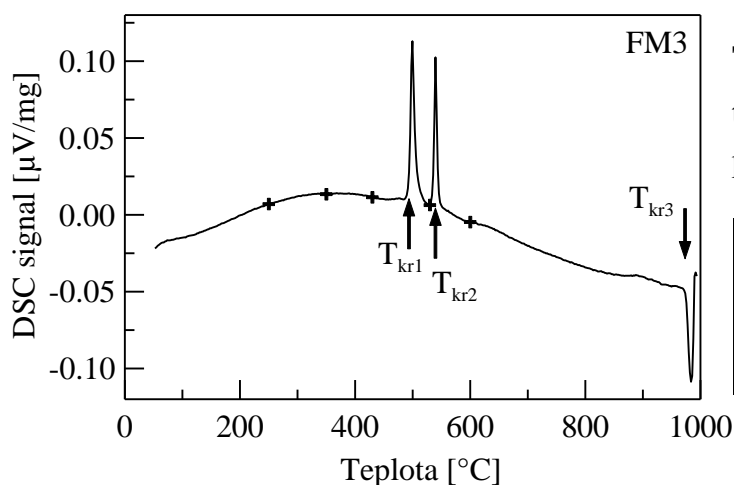
5. 3. Systém FeNiNbCuSiB – FM3

Materiál s nominálním chemickým složením $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ [at.%] a označením FM3 byl dodán také ve formě pásku s průměrnými rozměry: $\delta = 9,74 \pm 0,01$ mm a $t = 22,20 \pm 1,20$ μm . Povrchové reliéfy lesklé (obr. 5. 35. a) a matné (obr. 5. 35. b) strany vzorku s odpovídajícími strukturními nehomogenitami jsou velmi podobné jako u vzorků FM1 a FM2.



Obr. 5. 35. Lesklý a) a matný b) povrch vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ pozorovaný pomocí SEM.

Termická analýza



Tab. 5. 12. Krystalizační teploty stanovené z DSC křivky.

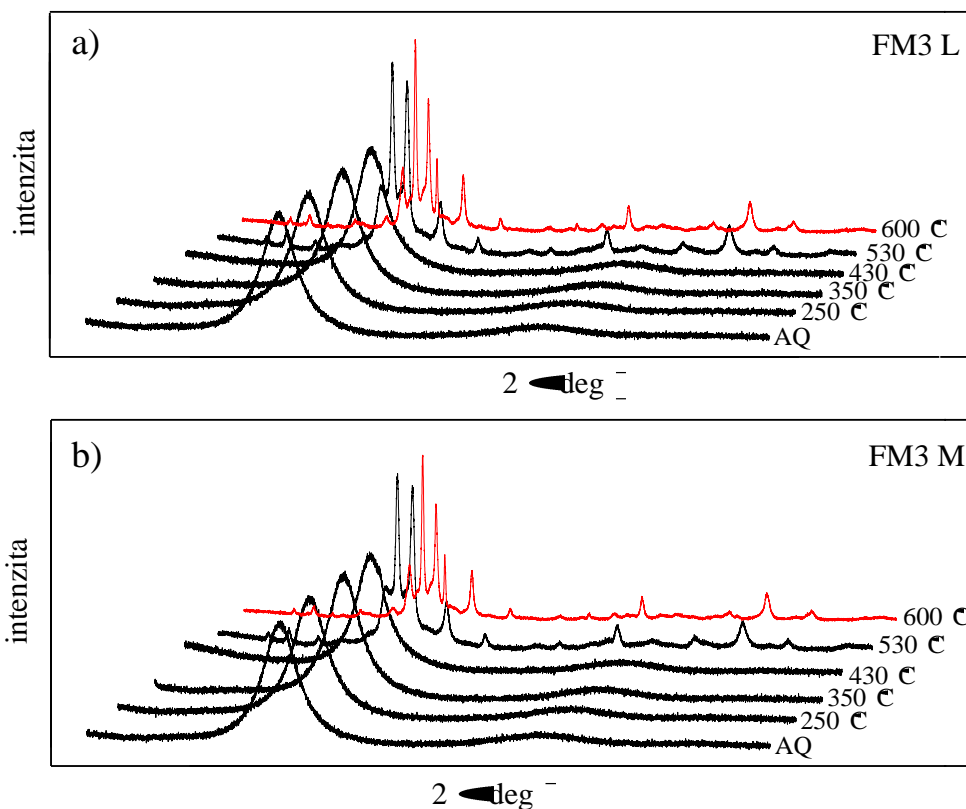
FM3	T_{kr1}	T_{kr2}	T_{kr3}
	[°C]	[°C]	[°C]
	491	535	973

Obr. 5. 36. DSC křivka vzorku $Fe_{33,5}Ni_{40}Nb_3Cu_1Si_{13,5}B_9$; T_{kr} – teplota krystalizace, křížkem jsou vyznačeny teploty žíhání (T_a).

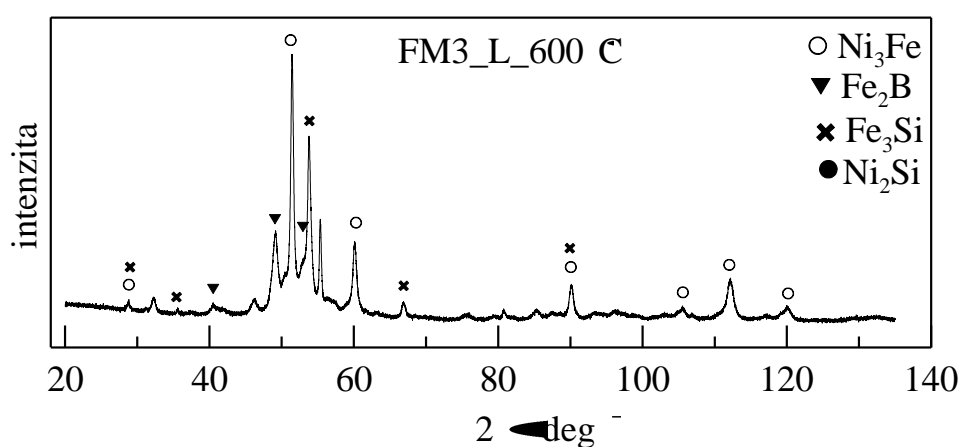
Na obr. 5. 36 je vynesena DSC křivka studovaného materiálu. Výrazné exotermické píky odpovídají krystalizačnímu procesu. Při teplotě $T_{kr1} = 491$ °C dochází k tvorbě nanokrystalů $\alpha - (FeNi)Si$ v souladu s pracemi jiných autorů. Např. v práci [73] byla stanovena krystalizační teplota pro stejnou slitinu z teplotní závislosti elektrického odporu při rychlosti růstu teploty 16 K/min na 507 °C. Další exotermický pík souvisí s tvorbou boridů železa. Interpretace posledního píku ($T = 973$ °C), který je naopak endotermický není zcela jednoznačná. Jednak by mohl odpovídat přeměně mřížky bcc na fcc (přechod pro $\alpha - Fe \rightarrow \gamma - Fe$ je při 910 °C [74]), nebo může docházet k natavení vzorku. Jelikož tento pík nespadá do teplotního intervalu, ve kterém byly vzorky studovány, nebyla tomuto nadále věnována pozornost. Teploty žíhání, T_a , jsou na obr. 5. 36 vyznačeny křížkem a byly zvoleny stejné, jako u předešlých vzorků.

Rentgenová difrakce

Na obr. 5. 37. a, b jsou zobrazena spektra vzorků v jednotlivých stavech, odpovídajících tepelnému zpracování, měřená z lesklé (a) a matné (b) strany. Spektra až do teploty žíhání 430 °C reprezentují amorfní strukturu vzorků se dvěma širokými čarami s maximy $2\theta = 52,4^\circ$ a $96,5^\circ$. Na spektrech vzorků vyžíhaných při 530 °C a 600 °C jsou vidět další úzké čáry, které ukazují na přítomnost krystalických fází. Pozice píků jednotlivých krystalických fází jsou vyznačeny na rentgenovém spektru vzorku po žíhání při teplotě 600 °C na obr. 5. 38. Ve spektru byly detekovány fáze Ni_3Fe , Fe_3Si , Ni_2Si a Fe_2B .



Obr. 5. 37. Rentgenová spektra vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ snímaná z lesklé a) a matné b) strany vzorku v původním stavu (AQ) a po žihání při uvedených teplotách.



Obr. 5. 38. Rentgenové spektrum vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ žíhaném při 600 °C s přiřazenými fázemi.

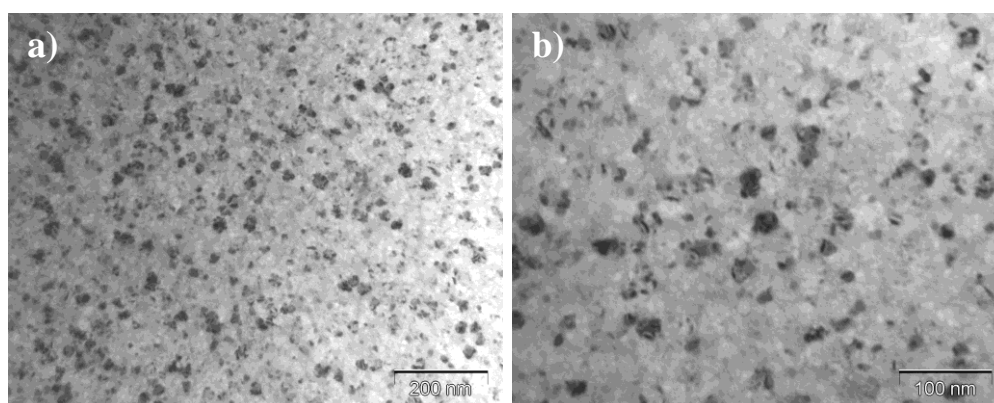
Z parametrů prvního (110) píku, polohy a standardní odchylky, byly vypočítány průměrné velikosti nanokrystalů, stejně jako u vzorků FM1 a FM2. Výsledky jsou uvedeny v tab. 5. 13.

Na obr. 5. 39 jsou snímky z transmisní elektronové mikroskopie vzorku po žihání při teplotě 530 °C. Na snímcích jsou patrné nanokrystaly, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí 10 ÷ 30 nm, přičemž největší zastoupení mají nanokrystaly o velikosti ~ 20 nm.

Tento výsledek je v dobré shodě s velikostí nanokrystalů určených z rentgenových spekter vzorku ve stejném stavu a uvedených v tab. 5. 13.

Tab. 5. 13. Průměrná velikost zrn, D, spočítaná z prvního píku (110) spekter měřených z lesklé a matné strany pro všechny stavy vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

FM3	AQ	250°C	350°C	430°C	530°C	600°C
D_L [nm]	-	-	-	-	19,0	28,4
D_M [nm]	-	-	-	-	19,0	29,4



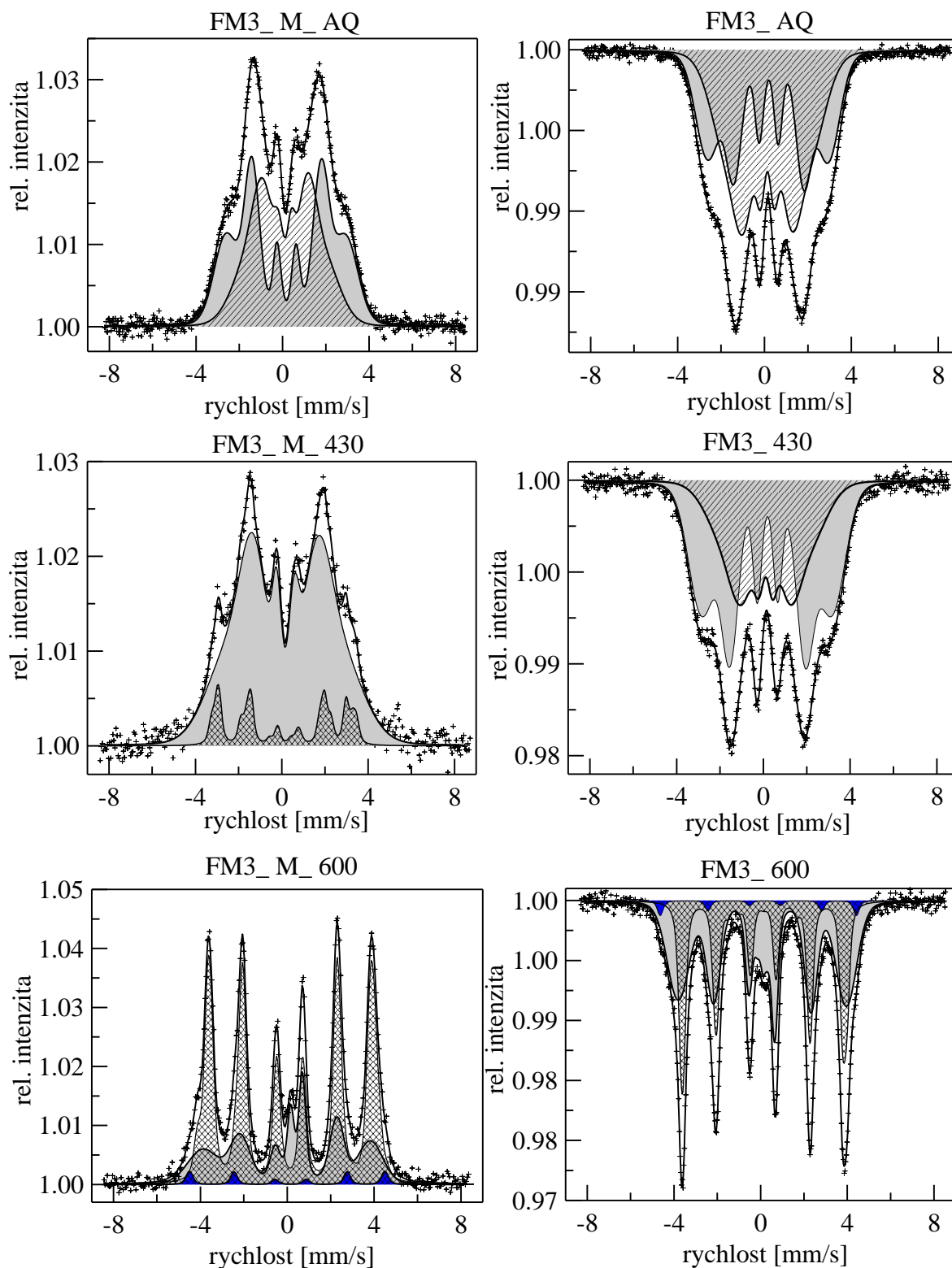
Obr. 5. 39. TEM vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ žíhaném při teplotě 530 °C; zvětšení: 140 000 a), 170 000 b).

Mössbauerova spektroskopie

Vliv tepelného zpracování na změny hyperjemných parametrů a fázové složení.

Mössbauerovská spektra vzorku v původním stavu (AQ) a po tepelném zpracování při teplotách 430 °C a 600 °C pro matnou stranu (CEMS) a objem vzorku (TMS) jsou na obr. 5. 40. Spektra byla prokládána na základě stejného modelu použitého dříve (vzorky FM1 a FM2). Až do teploty 350 °C nebyla jak v objemu, tak na povrchu detekována krystalická fáze. První komponenty, reprezentující krystalickou fázi se ukazují v CEMS spektru matné strany vzorku po žíhání při 430 °C. Obsah krystalické fáze je 13 % a hyperjemné parametry odpovídají fázi α - (FeNi)Si. Při teplotách žíhání 530 °C a 600 °C pak nanokrystalizace pokračuje růstem podílu krystalické fáze na úkor amorfni matrice. Tvorba další krystalické fáze (pravděpodobně boridů) byla detekována až při teplotě žíhání 600 °C a to pouze v malém množství. Vzhledem k tomu, že sub-spektra reprezentující fáze boridů jsou obtížně odlišitelná od subspekter nanokrystalické fáze α - (FeNi)Si a částečně

„skrytá“ v distribuci reprezentující zbytkovou amorfni matrici, je jejich identifikace a relativní zastoupení ve vzorku pouze orientační.



Obr. 5. 40. Mössbauerovská spektra vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ v původním stavu (AQ) a po žihání při teplotách uvedených nad příslušným obrázkem. V levém sloupci jsou spektra matného povrchu (CEMS) a napravo spektra (TMS) reprezentující objem.

Tab. 5. 14. Střední hodnoty hyperjemné indukce a relativní zastoupení příslušné komponenty v CEMS spektrech vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Odchylyky: B_{mean} : $\pm 0,3 \text{ T}$, A : $\pm 1,6 \%$.

CEMS							
LESKLÁ				MATNÁ			
stav	komponenta	B [T]	podíl A [%]	stav	komponenta	B[T]	podíl A [%]
AQ	C_{hf} (amorfní)	17,2	53	AQ	C_{hf} (amorfní)	16,2	68
	C_{lf} (amorfní)	10,8	47		C_{lf} (amorfní)	8,8	32
250	C_{hf} (amorfní)	17,3	82	250	C_{hf} (amorfní)	17,0	78
	C_{lf} (amorfní)	7,0	18		C_{lf} (amorfní)	6,0	22
350	C_{hf} (amorfní)	17,5	82	350	C_{hf} (amorfní)	17,5	82
	C_{lf} (amorfní)	7,8	18		C_{lf} (amorfní)	7,6	18
430	C_{hf} (amorfní)	18,4	75	430	C_{hf} (amorfní)	15,5	87
	C_{lf} (amorfní)	9,3	25		$\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$	19,3	13
530	C_{hf} (amorfní)	22,6	36	530	C_{hf} (amorfní)	23,3	39
	$\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$	23,8	60		$\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$	23,4	55
	Fe_2B	28,7	4		Fe_2B	28,1	6
600	C_{hf} (amorfní)	23,6	20	600	C_{hf} (amorfní)	23,9	28
	$\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$	23,5	74		$\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$	23,6	70
	$\text{Fe}_2\text{B}, \text{Fe}_3\text{B}$	26,4	6		$\text{Fe}_2\text{B}, \text{Fe}_3\text{B}$	27,9	2

Celková střední hodnota hyperjemné indukce $\langle B \rangle$ amorfní fáze:

$$\langle B \rangle = (B_{\text{meanhf}} A_{\text{hf}} + B_{\text{meanlf}} A_{\text{lf}}) / (A_{\text{hf}} + A_{\text{lf}}), \quad (5. 2)$$

vzorku v AQ stavu je 14 T. Tato hodnota je v dobré shodě s údajem uvedeným pro stejnou slitinu v práci [73]. S teplotou žíhání se $\langle B \rangle$ zvyšuje přibližně lineárně až do teploty 430 °C, kdy dosahuje hodnotu 15,8 T. V okamžiku, kdy ve vzorku dochází ke krystalizaci ($T_a = 530 \text{ °C}$) se hodnota $\langle B \rangle$ zvýší na 24 T. Obě fáze (krystalická $\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$ i amorfní) vykazují téměř stejné střední hodnoty hyperjemné indukce, jak je zřejmé z tab. 5. 15. Z toho lze usuzovat, že část Ni zůstává v amorfní matici. Z výsledků je dále zřejmé, že náhrada železa niklem výrazně snižuje Curieovu teplotu amorfní fáze a zvyšuje teplotu první krystalizace. Z měření povrchů (CEMS, tab. 5. 14) je vidět, že u tohoto vzorku nebyla pozorována tvorba oxidů, jak tomu bylo u vzorků FM1 a FM2. To lze jednoznačně

přisoudit přítomnosti niklu, který přispívá k větší chemické stabilitě materiálů. Ni patří mezi legující prvky austenitických korozivzdorných ocelí.

Tab. 5. 15. Střední hodnoty hyperjemné indukce a relativní zastoupení příslušné komponenty v TMS spektrech vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Odchyly: B_{mean} : $\pm 0,5$ [T], A: $\pm 1,8$ [%].

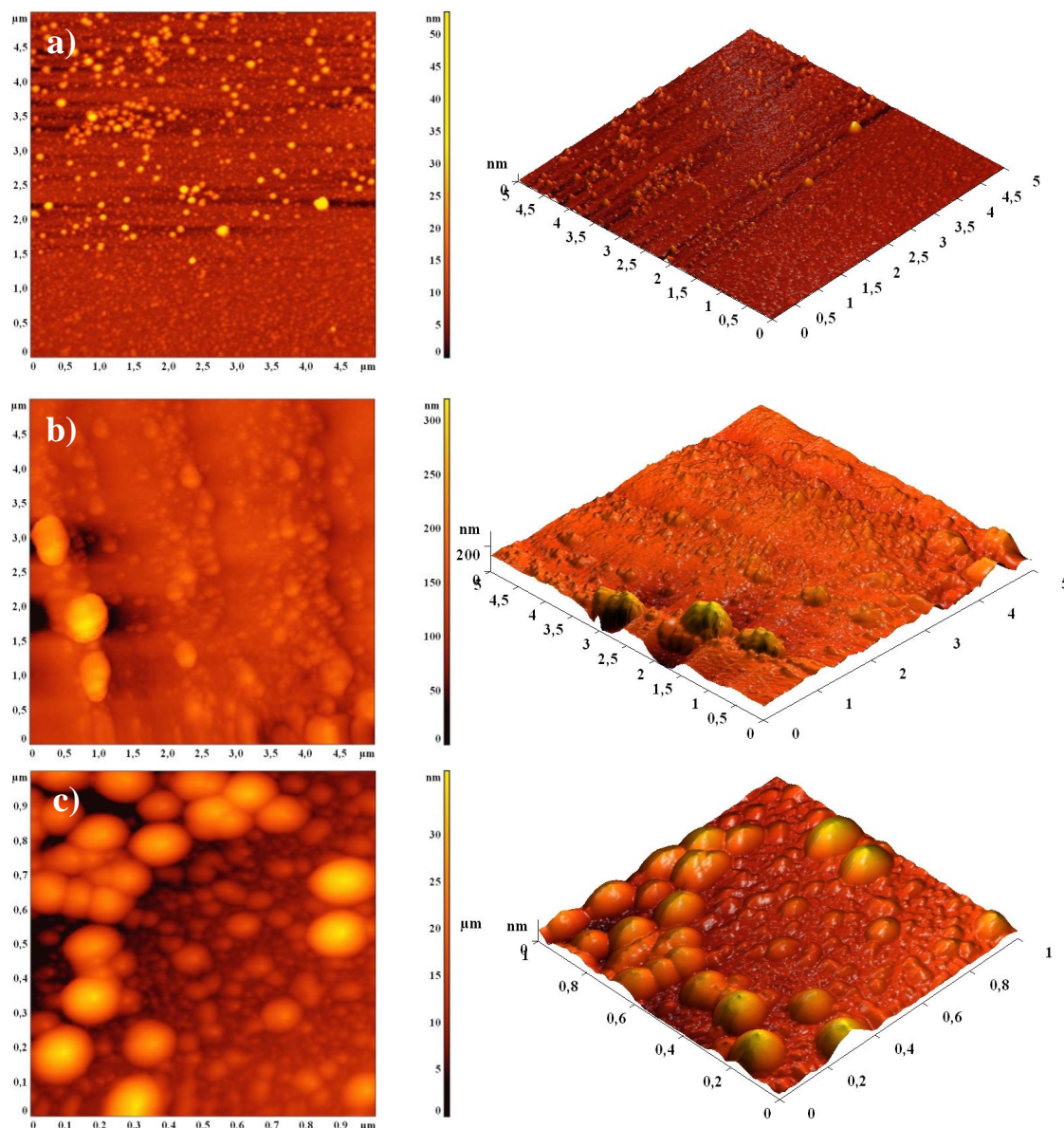
Transmise (TMS)			
stav	komponenta	B [T]	podíl A [%]
AQ	C_{hf} (amorfní)	17,2	44
	C_{lf} (amorfní)	11,4	56
250	C_{hf} (amorfní)	18,2	55
	C_{lf} (amorfní)	11,2	45
350	C_{hf} (amorfní)	17,8	67
	C_{lf} (amorfní)	10,7	33
430	C_{hf} (amorfní)	18,6	62
	C_{lf} (amorfní)	11,5	38
530	C_{hf} (amorfní)	24,4	70
	α - (FeNi)Si	23,0	30
600	C_{hf} (amorfní)	24,1	59
	α - (FeNi)Si	23,4	38
	Fe_3B , Fe_2B	28,1	3

Kombinací výsledků Mössbauerovy spektroskopie a XRD měření byla vypočítána (rovnice 3. 14) tloušťka, Λ , mezizrnné amorfní fáze. Pro $T_a = 530$ °C je $\Lambda = 19$ nm.

Měření AFM ukázala, že struktura lesklého a matného povrchu je stejně jako u předchozích dvou studovaných materiálů odlišná. Na obr. 5. 41. a až c, je zachycena morfologie lesklého a matného povrch vzorku žíhaného při 530 °C. Z obrázku jasně patrná rozdílná velikost nanokrystalů nebyla potvrzena XRD měřeními tab. 5. 13. Je to dáno penetrační hloubkou záření u této metody (XRD), kdy dochází i k měření části objemu vzorku.

Odlišné vlastnosti lesklé a matné strany pásku tedy ovlivňují průběh krystalizace a rovněž tyto krystalizační procesy probíhají odlišně v tenkých povrchových vrstvách a v objemu vzorku.

Analýzou naměřených ploch, které jsou na obr. 5. 41. a, b byla zjištěna drsnost povrchu $S_a = 45$ nm pro lesklou stranu a $S_a = 66$ nm pro stranu matnou.



Obr. 5. 41. Povrch lesklé a, c) a matné b) strany vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ žíhaného při $530\text{ }^\circ\text{C}$: a) $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, b) $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, c) detail, $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$, Vpravo vždy 3D zobrazení daného snímku.

Citlivost hyperjenných parametrů na tahové namáhání vzorku

Vzorek FM3 v AQ stavu byl podobně jako vzorky FM1 a FM2 podroben tahovému namáhání při současném měření Mössbauerových spekter. Vzorek byl podroben mechanickému namáhání jak v transmisiním uspořádání, tak v uspořádání na odraz. Použitá zařízení pro tahové namáhání, strukturní model a s ním spojený způsob zpracování naměřených spekter je stejný jako u předchozích vzorků.

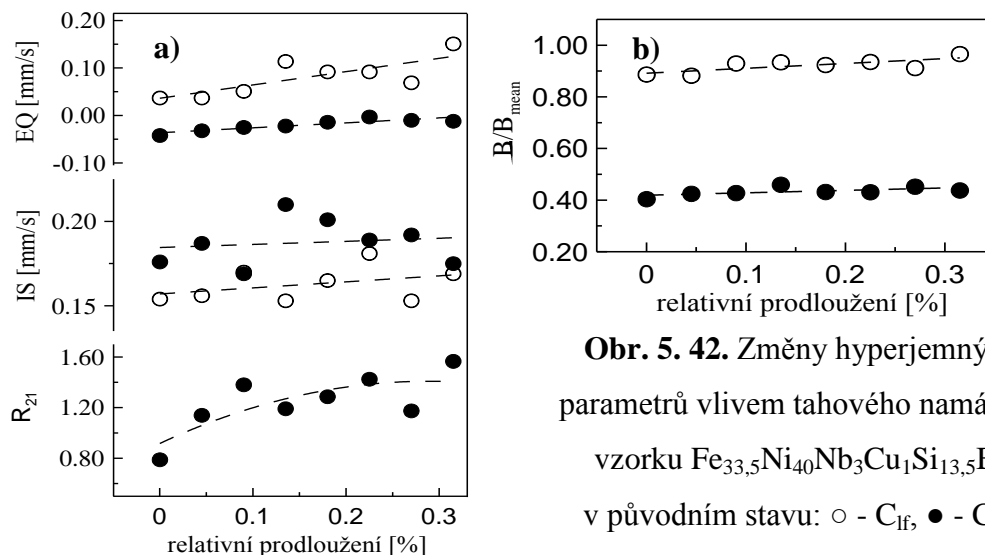
Část získaných výsledků (TMS) byla prezentována na mezinárodním semináři „Mössbauer Spectroscopy in Material Science 2008“ a publikována ve sborníku. Tato publikace je

v příloze č. 4. Zde jsou uvedeny výsledky ve zkrácené formě. Výsledky analýzy spekter vzorku AQ v nezatíženém stavu jsou uvedeny v tab. 5. 16 a změny hyperjemných parametrů vyvolané tahovým namáháním vzorku v AQ jsou na obr. 5. 42.

Tab. 5. 16. Hyperjemné parametry vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ v původním stavu.

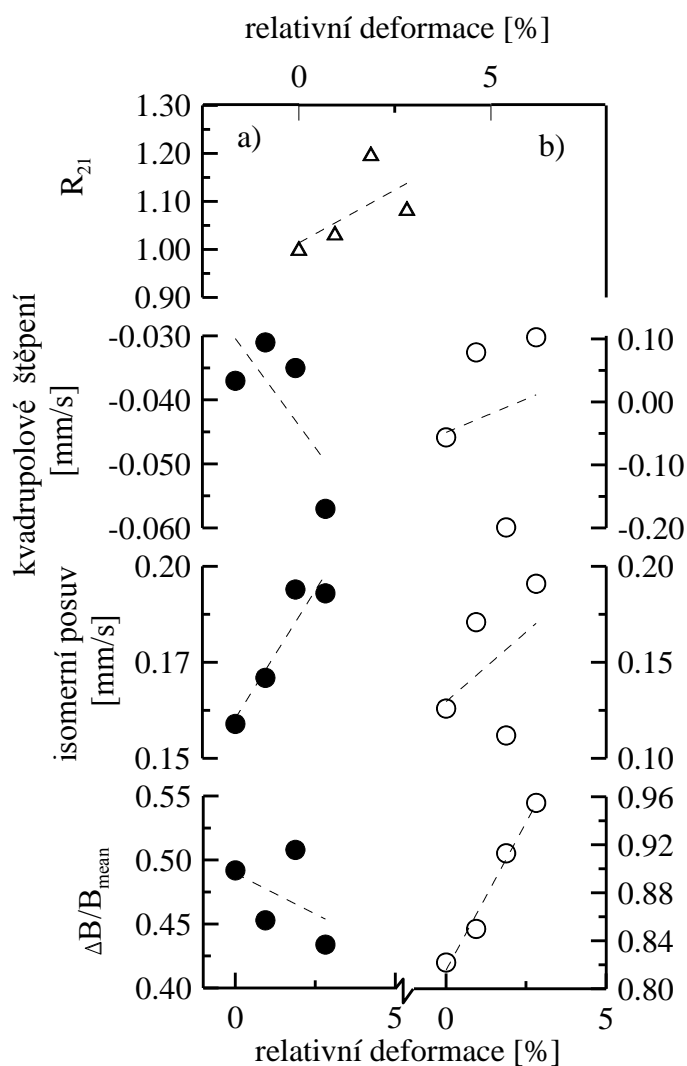
FM3	C_{hf}	C_{lf}
B_{mean} [T]	$17,2 \pm 0,1$	$11,4 \pm 0,1$
ΔB [T]	6,9	10,1
I [%]	44,1	55,9
IS [mm/s]	$0,18 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,1$
EQ [mm/s]	$-0,04 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
R_{21}	$0,79 \pm 0,01$	

Z obr. 5. 42. a, je patrné, že kvadrupolové štěpení má téměř nulovou hodnotu pro vzorek v nezatíženém AQ stavu, která roste lineárně u nízkopolní komponenty se zatížením vzorku, zatímco u vysokopolní komponenty se v rámci chyby nemění. Znamená to, s ohledem na použitý model, že klastry s dominujícími magnetickými atomy (C_{hf}) se deformují vlivem působícího tahového napětí menší měrou než klastry s převládajícími atomy typu Nb, Cu a B. Isomerní posuv se mění nepatrně, což nasvědčuje tomu, že nedochází k výraznému chemickému přeuspořádání v klastrech. Parametr R_{21} má v AQ stavu vzorku hodnotu 0,8 a tato hodnota roste s přiloženým namáháním až na hodnotu kolem 1,4.



Obr. 5. 42. Změny hyperjemných parametrů vlivem tahového namáhání vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ v původním stavu: \circ - C_{lf} , \bullet - C_{hf} .

Tato tendence je stejná jako u předchozích vzorků a znamená to, že se magnetické momenty v doménách uspořádávají v celém objemu do směru přiloženého tahového namáhání a tedy kolmo ke směru γ - záření.



Obr. 5. 43. Závislost změn hyperjemných parametrů vlivem mechanického namáhání lesklého povrchu vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ v původním stavu: \circ - C_{if} , \bullet - C_{hf} , Δ - platí pro obě komponenty.

Na obr. 5. 42. b, je vynesena závislost poměru standardní odchylky ΔB a střední hodnoty magnetické indukce B_{mean} pro obě komponenty. Zatímco B_{mean} se výrazně nemění, ΔB roste přibližně lineárně s namáháním vzorku, ale rozdíly mezi počáteční hodnotou (AQ stav) a na konci experimentu jsou přibližně stejné pro obě komponenty, 8 a 9 %, což je poněkud odlišný výsledek, než byl u vzorku FM2. Příčinou je pravděpodobně odlišné chemické složení klastrů a pevnost vazby mezi atomy jimiž jsou tvořeny. Vzhledem k tomu, že se jedná o první výsledky tohoto druhu, je třeba tyto rozdíly sledovat i na jiných materiálech.

Na obr. 5. 43, jsou zachyceny změny hyperjemných parametrů získaných analýzou CEMS spektra lesklého povrchu FM3 vzorku. Také u tohoto vzorku byla spektra nejdříve prokládána se dvěma hodnotami parametru R_{21} pro komponenty C_{hf} a C_{if} . Vzhledem

k tomu, že hodnoty byly v rámci chyby stejné, použili jsme pouze jeden parametr R_{21} pro obě komponenty a výsledek je uveden v horním panelu obr. 5. 43. Ostatní parametry se mění s deformací podobně jako u předchozích vzorků.

Magnetické vlastnosti

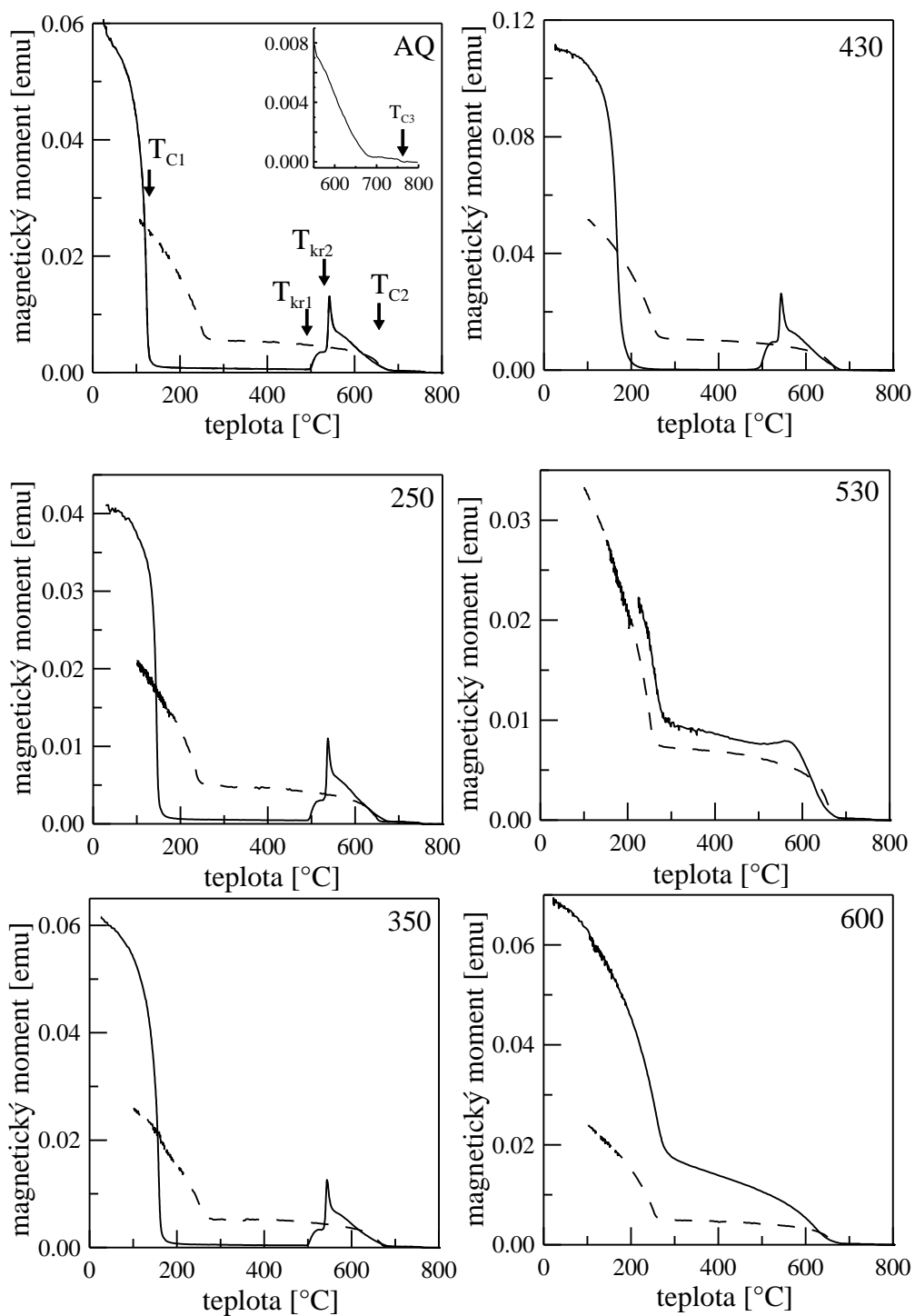
Termomagnetické křivky

Termomagnetické křivky pro slitinu FM3 jsou na obr. 5. 44 a z nich stanovené kritické teploty v tab. 5. 17 stanovené s chybou ± 4 °C. Na křivce vzorku v původním stavu (AQ) jsou vyznačeny kritické teploty T_{C1} - Curieova teplota amorfni fáze, T_{kr1} - krystalizační teplota nanokrystalů (FeNi)Si, T_{kr2} - krystalizační teplota boridů Fe_3B , T_{C2} - Curieova teplota α - (FeNi)Si nanokrystalů. V detailu termomagnetické křivky vzorku v AQ stavu je vyznačena teplota T_{C3} , která je vyšší (viz tab. 5. 17) než Curieova teplota čistého Fe_2B (740 °C). Jedná se zřejmě o fázi, jejíž identifikace vyžaduje nová detailnější měření. Nad teplotou T_{C3} je vzorek paramagnetický.

Teplota T_{C1} mírně roste s žiháním vzorků do teploty 430 °C, kdy není prokazatelná objemová krystalizace (viz. tab. 5. 15) pravděpodobně vlivem relaxace a topologického přeuspořádání atomů.

S tvorbou krystalické fáze α - (FeNi)Si se mění chemické složení amorfni matrice a T_{C1} vzroste na hodnotu (250 ÷ 255) °C. Při poklesu teploty přechází z paramagnetického do feromagnetického stavu nejdříve námi ne zcela přesně určená fáze, pak α - (FeNi)Si a pod teplotou ~ 255 °C zbytková amorfni fáze. Přejchod zbytkové amorfni fáze z paramagnetického do feromagnetického stavu probíhá při poklesu teploty vždy kolem $T_{C1}' = (255 \pm 4)$ °C. Z toho se dá usuzovat na stabilitu chemického složení vzorků i po zahřátí na relativně vysokou teplotu 800 °C.

U vzorků žiháných při 530 °C a 600 °C již nelze z termomagnetických křivek spolehlivě stanovit teploty, při níž vznikají (transformují) fáze boridů. Z termomagnetických křivek je také vidět, že hlavním nositelem magnetického momentu systému není u vzorku FM3 krystalická fáze α - (FeNi)Si jak tomu bylo u vzorků FM1 (α - Fe) a FM2 (α - FeSi), ale významný vliv má i zbytková amorfni matrice. To je i v souladu s výsledky mössbauerovské analýzy. Zatímco u vzorků FM1 a FM2 jsou střední hodnoty hyperjemné indukce amorfni matrice výrazně nižší (24 T a 17 T) než střední hodnoty hyperjemné indukce krystalických fází (33 T a 31 T), u vzorku FM3 jsou tyto hodnoty srovnatelné (tab. 5. 14 a 5. 15).

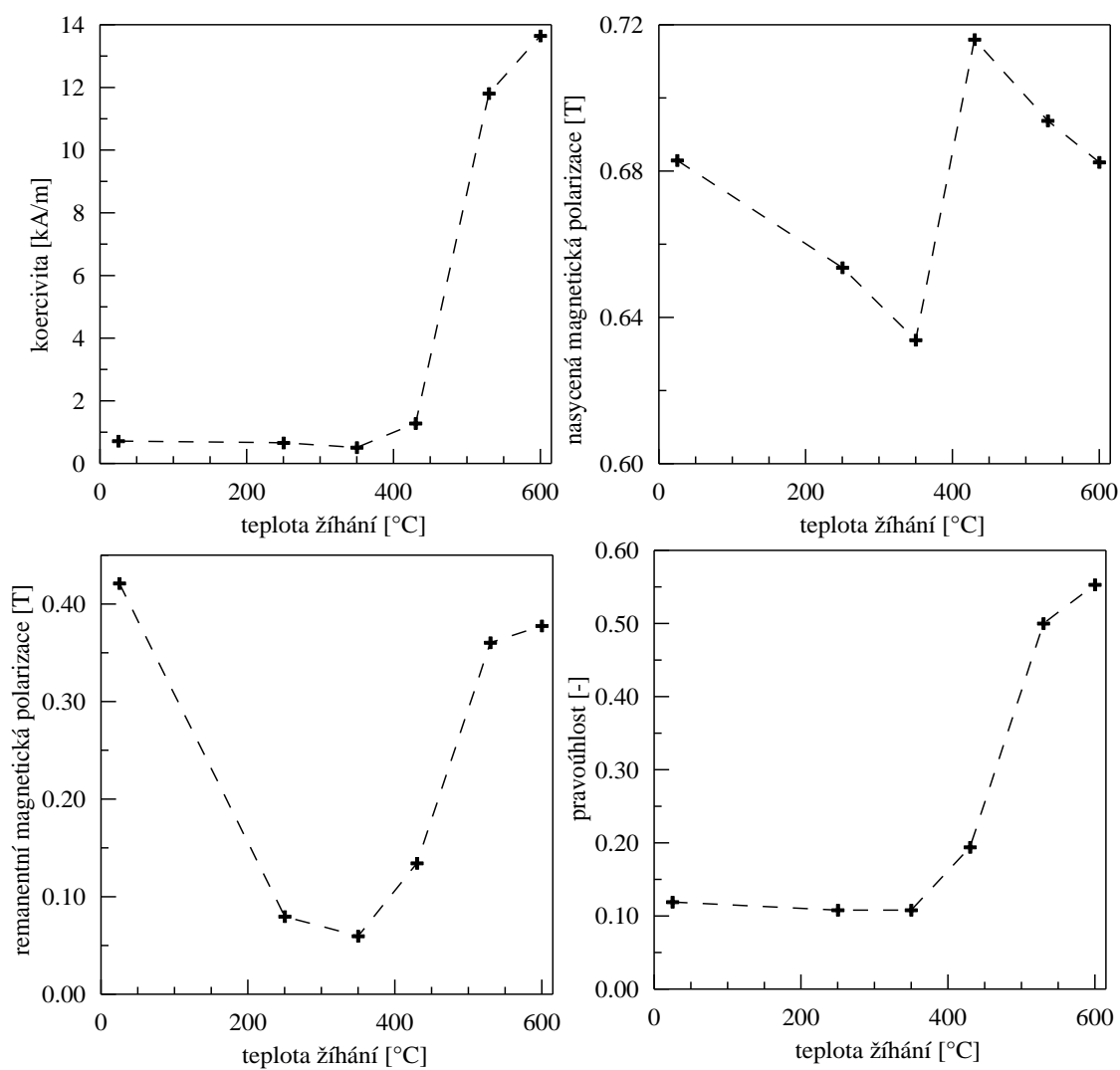


Obr. 5. 44. Termomagnetické křivky vzorku $\text{Fe}_{33.5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ v původním stavu (AQ) a po tepelném zpracování při teplotách uvedených u jednotlivých křivek; T_C - Curieova teplota, T_{kr} - teplota krystalizace.

Tab. 5. 17. Curieovy a krystalizační teploty získané extrapolací z naměřených termomagnetických křivek vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

FM3	T_{C1}	T_{C1}'	T_{kr1}	T_{kr2}	T_{C2}	T_{C3}
	(FeNi)Si	Fe_3B	(FeNi)Si	Fe_2B	(FeNi)Si	Fe_2B
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
AQ	121	255	497	539	660	756
250	144	255	493	534	655	750
350	154	255	497	540	661	760
430	166	255	494	539	663	758
530		255			657	759
600		255			663	760

Změny magnetických parametrů vlivem žhání vzorku



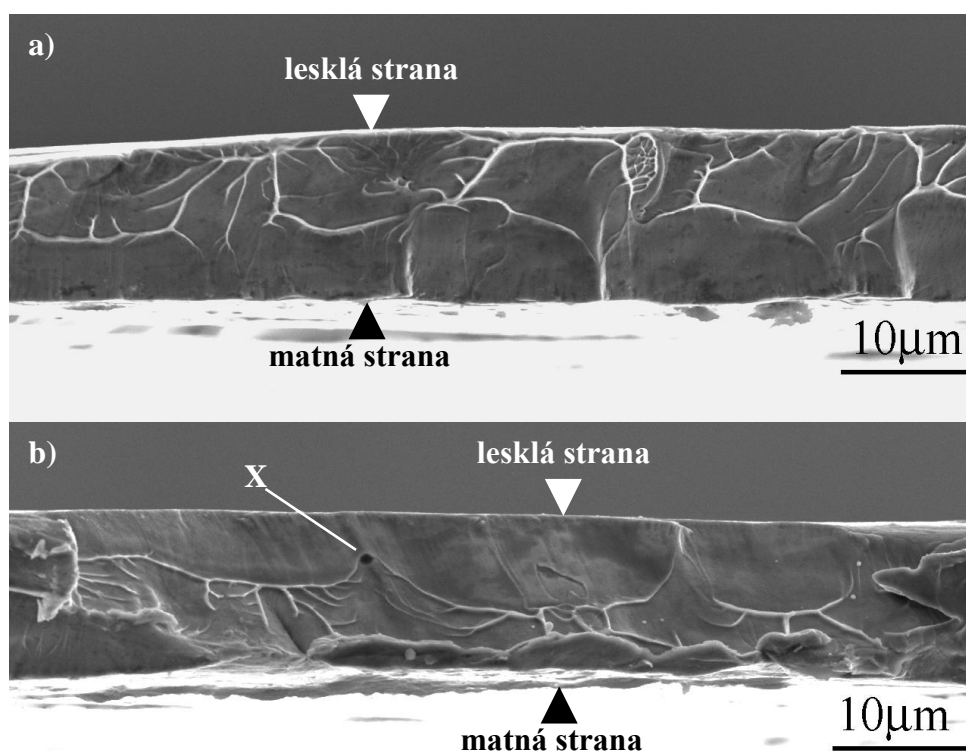
Obr. 5. 45. Závislosti koercivity, nasycené magnetické polarizace, remanentní magnetické polarizace a pravouhlosti v závislosti na teplotě žhání vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

Hodnoty koercivity, H_c , nasycené magnetické polarizace, J_s , remanentní magnetické polarizace, J_r , a pravoúhlosti získané měřením hysterezních smyček za pokojové teploty vzorku FM3 v závislosti na teplotě žíhání jsou vyneseny na obr. 5. 45. Ze závislosti je vidět různá odezva jednotlivých parametrů na stav vzorku. Pro teploty žíhání vzorku do 350 °C dochází k poklesu jednotlivých magnetických charakteristik v důsledku relaxace amorfní struktury. Po žíhání vzorku při teplotě 430 °C se mírně zvýší hodnota koercivity, což souvisí se začínající povrchovou krystalizací prokázanou CEMS (tab. 5. 14) na matné straně vzorku. Výrazný vzrůst H_c nastává až po žíhání při vyšších teplotách, kdy dochází i k objemové krystalizaci.

Tvorbou nanokrystalů α - (FeNi)Si z amorfní matrice nedochází k výraznému zvýšení nasycené magnetické polarizace J_s , jak tomu bylo u vzorků FM1 a FM2, kde J_s vzrostlo oproti původnímu AQ stavu o ~ 13 %. U vzorku FM3 je tento nárůst pouze necelých 6 %.

Mechanické vlastnosti

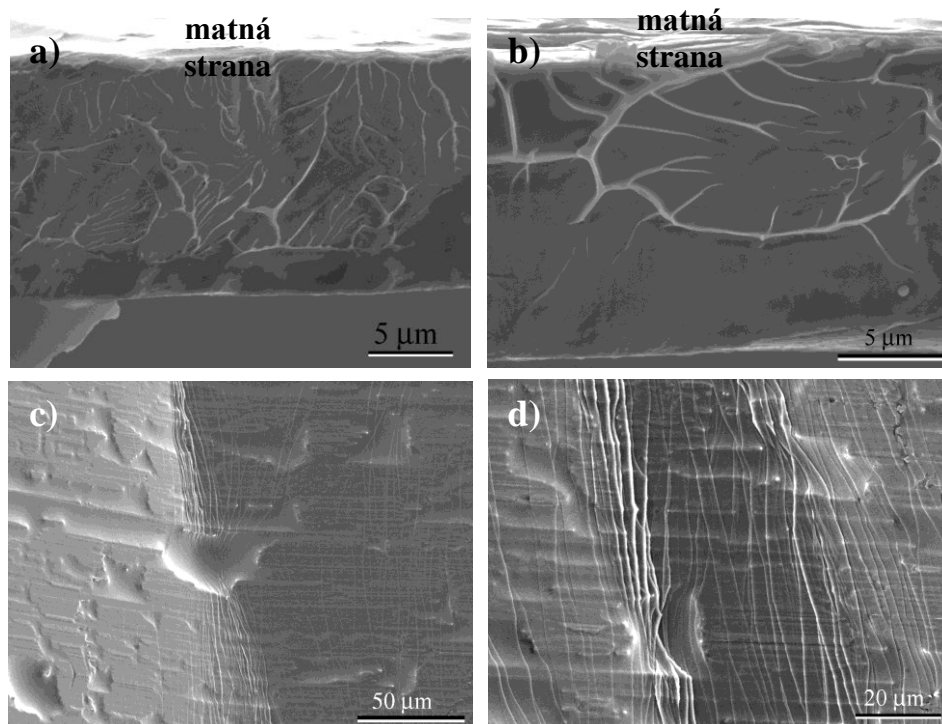
Tahové namáhání



Obr. 5. 46. Lomové plochy vzorku $Fe_{33,5}Ni_{40}Nb_3Cu_1Si_{13,5}B_9$ v původním stavu pozorované SEM.

Mez pevnosti byla stanovena za stejných podmínek jako u vzorků FM1 a FM2 a její hodnota je $\sigma_m = 1247 \pm 136$ MPa. Tato hodnota spadá do intervalu hodnot, které jsou uváděny pro amorfní materiály. Pro stanovení skutečné deformace vzorku byla využita, stejně jako v předchozích případech, metoda optické digitální korelace. Vypočítaný modul pružnosti $E = 190$ GPa je u tohoto vzorku nižší než u předchozích materiálů.

Na obr. 5. 46. jsou zachyceny lomové plochy s defekty podílejícími se na iniciaci trhliny. Lomová plocha tohoto vzorku se diametrálně liší od předchozích dvou slitin. Říčková kresba je jasně patrná po celé délce lomové plochy. Na obr. 5. 46. a je vidět, že trhlina postupuje z matného povrchu směrem k lesklému. V oblasti s říčkovou kresbou pak došlo k tvárnému dolomení. Na obr. 5. 46. b je příklad, kdy trhlina naopak postupovala z lesklého povrchu na matnou stranu. Říčková kresba je opět průvodním jevem tvárného dolomení. Bodem X je vyznačen defekt, který působil jako překážka při šíření trhliny. Defektů vyznačených bodem X, bylo nalezeno větší množství po celé délce lomové plochy.



Obr. 5. 47. a, b, lomové plochy; c, d, skluzové pásy vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ v původním stavu pozorované SEM.

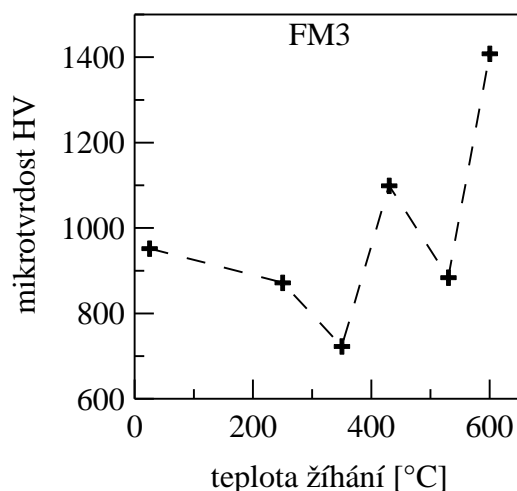
Rovněž se i přes pečlivé hledání nepodařilo najít jedno iniciační místo. Z tohoto důvodu lze usuzovat, že iniciačních míst bylo několik.

Na rozdíl od předchozích slitin FM1 a FM2, vzorky tohoto materiálu se po přetržení nerozpadaly na malé kousky. Lomová plocha měla sklon cca 45°, odpovídající rovině maximálního skluzového napětí. Vzhled lomové plochy (říčková kresba) odpovídá tvárnému chování materiálu (obr. 5. 47. a, b). Skluzové procesy probíhající v rovinách maximálního smykového napětí však nejsou brzděny zpevňovacími pochody a z tohoto důvodu se opět jedná o lom nestabilní. Tvárný lom byl pozorován např. u amorfní slitiny $\text{Fe}_{76}\text{Si}_8\text{B}_{16}$ a křehký lom u podobné slitiny, v níž část železa byla nahrazena chromem [75]. Jak na lesklé, tak na matné straně nebyla patrná tenká povrchová vrstva, která byla jasně viditelná u předchozích slitin FM1 a FM2.

Na obr. 5. 47. c, d jsou v různém zvětšení ukázány fotografie matné strany vzorku s patrnými deformačními zónami se skluzovými pásy vzniklými ohybem pásku při zpětném rázu po přetržení vzorku [75].

Mikrotvrdość

Výsledky měření mikrotvrdości pro všechny stavy vzorku FM3 jsou vyneseny na obr. 5. 48. Směrodatná odchylka naměřených hodnot se pohybuje od $\pm 37\text{HV}$ do $\pm 77\text{HV}$, přičemž nižším teplotám žihání přísluší nižší hodnoty směrodatné odchylky. Až do krystalizační teploty (491 °C) dochází vlivem relaxačních pochodů k poklesu hodnot mikrotvrdości. Vlivem nanokrystalizace pak tvrdost materiálu narůstá. Oba tyto jevy byly diskutovány v předcházejících kapitolách.

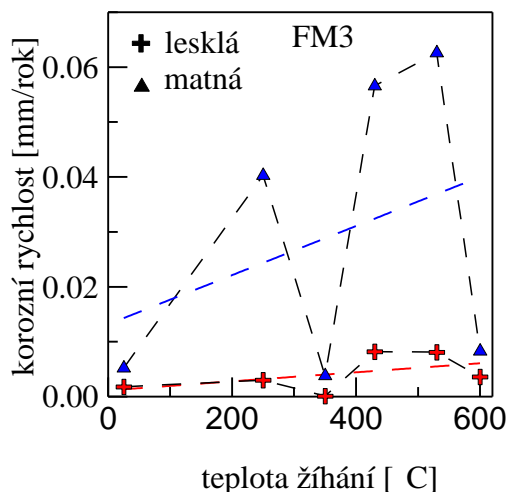


Obr. 5. 48. Závislost mikrotvrdości na teplotě žihání vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

Rozptyl hodnot mikrotvrdości v teplotním intervalu 350 °C ÷ 600 °C je poměrně velký. Příčina není v tomto okamžiku zcela zřejmá, ale může spočívat např. v měnícím se chemickém složení a vlastnostech nanokrystalů a tím i amorfní matrice.

Chemické vlastnosti

Korozní odolnost studovaného materiálu měřená pomocí polarizačního testu pro lesklou (+) a matnou (▲) stranu vzorku v závislosti na jeho strukturním stavu je zobrazena na obr. 5. 49.



Obr. 5. 49. Korozní rychlost v závislosti na teplotě žhání vzorků měřená z matné a z lesklé strany vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

U vzorku v původním (AQ) je korozní rychlost jak lesklé, tak matné strany přibližně stejná. Tepelné zpracování vzorků nepřispívá k zvýšení korozní odolnosti. Jak je vidět na obr. 5. 49, korozní rychlost roste s teplotou žhání vzorků a to opět výrazněji pro matnou stranu, jak tomu bylo i u vzorků FM1 a FM2. Navíc rozptyl naměřených hodnot na matné straně je velký a mohlo by to svědčit také o nehomogenním chemickém složení povrchu v podélné ose pásku.

6. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Tato práce se zabývá experimentálním studiem tří materiálů na bázi železa připravených metodou rychlého tuhnutí taveniny do amorfního stavu. Cílem následného tepelného zpracování v režimu, který byl pro všechny materiály shodný, bylo získat různé stavy vzorků a porovnat jejich strukturní, fyzikální a okrajově i chemické vlastnosti. K tomuto účelu byla použita řada experimentálních metod. Termickou analýzou byly určeny teploty krystalizace, rentgenovou difrakcí a Mössbauerovou spektroskopií fázové složení, magnetickými měřeními magnetické a fázové transformace a základní magnetické parametry při pokojové teplotě, mechanickým namáháním pevnost v tahu a modul pružnosti a chemickým testem byla zjištěna korozivzdornost. Mössbauerovou spektroskopií byly sledovány strukturní změny vyvolané mechanickou deformací. Struktura povrchu pásků byla sledována pomocí mikroskopie atomárních sil a rastrovací elektronové mikroskopie. Nanokrystaly v objemu vzorku byly pozorovány pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

Zvolené materiály byly studovány ve formě tenkých pásků, jejichž šířka byla přibližně 10 mm a tloušťka od 22 μm do 28 μm . Nominální složení bylo: $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ (FM1), $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FM2) a $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (FM3) [at. %].

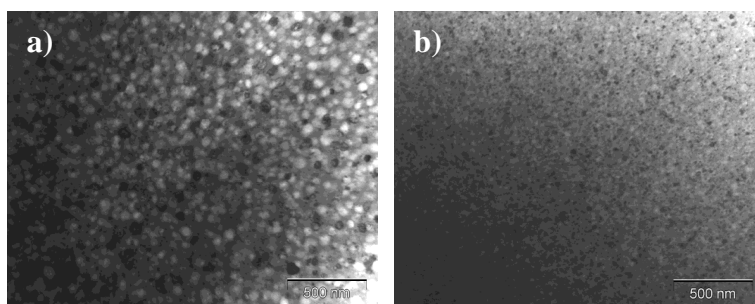
Na základě termické analýzy byly stanoveny teploty žíhání 250 °C - 350 °C - 430 °C - 530 °C a 600 °C. Žíhání se uskutečnilo ve vakuu po dobu 1 hodiny.

6. 1. Vliv tepelného zpracování na fyzikální vlastnosti

Z pozorování povrchů pásků skenovací elektronovou mikroskopií a mikroskopií atomárních sil lze říci, že na strukturu lesklé a matné strany nemá výrazný vliv chemické složení, což bylo potvrzeno EDS analýzou. Projevuje se především vliv technologie výroby. Lesklá strana pásků (při výrobě ve styku s okolní atmosférou) má menší drsnost bez výrazného povrchového reliéfu. Naopak na straně pásků, která je při výrobě ve styku s chladícím válcem, je výrazný povrchový reliéf tvořený v převažující míře prohlubněmi (obr. 5. 2. d, e, f; 5. 18. b, d; 5. 35. b). Vzhledem k tomu, že se pásky odlévají v běžné atmosféře laboratoře, může být příčinou velkých a často se opakujících výdutí tvorba plynových bublin mezi povrchem pásku a válce, prachové částice, vzdušná vlhkost a v neposlední řadě drsnost povrchu válce daná technologií jeho výroby. Drsnost matné strany je v průměru o 30 % větší ve srovnání s lesklou stranou, což ovlivňuje její vlastnosti. Na rozdíl od FM2 a FM3 byly u materiálu FM1 na lesklém povrchu nalezeny

bublíny a v objemu vzorku se vyskytovaly vměstky. Přesto všechny tři slitiny vykazovaly velmi dobrou pevnost v tahu.

- Transmisní elektronová mikroskopie vzorků v nanokrystalickém stavu ukázala zajímavý rozdíl v zrnech mezi vzorkem FM1 a vzorky FM2, FM3. Většina zrn (nanokrystalů) u vzorku FM1 je „obalena“ tmavou povrchovou vrstvou. Jedná se pravděpodobně o atomy těžších kovů Nb, Cu. Tytéž atomy jsou však obsaženy i ve zbývajících vzorcích, ale podobná vrstva na zrnech pozorována nebyla. Jiné vysvětlení by mohlo spočívat v tom, že se jedná o oxid železa na povrchu α - Fe nanokrystalů, který se vytvořil během přípravy vzorků pro TEM pozorování. Nanokrystal α - FeSi (FM2), příp. α - (FeNi)Si (FM3) jsou méně citlivé na oxidaci. TEM EDS analýza neprokázala žádné výrazné změny v chemickém složení, což je způsobeno jednak penetrací záření do hloubky a také nenulovou velikostí analyzované plochy, tj. dochází k vzájemnému ovlivnění chemického složení nanokrystalů a okolní amorfni matrice.
- Dalším výrazným rozdílem mezi slitinami, který je viditelný na fotografiích na obr. 5. 7, 5. 22, 5. 39, je tvar nanokrystalů. U slitiny FM1 jde o typické globulární částice na rozdíl od slitin FM2 a FM3 které mají kruhovou symetrii narušenou. Z pozorování TEM vzorků FM1 a FM2 po žihání při 530 °C (obr. 6. 1) je patrné, že nanokrystalu u slitiny FM1 jsou větší, než u materiálu FM2. To není zdánlivě v souladu s výsledky, které jsou uvedeny v tab. 5. 2 a 5. 7, kde rozdíl v průměrné velikosti zrn mezi vzorky je velmi malý.

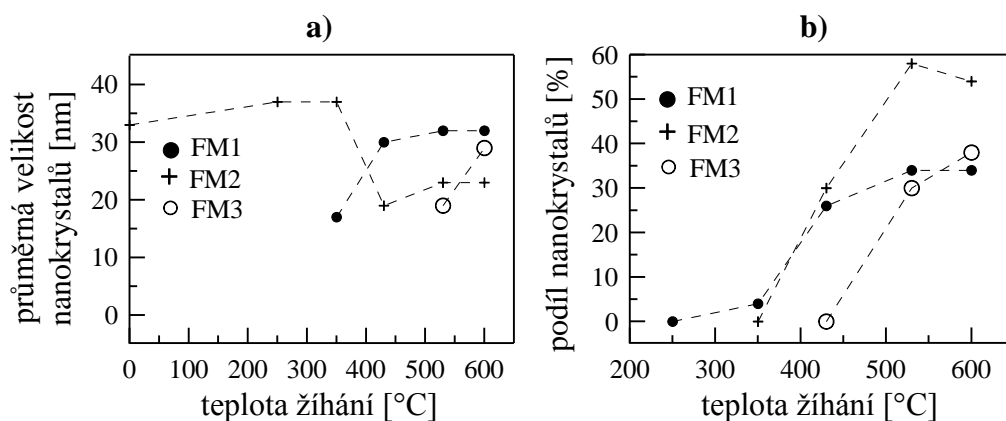


Obr. 6. 1. TEM fotografie a) FM1, b) FM2 vzorků žiháných při 530 °C.

Pravděpodobné vysvětlení spočívá v tom, že velikosti zrn počítaných z XRD spekter jsou průměrnými hodnotami velikostí objemových a povrchových nanokrystalů, zatímco TEM zobrazuje nanokrystalu v objemu. U vzorku FM2 jsou pak velikosti zrn (tab. 5. 7) ovlivněny povrchovou nanokrystalizací již v původním AQ stavu. Materiál FM3 s těmito výsledky srovnat nelze z důvodu odlišné krystalizační teploty této slitiny.

- Termickou analýzou (DSC) určené teploty první krystalizace jsou ve velmi dobré shodě s hodnotami určenými z termomagnetických křivek (TMK). Částečná náhrada bóru křemíkem ve vzorku FM2 vede k mírnému zvýšení hodnoty Curieovy teploty původní amorfní fáze a první krystalizační teploty, při níž vznikají ve vzorku FM1 nanokrystaly α - Fe a ve vzorku FM2 nanokrystaly α - FeSi o obsahu ~ 9 at. % Si (XRD). Curieova teplota této fáze určená z termomagnetických křivek se pohybuje kolem 680 °C, což odpovídá koncentraci Si v α - FeSi zrnech ~ 7 at. % [68] a je také v dobré shodě s prací [66]. Obsah Si v nanokrystalech α - FeSi je podle [76] v relaci s obsahem Si v původní slitině (X_{Si}) podle vztahu $Y_{Si}(\alpha - FeSi) \sim X_{Si}/A_{cr}$, kde A_{cr} , V_{cr} je podíl krystalické fáze. V našem případě, pro vzorek žíhaný při 530 °C je $A_{cr} \sim 58$ % (tab. 5. 9) a tomu odpovídá $Y_{Si} = 10,3$ at. %.
- Částečná náhrada železa niklem ve vzorku FM3 vede k výraznému snížení Curieovy teploty a zvýšení první krystalizační teploty vzhledem ke vzorkům FM1 a FM2.
- Nanokrystalizací vzorků FM1 a FM2 došlo ke zvýšení nasycené magnetické polarizace v prvním případě o 16 % a u druhého materiálu o 13 % vzhledem k původnímu stavu, zatímco u vzorku FM3 pouze o $4,4$ %. Tyto hodnoty jsou v dobré korelaci také se středními hodnotami hyperjemné indukce zjištěnými Mössbauerovou spektroskopií. U materiálů typu NANOPERM v nanokrystalickém stavu (FM1) se běžně hodnoty J_s pohybují kolem $1,6$ T, což je dáno tvorbou α -Fe nanokrystalů a železo, jak je známo, má nejvyšší magnetický moment ($2,22 \mu_B$). Přítomnost Si (případně dalších prvků) v nanokrystalech materiálů typu FINEMET snižuje hodnoty J_s . Jak je uvedeno v práci [68], jsou hodnoty J_s ovlivněny vzájemným poměrem obsahu Fe a sklotvorných prvků (B+Si). Pro slitinu uvedenou ve zmíněné práci $Fe_{96-z}Nb_3Cu_1Si_xB_{z-x}$, $X \sim 6$ at. % a $Z = 18,5$ at. % je poměr $Fe/(Si+B) \sim 4,2$ a uvedená hodnota tomu odpovídající $J_s \sim 1,45$ T. V našem případě pro stejný obsah Si, kdy $(Si+B) = 16$ at. % je poměr $Fe/(Si+B) = 5$, kterému odpovídá hodnota $J_s \sim 1,7$ T. Tento odhad velmi dobře koresponduje s naměřenou hodnotou $J_s = 1,64$ T pro materiál FM2.
- V případě vzorku FM3 se nepodařilo jednoznačně určit složení nanokrystalické fáze. Dochází pravděpodobně k částečné substituci atomů Fe v α - FeSi niklem a část Ni zůstává v amorfní matici. K tomu závěru vedou výsledky mössbauerovské fázové analýzy a termomagnetických měření. Zatímco u vzorků FM1 a FM2 je zřejmý rozdíl mezi střední hodnotou hyperjemné indukce nanokrystalické fáze a zbytkové amorfní matrice, u vzorku FM3 jsou tyto hodnoty pro obě komponenty srovnatelné. Je to také

zřejmé z termomagnetických křivek, kdy příspěvek amorfni matrice u vzorků FM1 a FM2 k celkovému magnetickému momentu nanokrystalické slitiny je výrazně menší, než u vzorku FM3. Podrobnější analýza složení jak nanokrystalické, tak amorfni fáze u vzorku FM3 vyžaduje další studium této slitiny.



Obr. 6. 2. a) průměrná velikost nanokrystalů (XRD), b) podíl krystalické fáze (TMS) v závislosti na teplotě žihání vzorků $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ (FM1), $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FM2) a $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (FM3).

- Na obr. 6. 2 je vynesena závislost průměrné velikosti nanokrystalů, určené z rentgenových spekter (a) a podílu nanokrystalické fáze zjištěného mössbauerovskou fázovou analýzou (b) na teplotě žihání vzorků FM1, FM2 a FM3. U vzorku FM2 je průměrná velikost nanokrystalů ovlivněna přítomností krystalické fáze 29 % na lesklém a 3 % na matném povrchu vzorku již v AQ stavu. Chemické složení nanokrystalů α - FeSi v povrchové vrstvě je velmi blízké krystalům vznikajícím v objemu vzorku po překročení první krystalizační teploty. V rámci chyby stejná střední hodnota hyperjemné indukce α - FeSi fáze stanovená analýzou CEMS spekter v AQ stavu a pomocí TMS v objemu vzorku pro žiháný vzorek potvrzuje, že se jedná o totožnou fázi. Průměrná velikost nanokrystalů, vzniklých po překročení první krystalizační teploty, se pohybuje u všech vzorků v rozmezí 18 ÷ 20 nm a roste s dalším žiháním až na ~ 30 nm. Toto neplatí pro vzorek FM2, kde se nanokrystalily vyskytovaly již v AQ stavu. Tloušťka amorfni vrstvy mezi krystality se u všech vzorků pohybuje přibližně mezi 5 až 10 nm v závislosti na jejich velikosti a podílu [77]. Podíl nanokrystalické fáze, A, byl stanoven Mössbauerovou fázovou analýzou. Zjištěné hodnoty lze na základě práce [78] pro tento typ slitin brát jako objemový podíl, V_{cr} , neboť jsou

srovnatelné s výsledky jiných metod, např. XRD či stanovení objemového podílu z termomagnetických křivek.

- Teploty druhé krystalizace, při níž vznikají nežádoucí magneticky tvrdé boridy a to u vzorku FM1 – Fe₃B a u dalších vzorků FM2 a FM3 - Fe₂B stanovené z termomagnetických křivek jsou o něco nižší než teploty určené termickou analýzou. Důvodem je z největší pravděpodobností rozdíl v citlivosti snímaných fyzikálních veličin. U DSC měření odpovídá měřený signál teplotě potřebnému pro tvorbu určité fáze. U TMK je měřený signál odezvou na magnetické chování nové vznikající fáze, které je současně ovlivněno magnetismem prostředí, v němž nová fáze vzniká.
- U vzorků FM1 a FM2 jsou druhé krystalizační teploty stanovené z DSC křivek ~ 613 °C. Na TMK vzorku FM1 lze rozlišit dva stupně, v nichž probíhá druhá krystalizace. Při ~ 570 °C vzniká nestabilní fáze t - Fe₃B, která kolem teploty 584 °C přechází do stabilního boridu Fe₂B, jehož Curieova teplota T_C = 740 °C určená z TMK je v dobré shodě s literaturou. U vzorku FM2 se při 589 °C tvoří borid typu Fe₂B, ale v tomto případě je T_C nižší ~ 720 °C, z čehož lze usoudit, že se nejedná o čistou fázi Fe₂B, ale např. o (FeNb)₂B. Přesnější identifikace by vyžadovala podrobnější studium. V případě vzorku FM3 je druhá krystalizační teplota určená z DSC křivky (535 °C) v dobré shodě s teplotou stanovenou z TMK (539 °C). Ale i zde se pravděpodobně jedná o směsný borid na bázi Fe₂B s T_C ~ 755 °C (TMK). Tvorbou magneticky tvrdých boridů dochází u všech vzorků ke zvýšení koercivity.

6. 2. Vliv mechanického namáhání na hyperjenné parametry

- Mössbauerovy spektroskopie γ -záření v transmisní geometrii a konverzních elektronů v uspořádání na odraz bylo použito pro in-situ sledování změn hyperjenných parametrů vlivem mechanického namáhání vzorků FM1, FM2 a FM3 v původním AQ amorfním stavu. Spektra, tvořená šesticí širokých čar, byla prokládána pomocí dvou gaussovských distribucí hyperjenných indukcí. Přesto, že hyperjenné parametry distribucí jsou do jisté míry vzájemně závislé, bylo možné je dle uvažovaného strukturního modelu přiřadit dvěma různým typům lokálního uspořádání atomů (tzv. klastrům), které se vyskytují v amorfních materiálech [79 - 81]. Hyperjenné parametry, isomerní posuv, IS, kvadrupólové štěpení, EQ, a poměr intenzit druhé a první čáry sextetu, R₂₁, společné pro sextety dané distribuce hyperjenné indukce se střední hodnotou, B_{mean}, a směrodatnou odchylkou, ΔB , byly vyneseny v závislosti na deformaci vzorku a to v obou typech uspořádání mössbauerovských měření.

- S ohledem na podobné chemické složení všech vzorků byla distribuce s vyšší hodnotou B_{mean} přiřazena klastrům bohatým na Fe, z nichž po nanokrystalizaci vznikly fáze α - Fe (FM1), α - FeSi (FM2) a α - (FeNi)Si (FM3). Distribuce s nižší hodnotou B_{mean} pak reprezentuje oblasti s dominantním obsahem atomů Cu, Nb, B a minoritním obsahem Fe, Si, Ni v závislosti na chemickém složení slitiny.
- Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že byly naměřeny změny hyperjenných parametrů u všech vzorků vyvolané mechanickým namáháním a to jak v objemu, tak v povrchových vrstvách. Některé hyperjenné parametry se chovají u studovaných materiálů velmi podobně, u některých se pravděpodobně částečně projevuje vliv chemického složení klastrů.
- S rostoucím mechanickým namáháním dochází ke zvětšení meziatomových vzdáleností a současně změnám v distribuci náboje v okolí rezonujícího atomu Fe, což má vliv na hodnoty izomerního posuvu.
- Hodnoty kvadrupolového štěpení EQ jsou ovlivněny chemickým složením klastrů. Klastry s dominujícími velkými atomy (Cu, Nb) se vyznačují větší asymetrií (nenulová hodnota EQ), která je dále zvětšována přiloženým mechanickým namáháním.
- Citlivost na tahové namáhání se projevila i na parametru R_{21} , který vypovídá o vztahu mezi směrem magnetických momentů ve vzorku a směrem γ - záření. Lze říci, že magnetické momenty se orientují ve směru působení tahové síly.
- Šířky jednotlivých distribucí (směrodatné odchylny ΔB) se vlivem mechanického namáhání měnily více než střední hodnoty hyperjenných indukcií. To odráží zvětšující se strukturní neuspořádanost klastrů.
- V deformovaných vzorcích ať po zatěžování v Mössbauerově spektrometru, nebo při zkoušce tahem nebyla nalezena žádná stopa krystalické fáze, k jejímuž vytvoření by aktivační energií mohlo být právě mechanické namáhání.
- Z hlediska mechanických vlastností měřených v původním AQ stavu nebyly mezi vzorky výraznější rozdíly. Hodnoty meze pevnosti se pohybovaly, podobně jako u jiných amorfních materiálů [82], kolem 1300 MPa a hodnoty modulu pružnosti u jednotlivých vzorků - FM1 (212 GPa), FM2 (240 GPa) a FM3 (190 GPa) jsou blízké hodnotám pro železo (210 GPa) nebo uhlíkové oceli (220 GPa).
- Mikrotvrdost u všech tří studovaných materiálů vykazovala silnou závislost na tepelném zpracování, kdy tvorba nanokrystalů vede v objemu vzorku k výraznému zvýšení její hodnoty. Tento prudký nárůst je způsoben indukovaním vysokých pnutí na

rozhraní amorfni matrice/nanokrystal. Z tohoto důvodu vzorky vykazují také vysokou křehkost po žihání nad krystalizační teplotu.

- Korozní odolnost je závislá na chemickém složení studovaných materiálů. Z hlediska vlivu povrchu lze říci, že výrazný povrchový reliéf na matné straně působí jako urychlovač korozních procesů. Dalším faktorem ovlivňujícím korozi je tvorba nanokrystalů, které vytvářejí výše zmíněná pnutí (koroze pod napětím), chemické heterogenity (vznik korozního článku) a v neposlední řadě také povrchový reliéf (větší aktivní plocha).

7. ZÁVĚR

Studované slitiny v různých modifikacích chemického složení jsou a budou i nadále důležitou součástí technické praxe a vylepšování jejich vlastností je stále v popředí zájmu. Aby mohlo být dosaženo tohoto cíle, je třeba získávat stále nové informace o jejich strukturních fyzikálních a chemických vlastnostech, což bylo cílem i této práce. Některé výsledky získané studiem jednotlivých materiálů FM1, FM2 a FM3 potvrdily výsledky již prezentované jinými autory [83 - 95]. Komplexní studium všech materiálů současně s využitím širokého spektra metod však přineslo i řadu nových poznatků a dalo možnost srovnání fyzikálních vlastností těchto materiálů a jejich změn vlivem tepelného a mechanického namáhání.

Studované materiály vykazují velmi dobré magnetické vlastnosti, na základě kterých je možno je seřadit následujícím způsobem: FM1 ~ FM2 > FM3. Z hlediska chemické stability je pořadí materiálů opačné: FM3 >> FM1 ~ FM2 [96], z hlediska mechanických vlastností jsou materiály rovnocenné.

Zcela nové je v této práci sledování hyperjemných parametrů vlivem in-situ tahového namáhání vzorků a to jak jejich objemu, tak povrchu. Pro měření mössbauerovských spekter v uspořádání na odraz pomocí konverzních elektronů při současném tahovém zatěžování vzorků byl zkonstruován přípravek. Jeho použití přineslo některé pozitivní výsledky, které mohly být korelovány např. s magnetooptickými měřeními povrchu. Drobné nedostatky technického rázu zůstávají k řešení pro další výzkum.

Přestože práce přinesla řadu nových poznatků, vyvstaly některé další nezodpovězené otázky, které zůstávají k řešení. Např.:

- Přesnější analýza chemického složení nanokrystalů a amorfni matrice u materiálu $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (FM3).

- Studium rozdílu rozhraní nanokrystal/amorfni matrice (interfaciální fáze) mezi vzorky $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ (FM1) a $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FM2), $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (FM3).
- Odezva hyperjemných parametrů na mechanické namáhání studovaných materiálů v nanokrystalickém stavu.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] **YOSHIZAWA Y.**, et al. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *Journal of Applied Physics*. 1988, Vol. 64, p. 6044.
- [2] **PONPADIAN N.**, et al. Critical phenomena in FINEMET alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006, Vol. 296, p. 67.
- [3] **GARITAONANDIA J. S.**, et al. Mössbauer Study of FeNbCuSiB Mechanical Alloying Process. *Materials Science Forum*. 1998, Vol. 269, p. 431.
- [4] **OKUMURA H.**, et al. Magnetic and structural properties and crystallization behavior of Si-rich FINEMET materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Vol. 267, p. 347.
- [5] **SUZUKI K.**, et al. Formation of nanocrystalline structures by crystallization of amorphous Fe-M-B (M = IVa to VIa group metal) alloys. *Science Report RITU*. 1994, Vol. A 39, p. 133.
- [6] **SUZUKI K.**, et al. The effect of coherent uniaxial anisotropies on the grain-size dependence of coercivity in nanocrystalline soft magnetic alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1998, Vol. 177-181, p. 949.
- [7] **MIGLIERINI M.** Crystallization of NANOPERM-type amorphous alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, Vol. 354, p. 5093.
- [8] **WILLARD M.A.**, et al. Structure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys. *Journal of Applied Physics*. 1998, Vol. 84, p. 6773.
- [9] **IWANABE H.**, et al. Thermal stability of the nanocrystalline Fe–Co–Hf–B–Cu alloy. *Journal of Applied Physics*. 1999, Vol. 85, p. 4424.
- [10] **Mc HENRY M.E.**, et al. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. *Progress in Materials Science*. 1999, Vol. 44, p. 291.
- [11] **KŘIŠŤIAKOVÁ K.**, et al. Origin of cluster and void structure in melt-quenched Fe–Co–B metallic glasses determined by positron annihilation at low temperatures. *Physical Review B: Condens. Matter*. 2001, Vol. 64, p. 1.
- [12] **AYERS J.D.**, et al. On the formation of nanocrystals in soft magnetic alloy $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. *Acta Materialia*. 1998, Vol. 46, p. 1861.
- [13] **HONO K.**, et al. The microstructure evolution of a $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ nanocrystalline soft magnetic material. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1992, Vol. 40, p. 2137.

- [14] **HONO K.**, et al. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorphous alloy. *Acta materialia*. 1999, Vol. 47, p. 997.
- [15] **HONO K.**, et al. Solute partitioning in partially crystallized Al-Ni-Ce(-Cu) metallic glasses. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1995, Vol. 32, p. 131.
- [16] **GRENECHE J.M.**, et al. About the interfacial zone in nanocrystalline alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000, Vol. 215, p. 264.
- [17] **JILES D.C.** Recent advances and future directions in magnetic materials. *Acta Materialia*. 2003, Vol. 51, p. 5907.
- [18] **HERZER G.** Soft magnetic nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1995, Vol. 33, p. 1741.
- [19] **HERZER G.** Nanocrystalline soft magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, Vol. 157, p. 133.
- [20] **ŠKORVÁNEK I.**, et al. Nanocrystalline soft magnetic materials: intergrain coupling and spin freezing effects. *Physica Status Solidi B*. 2003, Vol. 236, p. 303.
- [21] **ALBEN R.**, et al. Random anisotropy in amorphous ferromagnets. *Journal of Applied Physics*. 1978, Vol. 49, p. 1653.
- [22] **HERZER G.** Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Transaction on Magnetics*. 1990, Vol. 26, p. 1397.
- [23] **SCHÄFER R.** et al. Domain observation on nanocrystalline material. *Journal of Applied Physics*. 1991, Vol. 69, p. 5325.
- [24] **FUJII Y.**, et al. Magnetic properties of fine crystalline Fe-P-C-Cu-X alloys. *Journal of Applied Physics*. 1991, Vol. 70, p. 6241.
- [25] **HERZER G.**, et al. Surface crystallization and magnetic properties of iron-based metallic glasses. *Physica scripta*. 1989, Vol. T39, p. 639.
- [26] **ŚLAWSKA-WANIEWSKA A.**, et al. Superparamagnetism in a nanocrystalline Fe-based metallic glass. 1992, Vol. 46, p. 14594.
- [27] **ŚLAWSKA-WANIEWSKA A.**, et al. Evolution of the crystalline phase with annealing temperature in $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, Vol. 160, p. 251.
- [28] **ŠKORVÁNEK I.**, et al. Fine-particle magnetism in nanocrystalline Fe---Cu---Nb---Si---B at elevated temperatures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995, Vol. 140, p. 467.
- [29] **HERNANDO A.**, et al. Exchange interactions through amorphous paramagnetic layers in ferromagnetic nanocrystals. *Physical Review B*. Vol. 49, p. 7064.

- [30] **HERNANDO A.**, et al. Analysis of the dependence of spin-spin correlations on the thermal treatment of nanocrystalline materials. *Physical Review B*. 1995, Vol. 51, p. 3581.
- [31] **HERNANDO A.**, et al. Iron exchange-field penetration into the amorphous interphase of nanocrystalline materials. *Physical Review B*. 1995, Vol. 51, p. 3281.
- [32] **HERZER G.** Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets. *Materials Science and Engineering A*. 1991, Vol. 133, p. 1.
- [33] **HERZER G.**, Nanocrystalline soft magnetic materials. *Physica Scripta*. 1993, Vol. T49, p. 307.
- [34] **SUZUKI K.**, et al. Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe-Zr-B and Fe-M-B-Cu (M=transition metal) alloys with high saturation magnetization. *Journal of Applied Physics*. 1991, Vol. 70, p. 6232.
- [35] **INOUE A.**, et al. Microstructure and Soft Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-Zr-B-Al, Fe-Zr-B-Si and Fe-Zr-B-Al-Si Alloys with Zero Magnetostriction. *Materials Transactions, JIM*. 1996, Vol. 37, p. 78.
- [36] **TONG H.Y.**, et al. The structure and properties of nanocrystalline Fe₇₈B₁₃Si₉ alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992, Vol. 150, p. 444.
- [37] **LIU X.D.**, et al. Structure and properties of Fe-based nanocrystalline alloys containing a small amount of transition elements. *Materials Science and Engineering A*. 1993, Vol. 169, p. L17.
- [38] **POKLUDA J., KROUPA F., a OBDRŽÁLEK L.**, *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek*. Brno : PC-DIR spol. s r.o., 1994. ISBN 80-214-0575-9.
- [39] **PADMANABHAN K.A.**, et al. Inverse Hall–Petch effect and grain boundary sliding controlled flow in nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering A*. 2007, Vol. 452, p. 462.
- [40] **DALLA TORRE, F.**, et al. Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties. *Acta Materialia*. 2002, Vol. 50, p. 3957.
- [41] **KUMAR K.S.**, et al. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia*. 2003, Vol. 51, p. 5743.
- [42] **SANDERS P.G.**, et al. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline Copper and Palladium. *Acta materialia*. 1997, Vol. 45, p. 4019.
- [43] **LU K.**, et al. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering*. 1996, Vol. R16, p. 161.

- [44] **GAN Y.**, et al. Effect of grain size on the fracture toughness of nanocrystalline FeMoSiB. *Scripta Materialia*. 2001, Vol. 45, p. 625.
- [45] **OLOFINJANA A.O.**, et al. Preparation of Fe-Si-B-Nb-Cu nanocrystalline alloy wire. *Materials Letters*. 1994, Vol. 20, p. 5.
- [46] **OLOFINJANA A.O.**, et al. Preparation and mechanical properties of Fe-Si-B-Nb-Cu nanocrystalline alloy wire. *Nanostructured Materials*. 1995, Vol. 6, p. 465.
- [47] **MAY J.E.**, et al. Magnetic and corrosion properties comparison of FeSi-based, FeZr-based and FeCo-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, Vol. 390, p. 106.
- [48] **MAY J.E.**, et al. Corrosion processes and their influence on the magnetic flux density of FeNbCuSiB alloys. *Corrosion science*. 2006, Vol. 48, p. 1721.
- [49] **BARON A.**, et al. Corrosion of amorphous and nanocrystalline Fe-based alloys and its influence on their magnetic behavior. *Electrochimica Acta*. 2007, Vol. 52, p. 5690.
- [50] **CHEN H. S.**, et al. A Rapid Quenching Technique for the Preparation of Thin Uniform Films of Amorphous Solids. *Review of Scientific Instruments*. 1970, Vol. 41, p. 1237.
- [51] **NT-MDT Co.** NTEGRA Aura-scanning probe microscope [online]. 2008, poslední revize 20.04.09. Dostupné z:
http://www.ntmdt.com/data/media/files/products/ntegra/95_ntegra_aura.pdf
- [52] **ZAK T.**, et al. CONFIT: Mössbauer spectra fitting program. *Surface and Interface Analysis*. 2006, Vol. 38, p. 710.
- [53] **GIB T.C.**, *Principles of Mössbauer spectroscopy*. London : Chapman and Hall, 1976. ISBN 041213960.
- [54] **GONSER U.**, *Mössbauer Spectroscopy*. Verlag : Springer, 1975. Vol. 5. ISBN 9780387071206.
- [55] **GONSER U.**, et al. Surface phase analysis by conversion X-ray and conversion electron Mössbauer spectroscopy. *Journal of Analytical Chemistry*. 1991, Vol. 341, p. 131.
- [56] **WERTHEIM G. K.**, *Mössbauer effect: Principles and Applications*. New York : Academic Press, 1964. ISSN 00290181.
- [57] **PEÑA RODRÍGUEZ V. A.**, et al. Nanocrystallization process in Finemet-type alloys followed by in situ ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, Vol. 379, p. 23.

- [58] **WOONG K.**, et al. The Distances of Magnetic Hyperfine Fields Associated with Structurally Unique Iron Sites in Fe₃B. *Metallurgical Transactions A*. 1976, Vol. 29, p. 417.
- [59] **ABD-ELMEGUID M. M.**, et al. High-pressure Mössbauer studies of amorphous and crystalline Fe₃B and (Fe_{0.25}Ni_{0.75})₃B. *Physical Review*. 1982, Vol. 25, p. 1.
- [60] **EICKELMANN H. J.**, et al. (Fe_{0.25}Ni_{0.75})₇₅B₂₅: A model system to study the local structure in metal-metalloid glasses by means of Mössbauer spectroscopy. *Physical Review B*. 1984, Vol. 29, p. 2443.
- [61] **ADLER P.**, et al. Structural Properties, Mössbauer Spectra, and Magnetism of Perovskite-Type Oxides SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-y}. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2000, Vol. 626, p. 118.
- [62] **YANG C.L.**, et al. Pressure effects on the electronic properties and the magnetic ground state of γ'-Fe₄N. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995, Vol. 151, p. L19.
- [63] **KALVIUS G.M.**, et al. Volume dependence of hyperfine interactions. *Journal de Physique Colloques*. 1974, Vol. 35, p. 139.
- [64] **IDZIKOWSKI B.**, et al. Microstructure and magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe₈₀M₇B₁₂Cu₁ (M - Nb, Ti or Mo) alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1998, Vol. 177, p. 941.
- [65] **LU W.**, et al. Structural relaxation and nanocrystallization of amorphous Finemet alloy investigated by positron annihilation techniques. *Materials Science and Engineering B*. 2006, Vol. 128, p. 179.
- [66] **LI X. F.**, et al. Plastic deformation behavior of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy at elevated temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, Vol. 354, p. 1061.
- [67] **YOSHIZAWA Y.**, et al. Magnetic properties of Fe-Cu-M-Si-B (M = Cr, V, Mo, Nb, Ta, W) alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1991, Vol. 133, p. 176.
- [68] **HERZER G.** *Handbook of Magnetic Materials*. [ed.] K. H. J. BUSHOW. Amsterdam : Elsevier Science, 1997. p. 427. Vol. 10. ISBN 0444825991.
- [69] **MANIVEL RAJA M.**, et al. Structure and soft magnetic properties of Finemet alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, Vol. 297, p. 199.
- [70] **BOZORTH R.** *Ferromagnetism*. [editor] I. G. Nachimson. Moskva : Izdatel'stvo inostranoj literatury, 1956. p. 31.

- [71] **BARANDIARÁN J. M.**, et al. Influence of annealing temperature on the magnetic and magnetoelastic properties in Fe–Co–B metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003, Vol. 329, p. 43.
- [72] **GUTIÉRREZ J.**, et al. Influence of thermal treatments on the elastic parameters in iron rich metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*. 2004, Vol. 370, p. 392.
- [73] **DUHAJ P.**, et al. Thermodynamic, kinetic and structural aspects of the formation of nanocrystalline phases in Fe_{73.5-x}Ni_xCu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2001, Vol. 304, p. 178.
- [74] **ŘYŠ P., CENEK M., MAZANEC K., HRBEK A.**, *Nauka o materiálu 1/4 železo a jeho slitiny*. 4. Praha : Academie, 1975. ISBN 509-21-857.
- [75] **FIGUEROA I. A.**, et al. Effect of B, Si and Cr on the mechanical properties of Fe-based amorphous metallic ribbons. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005, Vol. 351, p. 3075.
- [76] **HERZER G.** On 3d Transition-Semi Metal Thin Films. *Magnetism and Processing, Japan Society for the Promotion of Science, Committee, Sendai, Japan*. Vol. 131, p. 130.
- [77] **HERZER G.**, Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1989, Vol. 25, p. 3327.
- [78] **HECZKO O.**, et al. Magnetic properties of the crystalline and amorphous components of a nanocrystalline FeNbB alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, Vol. 160, p 259.
- [79] **HONO K.**, et al. APFIM studies on nanocrystallization of amorphous alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1997, Vol. 226, p. 498.
- [80] **OHNUMA M.**, et al. Cu clustering stage before the crystallization in Fe-Si-B-Nb-Cu amorphous alloys. *Nanostructured Materials*. 1999, Vol. 12, p. 693.
- [81] **OHNUMA M.**, et al. Small-angle neutron scattering and differential scanning calorimetry studies on the copper clustering stage of Fe-Si-B-Nb-Cu nanocrystalline alloys. *Acta Materialia*. 2000, Vol. 48, p. 4783.
- [82] **TABACHNIKOVA E.D.**, et al. Mechanical properties of amorphous alloys ribbons prepared by rapid quenching of the melt after different thermal treatments before quenching. *Materials Science and Engineering/A*. 1997, Vol. 226, p. 887.

- [83] **GORRIA P.**, et al. Correlation between structure, magnetic properties and MI effect during the nanocrystallisation process of FINEMET type alloys. *Physica/B*. 2001, Vol. 299, p. 215.
- [84] **LI X.D.**, et al. Nanocrystallization processes and reorientation of the magnetic moments of FeCuNbSiB films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004, Vol. 279, p. 429.
- [85] **KAEVITSER E.V.**, et al. The study of structural relaxation kinetics in amorphous alloy Fe_{73.5}Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉ using Curie temperature measurements. *Materials Science and Engineering A*. 2004, Vol. 375, p. 683.
- [86] **KAEVITSER E.V.**, et al. Structure transformation and elements redistribution at heating of Fe_{73.5}Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉ amorphous alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Vol. 258, p. 539.
- [87] **ZAICHENKO S.**, et al. Influence of the internal stresses relaxation on magnetic properties of Finemet-type amorphous alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Vol. 258, p. 571.
- [88] **SITEK J.**, et al. External influence on magnetic properties of Fe-based nanocrystalline alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006, Vol. 304, p. e697.
- [89] **SUI M.L.**, et al. Influence of interfaces on the mechanical properties in polycrystalline Ni--P alloys with ultrafine grains. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1991, Vol. 25, p. 1537.
- [90] **SUZUKI K.**, et al. High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B alloys with ultrafine grain structure. *Materials Transactions, JIM*. 1990, Vol. 31, p. 743.
- [91] **MIGLIERINI M.**, et al. Temperature Mössbauer effect study of nanocrystalline FeMCuB alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2001, Vol. 304, p. 937.
- [92] **KAMRUZZAMAN M.D.**, et al. The coercivity dependence of giant magneto-impedance effect in Fe–Cu–Nb–Si–B based metallic alloy ribbon at different crystalline stages. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, Vol. 262, p. 162.
- [93] **FERNÁNDEZA L.**, et al. Magnetic behavior and microstructure of Finemet-type ribbons in both, surface and bulk. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, Vol. 353, p. 777.

- [94] **ITURRIZA N.**, et al. Nanostructure and magnetic properties of Ni-substituted finemet ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007, Vol. 316, p. e74.
- [95] **BUTVIN P.**, et al. Macroscopic heterogeneity effects in FeNiNbCuBSi ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001, Vol. 237, p. L237.
- [96] **VARA G.**, et al. Influence of nickel content on the electrochemical behavior of Finemet type amorphous and nanocrystalline alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, Vol. 353, p. 1008.

SEZNAM ZKRATEK, JEDNOTEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Bhyperjemná indukce [T]
Dvelikost zrna [m]
EQkvadrupolové štěpení [mm/s]
F síla [N]
Gmodul pružnosti [MPa]
Hintenzita magnetického pole [A/m]
H _c koercivita [A/m]
Iintenzita [%]
ISisomerní posuv [mm/s]
jmagnetický moment [emu, T]
J _rremanentní magnetická polarizace [T]
J _s nasycená magnetická polarizace [T]
K magnetická anizotropie [J/m ³]
K ₁magnetokrytalová anizotropie [kJ/m ³]
K _{1C}lomová houževnatost [MPa.m ^{1/2}]
K _udalekodosahová magnetická anizotropie [-]
K _σmagnetoelastická anizotropie [kJ/m ³]
ldélka [m]
L ₀feromagnetická výměnná délka [m]
L _{ds}šířka Blochovi stěny [m]
t tloušťka materiálu [m]
T _ateplota žíhání [°C]
t _adoba žíhání [hod]
T _CCurieova teplota [°C]
T _{kr}krystalizační teplota [°C]
vrychlost [mm/s]
V _{corr}korozní rychlost [mm/rok]
V _{cr}podíl nanokrytalů [%]
ΔBšířka distribuce [T]
εdeformace [-]
μ ₀permeabilita vakua [H/m]
μ _rrelativní permeabilita [-]

σ napětí [MPa]
 σ_mmez pevnosti v tahu [MPa]

POUŽITÉ ZKRATKY

MS.....Mössbauerova spektroskopie (Mössbauer spectroscopy)
TMS.....MS v uspořádání na průchod (transmission MS)
CEMS.....MS v uspořádání na odraz (conversion elektron MS)
HREM.....trasnsmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (high resolution transmission electron microscopy)
TEM.....transmisní elektronová mikroskopie (transmission electron microscopy)
AFM.....mikroskopie atomárních sil (atomic field microscopy)
SEM.....rastrovací elektronová mikroskopie (scanning elektron microscopy)
EDS.....energieová disperzní analýza (energy disperssion analysis)
XRD.....rentgenová difrakce (X-ray diffraction)
DSC.....diferenciální skenovací kalorimetrie (differential scanning calorimetry)
REkov vzácné zeminy (rare earth-element)
TM.....přechodový kov (transition metal)
nk.....nanokrystalický
fm.....feromagnetický
pm.....paramagnetický
TMK.....termomagnetická křivka

Seznam příloh:

Příloha 1: Publikační činnost autora

Příloha 2: CD s datovými soubory

Příloha 3: parametry Mössbauerovských spekter

Příloha 4: Článek: Hyperfine interaction changes in the $Fe_{80}Nb_3Cu_1B_{16}$ metallic glass under tensile loading (v recenzním řízení pro časopis: Journal of Magnetism and Magnetic Materials).

Příloha 5: Práce s názvem „Contribution of Mössbauer Spectroscopy to the Study of Tensile Stressed FINEMET-Type Amorphous Alloys” presentovaná na mezinárodním semináři „Mössbauer Spectroscopy in Material Science 2008“ a publikovány ve sborníku

Příloha 1: Publikační činnost autora

Konference:

(2005) Juniormat 05

Název příspěvku: An influence of thermal treatment on the mechanical properties of FeNiB amorphous alloy

Autoři: Zábranský K., Jirásková Y.

Typ: (přednáška + článek ve sborníku)

ISBN 80-214-2984-4

STRANY: 27-30

Místo konání: Brno, ČR

(2005) Víceúrovňový design pokrokových materiálů 05

Název příspěvku: An influence of thermal treatment on the mechanical and magnetical properties of Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ amorphous alloy

Autoři: Zábranský K., Jirásková Y.

Typ: (přednáška + článek ve sborníku)

ISBN: 80-239-6145-4

STRANY: 103- 108, počet stran 6,

Místo konání: Brno, ČR

(2005) Nanosciences, nanotechnologies and nanomaterials in the Czech Republic Nano '05

Název příspěvku: Changes in structure and magnetic properties of Fe-Ni-B amorphous alloy induced by thermal and mechanical loading

Autoři: Zábranský K., Jirásková Y.

Typ: (poster + článek ve sborníku)

ISBN 80-214-3085-0

STRANY: 298-301

Místo konání: Brno, ČR

(2006) 7th International Conference on Magnesium Alloys

Název příspěvku: Effect of heat-treatment on the microstructure, microhardness and corrosion of cast Mg-3Sn-2Ca alloy

Autoři: Buršík J., RNDr., CSc., Zábranský K., Ing., Jirásková Y., Ing., Ph.D., Abu Leil T., Dipl. Ing., Blawert C., PhD., Huang Y., PhD., Kainer K.U., Prof. Dr., Dietzl W., PhD., Hort N., PhD., Rao K.P., PhD.

Typ: (oral poster + poster + článek ve sborníku, [A1])

ISBN: 978-3-527-31764-6,

STRANY: 49-54

Místo konání: Dresden, SRN

(2006) Víceúrovňový design pokrokových materiálů VDPM 06

Název příspěvku: Lokální atomové uspořádání v Fe-Mo slitině připravené mechanickým legováním

Autoři: Zábranský K., Jirásková Y.

Typ: (prezentace + článek ve sborníku, [A2])

ISBN: 80-239-8271-0
STRANY: 69-76
Místo konání: Brno, ČR

(2007) Juniormat 07

Název příspěvku: A comparison of physical and chemical properties of $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ and $\text{Fe}_{33.5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloys

Autoři: Zábranský K
Typ: (poster + článek ve sborníku)
ISBN: 978-80-214-3459-2
STRANY: 141-144
Místo konání: Brno, ČR

(2007) 13th Czech and Slovak Conference on Magnetism CSMAG07

Název příspěvku: Physical and chemical properties of Finemet-type alloys

Autoři: Zábranský K., Jirásková Y.
Typ: (Poster+ publikace v časopise Acta physica polonica A viz. "publikace v časopisech")
Místo konání: Košice, SR

(2007) NANO 07

Název příspěvku: A comparison of as-prepared and heat treated states of $\text{Fe}(\text{Ni})\text{NbCuSiB}$ amorphous alloys

Autoři: Zábranský K.
Typ: (Poster)
Místo konání: Brno, ČR

(2007) Third Seeheim Conference on Magnetism

Název příspěvku: Changes in structural, physical and chemical properties of FINEMET-type alloy

Autoři: Zábranský K., Jirásková Y., Blawert C.
Typ: (poster)
Místo: Frankfurt, SRN.

(2007) Víceúrovňový design pokrokových materiálů VDPM 07

Název příspěvku: Chemické a fyzikální vlastnosti slitin typu FINEMET

Autoři: Zábranský K.
Typ: (prezentace + článek ve sborníku)
ISBN: 978-80-254-0793-6
STRANY: 143-148
Místo konání: Ostrava, ČR

(2008) Mössbauer Spectroscopy in Materials Science

Název příspěvku: Contribution of Mössbauer spectroscopy to the study of Tensile stressed FINEMET type Amorphous alloys

Autoři: Zábranský K., Jirásková Y.

Typ: (prezentace + publikace v časopisu American Institut of Physics, viz publikace v časopisech)
Místo konání: Hlohovec, ČR

(2008) Víceúrovňový design pokrokových materiálů VDPM 08

Název příspěvku: Changes of hyperfine parameters in amorphous $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ alloy under tensile stress

Autoři: Zábranský K.

Typ: (prezentace + článek ve sborníku)

ISBN: 978-80-254-3492-5

STRANY: 43-50

Místo konání: Velké Bílovice, ČR

Publikace v časopisech:

1. Zábranský K., Jirásková Y.: Lokální atomové uspořádání v Fe-Mo slitině připravené mechanickým slitinováním. Sborník doktorské konference „Víceúrovňový design pokrokových materiálů“, editoři: I. Dlouhý, J. Švejcar, M. Šob, B. Strnadel, ÚFM Brno, 2006, str. 69-76.
2. Zábranský K., Jirásková Y.: Physical and chemical properties of FINEMET-type amorphous alloys, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 113, pp 123 – 126,
3. Zábranský K.: A comparison of physical and chemical properties of $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ and $\text{Fe}_{33.5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloys, sborník příspěvků konference: Juniormat 07 Brno 19-20 September, ČSNMT Praha 2007, ISBN 978-80-214-3459-2, pp 141-144
4. Zábranský K.: Chemické a fyzikální vlastnosti slitin typu finemet, sborník příspěvků VDPM 07 Ostrava, ISBN 978-80-254-0793-6, ÚFM AVČR Brno, 2007, pp 143-148.
5. Zábranský K., Jirásková Y.: Contribution of Mössbauer Spectroscopy to the Study of Tensile Stressed FINEMET-Type Amorphous Alloys, American Institut of Physics, Proceedings of the International Conference—MSMS '08, ISBN: 978-0-7354-0601-8, vol 1070, pp 10-18.
6. Zábranský K.: Changes of hyperfine parameters in amorphous $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ alloy under tensile stress, (sborník příspěvků), ISBN 978-80-254-0793-6, ÚFM AVČR Brno, 2008, pp 143-148.
7. Zábranský K.: Changes in structural, physical and chemical properties of $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ alloy, *Kovové Materiály* (v recenzním řízení).
8. Jiraskova Y., Zabransky K., Turek I., Bursik J., Jancik D.: Microstructure and physical properties of mechanically alloyed Fe-Mo powder. *J. Alloys. Comp.* 2009, 477, pp. 55–61. [A3]
9. Jiraskova Y., Zabransky K., Vujtek M., Zivotsky O., Hyperfine interaction changes in the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ metallic glass under tensile loading. *J. Magn. Magn. Mat.* (odesláno k publikaci).

Příloha 3: parametry Mössbauerovských spekter

FM1, CEMS, lesklý povrch

T _a	komp.	I	± δ	R ₂₁	IS	± δ	EQ	± δ	B	± δ	ΔB	± δ
[°C]		[%]	[mm/s]	[-]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[T]	[T]	[mm/s]	[mm/s]
AQ	C _{hf}	87,60	1,78	1,61	0,0454	0,0031	-0,0272	0,0054	21,65	0,04	1,08	0,01
	C _{if}	12,40	1,78		-0,1258	0,0667	-0,5158	0,1272	9,11	0,35	1,26	0,08
250	Fe ₃ O ₄	0,81	0,16	1,34	0,3530	0,0352	0,0000	0,0000	45,79	0,30	-	-
		1,06	0,17		0,3496	0,0277	0,0000	0,0000	42,07	0,23	-	-
	C _{hf}	66,20	0,53		0,0582	0,0064	-0,0463	0,0097	21,81	0,04	1,13	0,01
	C _{if}	31,91	0,51		0,2178	0,0407	0,1082	0,0099	13,69	0,23	3,04	0,06
350	Fe ₃ O ₄	4,60	0,30	0,97	0,2730	0,0180	0,0036	0,0003	48,09	0,13	-	-
		3,20	0,33		0,6810	0,0260	0,0001	0,0430	45,91	0,02	-	-
	α-Fe	8,90	0,30		0,0130	0,0080	0,0340	0,0016	33,03	0,06	-	-
	C _{hf}	83,30	0,50		0,0520	0,0070	0,0058	0,0114	21,02	0,07	1,41	0,02
430	Fe ₃ O ₄	1,90	0,20	1,23	0,3190	0,0210	0,0000	0,0003	48,55	0,17	-	-
		2,32	0,24		0,6871	0,0164	0,0000	0,0000	44,87	0,13	-	-
	α-Fe	26,97	0,46		0,0102	0,0139	0,0061	0,0027	32,95	0,08	-	-
	C _{hf}	68,81	0,67		0,0473	0,0119	-0,0443	0,0227	22,51	0,12	2,10	0,03
530	α-Fe	43,80	1,50	1,25	0,0216	0,0020	0,0030	0,0035	33,02	0,04	-	-
	C _{hf}	56,20	0,20		0,0870	0,0160	-0,0370	0,0310	22,17	0,13	2,26	0,04
600	α-Fe	49,20	1,26	1,20	0,0210	0,0010	0,0061	0,0019	32,96	0,01	-	-
	Fe ₃ B	4,10	0,20		-0,0130	0,0110	-0,0300	0,0220	26,00	0,09	-	-
		3,90	0,18		0,2950	0,0120	-0,4880	0,0230	23,95	0,10	-	-
	Fe ₂ B	6,50	0,16		0,1450	0,0130	-0,3660	0,0270	25,07	0,11	-	-
	C _{hf}	36,30	0,19		0,0490	0,0190	0,2870	0,0440	25,23	0,18	1,61	0,06

FM1, CEMS, matný povrch

T _a	komp.	I	± δ	R ₂₁	IS	± δ	EQ	± δ	B	± δ	ΔB	± δ
[°C]		[%]	[mm/s]	[-]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[T]	[T]	[mm/s]	[mm/s]
AQ	C _{hf}	83,35	2,16	1,60	0,0510	0,0043	-0,0156	0,0049	21,84	0,06	1,08	0,01
	C _{lf}	16,65	2,16		-0,0651	0,0342	-0,1545	0,0748	12,04	0,74	1,56	0,09
250	Fe ₃ O ₄	1,90	0,22	1,34	0,2839	0,0207	0,0000	0,0000	47,21	0,18	-	-
		1,76	0,23		0,2898	0,0221	0,0000	0,0000	43,92	0,19	-	-
	C _{hf}	68,34	1,20		0,1039	0,0066	0,0013	0,0097	22,15	0,07	1,11	0,01
	C _{lf}	27,99	1,22		0,0075	0,0333	0,1432	0,0675	15,96	0,32	1,94	0,07
350	Fe ₃ O ₄	5,40	0,30	1,04	0,2650	0,0110	-0,0890	0,0200	48,31	0,08	-	-
		4,20	0,30		0,7430	0,0140	0,2130	0,0270	45,95	0,11	-	-
	α-Fe	10,60	0,30		0,0310	0,0050	0,0190	0,0110	33,02	0,04	-	-
	C _{hf}	79,80	0,50		0,0510	0,0070	-0,0110	0,0110	21,28	0,06	1,48	0,02
430	α-Fe	30,10	0,60	1,32	0,0290	0,0020	0,0020	0,0015	32,95	0,08	-	-
	C _{hf}	69,90	0,80		0,0830	0,0120	0,0050	0,2050	22,38	0,10	1,57	0,04
530	α-Fe	43,90	0,20	1,26	0,0561	0,0135	0,0386	0,0360	33,02	0,02	-	-
	C _{hf}	56,10	0,20		0,0690	0,0140	-0,0620	0,0270	21,86	0,12	2,14	0,04
600	α-Fe	45,00	0,01	1,18	0,0190	0,0010	0,0046	0,0021	32,96	0,01	-	-
	Fe ₃ B	3,90	0,01		0,1300	0,0120	0,1090	0,0250	25,63	0,10	-	-
		3,70	0,01		0,0800	0,0140	0,0248	0,0260	23,51	0,11	-	-
	Fe ₂ B	6,30	0,01		0,1740	0,0140	0,2110	0,0350	24,41	0,14	-	-
	C _{hf}	41,20	0,01		0,0520	0,0190	0,2550	0,0400	25,53	0,18	1,62	0,06

FM1, TMS, objem vzorku

T _a	komp.	I	± δ	R ₂₁	IS	± δ	QS	± δ	B	± δ	ΔB	± δ
[°C]		[%]	[mm/s]	[-]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[T]	[T]	[mm/s]	[mm/s]
AQ	C _{hf}	51,59	5,80	0,75	0,0623	0,0062	-0,0186	0,0024	22,81	0,07	0,96	0,01
	C _{lf}	48,41	5,80		-0,0037	0,0069	0,0141	0,0044	17,61	0,07	1,38	0,03
250	C _{hf}	51,40	5,80	0,75	0,0603	0,0096	-0,0187	0,0024	22,80	0,08	0,96	0,01
	C _{lf}	48,60	5,80		-0,0058	0,0103	0,0141	0,0044	17,61	0,07	1,38	0,02
350	α-Fe	4,44	0,77	0,81	0,0141	0,0054	0,0001	0,0005	33,21	0,04	-	-
	C _{hf}	56,73	5,80		0,0825	0,0062	-0,0126	0,0036	22,68	0,12	1,09	0,02
	C _{lf}	38,83	5,70		-0,0439	0,0101	0,0166	0,0057	17,09	0,61	1,52	0,05
430	α-Fe	26,07	5,20	0,70	0,0093	0,0013	0,0021	0,0013	32,86	0,08	-	-
	C _{hf}	73,93	5,20		0,0682	0,0145	-0,0053	0,0010	21,60	0,12	1,55	0,04
530	α-Fe	34,00	3,00	0,64	0,0074	0,0019	0,0095	0,0126	33,20	0,01	-	-
	C _{hf}	66,00	3,00		0,0855	0,0049	0,0317	0,0089	23,53	0,08	1,78	0,03
600	α-Fe	33,64	1,26	0,58	0,0089	0,0017	-0,0047	0,0034	33,10	0,06	-	-
	Fe ₃ B	1,33	0,46		0,1084	0,0120	0,3162	0,0241	27,31	0,08	-	-
		2,64	0,63		0,0743	0,0065	0,2480	0,0138	23,45	0,04	-	-
	Fe ₂ B	8,32	0,65		0,1310	0,0110	0,0850	0,0230	23,89	0,11	-	-
	C _{hf}	54,07	5,90		0,0789	0,0033	0,0059	0,0061	23,78	0,06	1,47	0,02

FM2, CEMS, lesklý povrch

T _a	komp.	I	± δ	R ₂₁	IS	± δ	QS	± δ	B	± δ	ΔB	± δ
[°C]		[%]	[mm/s]	[-]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[T]	[T]	[mm/s]	[mm/s]
AQ	C _{hf}	54,29	1,88	1,27	0,1132	0,0128	-0,0039	0,0080	24,31	0,27	1,51	0,05
	C _{lf}	16,67	2,23		-0,0181	-0,1270	0,0436	0,0436	12,83	1,15	1,82	0,16
	α-FeSi	12,43	0,60		0,0234	0,0033	0,0025	0,0032	33,20	0,04	-	-
		12,03	0,62		0,0463	0,0036	0,0093	0,0034	30,98	0,05	-	-
		4,59	0,39		0,0284	0,0097	-0,0074	0,0088	28,73	0,10	-	-
250	C _{hf}	48,73	0,50	1,24	0,1136	0,0199	-0,0015	0,0126	23,52	0,06	1,52	0,06
	C _{lf}	15,19	0,29		0,2434	0,0195	0,6473	0,0114	13,94	0,03	2,28	0,01
	α-FeSi	11,44	0,40		0,0254	0,0188	0,0065	0,0057	33,39	0,05	-	-
		10,83	0,40		0,0442	0,0189	0,0386	0,0064	31,67	0,07	-	-
		9,62	0,40		0,0629	0,0190	0,0780	0,0072	30,03	0,07	-	-
		4,20	0,24		0,0928	0,0204	0,1010	0,0157	27,63	0,08	-	-
350	C _{hf}	61,30	0,69	1,23	0,0745	0,0190	-0,0574	0,0068	22,52	0,10	2,23	0,01
	α-FeSi	11,55	0,55		0,0200	0,0190	-0,0080	0,0075	33,48	0,06	-	-
		11,55	0,51		0,0357	0,0190	0,0195	0,0079	31,91	0,09	-	-
		10,60	0,48		0,0592	0,0191	0,0250	0,0087	30,16	0,07	-	-
		5,01	0,26		0,1080	0,0206	0,0691	0,0173	27,38	0,08	-	-
430	C _{hf}	48,04	0,87	1,35	-0,0540	0,0141	-0,2569	0,0729	22,35	0,29	2,94	0,07
	α-FeSi	21,65	0,58		0,0324	0,0025	0,0105	0,0051	33,17	0,03	-	-
		14,87	0,61		0,0584	0,0042	0,0241	0,0081	31,18	0,07	-	-
		7,95	0,60		0,0437	0,0075	-0,0296	0,0152	29,35	0,11	-	-
		3,80	0,40		0,0704	0,0141	-0,0490	0,0290	27,04	0,14	-	-
	Fe ₃ O ₄	1,80	0,28		0,4674	0,0270	0,0000	0,0000	48,99	0,21	-	-
		1,89	0,25		0,6423	0,0253	0,0000	0,0000	45,84	0,20	-	-
530	C _{hf}	38,58	0,85	1,21	0,1554	0,1051	0,1040	0,0746	19,10	0,43	3,11	0,09
	α-FeSi	17,99	0,78		0,0308	0,0041	-0,0041	0,0083	33,47	0,05	-	-
		15,83	0,90		0,0325	0,0041	0,0181	0,0082	32,17	0,08	-	-
		17,85	0,68		0,0722	0,0038	-0,0002	0,0076	30,45	0,05	-	-
		5,85	0,49		0,0945	0,0096	0,0037	0,0188	27,58	0,10	-	-
	Fe ₃ B	2,43	0,33		-0,1985	0,0279	0,5824	0,0512	28,90	0,34	-	-
1,47		0,36	0,0965	0,0343	-0,2949	0,0683	24,89	0,27	-	-		
600	C _{hf}	19,10	0,98	1,09	0,2305	0,0885	0,4036	0,2517	10,58	1,20	3,71	0,01
	α-FeSi	15,69	1,80		0,0355	0,0047	-0,0255	0,0101	33,40	0,09	-	-
		14,05	1,30		0,0370	0,0056	0,0250	0,0117	32,08	0,18	-	-
		18,34	1,14		0,0777	0,0041	-0,0050	0,0078	30,37	0,07	-	-
		8,14	0,44		0,1471	0,0085	0,0286	0,0155	27,39	0,08	-	-
	Fe ₃ B	2,50	0,32		-0,3411	0,0307	0,3882	0,0601	27,60	0,23	-	-
	Fe ₂ B	22,18	0,74		0,1266	0,0028	0,0161	0,0057	23,37	0,02	-	-

FM2, CEMS, matný povrch

T _a	komp.	I	± δ	R ₂₁	IS	± δ	QS	± δ	B	± δ	ΔB	± δ
[°C]		[%]	[mm/s]	[-]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[T]	[T]	[mm/s]	[mm/s]
AQ	C _{hf}	74,27	0,83	1,21	0,0780	0,0047	0,0065	0,0037	22,16	0,05	1,32	0,01
	C _{if}	2,94	0,84		-0,8073	0,0976	-1,1207	0,1347	15,17	0,78	6,44	0,09
	α-FeSi	2,79	0,20		0,0672	0,0152	0,0654	0,0152	32,38	0,13		
250	C _{hf}	85,69	0,43	1,05	0,0668	0,0189	-0,0067	0,0051	22,44	0,05	1,26	0,01
	C _{if}	9,78	0,33		0,0061	0,0203	0,0163	0,0228	12,4849	0,03	0,88	0,01
	α-FeSi	2,85	0,18		-0,0301	0,0238	-0,0656	0,0309	32,90	0,13		
		1,68	0,27		-0,1369	0,0192	-0,2471	0,0087	29,20	0,04		
350	C _{hf}	88,70	0,45	1,21	0,0804	0,0058	-0,0155	0,0093	22,49	0,08	1,42	0,03
	α-FeSi	8,81	0,45		0,0120	0,0091	0,0009	0,0182	32,67	0,07		
		2,49	0,13		-0,2530	0,0338	0,3064	0,0293	28,49	0,25		
430	C _{hf}	57,53	0,93	1,22	0,0925	0,0153	-0,1366	0,0512	22,73	0,24	2,73	0,06
	α-FeSi	20,64	0,62		0,0217	0,0027	0,0152	0,0054	32,98	0,03		
		8,91	0,55		0,0456	0,0063	0,0034	0,0125	31,08	0,09		
		5,53	0,48		0,0289	0,0099	-0,0489	0,0200	29,17	0,11		
		3,01	0,39		0,0261	0,0167	-0,0982	0,0335	26,24	0,14		
	Fe ₃ O ₄	1,99	0,27		0,4190	0,0243	0,0000	0,0000	48,55	0,19		
		2,38	0,27		0,6007	0,0000	0,0000	0,0000	45,58	0,15		
530	C _{hf}	37,88	0,87	1,18	0,1310	0,0344	0,0548	0,0491	19,50	0,35	2,85	0,06
	α-FeSi	19,03	0,78		0,0298	0,0027	-0,0055	0,0054	33,37	0,04		
		16,25	0,69		0,0349	0,0029	0,0203	0,0060	32,13	0,06		
		16,69	0,55		0,0735	0,0027	-0,0033	0,0054	30,38	0,04		
		5,99	0,46		0,1096	0,0085	0,0341	0,0169	27,60	0,07		
	Fe ₃ B	2,04	0,28		-0,1886	0,0234	0,5472	0,0442	29,05	0,31		
		2,12	0,30		0,1865	0,0229	0,0398	0,0455	24,52	0,14		
600	C _{hf}	24,44	2,25	1,15	0,1154	0,0926	-0,0234	0,1895	15,76	1,21	30,80	0,25
	α-FeSi	10,93	4,01		0,0283	0,0103	-0,0128	0,0173	33,35	0,21		
		12,49	3,53		0,0399	0,0073	-0,0050	0,0154	32,32	0,32		
		16,86	1,55		0,0660	0,0049	-0,0015	0,0095	30,41	0,09		
		7,08	0,68		0,1388	0,0114	0,0233	0,0114	27,45	0,11		
	Fe ₃ B	2,63	0,40		-0,3444	0,0347	0,3562	0,0697	27,50	0,25		
	Fe ₂ B	25,57	1,75		0,1244	0,0028	0,0052	0,0058	23,34	0,02		

FM2, TMS, objem vzorku

T _a	komp.	I	± δ	R ₂₁	IS	± δ	QS	± δ	B	± δ	ΔB	± δ
[°C]		[%]	[mm/s]	[-]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[T]	[T]	[mm/s]	[mm/s]
AQ	C _{hf}	52,59	9,67	0,64	0,0937	0,0071	-0,0342	0,0115	23,30	0,13	0,97	0,04
	C _{lf}	47,41	9,67		0,0081	0,0121	0,0295	0,0101	18,36	0,98	1,44	0,08
250	C _{hf}	50,68	3,30	1,06	0,0841	0,0047	-0,0377	0,0050	22,94	0,06	0,95	0,01
	C _{lf}	49,33	3,30		0,0179	0,0059	0,0551	0,0102	17,70	0,08	1,41	0,03
350	C _{hf}	45,79	2,14	0,53	0,1327	0,0049	-0,0205	0,0050	23,73	0,07	0,99	0,02
	C _{lf}	54,21	2,14		-0,0293	0,0074	0,0245	0,0053	19,75	0,22	1,57	0,03
430	C _{hf}	25,91	2,20	0,64	0,1830	0,0140	-0,0090	0,0067	24,14	0,20	1,32	0,05
	C _{lf}	43,80	2,20		0,0021	0,1000	0,0025	0,0061	20,26	0,40	1,76	0,05
	α-FeSi	14,49	0,38		0,0158	0,0017	-0,0016	0,0017	33,46	0,02	-	-
		6,82	0,45		0,0078	0,0035	0,0231	0,0036	32,13	0,05	-	-
		7,52	0,44		0,0521	0,0032	0,0068	0,0030	30,45	0,03	-	-
		1,46	0,16		0,3309	0,01485	-0,2206	0,0152	27,72	0,09	-	-
530	C _{hf}	41,69	0,46	0,33	0,1070	0,0083	0,1070	0,0083	18,95	0,16	2,29	0,03
	α-FeSi	13,35	0,37		0,0222	0,0019	-0,0078	0,0099	33,67	0,02	-	-
		12,99	0,32		0,0228	0,0022	0,0099	0,0022	32,36	0,04	-	-
		23,45	0,31		0,0523	0,0037	0,0037	0,0017	30,34	0,03	-	-
		7,03	0,19		0,1007	0,0035	0,0102	0,0034	27,37	0,03	-	-
		Fe ₃ B	1,50		0,15	0,1685	0,0156	0,0339	0,0151	24,34	0,10	-
600	C _{hf}	26,96	6,43	0,42	0,1137	0,0195	0,0492	0,0165	17,11	0,51	2,79	0,07
	α-FeSi	14,08	0,71		0,0224	0,0033	-0,0094	0,0033	33,72	0,04	-	-
		14,02	0,55		0,0222	0,0040	0,0100	0,0040	32,34	0,07	-	-
		25,99	0,34		0,0547	0,0056	0,0053	0,0055	30,18	0,07	-	-
		6,74	0,02		0,1030	0,0055	-0,0024	0,0054	27,02	0,05	-	-
		Fe ₂ B	12,21		0,46	0,1180	0,0087	0,0079	0,0089	23,31	0,09	-

FM3, CEMS, lesklý povrch

T _a	komp.	I	± δ	R ₂₁	IS	± δ	QS	± δ	B	± δ	ΔB	± δ
[°C]		[%]	[mm/s]	[-]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[T]	[T]	[mm/s]	[mm/s]
AQ	C _{hf}	52,98	4,59	1,25	0,1667	0,0079	-0,0355	0,0103	17,16	0,20	0,86	0,03
	C _{lf}	47,02	4,59		0,1396	0,0106	0,0511	0,0231	10,81	0,63	1,20	0,07
250	C _{hf}	82,40	1,56	1,88	0,1768	0,0083	-0,0167	0,0145	17,27	0,11	0,98	0,03
	C _{lf}	17,60	1,56		0,2409	0,0927	0,0415	0,2177	7,02	0,49	0,81	0,10
350	C _{hf}	81,62	1,32	1,34	0,2038	0,0088	-0,0277	0,0151	17,55	0,11	1,06	0,03
	C _{lf}	18,38	1,32		0,1228	0,0412	-0,3293	0,0959	7,75	0,45	0,76	0,07
430	C _{hf}	74,73	3,71	1,46	0,1796	0,0097	-0,0265	0,0159	18,41	0,18	0,99	0,03
	C _{lf}	25,27	3,71		0,2253	0,0564	0,1370	0,1300	9,32	0,87	1,18	0,13
530	C _{hf}	35,96	4,65	0,90	0,1212	0,0401	-0,1097	0,0806	22,59	0,44	1,85	0,14
	α-(Fe,Ni)Si	10,52	4,92		0,0339	0,0108	0,0551	0,0207	26,59	0,17	-	-
		9,09	4,49		0,0869	0,0173	0,0119	0,0333	24,73	0,30	-	-
		33,89	1,20		0,1246	0,0040	0,0184	0,0072	23,02	0,11	-	-
		6,06	0,35		0,1372	0,0179	-0,0243	0,0427	21,42	0,03	-	-
	Fe ₂ B	4,48	0,22		0,0633	0,0237	-0,1146	0,0481	28,73	0,21	-	-
600	C _{hf}	19,89	1,47	0,90	0,1047	0,0637	0,0235	0,1209	23,60	0,59	1,67	0,20
	α-(Fe,Ni)Si	9,78	1,07		0,0400	0,0249	0,0418	0,0292	25,43	0,18	-	-
		6,70	0,96		0,4461	0,0192	0,2234	0,0296	24,33	0,10	-	-
		51,64	1,89		0,1172	0,0085	0,0204	0,0135	23,17	0,03	-	-
		6,44	0,26		0,0065	0,0485	-0,1299	0,0880	22,83	0,22	-	-
	Fe ₂ B	5,55	0,77		0,0881	0,0357	0,1367	0,0425	26,42	0,26	-	-

FM3, CEMS, matný povrch

T _a	komp.	I	± δ	R ₂₁	IS	± δ	QS	± δ	B	± δ	ΔB	± δ
[°C]		[%]	[mm/s]	[-]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[T]	[T]	[mm/s]	[mm/s]
AQ	C _{hf}	68,35	2,69	1,00	0,1590	0,0050	-0,0372	0,0079	16,25	0,17	0,95	0,03
	C _{lf}	31,65	2,69		0,1263	0,1124	-0,0556	0,0289	8,77	0,38	0,86	0,04
250	C _{hf}	77,69	0,72	1,81	0,1852	0,0066	-0,0211	0,0109	17,02	0,08	1,03	0,02
	C _{lf}	22,31	0,72		0,2828	0,0295	0,0265	0,0617	6,00	0,18	0,64	0,05
350	C _{hf}	82,18	1,51	1,19	0,1885	0,0084	-0,0255	0,0156	17,51	0,11	1,10	0,03
	C _{lf}	17,82	1,51		0,1311	0,0446	-0,3235	0,1043	7,62	0,56	0,83	0,08
430	C _{hf}	87,19	1,01	1,04	0,1395	0,0136	-0,0520	0,0273	15,55	0,16	1,80	0,04
	α-(Fe,Ni)Si	3,20	0,61		0,2157	0,0249	-0,2255	0,0479	20,87	0,21	-	-
		3,20	0,57		0,0236	0,0273	0,1899	0,0515	19,58	0,23	-	-
		6,40	0,64		0,1537	0,0130	-0,2394	0,0257	18,27	0,11	-	-
530	C _{hf}	39,22	4,89	0,91	0,0844	0,0383	-0,1025	0,0749	23,26	0,39	1,41	0,13
	α-(Fe,Ni)Si	6,90	1,76		0,0797	0,0211	0,0856	0,0431	26,11	0,23	-	-
		10,57	0,47		0,1126	0,0190	0,1317	0,0753	24,00	0,30	-	-
		37,18	0,66		0,1287	0,0118	0,0486	0,0360	22,79	0,56	-	-
	Fe ₂ B	6,13	0,15		0,0440	0,0226	-0,0543	0,0463	28,12	0,17	-	-
600	C _{hf}	27,84	3,00	0,95	0,0188	0,0276	-0,0777	0,0397	23,93	0,27	1,01	0,07
	α-(Fe,Ni)Si	7,37	3,00		0,1058	0,0176	-0,0433	0,0331	26,46	0,76	-	-
		62,61	3,48		0,1218	0,0141	0,0213	0,0401	23,29	0,05	-	-
		Fe ₂ B	2,18		0,83	0,0735	0,0500	-0,1545	0,0700	27,94	0,41	-

FM3, TMS, objem vzorku

T _a	komp.	I	± δ	R ₂₁	IS	± δ	QS	± δ	B	± δ	ΔB	± δ
[°C]		[%]	[mm/s]	[-]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[T]	[T]	[mm/s]	[mm/s]
AQ	C _{hf}	44,08	1,26	0,79	0,1757	0,0051	-0,0419	0,0047	17,19	0,05	0,82	0,01
	C _{lf}	55,92	1,26		0,1536	0,0045	0,0372	0,0076	11,37	0,05	1,20	0,03
250	C _{hf}	54,75	5,34	0,67	0,2729	0,1736	0,0237	-0,0316	18,16	0,09	0,90	0,02
	C _{lf}	45,25	5,34		0,1410	0,0251	0,0405	0,0175	11,16	0,27	1,38	0,04
350	C _{hf}	67,40	0,19	1,15	0,1326	0,0045	-0,0110	0,0029	17,82	0,04	0,92	0,01
	C _{lf}	32,60	0,19		0,1341	0,0140	0,0293	0,0149	10,71	0,06	1,24	0,03
430	C _{hf}	62,05	0,26	0,89	0,1673	0,0051	-0,0176	0,0030	18,55	0,05	0,94	0,01
	C _{lf}	37,96	0,26		0,1429	0,0130	0,0318	0,0118	11,46	0,06	1,40	0,03
530	C _{hf}	69,75	0,89	0,69	0,0884	0,0050	0,0090	0,0039	24,39	0,06	1,06	0,01
	α-(Fe,Ni)Si	17,28	0,84		0,1228	0,0030	0,0097	0,0030	23,51	0,04	-	-
		12,97	0,89		0,1165	0,00401	-0,0076	0,0039	22,41	0,05	-	-
600	C _{hf}	59,24	1,11	0,68	0,0745	0,0055	0,0040	0,0079	24,10	0,06	0,77	0,01
	α-(Fe,Ni)Si	17,90	1,11		0,1242	0,0053	0,0516	0,0092	23,80	0,05	-	-
		20,33	1,11		0,1151	0,0046	-0,0122	0,0007	22,82	0,04	-	-
	Fe ₂ B	2,53	0,37		0,0378	0,0192	-0,3003	0,0412	28,12	0,13	-	-

Příloha 4: Článek „Hyperfine interaction changes in the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ metallic glass under tensile loading“ (v recenzním řízení pro časopis: Journal of Magnetism and Magnetic Materials)

Hyperfine interaction changes in the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ metallic glass under tensile loading.

Y. Jiraskova¹, K. Zabransky^{1,2}, M. Vujtek³, O. Zivotsky⁴

¹Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic, Žitkova 22, CZ-616 62 Brno, Czech Republic

²Technical University Brno, Institute of Mechanical Engineering, Technická 2, CZ-616 69 Brno, Czech Republic

³Nanomaterials Research Centre, Svobody 26, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic

⁴Department of Physics, Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15, CZ-708 33 Ostrava, Czech Republic

Abstract The influence of tensile stress on the changes in hyperfine parameters obtained by Mössbauer spectroscopy of the ferromagnetic amorphous NANOPERM-type $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ alloy has been investigated. The bulk changes are obtained by Mössbauer spectroscopy in a transmission geometry using γ -rays; the surface properties are studied in a scattering geometry using conversion electrons. The Mössbauer spectra are analyzed by two distributions of hyperfine inductions which result in high-field and low-field components corresponding with a model of clusters formed by predominantly iron atoms and intermediate phase containing mainly the Nb, Cu and B atoms. The obtained results are completed by the bulk and surface magnetic measurements, with observations of the surface morphology by AFM and microstructure by SEM. The investigations yield approximately linear increase of hyperfine parameters and slight deterioration of the bulk as well as surface magnetic characteristics with tensile loading.

PACS CODES: 82.80.Ej; 75.50.Bb; 75.30.Gw; 36.40.Mr

Keywords: Amorphous alloy; hyperfine interactions; magnetic properties; tensile loading

1. Introduction

Metallic glasses represent a class of metallic materials with unique physical and mechanical properties. They are characterized by high strength, relatively low elastic moduli and are generally strain rate insensitive [1-4]. Mechanical as well as other physical properties of amorphous alloys prepared by rapid quenching from the melt are greatly dependent on their composition, short-range atomic ordering, precipitates, defects and last but not least on surface properties. These phenomena are, to the considerable extent, inherited from the melt from which they are produced. The solidification of a liquid is characterized by two competitive processes: the formation of non-crystalline regions and of crystalline nuclei [5]. The result strongly depends on conditions during rapid solidification which can also lead to a formation of free volumes. These are responsible for a formation of small iron clusters coherent with amorphous matrix as some investigators have found experimentally [6-9]. Moreover, slightly different conditions during solidification can be a reason for dissimilar appearance of both surfaces (shiny and matt) and structural differences. This can be reflected, e.g., in different tendency to surface oxidation and/or surface crystallization [10-12]. The shiny side (sometime denoted as air side) of the ribbon is during the ribbon production exposed to the surrounding atmosphere while the matt surface is in a direct contact with the quenching wheel and thus it is often used to denote it as wheel side.

The examined NANOPERM-type FeNbCuB alloy belongs to a widely studied group of modern soft magnetic materials frequently used as precursor of nanostructured materials [13-15] which, after so called conventional thermal treatment, are formed by α -iron nanograins embedded in an amorphous matrix. The present study deals with its amorphous state. The ribbon sample is mechanically loaded in the Mössbauer spectrometer with the aim to follow the hyperfine parameters response on microstructural changes in the volume as well as at the surface induced by the mechanical loading. The Mössbauer studies are completed further by AFM and SEM observations and magnetic measurements.

Mössbauer spectroscopy is a mean by which volume changes of hyperfine interactions can be obtained. It is a sensitive tool able to observe the small changes in microstructure of the crystalline as well as amorphous structures and simultaneously a selective nuclear technique which is only responsive to phases which contain the investigated isotope. In this study the ^{57}Fe isotope is used. The information about the hyperfine interactions of the Mössbauer probe in the investigated material can be extracted from spectra measured in the various geometrical arrangements. The Mössbauer spectroscopy in transmission

geometry yields information concerning the bulk of a sample, in scattering geometry it allows studying the surface structure up to 30 μm in depth using backscattered γ -rays or close surface properties up to approximately 200 nm thick surface layers using backscattered conversion electrons. A use of the Mössbauer spectroscopy for observation of the volume changes in solids is known, e.g., from high pressure experiments of crystalline and amorphous solids [16 - 19]. The Mössbauer studies of volume changes during uniaxial mechanical loading can be found in literature only very rarely. Many years ago, J. Kjeldgaard with coworkers has studied an influence of a uniaxial stress on the Mössbauer spectrum of α -iron [20]. The application of external pressure and/or tension is a most direct way how to influence the atomic volume of solids. The volume changes, however, can be induced also indirectly by temperature variations, by substituting atoms with different atomic radii in an alloy or by a first order phase transition.

The hyperfine interactions in a ferromagnetic alloy, hyperfine induction, B , isomer shift, δ , and quadrupole splitting, Δ , depend on the nearest-neighborhood configuration of the resonating Mössbauer probe. Whereas B and δ are sensitive to a change in the number and distance of surrounding atoms, Δ depends on the geometrical arrangement of the neighbors. The B is related to the electronic spin density and δ is related to the s-type electron charge density at the Fe nucleus. The ferromagnetic amorphous alloys show six-line spectra with very broad lines. Such spectra characterize the presence of a large number of non-equivalent positions of resonant nuclei in the system and their analysis is usually done by a distribution of the hyperfine inductions, $p(B)$ [21]. In amorphous systems, $p(B)$ reflects not only the fluctuations in the nearest-neighbor number but also the fluctuation in the iron-metalloid (and/or other elements) distances that result in a comparable additional broadening of the individual distributions.

2. Experimental details

NANOPERM-type $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ alloy was prepared by planar flow-casting in a form of ribbon, approximately 30 μm thick and 10 mm wide, with visibly different surface appearance on both sides.

The microstructure of sample from both ribbon sides was tested by X-ray diffraction (XRD) using X'PERT diffractometer and $\text{CoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.17902$ nm). The atomic force microscope (AFM) NTEGRA (NT-MDT, Russia) was used for a surface observation. The microscope was placed on an antivibration table under a damping cover and the measurements were carried out in a semi-contact mode under ambient conditions using silicon cantilevers of NSG-10 type from NT-MDT with a tip radius of less than 10 nm.

The morphology and microstructure of sample profile in the as prepared state and after the fracture were also observed using a Jeol JSM 6460 Scanning Electron Microscope operated at 20 kV.

Mössbauer spectroscopy (MS) was applied at room temperature (RT). In addition to a more frequent transmission geometry using γ -rays (TMS) for bulk studies, the ^{57}Fe Mössbauer spectra were also scanned by detecting 7.3 keV conversion electrons (CEMS). For both modes the $^{57}\text{Co/Rh}$ source was used and the spectra were evaluated using CONFIT program package [22]. Velocity scale was calibrated with a standard thin α -iron foil at RT.

Special uniaxial tensile equipment allowing simultaneous straining the ribbon sample and measurement of TMS is shown in Fig. 1. The ribbon sample approximately 60 mm long was fixed between two jaws of tensile jig. The effective length of sample between the jaws was $l_0 = 10000 \mu\text{m}$. One turn of wheel corresponds to an increase in distance between jaws of $3 \mu\text{m}$ (l_1). The changes in hyperfine parameters are related to deformation expressed by l/l_0 , where $l = nl_1$ and n means the number of turns. At first the sample was measured in the as prepared state without straining. Afterwards the sample was step by step lengthwise stressed up to fracture. To obtain a sufficient quality of the measured spectrum the measurement after each step took time of approximately one week. Each spectrum was measured with the same quality.

A prototype of equipment for straining the ribbon and simultaneous detection of conversion electrons from a tensile loaded surface is shown in Fig. 2. This equipment had to be adapted for sample holder allowing CEMS measurements. It represents a slightly modified impression test. The sample is led over flat piston and both ends of the sample are fixed. The length of ribbon sample between fixed points is approximately $x_0 = 32\,000 \mu\text{m}$. The sample is stressed by drawing-out of the piston using a rotation of wheel. One rotation of the wheel shifts the piston by about $\Delta x = 600 \mu\text{m}$, so that the deformation is expressed in a similar way as at previous experiment $2\Delta xn/x_0$ where n means the number of turns. The changes in hyperfine parameters are related to relative sample deformation. The outer surface which is exposed to γ -rays from the Mössbauer isotope is tensile loaded while the opposite sample surface is exposed to pressure. The measurement conditions are similar as at TMS measurements.

The changes in magnetic properties of studied amorphous alloy were followed by measurement of the bulk characteristics: coercive field, H_c , saturation magnetic induction, B_s , and remnant magnetic polarization, B_r , all in the initial as prepared state and after the

tensile fracture using vibrating sample magnetometer at RT and in the field of 1.6 MA/m. The magnetic properties of the near-surface regions were checked by methods based on the magneto-optical Kerr effect (MOKE). Measured MO hysteresis loops of Kerr rotations are obtained at the incident angle of 60° in the case of s-polarized incident red light, which penetrates only about 30 nm into the material depth. Magnetic field was applied in the sample plane along the ribbon axis (longitudinal configuration) [23, 24]. In order to eliminate strong demagnetizing effects caused by the rectangular shapes of ribbons, both investigated samples were prepared with the same dimensions (their length for MOKE experiments is 15 mm). We must emphasize that only by satisfying this condition the anisotropy properties of as-prepared and loaded ribbons can be compared. Finally the hysteresis loop measurements are supplemented by the surface magnetic domains observations using the Zeiss optical microscope specially designed for MO microscopy.

3. Results

3.1 Characterization of sample in the initial state.

XRD analysis of the as-quenched sample was performed from the ribbon depth of approximately 10 μm at both matt (wheel) and shiny (air) sides. The obtained XRD diffractograms are presented in Fig. 3. The broad reflections, around 52° and 95°, characterize the amorphous structure of sample. No traces of crystallization are observed.

The Mössbauer spectra obtained from the shiny surface (a) and the bulk (b) of sample in the as-prepared state are shown in Fig. 4. The spectrum taken from the matt side of the ribbon is not depicted here because of identity with the presented shiny-surface spectrum (Fig. 4a). Both spectra are characteristic for amorphous alloys without any evidence of component typical for crystalline phase which is in good agreement with XRD results and confirmed also by microstructural observations presented below.

The TMS as well as CEMS spectra were analyzed in the same way. To obtain reasonable fit of experimental data, the Mössbauer spectra were fitted with two magnetically split six-line patterns assuming a Gaussian distribution of the hyperfine inductions for each six-line pattern (Fig. 4 right). This results in a sum of two Gaussian distributions:

$$p(B) \propto C_{hf} + C_{lf} = (A_{hf}/\Delta B_{hf}) \exp\{-[(B - B_{meanhf})/\Delta B_{hf}]^2/2\} + (A_{lf}/\Delta B_{lf}) \exp\{-[(B - B_{meanlf})/\Delta B_{lf}]^2/2\}.$$

The component with higher mean value of hyperfine induction, B_{meanhf} , and relative representation of A_{hf} is denoted as a high-field component, C_{hf} . The second one with lower

mean value of hyperfine induction, B_{meanlf} , is denoted as a low-field component, C_{lf} , and its relative representation is A_{lf} . The ΔB_{hf} and ΔB_{lf} are the standard deviations of Gaussian distributions. Amorphous alloys have random structures but with differing degrees of short range order depending on the nature of their atomic bonding. We distinguish two types of disorder in metallic glasses: structural and chemical. Structural disorder is a lack of crystallinity and refers to the global way in which atoms fit together. Chemical disorder relates to local environments, the chemical species, and relative positions of the nearest neighbors to an atom. Requirement of two distributions for the analysis of experimental data can reflect a presence of chemical species (clusters) with certain degree of short range order embedded in an intermediate space (amorphous matrix). If we suppose that the clusters or clusters and intermediate phase have different chemical composition and topological ordering of atoms then the high-field component can be ascribed to clusters with prevailing magnetic atoms (Fe) while the low-field component represents the intermediate space where Nb, Cu and B atoms beside Fe atoms dominate.

The hyperfine parameters obtained by the analysis of TMS and CEMS spectra for the as prepared state of sample are summarized in Table 1. In addition to hyperfine parameters mentioned above the ratio of intensities of the second (fifth) to the first (sixth) Zeeman line in the Mössbauer spectrum $R_{21(56)} = I_2/I_1 = I_5/I_6 = 4\sin^2\theta/[3(1+\cos^2\theta)]$ was evaluated as well. It yields information about the direction of the magnetic moments. θ determines the average angle between the direction of the γ -rays and the direction of magnetization of domains. This ratio can vary from 0 to 4/3 as θ changes from 0 to 90°.

The macroscopic magnetic characteristics obtained from the measurement of hysteresis loop are summarized in Table 2 for the bulk and the surface.

Surface of amorphous alloys can be also effectively studied by AFM [25-27] which is able to reveal surface features several nanometers in size. AFM images of the ribbon, Fig. 5, do not show any evidence of surface crystallization. Both surfaces differ slightly in the surface morphology and roughness which is given by conditions of production. The side which is in contact with cooling wheel during the production (Fig. 5b) is influenced partially by the quality of its surface. The average square roughness, $S_{am} = 2.558$ nm, is slightly higher in comparison with the value obtained at the opposite side, $S_{as} = 1.622$ nm. This surface is influenced by features (e.g., temperature, humidity, dustiness) of surrounding atmosphere and smaller cooling rate. Fig. 6 presents the SEM micrographs of a cross section of the ribbon in the as prepared state which clearly shows different structures close to the wheel and the air sides of the ribbon.

These microscopic surface distinctions are also observed from comparison of hysteresis loops taken at the shiny and matt ribbon side by MOKE (Fig. 7) and reflected in the coercivity values (Table 2). The surface domain structure is shown in Fig. 8. The domain pictures were taken from the shiny (air) side of the ribbon because this surface produces clearer images since there are less topographic variations as confirmed by AFM and this surface was also exposed to tensile loading. Two kinds of stress-dominated domains are visible in the as prepared state: wide curved domains with 180° walls that follow a principal direction of casting of a melt on the cooling wheel by ribbon production, and narrow so called fingerprint-like “stress patterns”. The fingerprints are closure domains of underlying perpendicular domains in the regions of compressive planar stress that induces an easy direction perpendicular to the surface. In general, such domain patterns, often visible at as prepared amorphous samples, are known to result from the cast-in stress. The stress pattern can appear to be superimposed onto a regular wide domain structure as seen in Fig.8b. Similar observation has been reported in other systems [28].

3.2. Changes in microstructure and properties due to mechanical loading

TMS as well as CEMS spectra of stressed samples were analyzed in the same manner as the Mössbauer spectra measured in the initial as prepared state without straining. The changes in hyperfine parameters in dependence on deformation are summarized in Fig. 9. Left side of this figure represents the bulk of the sample (TMS) and the right side is devoted to the shiny surface (CEMS). Attempt to measure CEMS spectra also at the matt surface during the straining was not successful. Surprisingly, the sample cracked at the beginning of straining even if several samples were prepared from different parts of a ribbon.

The volume as well as surface macroscopic magnetic characteristics are shown in Table 2. The sample of about 3 mm in diameter for hysteresis loop measurement by VSM was taken from the part of ribbon very close to the fracture. The coercivity has increased owing to accumulation of stresses in the sample of about 1.5 % and saturation magnetic induction has slightly decreased. A deformation of the shiny side by tensile loading has lead to a change of hysteresis loop measured by MOKE as visible in Fig. 7a and to an increase in coercivity (Table 2) of about 21 % in comparison with the unstressed shiny surface. The hardening of the surface is more outstanding in comparison to the bulk. This is probably connected with a change in surface morphology as seen in the AFM image in Fig. 5c and corresponding to higher square roughness $S_{asloaded} = 3.804$ nm. The domain pattern taken at the shiny surface after the deformation is shown in Fig. 8c. The MOKE hysteresis loop of

the opposite matt surface exposed to pressure during our experiment was measured as well and it was found that the hysteresis loop did not change as markedly as in the case of shiny side as seen in Fig. 7b and that the coercivity has decreased of about 28 % (Table 2).

4. Discussion

As it was mentioned above the Mössbauer spectra were fitted with two magnetically split six-line patterns assuming a Gaussian distribution of the hyperfine inductions for each six-line pattern. This resulted in high-field, C_{hf} , and low-field, C_{lf} , components. The changes of their parameters were followed in the as prepared amorphous state and during the mechanical straining. Such analysis corresponds with proposed model of amorphous structure which consists of the clusters with prevailing iron atoms and the intermediate phase with prevailing Nb, Cu and B atoms beside the Fe atoms. Moreover, the amorphous structure includes also defects denoted as free volumes as a consequence of their production. Usually these free volumes disappear after appropriate temperature treatment at low temperatures [29]. Because no annealing was done in our case prior the mechanical straining, the free volumes are still present and enable the motion of atoms during straining which results both in changes of chemical and topological order as in variations of atomic distances and simultaneously in formation of new free volumes and/or vacancy-type defects.

4.1. Bulk properties

The TMS spectra were at first fitted with free parameter both for Gaussian distributions and for six-line patterns except the line ratio I_3/I_1 (I_4/I_6) which was kept at 1/3. Considering that applied stress may influence the magnetization, domains with magnetization direction close to the direction of the stress tend to increase in size at the expense of other domains, at first the parameter $R_{21} = I_2/I_1$ was kept free for both for C_{hf} (high-field) and C_{lf} (low-field) components. Because very small fluctuations within the experimental error of the R_{21} were observed, the spectra were re-analyzed with a single value of the R_{21} parameter for both components (Fig. 9 top). The R_{21} was of about 0.75 (Table 1) in the initial as-prepared state of sample. This reflects nearly random directions of magnetization in magnetic domains and the isotropic nature of the Lamb-Mössbauer factor. The R_{21} parameter has increased under the applied uniaxial stress and it saturates at value of about 1.3 (Fig. 9 left) which means that the magnetic moments in domains are aligned in direction of the applied stress (along the ribbon axis) perpendicularly to the γ -rays.

The hyperfine interaction parameters $\Delta B/B_{\text{mean}}$, δ , and Δ change roughly linearly with applied stress (Fig. 9). Whereas $\Delta B/B_{\text{mean}}$ decreases mainly due to an increase in B_{mean} , the other two parameters increase for both components. The value of hyperfine induction for the high-field component increases from (22.8 ± 0.1) T in the as prepared state up to (23.5 ± 0.1) T closely prior the tensile fraction. As it follows from Table 1 the standard deviation ΔB is markedly higher for the low-field component which can reflect larger variations of the interatomic distances due to prevailing bigger Nb and Cu atoms in the intermediate phase. The hyperfine induction of this low-field component increases as well from (17.6 ± 0.1) T in the as prepared state up to (18.1 ± 0.1) T closely prior the tensile fracture, but the mean hyperfine induction calculated for both components $(B_{\text{meanhf}} * A_{\text{hf}} + B_{\text{meanlf}} * A_{\text{lf}})/(A_{\text{hf}} + A_{\text{lf}})$ remains, in the frame of experimental error, unchanged with loading reaching the value of (20.6 ± 0.2) T .

The isomer shifts of both components are more positive in comparison to pure bcc Fe which means that the electron density at ^{57}Fe nucleus is lower. The isomer shift which represents the electrical monopole interaction is a result of two factors. The first one includes the charge and the mean quadratic radii of nucleus in the ground and excited states and the second one is due to different electron densities at positions of the nucleus in the source and absorber. It is known, from theoretical calculations of an influence of pressure on the hyperfine parameters of ^{57}Fe in bcc phase [e.g. 30] that total isomer shift decreases with increasing pressure. This is ascribed to compression of wave functions of the conduction electrons. Even if no crystalline structure exists in the studied amorphous alloy, we can suppose a presence of definite degree of local ordering of atoms around nucleus in the clusters. Under the tensile straining it will come to dilatation and to an increase in interatomic distances. As a consequence, the opposite effect can be expected. Moreover the rearrangement of atoms, mainly Nb and Cu, results in a change of charge distribution of iron which increases its d character and decreases its s character. Similar situation was observed at the FINEMET-type alloys strained in a similar way in our previous studies [31].

An approximately linear increase in quadrupole splitting of both components with tensile loading (Fig. 9) reflects a deviation from cubic symmetry of clusters given by the production of ribbon and enhanced by applied tensile loading.

The macroscopic magnetic properties (Table 2) reflect also the changes in the strained amorphous structure. The coercivity of the as prepared sample is high owing to

inhomogeneous residual stresses and strains built up during the quenching from the melt. It further increases with deformation indicating an increase in internal stresses accompanying by magnetic hardening. An opposite tendency is observed at saturation induction which decreases with deformation in contradiction to behavior of the hyperfine induction.

SEM micrograph in Fig. 10 shows the tensile fracture surface. Even zone is observed at the shiny side of the ribbon sample while veined zones occur close to the matt side. Similar fractured morphology was observed at FeSiB amorphous alloy ribbon in Ref. [32] and it is denoted as ductile tensile fracture. The higher sensitivity of matt (wheel) side of ribbon sample to formation of defect structure under mechanical loading, according to Figs. 6 and 10, is probably a cause why the CEMS measurement of this surface during tensile loading was not successful.

4.2 Surface properties

The results obtained from analysis of the CEMS spectra after individual steps of surface straining are depicted in Fig. 9 right. As it was mentioned above the spectra were analyzed with the same model as TMS spectra using two components of distributed hyperfine inductions. In this case the best fit of spectra was obtained with two different R_{2l} parameters changing approximately linearly with deformation. The R_{2l} parameter of high-field component has changed between 1.32 and 1.4. This corresponds to direction of magnetization perpendicular to γ -rays. The second R_{2l} parameter used for the low-field component has changed between 0.3 and 0.65 with loading. The low value corresponds with an angle of about 37° between direction of magnetization and γ -rays. This angle increases with increasing loading up to 60° which means that direction of magnetization turns slightly to the plane of ribbon sample in direction of tensile stress. The other hyperfine parameters change with deformation approximately in the same way as those from the TMS spectra.

MOKE measurements of hysteresis loops of the shiny and matt surfaces (Fig. 7) and prior and after deformation yield changes in their shape. This confirms different magnetic properties of the shiny and the matt side as well as an influence of the mechanical loading. The higher value of coercivity, 0.557 kA/m, obtained for the matt side in the as prepared state of sample reflects among others the higher surface roughness of this ribbon side. The coercivity of the shiny side has increased of about 21 % after the tensile loading owing to stress induced magnetoelastic anisotropy which is reflected in the change of hysteresis loop (Fig. 7a) and also owing to the increase in surface roughness as detected by AFM. An

outstanding change in the surface morphology can be ascribed to defects, surface oxidation and/or surface crystallization induced by mechanical stress. From a comparison of the coercivity values of the shiny and matt sides in the as prepared and stressed states (Table 2) it follows that the influence of tensile stress on the coercivity is not the same as that of compressive stress. Similar conclusion can be found e.g. in Ref. [33].

The observations of domain structure after the loading have yielded again both types of domains (wide and fingerprint, Fig. 8c) slightly changed in comparison to the as prepared state. It seems that compressive stress near the surface dominates and it leads to more perpendicular domains. The two directions of magnetization in domains are in good agreement with CEMS results which yield two different directions of magnetization corresponding to different values of the R_{2l} parameter.

Conclusions

The main aim of present investigation is to found out the sensitivity of hyperfine parameters on the microstructural changes at the surface and in the bulk of ribbon sample evoked by tensile loading. For this reason the in situ Mössbauer spectroscopy using γ -rays in transmission geometry and using conversion electrons in scattering geometry is used simultaneously with applied stress in the sample. All measurements are done on the amorphous NANOPERM-type alloy of composition $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ at room temperature.

The analysis of Mössbauer spectra is done by two Gaussian distributions of six-line patterns for the high-field, C_{hf} , and low-field, C_{lf} , components. This yields the mean values of the hyperfine inductions $B_{\text{mean}1,2}$, standard deviation $\Delta B_{1,2}$, isomer shift $IS_{1,2}$, quadrupole splitting $EQ_{1,2}$ and ratio of second and first line intensities R_{2l} matching an angle between a direction of magnetization and a direction of γ -rays. This analysis is based on a model of the amorphous structure consisting of iron-rich and iron-poor clusters and it is used for the interpretation of the transmission γ -rays, TMS (bulk), as well as scattering conversion electrons, CEMS (surface), results.

The values of isomer shifts of both components are more positive than that of Fe metal and increase with rising mechanical stress. Under the tensile straining it comes to dilatation and to an increase in the interatomic distances and to changes in charge distributions of iron. As a consequence the influence of d electrons is more significant than that of s electrons. The quadrupole splitting is nearly zero for both components in the bulk and for high-field component at the surface. It is non-zero and changes markedly with tensile stress for the low-field component which means – within the adopted model – that the clusters with

dominating bigger atoms exhibit pronounced asymmetry that is further enhanced by the applied stress mainly in the close surface layers. The R_{21} parameter was the same in the frame of experimental error for both components in the TMS analysis, while it was different in the case of CEMS. This reflects that domains in the bulk are oriented mainly in the same direction, namely randomly in the as prepared state and parallel with the ribbon plane after tensile stress, whereas the R_{21} parameter was about 1.3 for C_{hf} and between 0.3 and 0.65 in dependence on stress for C_{lf} component in the analysis of CEMS. This agrees with two different types of magnetic domains detected by optical Kerr spectroscopy. The wide domains with 180° domain walls with direction of magnetization in the ribbon plane and perpendicular to γ -rays and so called fingerprint domains the magnetization of that is oriented out of ribbon plane; it means parallel with γ -rays.

Acknowledgements

The authors thank to Dr. D. Janičkovič (IP, SAS Bratislava, SK) for supplying the amorphous samples, to Dr. M. Miglierini (SUT Bratislava, SK) for lending the tensile equipment. Financial support was provided partially by the Czech Science Foundation (202/05/2111 and 106/05/H008), Institute Research Plan (AV0Z20410507, IPM), Grant Agency of the ASCR (KAN400100653), and Ministry of Education, Youth and Sports (1M6198959201).

References

- [1] T. Mukai, T.G. Nieh, Y. Kawamura, A. Inoue, K. Higashi, *Intermetallics* 49 (2002) 2887.
- [2] F. Szuecs, C.P. Kim, W.L. Johnson, *Acta Mater.* 49 (2001) 1507.
- [3] W.J. Wright, R.B. Schwarz, W.D. Nix, *Mat. Sci. Eng. A* 319-321, (2001) 229.
- [4] C.A. Schuh, T.G. Nieh, *Acta Mater.* 51 (2003) 87.
- [5] A.S. Bakai, *Low Temp. Phys.* 20 (1994) 373, 379.
- [6] A. Chrobak, D. Chrobak, G. Haneczok, P. Kvapuliński, Z. Kwolek, M. Karolus, *Mat. Sci. Eng. A* 382 (2004) 401.
- [7] K. Hono, Y. Yhang and T. Sakurai, *Mat. Sci. Eng. A* 226, (1997) 498.
- [8] M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J.S. Pedersen, S. Linderorth, *Nanstructured Mat.* 12, (1999) 693.
- [9] K. Kristiakova, P. Svec, *Phys. Rev. B*, 64, (2001) 0142041.

- [10] U. Köster, *Mat. Sci. Eng.* 97 (1988) 233.
- [11] A. Grabias, M. Kopcewicz, B. Idzikowski, *Nanostruct. Mater.* 12 (1999) 899.
- [12] M. Pavuk, M. Miglierini, M. Vujtek, M. Mashlan, R. Zboril, Y. Jiraskova, *J. Phys.: Condens. Matter.* 19 (2007) 216219.
- [13] M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.* 44 (1999) 291.
- [14] G. Herzer, L.L. Varga, *J. Magn. Magn. Mat.* 215-216 (2000) 506.
- [15] T. Kulik, *J. Non.-Cryst. Solids* 287 (2001) 145.
- [16] M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz and I. Vincze, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 1.
- [17] H.J. Eickelmann, M.M. Abd-Elmeguid and H. Micklitz, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 2443.
- [18] P. Adler and S. Eriksson, *Zeitschrift Anorgan. Allgemeine Chemie* 626 (2000) 118.
- [19] C.L. Yang, M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, G. Michels, J.W. Otto, Y. Kong, D.S. Xue, F.S. Li, *J. Magn. Magn. Mat.* 151 (1995) L19.
- [20] J. Kjeldgaard, G. Trumpy, N. Thrane, S. Mørup, in: *Proceedings International Conference on Mössbauer spectroscopy*, Vol. 1, eds. A.Z. Hrynkiwich, J.A. Savicki, Cracow, Poland, 1975, p. 127.
- [21] U. Gonser, ed., *Mössbauer Spectroscopy*, Vol. 5, *Topics in Applied Physics*, Berlin/Heidelberg/New York, Springer Verlag, 1975.
- [22] T. Zak, Y. Jiraskova, *Surf. Interf. Anal.* 38 (2006) 710.
- [23] O. Zivotsky, L. Kraus, K. Postava, M. Foldyna, J. Pistora, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08F107.
- [24] C. Daboo, J. A. C. Bland, R. J. Hicken, A. J. R. Ives, M. J. Baird, M. J. Walker, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 11852.
- [25] A-T. Le, Ch-O. Kim, N. Chau, N.D. Cuong, N.D. Tho, N.Q. Hoa, H. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* 307 (2006) 178.
- [26] M. Miglierini, T. Kanuch, P. Svec, T. Krenicky, M. Vujtek, R. Zboril, *phys. stat. solidi (b)* 243 (2006) 57.
- [27] M. Miglierini, T. Kanuch, Y. Jiraskova, M. Mashlan, M. Vujtek, R. Zboril, *Hyperfine Interaction* 165 (2006) 75.
- [28] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures*, Springer, Berlin, 1998.
- [29] P. Vojtanik, R. Andrejco, *J. Non.-Cryst. Solids* 342 (2004) 1.
- [30] T. Michalecki, J. Deniszczyk, JE. Frąckowiak, *Nukleonika* 48 (2003) S45.

- [31] K. Zabransky, Y. Jiraskova, AIP Conference Proceedings, Vol. 1070, Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2008, eds. M. Mashlan, R. Zboril, 2008, p.10.
- [32] I.A. Figueroa, I. Betancourt, G. Lara, J.A. Verduzco, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 3075.
- [33] P. Kollar, É. Kisdi-Koszó, M. Hrabcak, F. Gamcik, A. Lovas, S. Sladik, J. Magn. Magn. Mat. 138 (1994) 105.

Figure captions

Fig. 1. A uniaxial tensile equipment for ribbon sample allowing the in situ measurement of transmission Mössbauer spectra.

Fig. 2. A modified impression equipment for ribbon sample allowing the in situ measurement of conversion electrons Mössbauer spectra from the one ribbon surface.

Fig. 3. The XRD patterns taken from the wheel (m) and air (s) sides of $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ ribbon sample.

Fig. 4. Mössbauer spectra and corresponding distributions of hyperfine induction of the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ amorphous sample: conversion electrons spectrum (a) taken from the shiny ribbon surface, transmission spectrum representing the bulk of sample (b).

Fig. 5. Illuminated 3D AFM images of the as prepared $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ sample: a) the shiny (air) side, b) matt (wheel) side, c) the shiny side after the mechanical loading.

Fig. 6. SEM micrographs of the cross section of the as prepared $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ ribbon sample.

Fig. 7. Surface magneto-optical hysteresis loops of the amorphous $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ ribbon sample taken from the shiny (air) side (a) and matt (wheel) side (b) prior and after deformation. In subplots (a) and (b) the loops are normalized to the MOKE saturated signal 0.761 mrad and 0.743 mrad, respectively.

Fig. 8. Magnetic domain patterns of as prepared amorphous $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ ribbon surface prior deformation with wide curved domains with 180° walls along the ribbon plane (a) and an overlay pattern (centre) consisting of underlying wide domains and embedded stress pattern (b); domain patterns after deformation (c).

Fig. 9. Changes of hyperfine parameters with tensile stress of the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ amorphous sample obtained by analysis of transmission (left) and scattering (right) Mössbauer spectra for the high-field (a) and low-field (b) components.

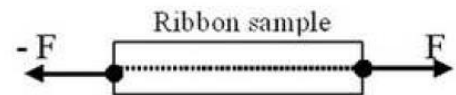
Fig. 10. SEM micrograph of the ductile fracture surface of the amorphous $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ ribbon sample, where the even (shiny side) and veined (matt side) zones are observed.

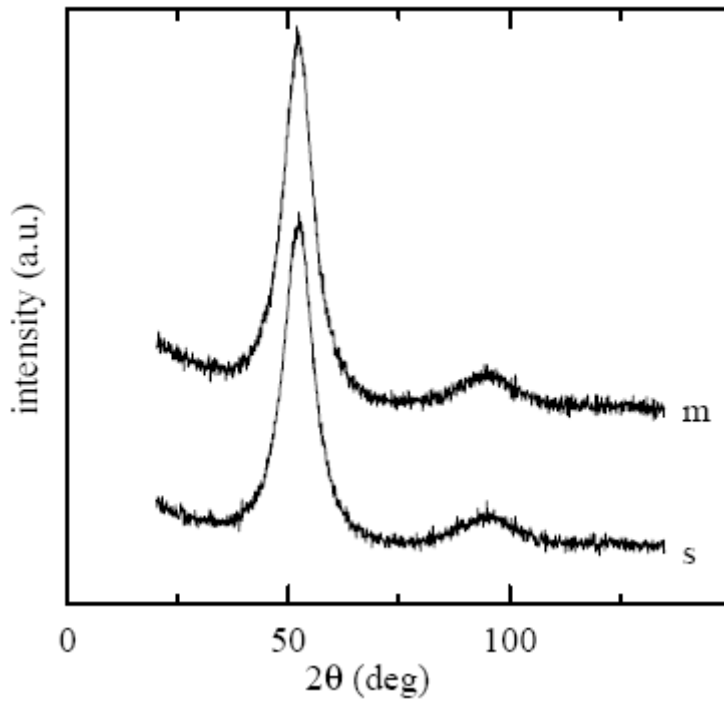
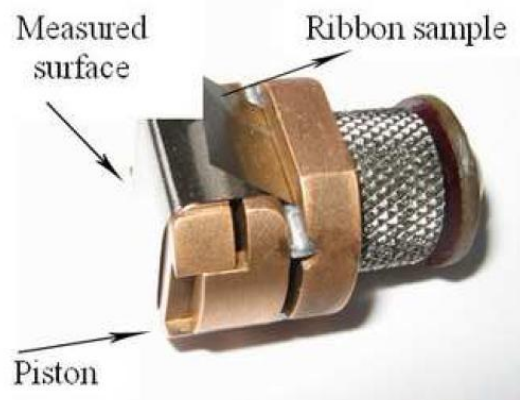
Table 1. The hyperfine parameters of the as prepared $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ amorphous sample.

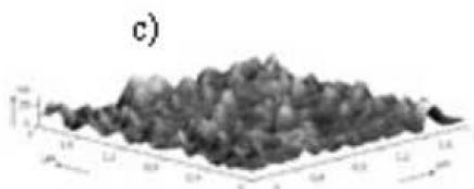
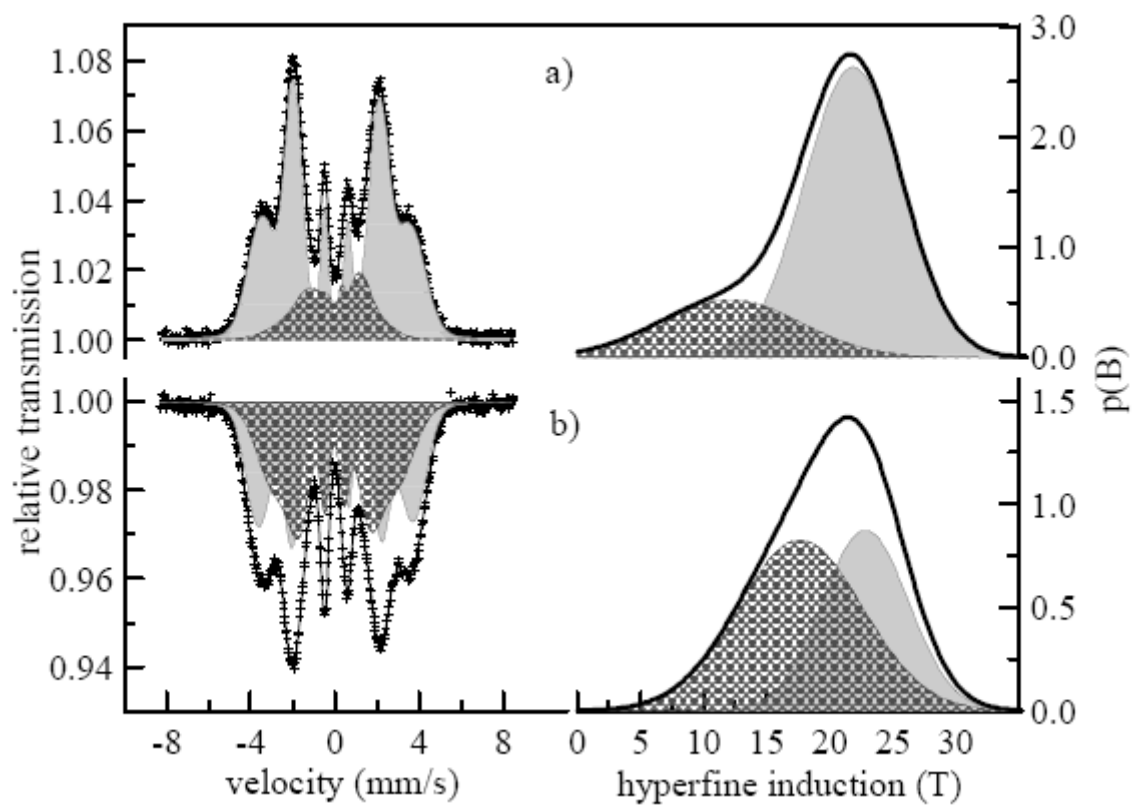
	Surface (CEMS)		Bulk (TMS)	
	C_{hf}	C_{lf}	C_{hf}	C_{lf}
B_{mean} (T)	21.8 ± 0.1	8.5 ± 0.2	22.8 ± 0.1	17.6 ± 0.1
ΔB (T)	9.7 ± 0.1	5.3 ± 0.2	8.1 ± 0.2	11.7 ± 0.3
I (%)	87.7	12.3	51.7	48.6
IS (mm/s)	0.045 ± 0.003	0.041 ± 0.016	0.063 ± 0.003	-0.004 ± 0.007
EQ (mm/s)	-0.021 ± 0.004	-0.141 ± 0.014	-0.037 ± 0.005	0.028 ± 0.009
R_{21}	1.327 ± 0.040	0.321 ± 0.030	0.746 ± 0.020	0.749 ± 0.020

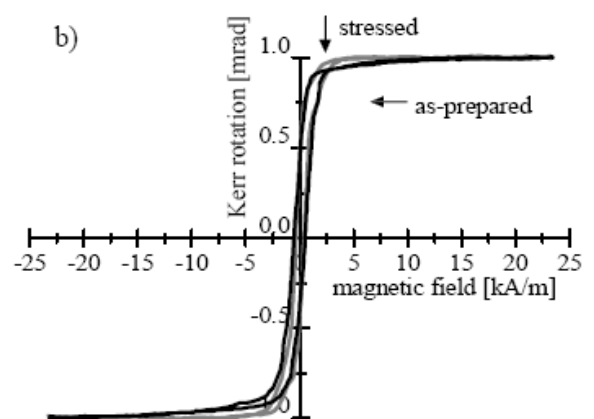
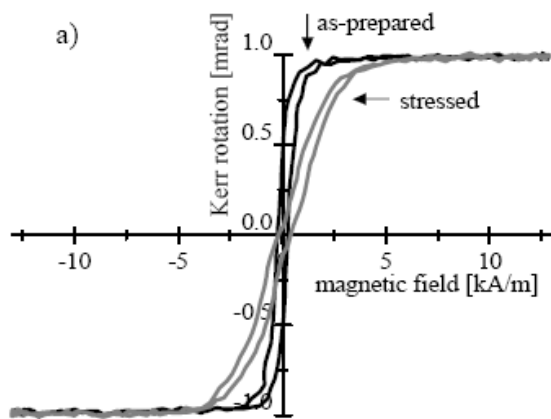
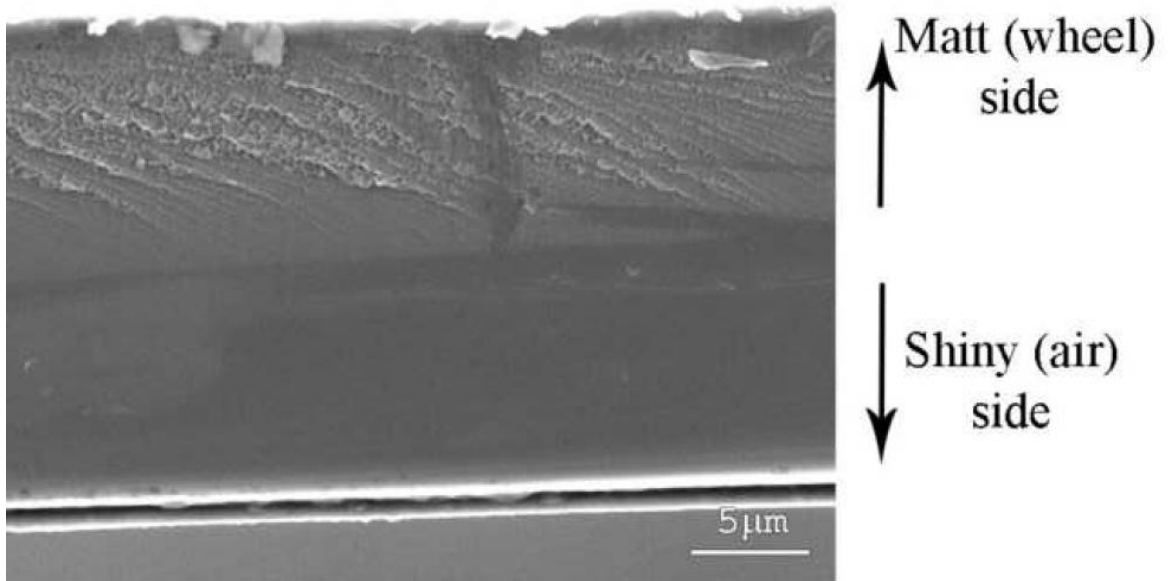
Table 2. Macroscopic magnetic parameters of the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ amorphous sample in the as prepared state (A) and after the tensile fracture (B).

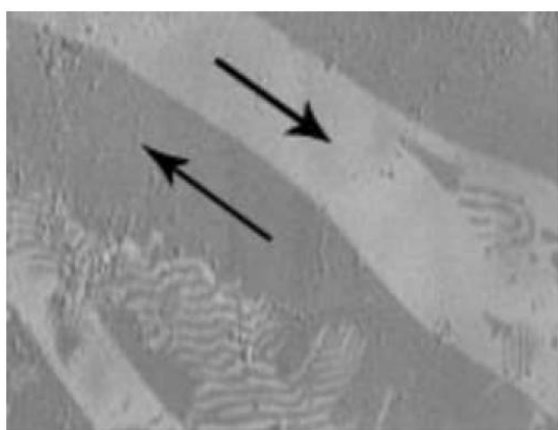
Magn. parameter	H_c (kA/m)		B_s (T)		B_r (T)	
	A	B	A	B	A	B
bulk	0.896	0.909	1.359	1.249	0.135	0.117
shiny(air) surface	0.244	0.295	-	-	-	-
matt(wheel) surface	0.557	0.398	-	-	-	-











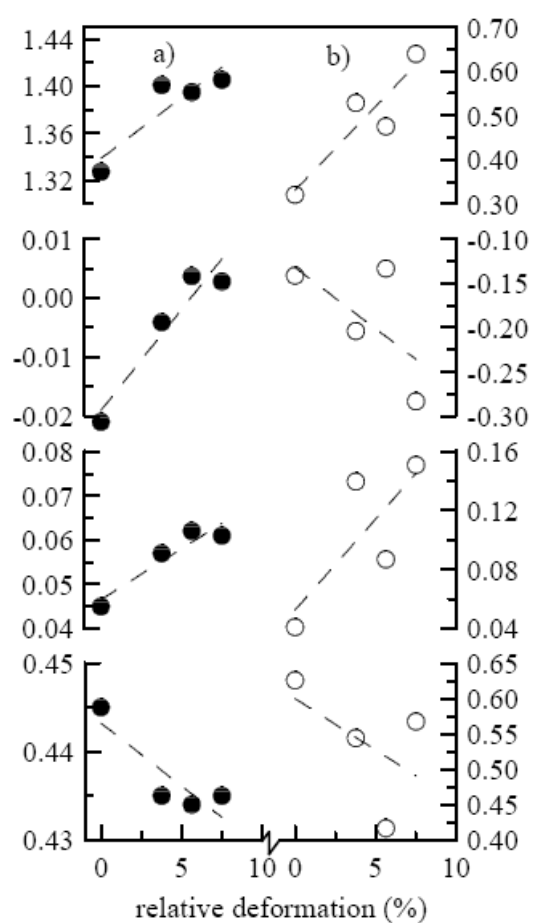
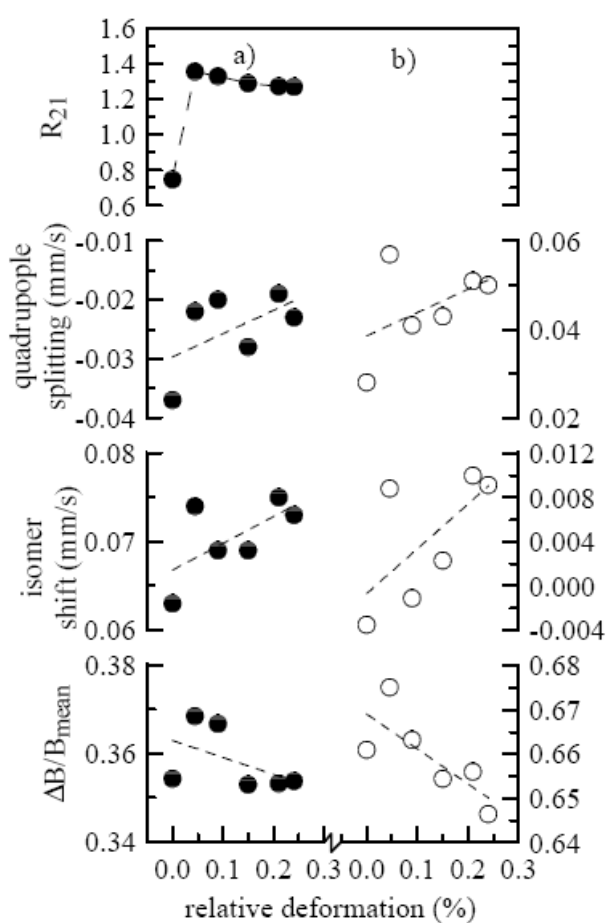
a)

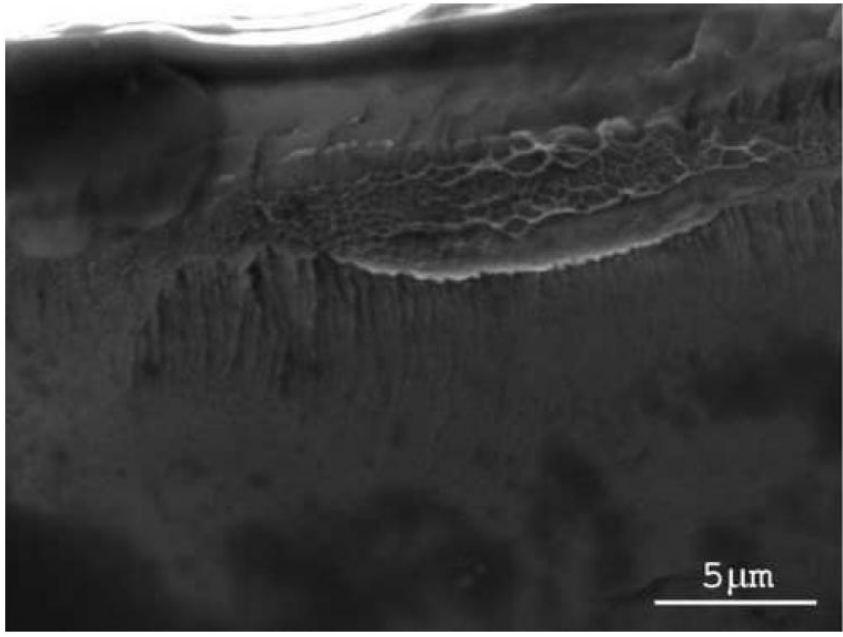


b)



c)





↑ Matt (wheel) side

↓ Shiny (air) side

Příloha 5: Práce presentovaná na mezinárodním semináři „Mössbauer Spectroscopy in Material Science 2008“ a publikovány ve sborníku

Contribution of Mössbauer Spectroscopy to the Study of Tensile Stressed FINEMET-Type Amorphous Alloys

Karel Zábranský^{a,b} and Yvonna Jirásková^a

^a*Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic, Žitkova 22, CZ-616 62 Brno, Czech Republic.*

^b*Technical University Brno, Institute of Mechanical Engineering, Technická 2, CZ-616 69 Brno, Czech Republic*

Abstract. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy in transmission geometry is used for room temperature measurements of microstructural changes in FINEMET type alloys deformed by in situ tensile stress. The samples in the form of ribbon are fixed between two jaws of tensile jig and gradually lengthwise stressed up to tensile failure. The microstructural changes reflected in variations of hyperfine parameters are discussed from the viewpoint of chemical composition of amorphous samples, Fe₈₀Nb₃Cu₁Si₆B₁₀ and Fe_{33.5}Ni₄₀Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉. Mössbauer spectra were analyzed by two Gaussian distributions of hyperfine inductions. Within the mean magnetic induction also the other hyperfine parameters are evaluated in the particularly deformed states and related to the initial unstressed state of samples. The obtained results indicate the changes in chemical and topological reordering and alignment of magnetic moments in direction of applied stress.

Keywords: mechanical properties, hyperfine parameters, amorphous structure.

PACS: 61.05.Qr, 61.43.Dq, R2.20.mm

INTRODUCTION

Ferromagnetic amorphous as well as nanocrystalline materials have attracted a great deal of attention both for the scientific reasons and for their applications as soft magnetic materials. These applications require the stability of magnetic properties from the viewpoint of operating temperature as well as from the viewpoint of an influence of the external mechanical stresses to which the magnetic components are exposed during their manufacturing or service.

Measurements of hyperfine interactions determine the electromagnetic coupling between a nucleus and its surrounding electronic charges and magnetic moments. They are sensitive to changes in volume of solid. Volume changes in a solid can be implemented by various means. Most directly, the atomic volume can be changed by the application of

external pressure. Volume changes, however, can also be induced indirectly by temperature variations because of thermal expansion, by an exchange of substituents with different atomic radii in a compound or an alloy, etc. Hyperfine parameters can be obtained by different means, among others by Mössbauer spectroscopy. A use of this technique with some limitations is known from high pressure experiments of crystalline and amorphous [1-4] solids because the information is transmitted by γ -radiation and can be extracted from a high pressure cell without extreme difficulties.

The hyperfine interactions, hyperfine induction, B , isomer shift, IS , and quadrupole splitting, EQ , depend sensitively on the nearest-neighbor configuration of the nuclei investigated. The hyperfine induction and isomer shift are determined predominantly by the number and the distance of the surrounding atoms. They are less dependent on the geometrical arrangement of the neighbors which influences strongly the value of quadrupole interaction. While there are reports on changes in hyperfine parameters owing to microstructural variations induced by pressure straining nothing is known about microstructural changes after these materials are exposed to tensile stress.

Present study deals with fundamental issue of whether the application of prolonged tensile stress on amorphous structure can induce the structural changes observable by changes in hyperfine parameters using the Mössbauer spectroscopy.

This contribution reports on variations in the microstructure of two FINEMET type alloys FeNbCuSiB and FeNiNbCuSiB exposed to tensile stress. The alloys in the form of ribbons are studied in the as prepared amorphous state. The microstructure modifications are followed by changes in hyperfine parameters obtained from Mössbauer spectra analysis. In general, the spectra of ferromagnetic amorphous alloys obtained with a single-line Mössbauer source are similar at first sight; that is, they are six-line patterns with very broad lines. Such spectra, especially in complicated systems, characterize the presence of a large number of non-equivalent positions of resonant nuclei in the system which corresponds to the distribution of the hyperfine inductions, $p(B)$. In amorphous systems, $p(B)$ reflects not only the fluctuations in the nearest-neighbor number but the fluctuation in the iron-metalloid (and/or other elements) distances results in a comparable additional broadening of the individual distributions determined by the number and kind of neighbors. The atoms with different environment of nearest-neighbors in the amorphous structure can be interpreted as clusters determining the existence of several centers of distributions of the hyperfine interaction parameters. The presence of chemically different clusters of atoms was observed in amorphous alloys e.g. by HREM, APFIN, 3DAP and

SANS [5-6] or by positron annihilation [7]. The fraction of various chemically and topologically short-range ordered clusters will be changed under an influence of external forces as, e.g., temperature, straining, pressure, etc.

Experimental Details

FINEMET-type $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FMA) and $\text{Fe}_{33.5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (FMB) alloys were prepared by planar flow-casting in form of ribbons, approximately 30 μm thick and 10 mm wide. The side of ribbons which was in direct contact with the quenching wheel is matt and will be denoted as the wheel side. The other side of ribbons is exposed to surroundings atmosphere. This side is shiny and will be denoted as the air side.

The samples were checked by X-ray diffraction (XRD) using X'PERT diffractometer and $\text{CoK}\alpha$ radiation. The influence of an external uniaxial tensile stress on the amorphous microstructure has been investigated by means of the Mössbauer spectroscopy (MS) at room temperature (RT). ^{57}Fe Mössbauer spectra were taken in transmission geometry using the $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source and in backscattering geometry using conversion electrons. The spectra were evaluated using CONFIT program package [8]. Velocity scale was calibrated with a standard thin α -iron foil at RT.

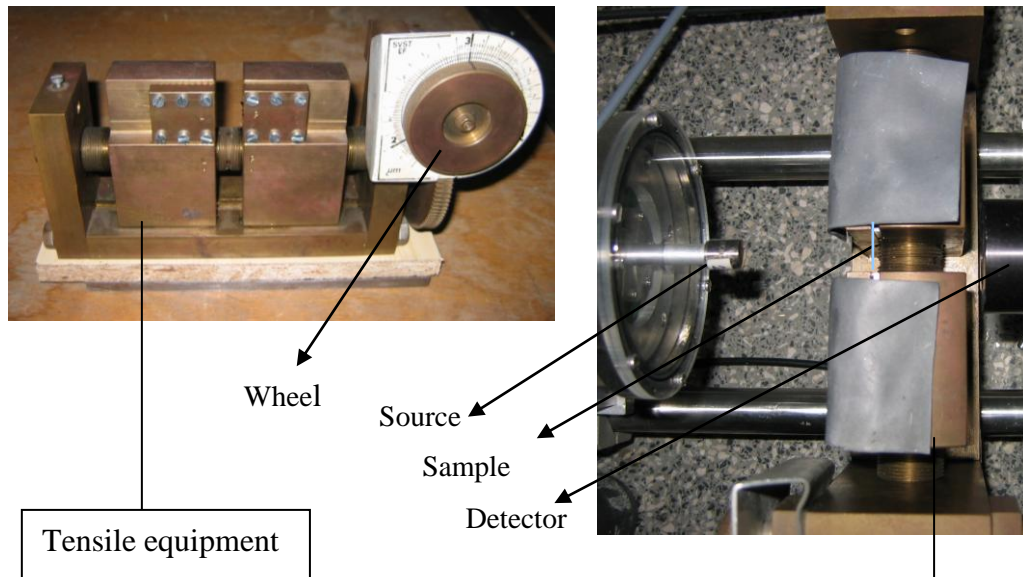


FIGURE 1. A uniaxial tensile equipment for ribbon sample (left) and top view on experiment setup (right).

The ribbon samples approximately 60 mm long were fixed between two jaws of tensile jig and gradually lengthwise stressed up to tensile failure. The effective length of sample between the jaws was $l_0 = 10000 \mu\text{m}$. The equipment enabling the straining of the samples and simultaneous measurement of transmission Mössbauer spectra is shown in Fig. 1 left and a top view of the complete experimental setup in Fig. 1 right. One turn of wheel (Fig. 1 left) corresponds to an increase in distance between jaws of $3 \mu\text{m}$ (l_1). Because of impossibility to determine the tensile stress directly, the changes in hyperfine parameters are related to l/l_0 , where $l = nl_1$ and n means the number of turns.

RESULTS

The XRD patterns and transmission Mössbauer spectra of samples FMA and FMB in the as-prepared states are depicted in Fig. 2, respectively. The corresponding hyperfine parameters are summarized in Tables 1 and 2.

The XRD analysis of the as-prepared FMA and FMB samples was performed at the wheel side of the ribbon. The patterns reveal broad reflections characteristic of amorphous structure. Nevertheless, the small narrow peaks at the (110), (200) and (220) angular positions are well visible at the FMA sample. This clearly indicates a presence of bcc crystalline phase dispersed within the amorphous matrix. The peaks well correspond with $\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$ phase: 52.5° (110), 77.4° (200), 100.0° (211), and 124.4° (220).

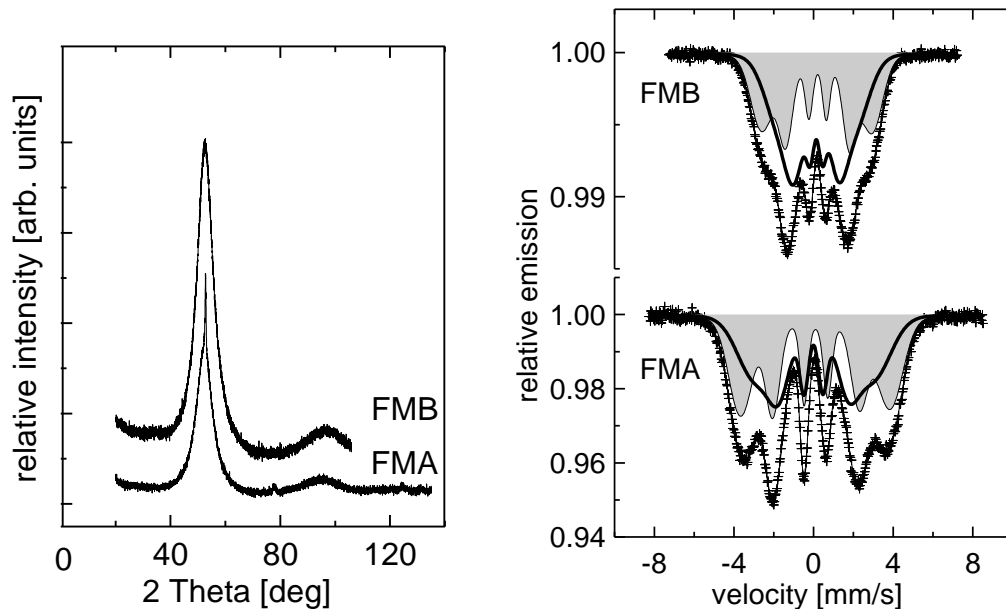


FIGURE 2. XRD patterns (left) and transmission Mössbauer spectra (right) of the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FMA) and $\text{Fe}_{33.5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (FMB) ribbon samples in the as-prepared states.

The Mössbauer spectra of the as-prepared samples were fitted with two magnetically split six-line patterns assuming a Gaussian distribution of the hyperfine inductions for each six-line pattern. This results in sum of two Gaussian distributions:

$$p(B) \propto \exp\{- [(B - B_{mean1})/\Delta B_1]^2/2\} + \exp\{- [(B - B_{mean2})/\Delta B_2]^2/2\}.$$

$B_{mean1,2}$ are the mean values of the hyperfine induction distributions, and $\Delta B_{1,2}$ are the standard deviations of Gaussian distributions. The relative line intensities within the six-line pattern do not deviate too much from the values 3:2:1:1:2:3 characteristic for a random spin distribution. A presence of the crystalline component was not detected by analysis of the transmission Mössbauer spectra. Therefore, both alloys were measured also using conversion electrons Mössbauer spectroscopy (CEMS) from the wheel as well as air side of ribbons yielding the surface features. These measurements have evidenced the presence of iron rich crystalline phase at air side of FMA ribbon sample in the as-quenched state. No crystalline phase was detected by CEMS at FMB samples. These additional measurements have proved that the crystalline phase is concentrated only in the approximately 200 nm thick surface region. The components corresponding to the crystalline phase were fitted by three six-line patterns. The relative representation of this crystalline phase at the FMA sample was 31 % at the air side. The presence of crystalline phase at the close surface was not considered in the following discussion of obtained results.

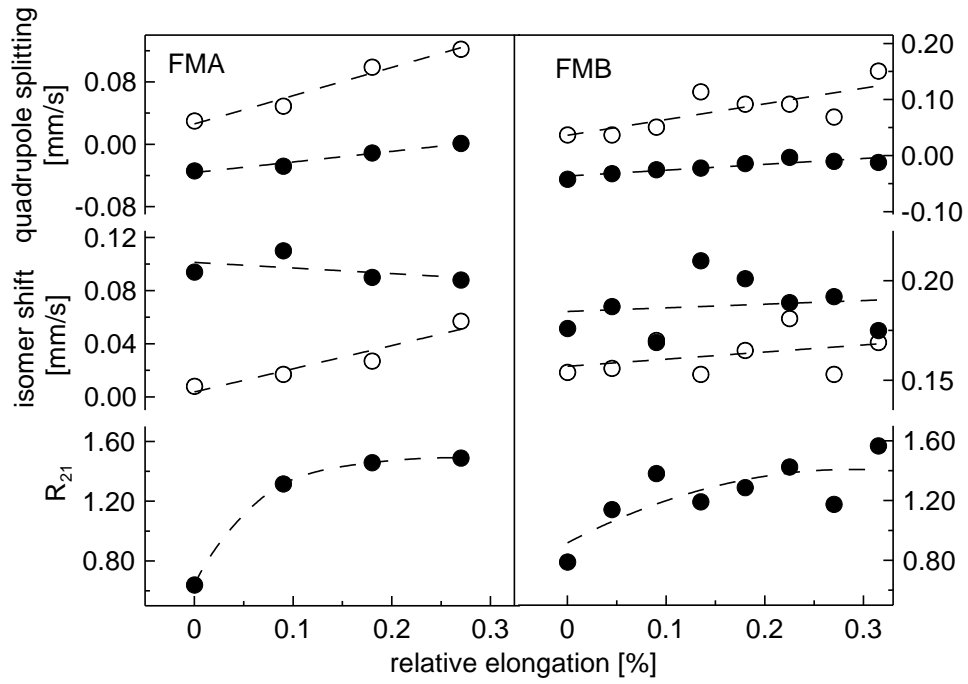


FIGURE 3. Changes of hyperfine parameters with tensile stress of the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FMA) and $\text{Fe}_{33.5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (FMB) samples in the as-prepared states. Full symbols correspond to the high-field component; open symbols represent the low-field component.

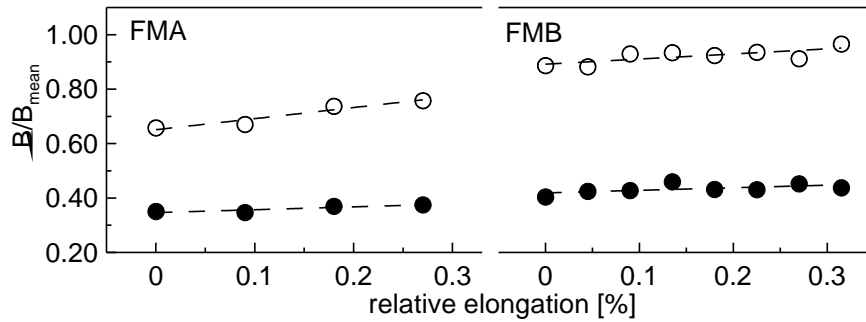


FIGURE 4. $\Delta B/B_{\text{mean}}$ plotted as a function of straining the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FMA) and $\text{Fe}_{33.5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (FMB) samples in the as-prepared states. Full symbols correspond to the high-field component; open symbols represent the low-field component.

The Mössbauer spectra obtained after individual steps of tensile stress were fitted with the same model as used for as-prepared states. At first free parameters both for six-line patterns and for Gaussian distributions were used except the line ratio I_3/I_1 (I_4/I_6) which was kept at $1/3$. Because the very small fluctuations within the experimental error of the

mean values of magnetic inductions, $B_{mean1,2}$, were observed during the straining the samples, these values were fixed to initial values in the as-prepared states (without straining) and the spectra were re-analyzed. The changes in hyperfine parameters (isomer shift and quadrupole splitting) and intensity ratio $R_{21} = I_2/I_1$ with tensile stress for the FMA and FMB samples are summarized in Fig. 3. Fig. 4 shows the changes in $\Delta B/B_{mean}$ with increasing straining for both samples that can be taken as fluctuations in distances between constituent atoms, namely Fe(Ni) and B, Si.

discussion

As it was mentioned all spectra were decomposed into magnetically split six-line pattern assuming the Gaussian distribution of magnetic induction. To obtain reasonable fit of experimental data two Gaussian distributions have to be used for both samples. The first one with a higher mean value of hyperfine induction is denoted as C_{hf} and the second one C_{lf} . Amorphous alloys represent a highly disordered structure nevertheless with ordered regions (clusters). If we suppose that these clusters or clusters and intermediate spaces (IMS) have different chemical composition and also topological ordering of atoms then the high-field component can be ascribed to clusters with prevailing magnetic atoms (Fe, Ni) while the low-field component represents the IMS. As it follows from Tables 1 and 2 the standard deviation ΔB is markedly higher for C_{lf} (IMS) at both samples which can be due to larger interatomic distances (bigger atoms as Nb, Cu prevail in the IMS). The structure of as-prepared amorphous samples includes free volumes as a consequence of their production. These free volumes enable the motion of atoms during deformation which results both in changes of chemical and topological order as in variations of atomic distances. The standard deviation ΔB increases linearly with applied tensile stress as can be seen from Fig. 4. Approximately 15 % increase is obtained for C_{lf} component and 7 % for C_{hf} at the FMA sample at the end of tensile test. These values are markedly different at the FMB sample where only 9 % for C_{lf} and 8 % for C_{hf} component are obtained. It indicates that the main reason is related to different chemical compositions of FMA and FMB samples and a degree of clustering. Fig. 3 shows that also the mean value of isomer shift IS and the mean value of quadrupole splitting EQ exhibit a response to the changes in local atomic structure owing to deformation.

TABLE a). Mössbauer parameters of the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FMA) sample in the as-prepared state.

Sample FMA:	C_{hf}	C_{lf}
B_{mean} [T]	23.3 ± 0.1	18.4 ± 0.1
ΔB [T]	8.2	12.1
I [%]	52.6	47.7
IS [mm/s]	0.09 ± 0.01	0.01 ± 0.01
EQ [mm/s]	-0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01
R_{2l}	0.64 ± 0.01	

TABLE b). Mössbauer parameters of the $\text{Fe}_{33.5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (FMB) sample in the as-prepared state.

Sample FMB:	C_{hf}	C_{lf}
B_{mean} [T]	17.2 ± 0.1	11.4 ± 0.1
ΔB [T]	6.9	10.1
I [%]	44.1	55.9
IS [mm/s]	0.18 ± 0.01	0.15 ± 0.01
EQ [mm/s]	-0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01
R_{2l}	0.79 ± 0.01	

The mean isomer shift is determined by the electrostatic interactions of the nucleus with surrounding electronic charge (electrical monopole interaction). It represents a product of two factors: the first contains nuclear parameters (the charge and mean quadratic radii of nucleus in the ground and excited states) while the second one includes the atomic parameters (the density of the electronic charge at the position of the nucleus in the absorber and in the source). Both samples have the isomer shift values more positive than that of the Fe metal which means that the electron density at the ^{57}Fe nucleus is lower. The IS of C_{lf} component increases (electron density decreases) with increasing tensile stress at both samples. This can be explained by assuming that the neighbor atoms (mainly Cu, Nb, B, Si) cause a rearrangement in the charge distribution of iron increasing its d character and decreasing its s character. The opposite tendency can be seen for the IS of higher component C_{hf} (Fig. 3) predominantly at the FMA sample.

The mean quadrupole interaction EQ is nearly zero for the high-field component and it increases slightly with increasing tensile stress at both samples, whereas it is non-zero and markedly increasing with the stress for the low-field component (Fig. 3). This means – within the adopted model – that the clusters of predominantly magnetic atoms (high-field

component) retain their nearly cubic (or highly symmetric) local arrangement in contrast to the clusters with bigger content of non-magnetic atoms (low-field component) which exhibit pronounced asymmetry that is further enhanced by the applied stress.

The last Mössbauer parameter to be discussed here is the intensity ratio R_{21} . The intensities of the lines of the Zeeman sextet of the magnetically ordered substances, containing the Mössbauer isotope ^{57}Fe , are related in the case of thin absorber as $3 : x : 1 : 1 : x : 3$, where $0 \leq x \leq 4$. Parameter x characterizes the relative intensity of the transitions $-1/2 \rightarrow -1/2$, $+1/2 \rightarrow +1/2$ (for the second and fifth lines of the sextets) and is the function of the angle between the direction of the γ -rays and the axis of the magnetic field. In the case of random directions of magnetization in magnetic domains and the isotropic nature of the Lamb-Mössbauer factor, the mean value $\langle x \rangle = 2$ ($R_{21} = 2/3$) [9]. The parameter R_{21} increases with increasing stress at both samples and saturates at value of about 1.3 which corresponds to angle $\sim 81^\circ$. This means that under an influence of mechanical treatment the magnetic moments in domains are aligned in direction of applied uniaxial stress perpendicularly to the γ -rays. To align the magnetic moments in direction of applied stress is more difficult at the FMB sample as compared with the FMA sample which can be related to presence of Ni atoms similarly as at ΔB discussed above.

CONCLUSIONS

High pressure experiments on amorphous alloys are informative about the local atomic arrangement of structure in these materials. Up to now no studies concerning the Mössbauer spectroscopy applied during deformation by uniaxial tensile stress can be found in the literature. This paper deals with a response of Mössbauer parameters to the uniaxial tensile stress in two types of amorphous FINEMET alloys, $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FMA) and $\text{Fe}_{33.5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (FMB). The Mössbauer measurements are done at room temperature and the ribbon samples are fixed between two jaws of tensile equipment and gradually deformed up to tensile failure. The spectra are evaluated using two Gaussian distributions of six-line patterns yielding the mean values of hyperfine induction $B_{mean1,2}$, standard deviation $\Delta B_{1,2}$, isomer shift $IS_{1,2}$, quadrupole splitting $EQ_{1,2}$ and ratio of second and first line intensities R_{21} . The changes in these parameters are discussed from the view point of amorphous structure which consists of iron rich and iron pure clusters represented in Mössbauer spectra analysis by high-field (C_{hf}) and low-field (C_{lf}) components, respectively.

Only very small fluctuations of mean values of magnetic inductions $B_{mean1,2}$ with stress were detected at both samples. On the other hand standard deviations ΔB show pronounced differences between the high- and low-field components at the FMA sample and mainly between the FMA and the FMB sample which probably relates to different chemical compositions of clusters. Both samples exhibit the mean isomer shift values more positive than that of the Fe metal. The IS of C_{if} component increases (electron density decreases) with increasing stress at both samples. This is explained by assuming that the neighbor atoms (Cu, Nb, B, Si) cause a rearrangement in the charge distribution of iron increasing its d character and decreasing its s character. The mean quadrupole splitting is nearly zero for the high-field component. It is non-zero and increasing with stress for the low-field component at both samples. This means – within the adopted model – that the clusters of predominantly magnetic atoms (C_{hf}) retain their nearly cubic (or highly symmetric) local arrangement in contrast to the clusters with bigger content of non-magnetic atoms (C_{lf}) which exhibit pronounced asymmetry that is further enhanced by the applied stress.

Acknowledgments

The authors thank to Dr. D. Janičkovič (IP, SAS Bratislava, SK) for supplying the amorphous samples, to Dr. M. Miglierini (SUT Bratislava, SK) for lend of tensile equipment. Financial support was provided by the Czech Science Foundation (202/05/2111 and 106/05/H008) and Institute Research Plan (AV0Z20410507).

References

1. M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz and I. Vincze, *Phys. Rev. B* **25**, 1-7 (1982).
2. H.J. Eickelmann, M.M. Abd-Elmeguid and H. Micklitz, *Phys. Rev. B* **29**, 2443-2448 (1984).
3. P. Adler and S. Eriksson, *Zeitschrift Anorgan. Allgemeine Chemie* **626**, 118-124 (2000).
4. C.L. Yang, M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, G. Michels, J.W. Otto, Y. Kong, D.S. Xue and F.S. Li, *J. Magn. Magn. Mat.* **151**, L19-L23 (1995).
5. K. Hono, Y. Yhang and T. Sakurai, *Mat. Sci. Eng. A* **226**, 498-502 (1997).
6. M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J.S. Pedersen and S. Linderoth, *Nanstructured .Mat.* **12**, 693-696 (1999).
7. K. Kristiakova and P. Svec, *Phys. Rev. B*, **64**, 0142041-7 (2001).
8. T. Zak and Y. Jiraskova, *Surf. Interf. Anal.* **38**, 710 – 714 (2006).
9. T.C. Gibb, Principles of Mössbauer spectroscopy, Chapman and Hall, 1976.