

**Termodynamiczne aspekty tworzenia faz  
magnetycznie twardych o strukturze tetragonalnej  
w wybranych stopach na bazie żelaza oraz  
charakteryzacja ich właściwości fizycznych**

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr Mieszko Kołodziej

Promotor: dr hab. inż. Zbigniew Śniadecki

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Agnieszka Grabias

---

Poznań 2023



*Składam najserdeczniejsze podziękowania:*

- *Doktorowi habilitowanemu Zbigniewowi Śniadeckiemu za opiekę naukową, wszelką pomoc, na którą zawsze mogłem liczyć, oraz niewyczerpane pokłady cierpliwości*
- *Doktor habilitowanej Agnieszce Grabias za pomoc w zrozumieniu tajników spektroskopii mössbauerowskiej oraz cenne wskazówki*
- *Profesorowi Bogdanowi Idzikowskiemu za merytoryczną pomoc oraz cenne uwagi przekazywane przez cały okres trwania doktoratu*
- *Doktorowi Andrzejowi Musiałowi za wiele cennych uwag merytorycznych, wszelką pomoc oraz za dzielenie się swoimi doświadczeniami*
- *Profesorowi Jean-Marcowi Grenèche'owi za bardzo miłe przyjęcie, opiekę oraz organizację miejsca pracy podczas pobytu stażowego*
- *Wszystkim kolegom z zespołu oraz innym pracownikom Instytutu za tworzenie przyjaznej atmosfery pracy*
- *Wszystkim współautorom publikacji za zaangażowanie, rzetelność oraz owocną współpracę*

Realizacja rozprawy doktorskiej była współfinansowana ze środków projektu "Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii", numer POWR.03.02.00-00-I032/16, w ramach Działania 3.2 Studia doktoranckie, Oś III Szkolnictwo wyższe dla gospodarki i rozwoju, Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój Europejskiego Funduszu Społecznego.



Niniejszą pracę dedykuję moim najbliższym



## SPIS TREŚCI

<b>I. Streszczenie.....</b>	<b>3</b>
<b>II. Abstract.....</b>	<b>5</b>
<b>III. Lista publikacji stanowiących treść rozprawy doktorskiej (w kolejności omawiania) .....</b>	<b>7</b>
<b>IV. Komentarz .....</b>	<b>8</b>
<b>1. Wstęp.....</b>	<b>8</b>
1.1. Wprowadzenie .....	9
1.2. Motywacja i cel badań .....	10
1.3. Aktualny stan wiedzy .....	13
1.3.1. Półempiryczne metody obliczeniowe .....	13
1.3.2. Faza $L1_0$ FeNi .....	14
1.3.3. Stopy krystalizujące w strukturze typu $ThMn_{12}$ .....	15
1.3.4. Stopy $(Fe,Co)_2B$ .....	16
<b>2. Wybrane zagadnienia teoretyczne .....</b>	<b>17</b>
2.1. Termodynamika – opis wybranych funkcji stanu.....	17
2.2. Rodzaje faz charakterystyczne dla stopów metali .....	18
2.2.1. Roztwór stały.....	18
2.2.2. Faza amorficzna.....	19
2.2.3. Faza międzymetaliczna .....	20
2.3. Ferromagnetyzm, anizotropia magnetyczna i fazy magnetycznie twarde.....	20
<b>3. Metody obliczeniowe .....</b>	<b>23</b>
3.1. Półempiryczny model Miedemy.....	23
3.2. Metoda Williamsona-Halla.....	29
<b>4. Wytwarzanie stopów oraz metody pomiarowe.....</b>	<b>31</b>
4.1. Synteza stopów .....	31
4.2. Metody pomiarowe.....	33
4.2.1. Dyfrakcja rentgenowska .....	33
4.2.2. Spektroskopia mössbauerowska.....	33
4.2.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa .....	34

4.2.4. Różnicowa kalorymetria skaningowa .....	35
4.2.5. Magnetometria wibracyjna .....	35
<b>5. Omówienie publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej</b>	<b>36</b>
▪ Pub-1 .....	36
▪ Pub-2 .....	37
▪ Pub-3 .....	39
▪ Pub-4 .....	41
▪ Pub-5 .....	43
<b>6. Wnioski .....</b>	<b>46</b>
6.1. stopy na bazie Fe-Ni .....	46
6.2. stopy $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$ ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) .....	47
6.3. związki $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$ ( $M = W, Re; x = 0; 0,025$ ) .....	47
<b>Bibliografia .....</b>	<b>49</b>
<b>V. Publikacje stanowiące treść rozprawy doktorskiej .....</b>	<b>53</b>

# I. Streszczenie

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy określenia stabilności oraz możliwości wytworzenia wybranych faz magnetycznie twardych na bazie żelaza o strukturze tetragonalnej, wyznaczenia warunków ich stabilności oraz charakteryzacji ich właściwości fizycznych. Motywacją do podjęcia tej problematyki badawczej była potrzeba opracowania materiałów magnetycznie twardych bez pierwiastków ziem rzadkich, lub z ich ograniczoną zawartością. Wiąże się to ze stale kurczącymi się zasobami światowymi tych pierwiastków. Ze względu na to, że wszystkie badane fazy łączy ograniczona możliwość ich syntezy w materiałach objętościowych, w pracy oprócz wyników badań eksperymentalnych zawarte zostały również wyniki obliczeń wielkości termodynamicznych, przede wszystkim entalpii tworzenia. Głównym celem wykonanych obliczeń było określenie i porównanie entalpii tworzenia poszczególnych faz konkurujących ze sobą podczas procesu syntezy materiałów metalicznych tj. roztworu stałego, fazy amorficznej oraz wybranych faz międzymetalicznych. Pozwoliło to między innymi na optymalizację składu chemicznego oraz dobór metod wytwarzania pod kątem poprawy stabilności oraz możliwości wytworzenia pożądanych faz.

Prace eksperymentalne przeprowadzono dla trzech grup stopów: (i) Fe-Ni z dodatkami innych pierwiastków, w tym Co i Cu; (ii)  $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) oraz (iii)  $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$  ( $M = W, Re; x = 0; 0,025$ ). Wyniki tych badań były komplementarne w stosunku do rezultatów otrzymanych w oparciu o obliczenia półempiryczne. Dostarczyły one także informacji na temat właściwości fizycznych nowo otrzymanych stopów.

Obliczenia wykonane dla związków Fe-Ni pozwoliły wysunąć wniosek, że dodatek Cu może znacząco sprzyjać występowaniu nieporządku strukturalnego w tych układach. Jego wprowadzenie było jednym z założeń, z uwagi na zamiar utworzenia dróg łatwej dyfuzji, wymaganych ze względu na umożliwienie formowania się fazy  $L1_0$ . W stopach zsyntezowanych na bazie metalicznej frakcji meteorytu Morasko obserwowano jedynie fazę regularną ściennie centrowaną. Mikrostruktura tych stopów została silnie zmodyfikowana poprzez wykorzystanie procesu skręcania pod wysokim ciśnieniem, co doprowadziło przede wszystkim do jej znacznego rozdrobnienia.

Dla układu (Zr, Nd, Ce)-Fe-Si obliczenia potwierdziły wpływ Zr i Si na obniżenie entalpii tworzenia fazy typu  $ThMn_{12}$ , która została następnie wytworzona w znacznej objętości w stopach  $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ). W pracy wykazano, że obecność

Zr i Si równoważy, raportowany w literaturze, negatywny wpływ podstawienia Nd. Z kolei atomy Si, poza rolą stabilizującą, dyfundowały również do struktury fazy  $\alpha$ -Fe (9-10 at.% Si).

Związki  $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Re}; x = 0; 0,025$ ), otrzymane poprzez wygrzewanie amorficznych prekursorów, krystalizują w strukturze tetragonalnej typu  $\text{Fe}_2\text{B}$  (grupa przestrzenna  $I4/mcm$ ). Określono stabilność termiczną poszczególnych faz amorficznych, z których najstabilniejszy jest stop z podstawieniem Re. Wyróżniał się on największą gęstością upakowania atomów spośród badanych próbek. Wyniki te potwierdzono wykorzystując metodę spektroskopii Mössbauerowskiej. Pomiarów wykonano w funkcji natężenia zewnętrznego pola magnetycznego wysokich częstotliwości, w których próbki mniej stabilne ulegały procesowi krystalizacji. Zgodnie z wynikami obliczeń *ab-initio*, podstawienia atomów  $5d$ , szczególnie renu, miały pozwolić na maksymalizację anizotropii magnetokrystalicznej. Wyniki pomiarów magnetycznych wskazują jednak, że otrzymane materiały są magnetycznie miękkie. Nie można jednak wykluczyć istnienia silnej anizotropii magnetokrystalicznej, a na niewielkie wartości pola koercji ( $\sim 300$  Oe) wpływać może mikrostruktura.

Przeprowadzone w pracy obliczenia pozwoliły na zoptymalizowanie składów stopów pod kątem poprawy stabilności poszukiwanych faz, a także możliwości wprowadzenia nieporządku strukturalnego. Prace eksperymentalne w wielu aspektach potwierdziły słuszność podejścia teoretycznego i wyciągniętych z obliczeń wniosków. Wstępna charakteryzacja właściwości stopów i związków opisanych w pracy jest obiecująca pod względem dalszej optymalizacji ich właściwości magnetycznych, jak również ich przydatności w opracowywaniu magnetycznie twardych materiałów.

## II. Abstract

The main scope of the thesis is focused on the determination of structural stability and possibility of formation of various Fe-based phases crystallizing in tetragonal structure (characterized with hard magnetic properties) and further description of their stability range and physical properties. This research is motivated by the necessity to develop rare-earth lean or rare-earth free hard magnetic materials. It is strictly connected with the ever-shrinking global resources. All of the investigated phases are characterized with the limited possibility of their synthesis in bulk form. Therefore, the research relies not only on the experimental methods, but also employs the semiempirical calculations. Their main purpose was to define and compare the enthalpies of formation of phases competing during solidification process, *i.e.* solid solution, amorphous phase and selected intermetallic compounds. These results allowed to optimize the chemical composition and to select adequate synthesis methods to improve the stability and possibility of formation of designed alloys.

The experimental studies were carried out for three groups of alloys: (i) Fe-Ni doped with other elements such as Co and Cu; (ii)  $Zr_{0.4-x}Nd_xCe_{0.6}Fe_{10}Si_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) and (iii)  $(Fe_{0.7-x}Co_{0.3-x}M_{2x})_2B$  ( $M = W, Re; x = 0, 0.025$ ). These results were complementary to those determined on the basis of semiempirical calculations and brought information regarding physical properties of newly synthesized alloys.

The calculations performed for the Fe-Ni system led to the conclusion, that Cu doping can induce structural disorder in these alloys. Introduction of topological disorder was one of the main experimental goals, as the formation of diffusion paths for Ni and Fe was believed to be necessary to facilitate the formation of  $L1_0$ -FeNi. The alloys synthesized by utilization of the metallic fraction of the Morasko meteorite crystallized in the face-centered cubic phase. Additionally, a microstructure of the obtained alloys was strongly modified by the high pressure torsion processing, which led to significant refinement of crystallites.

Calculations of the formation enthalpy of desired phases (especially that of the  $ThMn_{12}$ -type) in (Zr, Nd, Ce)-Fe-Si system, confirmed that zirconium and silicon played a crucial role in decreasing of this quantity. Synthesized  $Zr_{0.4-x}Nd_xCe_{0.6}Fe_{10}Si_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) alloys are indeed mostly composed of the  $ThMn_{12}$ -type phase. It was confirmed that the presence of Zr and Si balanced the negative influence of Nd. Si atoms, except of the stabilizing role, diffused into the  $\alpha$ -Fe structure (9-10 at.% Si).

$(\text{Fe}_{0.7-x}\text{Co}_{0.3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Re}; x = 0, 0.025$ ) alloys, synthesized by annealing of amorphous precursors, crystallized in tetragonal  $\text{Fe}_2\text{B}$  structure ( $I4/mcm$  space group). Thermal stability of the as-quenched amorphous phases was estimated, indicating Re-containing alloy as the most stable one. This is in accordance with the highest packing density of this alloy, compared to the parent compound or W-containing counterpart. These results were also confirmed by rf-Mössbauer spectra. The less stable amorphous alloys crystallized during the measurement. According to the results of *ab-initio* calculations, substitution of  $5d$  atoms (mainly Re) was supposed to maximize magnetocrystalline anisotropy. In contrary, the experimental results suggested that the investigated compounds were magnetically soft. Nevertheless, the presence of strong magnetocrystalline anisotropy cannot be excluded, as the reported low coercive field ( $\sim 300$  Oe) could still be diminished by not fully optimized microstructure.

Calculations performed in this thesis allowed to optimize compositions of the selected alloys in order to improve the stability of the desired phases and to increase the possibility of introduction of structural disorder. Experimental results are in accordance with the conclusion drawn from the theoretical approach. Initial characterization, especially extended studies of alloys' structural properties, is promising when aiming further improvement of the magnetic properties of these novel alloys, and their possible development as hard magnetic materials.

### III. Lista publikacji stanowiących treść rozprawy doktorskiej (w kolejności omawiania)

**PUB-1 - M. Kołodziej, Z. Śniadecki**, “*The formation of structural disorder in FeNi-based alloys – theoretical approach*”, Materials Letters **326** (2022) 132917.

**PUB-2 - M. Kołodziej, Z. Śniadecki, A. Musiał, N. Pierunek, Yu. Ivanisenko, A. Muszyński, B. Idzikowski**, “*Structural transformations and magnetic properties of plastically deformed FeNi-based alloys synthesized from meteoritic matter*”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **502** (2020) 166577.

**PUB-3 - M. Kołodziej, Z. Śniadecki**, “*Thermodynamic modeling of formation enthalpies of amorphous and crystalline phases in Zr, Nd, and Ce-substituted Fe-Si systems*”, Applied Sciences **13** (2023) 1966.

**PUB-4 - M. Kołodziej, J.-M. Grenèche, S. Auguste, B. Idzikowski, M. Zubko, L. Bessais, Z. Śniadecki**, “*Influence of Nd substitution on the phase constitution in (Zr,Ce)Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> alloys with the ThMn<sub>12</sub> structure*”, Materials **16** (2023) 1522.

**PUB-5 - A. Musiał, W. Marciniak, Z. Śniadecki, M. Werwiński, P. Kuświk, B. Idzikowski, M. Kołodziej, A. Grabias, M. Kopcewicz, J. Marcin, J. Kováč**, “*Structural transformation and magnetic properties of (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>B alloys doped with 5d elements: A combined first-principles and experimental study*”, Journal of Alloys and Compounds **921** (2022) 166047.

## IV. Komentarz

### 1. Wstęp

W pracy jako przedmiot badań przeanalizowane zostały trzy grupy związków o strukturze tetragonalnej:  $L1_{0-(Fe,Ni)}$ ,  $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) oraz  $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$  ( $x = 0; 0,025$ ), gdzie w miejsce Fe i Co podstawiono niewielkie ilości  $M = W, Re$ . Głównym pierwiastkiem wchodzącym w skład badanych stopów jest żelazo. Proces ich syntezy stanowił jeden z istotniejszych oraz bardziej złożonych etapów realizacji zaplanowanych prac. Właściwości związków magnetycznie twardych o strukturze tetragonalnej związane są z charakterystyczną dla tego typu struktur jednoosiową anizotropią magnetokrystaliczną. Z kolei zwiększenie zawartości żelaza w stopie, oprócz aspektów naukowych, wiąże się z obserwowanym w ostatnich latach dążeniem do wyeliminowania lub ograniczenia zawartości tzw. pierwiastków krytycznych, między innymi pierwiastków ziem rzadkich, przy jednoczesnym zachowaniu bądź nawet polepszeniu właściwości magnetycznych stopów [1]. Znaczna część pracy poświęcona jest fizycznym, a dokładniej termodynamicznym aspektom tworzenia wspomnianych faz. W przypadku dwóch zbadanych grup stopów wykonano najpierw obliczenia wybranych wielkości termodynamicznych, w tym przede wszystkim entalpii tworzenia, a kolejnym etapem była ich eksperymentalna weryfikacja oraz wstępna charakteryzacja właściwości nowo otrzymanych materiałów. W przypadku stopów Fe-Ni (na bazie metalicznych fragmentów meteorytu Morasko) oraz związków  $(Zr,Ce,Nd)Fe_{10}Si_2$  poszukiwano możliwości stabilizacji faz tetragonalnych m.in. poprzez modyfikację składu, a także wykorzystanie różnych technik syntezy.

Rozprawę doktorską stanowi cykl pięciu publikacji z lat 2020-2023. Niniejszy dokument jest przewodnikiem, który ma na celu wprowadzenie czytelnika w tematykę rozprawy doktorskiej oraz krótkie omówienie celu, motywacji, założeń, wykorzystanych metod oraz otrzymanych wyników. W pierwszym rozdziale przedstawiono cele i motywację badań oraz przedstawiono aktualny stan wiedzy. Drugi rozdział wprowadza zagadnienia teoretyczne niezbędne w dalszej analizie rezultatów, a w rozdziale trzecim i czwartym omówione są kolejno wykorzystane metody obliczeniowe oraz techniki syntezy i eksperymentalne. W rozdziale piątym w sposób syntetyczny przedstawiono wyniki badań zawarte w poszczególnych publikacjach z cyklu, a w rozdziale szóstym zebrane zostały najważniejsze wnioski z nich wynikające.

W pracy stosowane są jednostki zarówno z układu SI jak i CGS. Wynika to ze specyfiki tematyki badawczej oraz z możliwości bezpośredniego odniesienia się do danych literaturowych.

## 1.1.Wprowadzenie

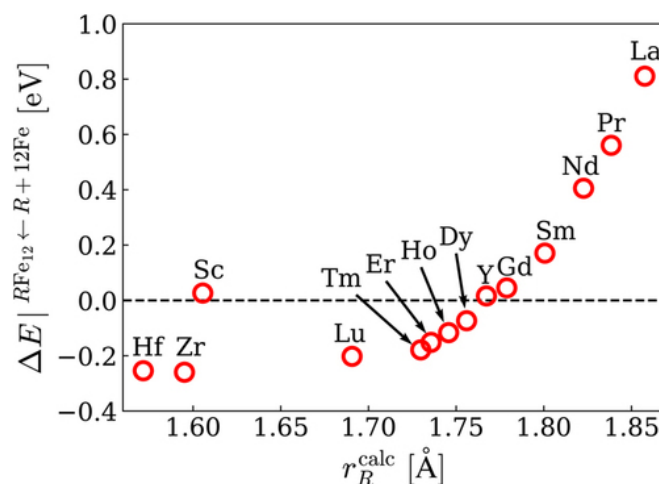
Już na początku XX wieku nastąpił intensywny rozwój materiałów magnetycznych, w tym magnetycznie twardych [2]. Pierwszymi związkami, które były wykorzystywane do zastosowań na magnesy trwałe, były domieszkowane stale oraz związki AlNiCo [2]. Następnie popularność zyskały ferryty [2]. Ich właściwości magnetyczne, w tym pole koercji  $H_c$ , namagnesowanie nasycenia  $M_s$ , oraz maksymalny iloczyn energii magnetycznej  $|BH|_{\max}$  (zależny od indukcji pola magnetycznego oraz jego natężenia) nie były jednak wciąż zadowalająco wysokie. Przykładowo, wartość  $|BH|_{\max}$  dla ferrytu o strukturze heksagonalnej to około 3 MGOe [3]. Kolejne badania doprowadziły do przełomu i wytworzenia magnesów trwałych na bazie związków międzymetalicznych zawierających pierwiastki ziem rzadkich (REE – ang. *rare earth elements*). Dwa z nich, które są obecnie powszechnie stosowane w przemyśle, to związek  $\text{SmCo}_5$  o strukturze heksagonalnej typu  $\text{CaCu}_5$  (grupa przestrzenna  $P6/mmm$ ) [4] i  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  o strukturze tetragonalnej (grupa przestrzenna  $P4_2/mnm$ ) [5]. Związek  $\text{SmCo}_5$  charakteryzuje wyższa temperatura Curie  $T_C \approx 745^\circ\text{C}$  [6], w porównaniu z  $T_C = 312^\circ\text{C}$  dla  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [7].  $|BH|_{\max}$  jest z kolei wyższy dla związku  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  i może wynosić ponad 60 MGOe [8]. Znaczne wartości pola koercji czy iloczynu energii wynikają nie tylko z obecności silnego sprzężenia spin-orbita, a co za tym idzie dużej anizotropii magnetokrystalicznej, ale również z optymalnej mikrostruktury. Dąży się do syntezy jednodomenowych ziaren, jak również do wytworzenia granic ziaren mających separować je magnetycznie od otoczenia m.in. poprzez stosowanie domieszek takich jak Tb czy Dy [3]. Równolegle z rozwojem najbardziej wydajnych magnesów trwałych prowadzone są badania nowych faz magnetycznych mogących je zastąpić, bądź co bardziej prawdopodobne, mogących wypełnić lukę między magnesami na bazie związku  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , a mało wydajnymi magnesami ferrytowymi. W latach 60-tych XX wieku w meteorytach żelaznych odkryto fazę Fe z Ni o strukturze tetragonalnej typu  $L1_0$  (grupa przestrzenna  $P4/mmm$ , typu  $\text{CuAu}$ ), która wykazuje właściwości magnetycznie twarde. W pracy ze względu na ogólnie przyjętą w literaturze notację dla tej struktury (ang. *Strukturbericht Designation*) stosowane jest oznaczenie  $L1_0$ . Minerale ten nazwano tetrataenitem [9] i rozpoczęto prace nad syntezą

tej nowej fazy w laboratorium. Do momentu realizacji badań w ramach doktoratu, prace te wciąż nie doprowadziły do syntezy fazy  $L1_0\text{-(Fe,Ni)}$  w formie litej [10-12]. Innymi układami wykazującymi właściwości magnetycznie twarde są, opisane już w latach 90-tych zeszłego wieku, stopy krystalizujące w tetragonalnej strukturze typu  $\text{ThMn}_{12}$ . Pole koercji czy iloczyn energii stopów  $(\text{REE})\text{Fe}_{12}$  są niższe niż w układach na bazie związku  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Wynika to nie tyle z niższej wartości pola anizotropii (wielkość niezależna od mikrostruktury), co z trudności ze stabilizacją fazy typu  $\text{ThMn}_{12}$  dla wielu podstawień pierwiastków ziem rzadkich (m.in. Nd) [13], czy też problemu z optymalizacją mikrostruktury. Ograniczony dostęp do pierwiastków ziem rzadkich, a także ich niestabilne ceny na rynku światowym, przyczyniły się do rozwoju badań nad nowymi związkami na materiały twarde magnetycznie, niezawierającymi pierwiastków ziem rzadkich lub o ich zmniejszonej zawartości. Mimo napotykanych problemów w syntezie tych związków, wymienione powyżej czynniki spowodowały wzmożone zainteresowanie strukturą typu  $\text{ThMn}_{12}$  oraz rozwój tej grupy materiałów. Dotyczy to również stopów o strukturze typu  $\text{Fe}_2\text{B}$ , dla których wyniki obliczeń teoretycznych sugerują możliwość optymalizacji ich parametrów istotnych z punktu widzenia zastosowań jako materiały magnetycznie twarde. Jest to wynikiem niewielkich podstawień pierwiastkami 5d elektronowymi, powodującymi znaczący wzrost stałej anizotropii magnetokrystalicznej [14]. Dodatkową możliwość wykorzystania wymienionych faz w układach mogących znaleźć zastosowania praktyczne daje oddziaływanie wymienne typu *exchange-spring* [15]. Materiały kompozytowe wykazujące taki rodzaj oddziaływania charakteryzują się wysokimi wartościami namagnesowania nasycenia, którego źródłem jest faza miękka magnetycznie (np.  $\alpha\text{-Fe}$ ), oraz znacznym polem koercji pochodzącym od fazy magnetycznie twardej (np.  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). Badania wykonane w ramach pracy doktorskiej wpisują się w opisany w tym podrozdziale kierunek rozwoju materiałów magnetycznie twardych oraz wyznaczają możliwe strategie postępowania w zakresie syntezy nowych faz będących na granicy stabilności, bądź termodynamicznie niestabilnych.

## 1.2.Motywacja i cel badań

Pomysł na prace badawcze opisane w pracy doktorskiej ściśle wiąże się z ostatnimi trendami w rozwoju materiałów magnetycznie twardych bez pierwiastków ziem rzadkich, lub z ich ograniczoną zawartością. Z aplikacyjnego punktu widzenia badania te są zatem

motywowane dalszym rozwijaniem tego typu materiałów. Wszystkie stopy opisywane w dysertacji łączy również inna wspólna cecha. Na etapie planowania i realizacji badań istniały teoretyczne, bądź eksperymentalne doniesienia literaturowe potwierdzające ograniczone możliwości syntezy rozpatrywanych w pracy faz w materiałach objętościowych o pożądanym składzie. W przypadku związków (REE)Fe<sub>12</sub>, dla dużej grupy podstawień pierwiastków ziem rzadkich, w tym Nd, struktura typu ThMn<sub>12</sub> jest niestabilna (Rys. 1.) [16].



Rys. 1. Energia tworzenia fazy RFe<sub>12</sub> o strukturze ThMn<sub>12</sub> wykreślona w funkcji promienia atomowego pierwiastka R (R - pierwiastek w pozycji REE w strukturze) [16].

Faza typu L1<sub>0</sub>, mimo wieloletnich prób, nie została wytworzona w stopach Fe-Ni w formie objętościowej metodami dającymi nadzieję na szersze zastosowanie. Z kolei w przypadku stopów (Fe,Co,M)<sub>2</sub>B z podstawieniami metali 5d (M), doniesienia literaturowe sugerowały, że nie jest możliwe wytworzenie jednofazowego związku z wolframem [14]. Wymienione problemy ze stabilizacją poszczególnych faz stanowiły przyczynek do rozpoczęcia prac, które były ściśle związane właśnie z tym zagadnieniem.

Głównym celem obliczeń, stanowiących pierwszy etap prac, było określenie i porównanie entalpii tworzenia poszczególnych faz (roztworu stałego, fazy amorficznej oraz wybranych faz międzymetalicznych) w szerokim zakresie składów. Fazy te są konkurencyjne względem siebie podczas procesu syntezy, a obliczenia miały na celu zoptymalizowanie składów wyjściowych pod kątem poprawy stabilności wybranych faz oraz możliwości ich wytworzenia. Dalsze prace skupiały się przede wszystkim na eksperymentalnej weryfikacji wyników obliczeń i słuszności wyciągniętych z nich wniosków, a także na scharakteryzowaniu wybranych właściwości nowo otrzymanych stopów.

W przypadku stopów Fe-Ni, w których szybkość dyfuzji atomów Fe i Ni stanowi główny problem w syntezie fazy typu  $L1_0$ , celem prac eksperymentalnych było wprowadzenie defektów strukturalnych i zwiększenie udziału granic ziaren w stopie, tak aby przyspieszyć dyfuzję podczas wygrzewania izotermicznego. Nieporządek strukturalny okazał się kluczowy przy stabilizacji struktury  $L1_0$  w stopach Fe-Pd [17], ale również sprzyjał tworzeniu fazy  $L1_0$  w stopach Fe-Ni niekonwencjonalnymi metodami m.in. z wykorzystaniem naświetlania neutronami [18,19]. Prowadzone w pracy badania miały zatem na celu sprawdzenie, czy nieporządek strukturalny wprowadzony przy użyciu konwencjonalnej i szeroko stosowanej techniki, jaką jest skręcanie pod wysokim ciśnieniem, może sprzyjać krystalizacji pożądanej fazy. Obliczenia miały z kolei określić wpływ Co i Cu na wartości entalpii tworzenia faz w stopach na bazie Fe i Ni. Oczekiwano, że podstawienie Co i Cu w miejsce Fe i Ni może mieć znaczący wpływ na formowanie się struktury typu  $L1_0$ , ponieważ w tetrataencie obecnym w meteorycie Morasko zaobserwowano anomalne zawartości obu pierwiastków (w stosunku do kamacytu ( $\alpha$ -FeNi) i taenitu ( $\gamma$ -FeNi)) [20, 21].

Założeniem kolejnej pracy teoretycznej była analiza wpływu poszczególnych pierwiastków na entalpię tworzenia faz w stopach Ce-Fe-Si, Nd-Fe-Si oraz Zr-Fe-Si, ze szczególnym uwzględnieniem składów ze znaczną zawartością żelaza (zbliżoną do zawartości żelaza w twardych magnetycznie fazach typu  $ThMn_{12}$  oraz  $Th_2Zn_{17}$ ). Prace eksperymentalne zostały przeprowadzone dla wybranej grupy stopów o wzorze  $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ). Głównym zamysłem było określenie wpływu Nd na zdolność tworzenia fazy typu  $ThMn_{12}$  oraz scharakteryzowanie struktury i mikrostruktury wytworzonych stopów. Skład został zaprojektowany w oparciu o obliczenia i dane literaturowe. Maksymalizacja zawartości Nd i Ce jest umotywowana spodziewanym wzrostem anizotropii magnetokrystalicznej, a także temperatury Curie, w porównaniu do wyjściowego związku  $ZrFe_{10}Si_2$  [22]. Przewidywano, że dla niewielkich zawartości Nd możliwe będzie ustabilizowanie fazy typu  $ThMn_{12}$ , mimo negatywnego wpływu tego pierwiastka na jej formowanie (Rys. 1.).

Wcześniejsze doniesienia literaturowe dotyczące stopów  $(Fe,Co,M)_2B$  z podstawieniami metali (M) *5d* sugerowały, że dla podstawień W i Re spodziewany jest znaczący wzrost anizotropii magnetokrystalicznej [14]. Celem prac eksperymentalnych przeprowadzonych dla stopów  $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$  (M = W, Re;  $x = 0; 0,025$ ) było wytworzenie jednofazowych związków oraz zweryfikowanie wpływu W i Re na właściwości magnetyczne.

### 1.3. Aktualny stan wiedzy

Aktualny stan wiedzy przedstawiono w poniższych podrozdziałach dla półempirycznych metod obliczeniowych oraz osobno dla każdej z grup stopów omawianych w pracy doktorskiej.

#### *1.3.1. Półempiryczne metody obliczeniowe*

W ostatnich dziesięcioleciach, wraz z rozwojem nowych materiałów m.in. szkieleń metalicznych, czy stopów o wysokiej entropii, rozwijane są również metody teoretyczne pozwalające na określenie właściwości termodynamicznych różnorodnych faz. Badania eksperymentalne, a przede wszystkim próby syntezy stopów, są kosztowne i czasochłonne. Przez ostatnie lata powstało wiele metod obliczeniowych pozwalających na scharakteryzowanie właściwości termodynamicznych całych grup stopów, określenie ich stabilności oraz skonstruowanie diagramów fazowych [23-25]. Celem obliczeń było określenie, dla zadanej stechiometrii, entalpii tworzenia faz konkurujących w procesie syntezy, to jest faz międzymetalicznych, roztworu stałego oraz fazy amorficznej, a także ich względnej stabilności termodynamicznej, co jest jednym z istotniejszych czynników pozwalających na określenie możliwości tworzenia się konkretnej fazy o danej stechiometrii. W dalszej części tego podrozdziału przedstawione zostały założenia oraz podstawy wykorzystanej przeze mnie do obliczeń metody, bazującej na modelu Miedemy [26, 27].

Półempiryczny model Miedemy jest szeroko stosowany do wyznaczania zdolności do zeszklenia wieloskładnikowych stopów [27-30], ale jest również wykorzystywany do obliczeń entalpii tworzenia roztworów stałych [31, 32], czy faz międzymetalicznych [33-35]. Podstawowy model pozwala na obliczenia entalpii tworzenia stopów dwuskładnikowych. Istnieje wiele metod bazujących na modelu Miedemy i stosowanych z powodzeniem do dzisiaj. Dla stopów trójskładnikowych stosowany jest na przykład rozszerzony model Miedemy, który uwzględnia informacje o pozycjach krystalograficznych, lub metoda Zhanga [36, 37]. Najczęściej stosowaną metodą jest ta zaproponowana przez Takeuchi'ego i Inoue [28]. Nie pozwalają one jednak, bez dodatkowych zabiegów, na obliczenia entalpii tworzenia stopów wieloskładnikowych. Aby określić właściwości termodynamiczne stopów trójskładnikowych, należy zastosować dodatkowo model pozwalający na uwzględnienie wpływu dodatkowego pierwiastka

na właściwości stopu dwuskładnikowego. Przykładowo zakładając, że obliczenia wykonujemy dla stopu trójskładnikowego ABC, najpierw obliczamy na bazie modelu Miedmy właściwości termodynamiczne stopów AB, AC oraz BC, aby w następnym etapie uwzględnić wpływ trzeciego pierwiastka na te właściwości. Analogicznie możliwe do wykonania są także obliczenia dla stopów bazujących na większej liczbie pierwiastków chemicznych. W tym celu zaproponowane zostały modele geometryczne m.in. tak zwane modele symetryczne [38, 39], które nie uwzględniają jednak w dostatecznym stopniu różnic właściwości pierwiastków składowych, jeśli te odbiegają od siebie w znacznym stopniu, oraz asymetryczne [30, 40], w których z kolei wynik silnie zależy od wyboru składnika asymetrycznego (wybór dokonywany jest na podstawie przesłanek empirycznych, bądź porównania wyników dokonanych obliczeń z eksperymentem). W pracy stosowany jest z kolei model asymetryczny, który jest niezależny od wyboru asymetrycznego składnika i został zaproponowany w 2006 roku przez Y. Ouyanga i współpracowników [41]. Dokładny opis wykorzystanej metody znajduje się w podrozdziale 3.1.

### **1.3.2. Faza $L1_0$ FeNi**

Uporządkowana faza  $L1_0$  FeNi (tetrataenit) została zaobserwowana i opisana w meteorytach żelaznych [9]. Pomimo tego, że struktura ta występuje w naturze, to niska temperatura jej transformacji z fazy  $\gamma$ -FeNi (grupa przestrzenna  $Fm-3m$ ), wynosząca około 320°C [42], oraz zbliżone właściwości fizykochemiczne Fe i Ni powodują, że czas tej transformacji został oszacowany nawet na setki milionów lat [10]. Tetrataenit krystalizuje w strukturze tetragonalnej (grupa przestrzenna  $P4/mmm$ ). W trakcie transformacji ze struktury regularnej ściennie centrowanej obserwowane są dwa efekty mające wpływ na właściwości magnetyczne tych układów. Atomy Fe i Ni obsadzają pozycje w strukturze regularnej w sposób stochastyczny. Po transformacji do fazy  $L1_0$ , są one ułożone w warstwy w płaszczyznach pokrywających się z krawędziami  $a$  i  $b$  komórki elementarnej. Drugim efektem mającym wpływ na pojawienie się anizotropii magnetokrystalicznej jest tetragonalizacja komórki, czyli zmiana jej rozmiaru w jednym z kierunków. Struktura  $L1_0$  z uwagi na wyższe temperatury przejścia porządek-nieporządek obserwowana jest m.in. w stopach FePd [17], czy FePt [43], gdzie pola anizotropii sięgają nawet 7 T w przypadku cienkich warstw [44]. Pierwsze doniesienie, w którym raportowano obecność fazy  $L1_0$  FeNi w litej próbce, dotyczyło monokryształu

FeNi naświetlanego neutronami w temperaturze  $\sim 320^{\circ}\text{C}$ . Analiza krzywych namagnesowania w funkcji pola magnetycznego w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach dowiodła występowania fazy o znacznej wartości anizotropii magnetokrystalicznej (wyznaczone stałe anizotropii  $K_1$  i  $K_2$  wynoszą odpowiednio 2,8 i 4 T) [19]. W późniejszych latach podjęto wiele prób syntezy tej fazy oraz opracowania sposobu jej pozyskania w materiale objętościowym [11, 12]. Warto wspomnieć, że strukturę tetragonalną otrzymano w proszkach FeNi poprzez azotowanie, a następnie denitryfikację [45], a także w cienkich warstwach [46]. Po wykonaniu badań i publikacji wyników dotyczących stopów Fe-Ni w ramach pracy doktorskiej, pojawiły się dwa doniesienia literaturowe w których udokumentowano pewny udział tej fazy w materiałach objętościowych. W pierwszym przypadku otrzymano ją poprzez wygrzewanie amorficznego stopu  $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{41,3}\text{Si}_8\text{B}_4\text{P}_4\text{Cu}_{0,7}$  [47]. Z kolei w drugiej pracy [48] wskazano na decydującą rolę fosforu w formowaniu fazy  $\text{L}_{10}$ .

### ***1.3.3. Stopy krystalizujące w strukturze typu $\text{ThMn}_{12}$***

Związki krystalizujące w strukturze typu  $\text{ThMn}_{12}$  zostały odkryte i opisane po raz pierwszy w roku 1952 [49]. Stopy o tej strukturze, na bazie pierwiastka ziem rzadkich i metalu przejściowego, były intensywnie badane pod kątem zastosowań jako materiały twarde magnetycznie do lat 90-tych XX wieku [50, 51]. Zaobserwowano między innymi, że dla związków objętościowych z Fe do stabilizacji pożądanej struktury konieczne jest zastosowanie niewielkich podstawień innych metali, takich jak Ti, V, Cr czy Mo [51]. W latach 90-tych XX wieku faza o strukturze  $\text{ThMn}_{12}$  została ustabilizowana w cienkiej warstwie  $\text{SmFe}_{12}$  na podłożu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [52]. Dalszy rozwój związany był głównie z kolejnymi udanymi próbami syntezy związków w formie cienkich warstw, co doprowadziło m.in. do otrzymania związku  $\text{SmFe}_{9,6}\text{Co}_{2,4}$ , którego iloczyn energii  $|BH|_{\text{max}}$  wynosi około 80 MGOe [53] (dla porównania  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  posiada iloczyn energii zbliżony do 60 MGOe). Mimo znacznego potencjału tego związku, wciąż trwały próby wytworzenia materiałów objętościowych, z uwagi na ograniczone możliwości zastosowań cienkich warstw [53]. Szeroko stosowane były również metody obliczeniowe, jednakże tak otrzymane wyniki często były obarczone znaczącymi błędami wynikającymi z niedoskonałości metod obliczeniowych i stosowanymi założeniami m.in. podstawieniami pierwiastków stabilizujących jedynie w wybranych arbitralnie pozycjach krystalograficznych [54],

czy też założenie, że w przypadku związków z Ce, pierwiastek ten występuje jedynie na trzecim stopniu utlenienia (brak uwzględnienia obecności  $Ce^{4+}$  skutkuje między innymi zawyżonymi wartościami momentów magnetycznych) [54]. Ogólnym wnioskiem, który można wyciągnąć z dotychczas przeprowadzonych badań, jest mniejsza stabilność fazy typu  $ThMn_{12}$ , w porównaniu z fazą typu  $Th_2Zn_{17}$ . Ta druga wykazuje bardziej ujemne wartości entalpii tworzenia i krystalizuje w wielu związkach z grupy REE-Fe [13]. Do stabilizacji struktury w materiałach objętościowych trzeba wykorzystywać pierwiastki stabilizujące, które z drugiej strony negatywnie wpływają na właściwości magnetyczne. Obecnie stosuje się dwie główne metody stabilizacji struktury:

- 1) częściowe podstawienie w pozycji pierwiastka ziem rzadkich atomów pierwiastka o mniejszym promieniu atomowym (Rys. 1.) np. Zr, Y, czy Dy [16],
- 2) częściowe podstawienie w pozycjach krystalograficznych zajmowanych przez atomy Fe innych metali czy metaloidów np. Ti, V, Cr, Si [55].

W latach późniejszych odkryto również, że do stabilizacji struktury prowadzi także wprowadzenie atomów lokujących się w pozycjach międzywęzłowych. Jedną z opisywanych w literaturze prób było azotowanie, które dodatkowo znacznie poprawiało właściwości magnetyczne otrzymanych już wcześniej faz, a efekt ten związany był przede wszystkim z tetragonalizacją i zmianą parametrów sieciowych komórki elementarnej [56].

#### **1.3.4. Stopy $(Fe,Co)_2B$**

Stopy bazujące na Fe i Co są w ostatnich latach często rozpatrywane jako kandydaci do zastosowań na magnesy trwałe bez pierwiastków ziem rzadkich [57, 58]. Jednym ze sposobów na wyindukowanie anizotropii magnetokrystalicznej oraz maksymalizację jej wartości w związkach krystalizujących w strukturze regularnej typu CsCl (grupa przestrzenna  $Pm3m$ ) jest jej tetragonalizacja. Inną metodą jest wprowadzenie nieporządku chemicznego [59]. Dla struktury tetragonalnej (typ  $Fe_2B$ , grupa przestrzenna  $I4/mcm$ ) [60] maksymalna wartość stałej anizotropii osiągnięta jest dla stosunku parametrów sieciowych  $c/a \approx 1,25$  [61]. Tetragonalizację można wywołać na przykład poprzez dodanie boru, którego atomy lokują się w pozycjach międzywęzłowych [62]. W stopach z grupy  $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$  obserwuje się zarówno anizotropię typu łatwa płaszczyzna, jak i bardziej pożądaną w przypadku stopów magnetycznie twardych, anizotropię typu łatwa oś (w zakresie składów  $0,1 \leq x \leq 0,5$ ) [63]. Najwyższa wartość stałej anizotropii osiągnięta jest dla zawartości kobaltu  $x = 0,25$  i wynosi około  $494 \text{ kJ/m}^3$  [64]. Wyniki obliczeń *ab-initio*

wskazują na wysokie temperatury Curie tych stopów w porównaniu z szeroko wykorzystywanymi związkami  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [14]. Te same obliczenia sugerują, że podstawianie niewielkich ilości metalu  $5d$  prowadzi, poprzez modyfikację struktury elektronowej, do wzrostu stałej anizotropii.

## **2. Wybrane zagadnienia teoretyczne**

W poniższych podrozdziałach opisano podstawowe zagadnienia, które stanowią jedynie niezbędne podłoże dla omówienia wyników przedstawionych w publikacjach z cyklu stanowiącego pracę doktorską.

### **2.1. Termodynamika – opis wybranych funkcji stanu**

W procesie syntezy stopów metalicznych istotna jest zarówno kinetyka procesu wytwarzania, jak i termodynamika, a dokładniej funkcje stanu reprezentatywne dla danego układu i warunków. Funkcja stanu jest funkcją zależną wyłącznie od stanu układu, czyli od wartości jego parametrów, którymi mogą być m.in. liczność materii, masa, temperatura, ciśnienie, czy objętość. Do funkcji stanu należą na przykład energia swobodna, entalpia, entropia, czy energia swobodna Gibbsa. Możliwe jest również wyznaczenie zmian wartości funkcji stanu, która nie zależy od tego jak dana zmiana została zrealizowana, a jedynie od stanu początkowego i końcowego układu. W taki sposób można wyznaczyć między innymi zmiany entalpii, czy entropii, które pomocne są w określaniu stabilności faz, przebiegu przemian, czy wykorzystywane ogólnie jako kryterium procesów samorzutnych.

Entropia  $S$  określa kierunek przebiegu procesów samorzutnych w izolowanym układzie termodynamicznym, jest miarą stopnia nieuporządkowania i ściśle wiąże się z drugą zasadą termodynamiki. Mówi ona, że zmiany zachodzące w układach zamkniętych dążą zawsze do większego nieporządku. Definicja termodynamiczna określa zmiany entropii jako proporcjonalne do ciepła dostarczonego do układu, a odwrotnie proporcjonalne do temperatury. W zamkniętym układzie entropia jest także addytywna, co oznacza, że może być opisywana jako suma entropii składowych części układu. Należy także zwrócić uwagę na to, że w przypadku stopów składających się z jednego lub dwóch głównych pierwiastków entropia jest ściśle zależna od tych składników. Zmiana entropii charakteryzuje się jeszcze jedną ważną zależnością. Jej zmiana w układzie jest zawsze związana ze zmianą entropii otoczenia. Jeżeli suma zmian entropii układu i otoczenia

wynosi zero, oznacza to że mamy do czynienia z procesami odwracalnymi, a jeżeli jest większa od zera, to mówimy wówczas o procesach nieodwracalnych. Zmiany entropii wynikające z różnicy średnic atomowych pierwiastków wchodzących w skład stopu zostały wykorzystane w pracy jako jedna z wielkości pomocnych w określeniu stabilności faz. Wielkość ta określana jest w dalszej części pracy jako znormalizowana entropia niedopasowania średnic atomowych  $\frac{S_\sigma}{k_B}$  ( $k_B$  – stała Boltzmanna) i została omówiona szerzej w podrozdziale dotyczącym metod obliczeniowych.

Entalpia  $H$  jest definiowana jako funkcja stanu, która opisuje zmiany zachodzące w układzie przy stałym ciśnieniu, ale zmiennej objętości. Z tego względu jest często wykorzystywana przy opisie zjawisk zachodzących w rzeczywistych układach np. podczas tworzenia faz i przemian zachodzących w stopach metalicznych. Zmiana entalpii jest równa ciepłu przemiany, a co za tym idzie ciepłu właściwemu. Poprzez wyznaczenie entalpii można na przykład określić, czy wybrana para metali będzie tworzyć roztwór stały, czy też będzie wykazywać tendencję do tworzenia faz międzymetalicznych, bądź w przypadku większej liczby pierwiastków do zeszklenia. Ujemna wartość entalpii wiąże się z tym, że entalpia układu jest mniejsza w stanie końcowym niż w początkowym i wskazuje na tendencję do tworzenia danej fazy. Gdy entalpia jest silnie dodatnia, dane pierwiastki nie będą się mieszać i tworzyć nowej fazy. Przy niewielkich dodatnich wartościach entalpii oraz dla wartości równej zero, preferowane jest tworzenie roztworu stałego [65]. Wyrażenia pozwalające na wyznaczenie entalpii tworzenia faz mogących się formować w stopach metalicznych zostały przedstawione i szeroko omówione w podrozdziale 3.1.

## **2.2. Rodzaje faz charakterystyczne dla stopów metali**

Faza jest jednorodną częścią stopu, oddzieloną od reszty stopu powierzchnią rozdziału, granicą faz, na której właściwości zmieniają się w sposób nieciągły. Składnikami stopów mogą być pierwiastki, roztwory stałe, fazy amorficzne oraz fazy międzymetaliczne.

### **2.2.1. Roztwór stały**

Roztworem stałym nazywamy mieszaninę przynajmniej dwóch metali, z których jeden stanowi składnik rozpuszczony w sieci krystalicznej drugiego pierwiastka (rozpuszczalnika). Skutkuje to deformacjami sieci wynikającymi z takich czynników

jak różnica wielkości atomów obu pierwiastków oraz pozycji w sieci zajmowanej przez atom rozpuszczany. Najczęstszym skutkiem podstawienia jest ekspansja sieci, gdy atomy składnika rozpuszczonego mają większy promień niż atomy rozpuszczalnika, lub kontrakcja sieci, gdy atom substancji rozpuszczonej ma mniejszy promień. Takie deformacje mogą mieć znaczny wpływ m.in. na własności mechaniczne otrzymanego stopu. Do porządkowania się struktury w roztworze stałym dochodzi w temperaturze porządkowania zwanej temperaturą porządek-nieporządek. Zasady tworzenia roztworów stałych ciągłych zostały po raz pierwszy przedstawione przez Hume-Rothery'ego i innych [66]. Są one zdefiniowane następująco: (i) składniki powinny krystalizować w tej samej strukturze; (ii) wymagana jest mniejsza niż 15 % różnica średnic atomowych; (iii) tworzeniu roztworu stałego sprzyja niewielka różnica elektroujemności pierwiastków, a taka sama wartościowość umożliwia tworzenie roztworów stałych o nieograniczonej rozpuszczalności składników.

### **2.2.2. Faza amorficzna**

Faza amorficzna jest to faza w której nie obserwuje się periodycznego ułożenia atomów jak w fazach krystalicznych, a więc brak jest symetrii translacyjnej i rotacyjnej. W strukturze amorficznej można wyróżnić dwa rodzaje nieporządku strukturalnego: (i) topologiczny, wynikający ze wspomnianego braku periodycznego ułożenia atomów, oraz (ii) chemiczny wynikający ze stochastycznego rozkładu pierwiastków w stopie. W strukturze amorficznej obserwowane jest jedynie uporządkowanie bliskiego zasięgu [67]. Do dzisiaj jest to bardzo szeroko rozwijana grupa materiałów, ponieważ stopy amorficzne wykazują się szczególnymi właściwościami, takimi jak np. sprężystość czy egzotyczne uporządkowania magnetyczne [68]. Bardzo ważną cechą charakteryzującą fazy amorficzne jest także ich metastabilność. Energia swobodna takiej fazy nie osiąga minimum globalnego, tylko lokalne, a stanem o najniższej energii zawsze będzie struktura krystaliczna. Fazy amorficzne dążą do zmniejszenia swojej energii swobodnej co w konsekwencji będzie prowadzić do ich krystalizacji. Osobną kwestią pozostaje wielkość bariery energetycznej oraz warunki w których taki proces będzie zachodzić. Ze stabilnością struktury amorficznej wiąże się zdolność do amorfizacji (witryfikacji) GFA (*ang.* glass forming ability). Jest ona definiowana jako zdolność do formowania stanu szklistego przy obniżaniu temperatury podczas przejścia ze stanu ciekłego. Amorfizacja następuje podczas zestalania stopu, gdy proces obniżania temperatury poniżej temperatury

krzepnięcia jest krótszy niż czas potrzebny do zainicjowania procesu krystalizacji. Przyjmując, że destabilizacja struktury krystalicznej prowadzi do stabilizacji struktury amorficznej, można założyć, że zasady empiryczne definiujące możliwość tworzenia faz amorficznych i roztworu stałego będą przeciwstawne. Tak jest w rzeczywistości. Poprzez zdefiniowanie twierdzeń przeciwstawnych do zasad tworzenia roztworu stałego zaproponowanych przez Hume-Rothery'ego i innych [66] można dojść do wniosków zbliżonych do najczęściej cytowanych w literaturze zasad tworzenia szkieł metalicznych, zaproponowanych przez Inoue [69]. Według tych zasad: (i) stop powinien zawierać przynajmniej trzy składniki, (ii) różnica średnic atomów musi przekraczać 12 %, a (iii) entalpia mieszania pomiędzy głównymi składnikami stopu musi być ujemna. Zasady te są zbieżne z założeniami wykorzystywanego w niniejszej pracy półempirycznego modelu Miedemy.

### ***2.2.3. Faza międzymetaliczna***

Fazy międzymetaliczne powstają poprzez połączenie metali lub metali z niemetalami. Wykazują właściwości metaliczne, a ich struktura krystaliczna różni się od struktury pierwiastków składowych. Powstają poprzez krystalizację z fazy ciekłej, rekrytalizację w fazie stałej lub przemianę perytektyczną. W związkach międzymetalicznych atomy składowe znajdują się w określonych miejscach w sieci krystalicznej, a przeważającym wiązaniem jest wiązanie metaliczne (mogą im towarzyszyć silniejsze wiązania jonowe i słabsze wiązania kowalencyjne). Przykładami faz międzymetalicznych mogą być fazy Lavesa, Heuslera, Zintl, sigma, międzywęzłowe i fazy elektronowe Hume Rothery'ego [70]. Często tworzą się dla wąskiego zakresu składów, lecz ich entalpia tworzenia jest zwykle silnie ujemna.

## **2.3. Ferromagnetyzm, anizotropia magnetyczna i fazy magnetycznie twarde**

Obniżając temperaturę materiałów metalicznych, w zakresie wysokich temperatur obserwujemy najczęściej dwa podstawowe wkłady do podatności magnetycznej tych substancji. Jest to diamagnetyzm, obecny we wszystkich substancjach i związany ze zmianą orbitalnego momentu pędu elektronów wywołaną zewnętrznym polem magnetycznym. Najłatwiej wkład diamagnetyczny można zaobserwować w materiałach w których nie występują niesparowane elektrony. W przypadku ich obecności, dominującą

rolę zaczyna odgrywać paramagnetyzm, w którym pojawiają się atomowe momenty magnetyczne. Podlegają one termicznym fluktuacjom i wypadkowe namagnesowanie takich substancji przy braku obecności zewnętrznego pola magnetycznego jest równe zeru. Wraz z obniżaniem temperatury materiału paramagnetycznego energia oddziaływań wymiennych między momentami magnetycznymi zaczyna odgrywać coraz większą rolę i w temperaturze Curie  $T_C$  dominować nad energią termiczną. Oddziaływanie to prowadzi do uporządkowania dalekiego zasięgu, a przy dodatniej wartości całki wymiany  $J$ , momenty magnetyczne mają jednakowy zwrot. W takiej sytuacji mamy do czynienia z uporządkowaniem ferromagnetycznym. Z uwagi na minimalizację energii magneto-  
statycznej związanej z polem rozmagnesowania, materiały ferromagnetyczne dzielą się na domeny. Kierunek namagnesowania poszczególnych domen jest zgodny z kierunkiem osi łatwej namagnesowania, a ten jest określany przez anizotropię magnetyczną [71]. Istnieje wiele przyczynków do anizotropii magnetycznej, w tym anizotropia kształtu, czy magnetoelastyczna. W przypadku materiałów objętościowych główną rolę odgrywa jednak anizotropia magnetokrystaliczna. Jej źródłem jest oddziaływanie spin-orbita. Momenty spinowe oddziałują z orbitalnymi momentami atomowymi, a położenie orbitali zależy od symetrii sieci krystalicznej materiału. Zatem, dzięki sprzężeniu spin-orbita kierunek spinu wynika z orientacji chmury elektronowej. W przypadku anizotropii jednoosiowej mamy do czynienia z łatwą i trudną osią namagnesowania. Energia potrzebna na orientację momentu magnetycznego wzdłuż osi łatwej jest niższa niż dla osi trudnej. W przypadku anizotropii w płaszczyźnie najbardziej korzystnym energetycznie kierunkiem jest położenie momentu magnetycznego w płaszczyźnie, na której nie ma wyróżnionego konkretnego kierunku. Najbardziej pożądaną anizotropią w przypadku projektowania materiałów twardych magnetycznie jest anizotropia jednoosiowa, która występuje np. w związkach o strukturze tetragonalnej, czy heksagonalnej wzdłuż osi  $c$ . Wstępne oszacowanie przydatności stopu jako materiału magnetycznie twardego można przeprowadzić wyznaczając jego pole anizotropii. Jednak wymienione wielkości definiowane są poprzez strukturę krystaliczną, czy skład materiału, a nie uwzględniają mikrostruktury, która także rzutuje na właściwości magnetyczne. Mikrostruktura znacząco wpływa na strukturę domenową i przebieg procesu przemagnesowania. Po uwzględnieniu wszystkich wymienionych czynników, materiały ferromagnetyczne możemy podzielić na magnetycznie twarde i miękkie, a do zaklasyfikowania związku stosuje się zazwyczaj dwa parametry – namagnesowanie nasycenia  $M_s$

oraz pole koercji  $H_c$ . Każdy materiał ferromagnetyczny wykazuje odpowiedź namagnesowania na pojawienie się zewnętrznego pola magnetycznego. Odpowiedź ta będzie nieliniowa i ściśle zależna od właściwości samego materiału. Jeżeli materiał będzie ustawiać się zgodnie z zewnętrznym polem magnetycznym już przy jego niskich wartościach, oznacza to że ma niskie pole koercji i jest miękki magnetycznie. Gdy do przemagnesowania materiału potrzebne będzie silne zewnętrzne pole magnetyczne, oznacza to że materiał jest twardy magnetycznie. Odpowiedź namagnesowania materiału w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego opisywana jest pętlą histerezy magnetycznej  $M(H)$ . Punkt przecięcia pętli z osią  $y$  wyznacza remanencję  $M_r$  (lub inaczej namagnesowanie remanencji) i mówi nam, jak silne jest namagnesowanie materiału w przypadku usunięcia go z zewnętrznego pola magnetycznego. Punkt przecięcia z osią  $x$  wyznacza pole koercji  $H_c$ , które wskazuje jak silne zewnętrzne pole magnetyczne potrzebne jest do przemagnesowania materiału. Powszechnie uznawaną umowną granicą dzielącą materiały magnetycznie miękkie od twardych jest  $H_c = 1000$  Oe [67]. Jeżeli materiał miałby być stosowany jako magnes trwały, musi wytwarzać silne pole magnetyczne wokół siebie (posiadać wysokie namagnesowanie remanencji) oraz być odpornym na proces przemagnesowania (znaczna koercja). Bardzo ważnym parametrem wyznaczającym użyteczność materiału jako magnesu trwałego jest iloczyn energii  $|BH|_{\max}$ . W pętli histerezy indukcji magnetycznej  $B$  w zależności od zewnętrznego pola magnetycznego  $H$  jest to pole największego prostokąta jaki można wpisać w drugiej ćwiartce układu współrzędnych. Aby materiał mógł zachować spontaniczne namagnesowanie i polaryzację magnetyczną, jego energia anizotropii magnetycznej musi przewyższać energię magnetostatyczną. Do opisu materiału pod względem jego zdolności do utrzymania polaryzacji stosuje się tzw. parametr twardości [72] opisany wzorem  $\kappa = \sqrt{|K_1|/\mu_0 M_s^2}$ , gdzie  $K_1$  jest stałą anizotropii, a  $M_s$  to namagnesowanie nasycenia. Jest to parametr empiryczny i dla materiałów na magnesy trwałe powinien wynosić 1 lub więcej [73]. Pozwala on także w materiałach kompozytowych (zawierających fazę twardą i miękką magnetycznie) na wyznaczenie optymalnej zawartości obu faz w przypadku oddziaływania wymiennego typu *exchange-spring* [74].

### 3. Metody obliczeniowe

W pracy doktorskiej wykorzystano metodę obliczeniową opartą na modelu Miedemy [26, 27], która pozwoliła wyznaczyć entalpię tworzenia stopów oraz inne wielkości termodynamiczne charakteryzujące stabilność faz i możliwość ich formowania (podrozdział 3.1). W podrozdziale 3.2 została szczegółowo opisana metoda Williamsona-Halla. Praca dotycząca właściwości stopów  $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Re}$  oraz  $x = 0; 0,025$ ) zawiera również wyniki obliczeń *ab-initio*. Zostały one wykonane przez dr. hab. Mirosława Werwińskiego, prof. IFM PAN, oraz mgr. inż. Wojciecha Marciniaka, i dlatego metoda ta nie została przedstawiona w bieżącym rozdziale, a jej szczegółowy opis znajduje się w publikacji dotyczącej wymienionych wyżej związków.

#### 3.1. Półempiryczny model Miedemy

W obliczeniach entalpii tworzenia stopów wykorzystano półempiryczny model Miedemy [26, 27], w którym atom jest traktowany jako geometryczny blok z granicami określonymi poprzez rozmiary komórki Wignera-Seitza. Jest to teoretyczna konstrukcja przestrzenna służąca do opisu sieci krystalicznej. Zasięg komórki Wignera-Seitza definiujemy w taki sposób, że każdy zawarty w niej punkt bliższy jest węzłowi stanowiącemu jej środek, niż dowolnemu innemu węzłowi sieci. Wykorzystywana metoda obliczeniowa ma symulować proces tworzenia stopu, w której algorytm opisuje w ogólności proces mieszania bloków atomów dwóch różnych pierwiastków. Zmiana entalpii zachodząca w trakcie tego procesu jest jedną z wielkości fizycznych pozwalającą na jego analizę. Jej ujemna wartość wskazuje na to, że proces tworzenia danej fazy jest korzystny energetycznie (energia układu zmniejsza się). Ta półempiryczna metoda opiera się na podstawowych zależnościach wielkości fizycznych (w niektórych przypadkach zmodyfikowanych empirycznymi współczynnikami), ale zadane parametry są określone na podstawie danych eksperymentalnych. Podstawowymi wielkościami opisującymi efekt połączenia atomów dwóch różnych pierwiastków jest: (i) objętość molowa  $V$ , (ii) potencjał  $\phi$  rozumiany jako praca wyjścia elektronu, oraz (iii) gęstość elektronowa na powierzchni komórki Wignera-Seitza  $n_{\text{ws}}$ . Oznaczenia wielkości fizycznych i parametrów są spójne z oznaczeniami umieszczonymi w cyklu publikacji, stąd m.in. w przypadku składowych entalpii pozostawiono skróty pochodzące od słów w języku angielskim. W Tabeli 1 znajdują się wartości  $V$ ,  $\phi$  oraz  $n_{\text{ws}}$  dla pierwiastków tworzących stopy, których dotyczyły obliczenia w ramach pracy doktorskiej [27]. Znając te trzy wielkości oraz stałe empiryczne

$P$  oraz  $Q$ , możemy wykorzystać zależność (1) do obliczenia entalpii mieszania towarzyszącej rozpuszczeniu jednego mola atomów pierwiastka A w matrycy atomów pierwiastka B:

$$\Delta H^{inter}(A \text{ w } B) = \frac{V_A^{\frac{2}{3}}}{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_{wsA}^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{n_{wsB}^{\frac{1}{3}}} \right)} \left\{ -P(\Delta\varphi)^2 + Q(n_{ws}^{\frac{1}{3}})^2 \right\}. \quad (1)$$

W ten sam sposób można zapisać zależność w przypadku odwrotnego procesu, czyli rozpuszczania jednego mola atomów pierwiastka B w matrycy atomów pierwiastka A. Obie formuły wykorzystywane są w dalszych obliczeniach. Analogicznie, w celu uproszczenia i skrócenia opisu, w dalszej części rozdziału zapisane zostały jedynie zależności opisujące pierwiastek A, bądź te potrzebne w opisie procesu rozpuszczania pierwiastka A w matrycy pierwiastka B. Stałe empiryczne  $P$  i  $Q$  we wzorze (1) zależą od rodzaju pierwiastka i wyznaczone zostały na podstawie danych eksperymentalnych, m.in. na podstawie dopasowania liniowego zależności  $|\Delta\varphi|$  od  $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ , która jest linią rozdziału faz dwuskładnikowych wykazujących dodatnie i ujemne wartości entalpii tworzenia [26].

Tabela 1. Wartości objętości molowej  $V$ , potencjału  $\varphi$ , gęstości elektronowej na powierzchni komórki Wignera-Seitz'a  $n_{ws}$ , modułu odkształcalności objętościowej  $K$ , modułu sprężystości poprzecznej  $G$  (wszystkie wartości na podstawie [27]), oraz średnicy atomu  $d$  [77] dla pierwiastków tworzących stopy opisane w artykułach dotyczących obliczeń entalpii tworzenia.

pierwiastek chemiczny	$\varphi$ (V)	$n_{ws}$ (jedn. wzgl.)	$V$ ( $10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ )	$K$ ( $10^{10} \text{ Pa}$ )	$G$ ( $10^{10} \text{ Pa}$ )	$d$ (Å)
Ce	3,18	1,69	21,62	2,395	1,197	3,64
Co	5,10	5,36	6,70	19,15	7,642	2,50
Cu	4,45	3,18	7,12	13,10	4,513	2,56
Fe	4,93	5,55	7,09	16,83	8,152	2,56
Nd	3,19	1,73	20,58	3,268	1,452	3,64
Ni	5,20	5,36	6,60	18,64	7,505	2,50
Si	4,70	3,38	8,60	9,888	3,973	2,34
Zr	3,45	2,80	14,00	8,335	3,414	3,20

Kolejnym krokiem jest obliczenie, dla stopu dwuskładnikowego AB, głównej składowej entalpii, nazywanej entalpią chemiczną  $\Delta H^{che}$  (2).

$$\Delta H^{chem} = c_A c_B (c_B^S \Delta H^{inter}(A \text{ w } B) + c_A^S \Delta H^{inter}(B \text{ w } A)). \quad (2)$$

Wielkości  $c_A$  i  $c_B$  to udział atomowy (molowy) odpowiednio pierwiastków A i B w stopie, natomiast  $c_A^S$  oraz  $c_B^S$  to analogiczne frakcje powierzchniowe. Frakcja powierzchniowa atomów pierwiastka A, czyli  $c_A^S$ , określa udział atomów pierwiastka A będących w bezpośrednim kontakcie z atomami pierwiastka B. Różnica wartości między  $c$  i  $c^S$  wzrasta wraz ze zwiększeniem dysproporcji zawartości pierwiastków A i B w stopie oraz ze wzrostem różnicy w objętościach molowych. Wielkość  $c_A^S$  zdefiniowana jest następująco (3):

$$c_A^S = \frac{c_A V_A^{\frac{2}{3}}}{c_A V_A^{\frac{2}{3}} + c_B V_B^{\frac{2}{3}}}. \quad (3)$$

Analogicznie definiuje się frakcję powierzchniową pierwiastka B. Wielkości te są bardzo istotne z uwagi na to, że transfer elektronów następuje głównie między sąsiadującymi atomami, a mniejszą wagę mają atomy danego pierwiastka niebędące w kontakcie z atomami drugiego z pierwiastków stopowych. Entalpia chemiczna jest składową wykorzystywaną do obliczeń zmian entalpii każdej z faz mogących powstawać podczas syntezy stopu. Podczas takiego procesu, w zależności od termodynamiki układu oraz warunków kinetycznych, mogą się formować trzy rodzaje faz: amorficzne, roztwory stałe oraz fazy międzymetaliczne. Nawet nie uwzględniając warunków kinetycznych procesu, a biorąc pod uwagę wzajemne relacje entalpii tworzenia faz, możemy uzyskać interesujące informacje na temat ich stabilności, czy możliwości ich wytworzenia. Aby obliczyć entalpię tworzenia fazy amorficznej, należy do składowej chemicznej dodać składową topologiczną  $\Delta H^{topo}$  (4), która wyraża w uproszczony sposób stopień nieporządku strukturalnego w stanie amorficznym.

$$\Delta H^{topo} = 3,5(c_A T_{mA} + c_B T_{mB})10^{-3} \quad (4)$$

$T_m$  jest temperaturą topnienia odpowiednich pierwiastków i zależy od niej składowa związana z nieporządkiem strukturalnym. Jest związana z iloczynem stałej gazowej  $R$  ( $= 8,3 \text{ J/mol K}$ ) oraz temperaturą topnienia, która wyraża różnicę energii między stanem ciekłym (nieuporządkowanym topologicznie), a stałym (uporządkowanym). Zatem temperaturę topnienia przyjmuje się jako parametr ze względu na to, że stopy amorficzne również wykazują nieporządek topologiczny (analogicznie do stopu w stanie ciekłym). W miejsce stałej gazowej pojawia się za to empirycznie wyznaczony współczynnik,

uwzględniający również obecność procesów relaksacyjnych w trakcie krzepnięcia ciekłego stopu. Wyrażenie na entalpię tworzenia fazy amorficznej można wtedy zapisać w następującej postaci (5):

$$\Delta H^{am} = \Delta H^{chem} + \Delta H^{topo}. \quad (5)$$

Entalpia tworzenia roztworu stałego (6) nie zawiera składowej topologicznej, ale w jej miejsce pojawiają się dwie dodatkowe składowe tj. sprężysta i strukturalna:

$$\Delta H^{ss} = \Delta H^{chem} + \Delta H^{elast} + \Delta H^{struct}. \quad (6)$$

Składowa sprężysta  $\Delta H^{elast}$  (ang. *elast* pochodzi od słowa *elastic* - sprężysty), inaczej nazywana również entalpią niedopasowania, wyraża zmianę energii podczas procesu tworzenia się roztworu stałego w wyniku połączenia atomów dwóch pierwiastków różniących się przede wszystkim wielkością. Tu należy wprowadzić wielkość  $W$ , która jest objętością molową skorygowaną o transfer ładunku między atomami A i B (7):

$$W_A = V_A + \Delta V_A = V_A + \alpha \frac{(\varphi_A - \varphi_B)}{n_{wsA}}, \quad (7)$$

gdzie  $\alpha$  jest parametrem zależnym od wartości  $V$  i  $n_{ws}$  [27].

Idea modelu opiera się na wytworzeniu hipotetycznego układu w którym, w sprężystym kontinuum, istnieje otwór o objętości  $W_B$ . Umieszczony zostaje w tej objętości sferyczny sprężysty twór o objętości  $W_A$ , odpowiadający atomowi pierwiastka A. W przypadku gdy  $W_A < W_B$  otwór jest częściowo wypełniony przez atom A, a pozostała wolna objętość zostanie wypełniona poprzez deformację obiektów. W przypadku gdy  $W_A > W_B$ , będzie zachodził proces odwrotny. Po uwzględnieniu rzeczywistych wielkości fizycznych towarzyszących takiemu procesowi oraz przekształceniach otrzymuje się wyrażenie opisujące składową sprężystą entalpii (8):

$$\Delta H^{elast}(A w B) = \frac{2K_A G_B (W_A w B - W_B w A)^2}{4G_B W_A w B + 3K_A W_B w A}, \quad (8)$$

w którym wielkościami wyrażającymi właściwości poszczególnych pierwiastków są moduł odkształcalności objętościowej (Helmholtza)  $K$  oraz moduł sprężystości poprzecznej (Kirchoffa)  $G$ . Obie wielkości określają stopień odkształcenia materiału pod wpływem pojawienia się różnego typu naprężeń (naprężenia działające izotropowo w przypadku modułu  $K$ , oraz naprężenia ścinające w przypadku modułu  $G$ ), co jest istotne w procesie tworzenia roztworu stałego, z uwagi na konieczność dopasowania sieci krystalicznej pierwiastka rozpuszczanego do sieci krystalicznej pierwiastka tworzącego matrycę.

Składowa strukturalna  $\Delta H^{struct}$  jest zależna od liczby elektronów walencyjnych pierwiastków A i B oraz typu sieci Bravais'go, stabilnej dla danego pierwiastka

chemicznego (obie wielkości są powiązane ze sobą). Wielkość ta została wprowadzona dla pierwiastków metali przejściowych i jej wartości są stabelaryzowane [27]. Dla żelaza, które jest pierwiastkiem bazowym opisywanych w pracy stopów, liczba elektronów walencyjnych wynosi 8. Zmiana entalpii strukturalnej procesu rozpuszczenia 1 mola Fe w matrycy rozpuszczalnika (pierwiastek B) wynosi przykładowo: 0 kJ/mol dla Sc, 32 lub -16 kJ/mol dla Ti, zależnie od struktury (odpowiednio heksagonalnej gęstego upakowania, regularnej przestrzennie centrowanej), -3 kJ/mol dla Mn, -1 kJ/mol dla Co oraz -8 kJ/mol dla Ni. W przypadku umieszczenia wymienionych atomów w matrycy utworzonej z atomów Fe, wartości te są w większości przypadków bardzo zbliżone do wymienionych wyżej i wynoszą: 2 kJ/mol dla Sc, 0 kJ/mol dla Ti, -3 kJ/mol dla Mn, -1 kJ/mol dla Co oraz -8 kJ/mol dla Ni.

Obliczenia entalpii tworzenia faz międzymetalicznych są z zasady znacznie prostsze od tych, które zostały przedstawione powyżej, ze względu na konieczność uwzględnienia w nich jedynie chemicznej składowej entalpii. Jest to związane z faktem, że fazy międzymetaliczne krystalizują w strukturze odbiegającej od struktur stabilnych dla składników stopu. Atomy znajdują się w przypisanych im pozycjach krystalograficznych i w idealnym przypadku nie obserwuje się zjawisk związanych z pojawieniem się nieporządku strukturalnego, czy niedopasowania średnic atomowych. Jest to jednak uproszczenie i w przypadku wielu faz międzymetalicznych należy brać pod uwagę między innymi nieporządek chemiczny. Przykład mogą stanowić związki w których jedna pozycja krystalograficzna obsadzona jest atomami różnych pierwiastków (np. podstawianie pierwiastków stabilizujących strukturę w przypadku opisanych w pracy doktorskiej związków o strukturze typu  $\text{ThMn}_{12}$ ), czy też fazy Heuslera [34, 35]. Obliczenia dla nich są utrudnione z uwagi na konieczność uwzględnienia różnych położań atomów danego pierwiastka.

Powyższy opis dotyczy obliczeń entalpii tworzenia faz w stopach dwuskładnikowych. Aby obliczyć entalpię tworzenia i inne właściwości termodynamiczne stopów trójskładnikowych należy uwzględnić wielkości wyznaczone dla poszczególnych par pierwiastków w stopie i przeliczyć je wykorzystując wymienione we wstępie odpowiednie modele matematyczne. Analogiczna sytuacja będzie miała miejsce w przypadku większej liczby składników w stopie. W pracy wykorzystany został model geometryczny. W dalszej części tego rozdziału przedstawiono algorytm obliczeń dla stopów trójskładnikowych. Entalpia tworzenia roztworu stałego ABC jest wyrażona zależnością (9):

$$\Delta H_{ABC}^{am} = \frac{x_A x_B}{y_{AAB} y_{BAB}} \Delta H_{AB}^{am} + \frac{x_A x_C}{y_{AAC} y_{CAC}} \Delta H_{AC}^{am} + \frac{x_B x_C}{y_{BBC} y_{CBC}} \Delta H_{BC}^{am}. \quad (9)$$

W analogiczny sposób można zapisać wyrażenia na entalpię tworzenia innych opisywanych wyżej faz. Wielkości  $x_A$ ,  $x_B$  oraz  $x_C$  to frakcja molowa odpowiednio pierwiastków A, B i C w stopie trójskładnikowym i jest uwzględniona już przy wyznaczaniu właściwości stopów dwuskładnikowych. W tym celu wyznaczana jest skorygowana frakcja molowa dla stopów dwuskładnikowych oznaczona symbolem  $y$  i określona dla poszczególnych par pierwiastków wyrażeniami (10)-(12):

$$y_{AAB} = x_A + \delta_{AAB} x_C, \quad y_{BAB} = x_B + \delta_{BAB} x_C, \quad (10)$$

$$y_{AAC} = x_A + \delta_{AAC} x_B, \quad y_{BAB} = x_C + \delta_{CAC} x_B, \quad (11)$$

$$y_{AAB} = x_B + \delta_{BBC} x_A, \quad y_{CBC} = x_C + \delta_{CBC} x_A, \quad (12)$$

gdzie

$$\delta_{AAB} = \frac{\lambda_A}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad \delta_{BAB} = \frac{\lambda_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (13)$$

$$\delta_{AAC} = \frac{\lambda_A}{\lambda_A + \lambda_C}, \quad \delta_{CAC} = \frac{\lambda_C}{\lambda_A + \lambda_C}, \quad (14)$$

$$\delta_{BBC} = \frac{\lambda_B}{\lambda_B + \lambda_C}, \quad \delta_{CBC} = \frac{\lambda_C}{\lambda_B + \lambda_C}, \quad (15)$$

oraz:

$$\lambda_A = \left( \Delta H^{inter}(B \text{ w } A) - \Delta H^{inter}(C \text{ w } A) \right)^2, \quad (16)$$

$$\lambda_B = \left( \Delta H^{inter}(A \text{ w } B) - \Delta H^{inter}(C \text{ w } B) \right)^2, \quad (17)$$

$$\lambda_C = \left( \Delta H^{inter}(B \text{ w } C) - \Delta H^{inter}(A \text{ w } C) \right)^2. \quad (18)$$

Poza obliczeniem entalpii tworzenia stopów, wyznaczono także inne wielkości termodynamiczne wykorzystywane do szacowania zdolności stopów do zeszklenia, a także określające możliwości wprowadzenia nieporządku topologicznego w stopie. Pierwszą z nich jest znormalizowana entropia wynikająca z niedopasowania promieni atomowych (ang. *normalized mismatch entropy*)  $\frac{S_\sigma}{k_B}$ . Jej wartości są znormalizowane względem stałej Boltzmanna  $k_B$ . Zależność (19) została zaproponowana przez G.A. Mansoori'ego i współpracowników [75]:

$$\frac{S_\sigma}{k_B} = \frac{3}{2} (\zeta^2 - 1) \beta_1 + \frac{3}{2} (\zeta - 1)^2 \beta_2 - \left[ \frac{1}{2} (\zeta - 1) (\zeta - 3) + \ln \zeta \right] (1 - \beta_3). \quad (19)$$

W powyższym wzorze wartość parametru  $\zeta$  jest zależna od gęstości upakowania atomów  $\xi$  i wyraża się wzorem (20):

$$\zeta = \frac{1}{1 - \xi}, \quad (20)$$

Szacowania gęstości upakowania stopów amorficznych bazują na pracach J.D. Bernala [76], a empirycznie wyznaczona średnia gęstość upakowania jest równa  $\xi = 0,64$  [27]. Parametry  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  i  $\beta_3$  są bezwymiarowe i zdefiniowane zależnościami (21)-(23):

$$\beta_1 = \frac{1}{\sigma_3} \left[ \frac{(d_A + d_B)(d_A - d_B)^2 x_A x_B + (d_A + d_C)(d_A - d_C)^2 x_A x_C}{(d_B + d_C)(d_B - d_C)^2 x_B x_C} \right], \quad (21)$$

$$\beta_2 = \frac{\sigma_2}{(\sigma_3)^2} [d_A d_B (d_A - d_B)^2 x_A x_B + d_A d_C (d_A - d_C)^2 x_A x_C + d_B d_C (d_B - d_C)^2 x_B x_C], \quad (22)$$

$$\beta_3 = \frac{(\sigma_2)^3}{(\sigma_3)^2}. \quad (23)$$

Wartości parametrów  $\sigma$  (24) są związane z frakcją molową danego pierwiastka  $x$  oraz jego średnicą atomową  $d$ :

$$\sigma_2 = x_A d_A^2 + x_B d_B^2 + x_C d_C^2, \quad \sigma_3 = x_A d_A^3 + x_B d_B^3 + x_C d_C^3, \quad (24)$$

W tego typu obliczeniach dla stopów metalicznych najczęściej wykorzystywane są wartości promieni atomowych Goldschmidta [77], które uwzględniają efekt gęstego upakowania atomów oraz różną liczbę koordynacyjną.

Ostatnią z wielkości wyznaczanych w niniejszej pracy z wykorzystaniem modelu Miedemy jest parametr zdolności do zeszklenia  $\Delta P_{HS}$ , inaczej parametr GFA (ang. *glass forming ability parameter*) [22], który jest opisany zależnością:

$$\Delta P_{HS} = \Delta H^{chem} \frac{\sigma_2}{k_B}. \quad (25)$$

Wielkość ta uwzględnia zarówno wpływ zmian entalpii związany z procesami transferu elektronów oraz entropii związanej z niedopasowaniem średnic atomowych. Znak oraz wartość entalpii tworzenia oraz stopień niedopasowania promieni atomowych pierwiastków tworzących stop, są odzwierciedleniem zasad empirycznych zaproponowanych przez A. Inoue [69], które określają możliwość tworzenia się stopów o strukturze amorficznej. Algorytm opisany powyżej został wykorzystany w innych pracach [78-80], w których dodatkowo można znaleźć informacje m.in. na temat możliwych modyfikacji metody w zależności od składu chemicznego.

### 3.2. Metoda Williamsona-Halla

Metoda Williamsona-Halla [81, 82] została wykorzystana w pracy do oszacowania rozmiarów kryształitów oraz wielkości naprężeń występujących w stopach, pozwalając w szczególności na obserwację zmian wywołanych skręcaniem próbek pod wysokim

ciśnieniem HPT (ang. *high pressure torsion*). Metodę Williamsona-Halla stosuje się do wyznaczania wielkości kryształitów mniejszych niż 100 nm oraz odkształceń sieciowych związanych z mikronaprężeniami występującymi w próbce. Opiera się ona na analizie szerokości profilu linii dyfrakcyjnej. Poza wspomnianymi wielkościami, na poszerzenie refleksu dyfrakcyjnego wpływają również czynniki aparaturowe, dlatego istotne jest uwzględnienie ich w trakcie analizy. Wykorzystany został w tym celu dyfraktogram wzorcowy uzyskany dla próbki LaB<sub>6</sub>. Wartość poszerzenia  $\beta$ , wynikająca jedynie z efektów fizycznych, opisywana jest zależnością (26):

$$\beta = (\beta_{meas}^2 - \beta_{instr}^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (26)$$

gdzie  $\beta_{instr}$  jest poszerzeniem instrumentalnym (wyznaczonym na bazie dyfraktogramu LaB<sub>6</sub>), a  $\beta_{meas}$  jest poszerzeniem określonym dla analizowanej próbki. Wkład poszczególnych czynników, który opisywany jest różnymi funkcjami, można ustalić na podstawie zależności wielkości kryształitów oraz naprężeń od kąta Bragga  $\Theta$ . Zależność rozmiaru kryształitów  $D$  od poszerzenia linii dyfrakcyjnej określona jest wyrażeniem:

$$D = \frac{K_{Sch} \lambda}{\beta_D \cos \Theta}, \quad (27)$$

gdzie  $\lambda$  jest długością fali promieniowania,  $\beta_D$  szerokością refleksu zależną od wielkości kryształitów, a  $K_{Sch}$  parametrem, którego wartość wynika głównie z kształtu kryształitów. Wielkość naprężeń  $\varepsilon$ , które w pomiarach dyfrakcyjnych mogą być rejestrowane poprzez spowodowane ich obecnością odkształcenia sieci krystalicznej, jest związana z poszerzeniem linii dyfrakcyjnej następująco:

$$\varepsilon = \frac{\beta_s}{4 \tan \Theta}, \quad (28)$$

gdzie  $\beta_s$  jest szerokością refleksu zależną od wielkości naprężeń. Jako, że składowe  $\beta_D$  i  $\beta_s$  są addytywne, możemy zapisać równanie na poszerzenie linii dyfrakcyjnej w następującej formie:

$$\beta = \beta_D + \beta_s = \frac{K_{Sch} \lambda}{D \cos \Theta} + 4 \varepsilon \tan \Theta, \quad (29)$$

która po przekształceniu przyjmuje postać:

$$\beta \cos \Theta = \frac{K_{Sc} \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \Theta. \quad (30)$$

Pozwala to na wykreślenie zależności  $\beta \cos \Theta$  od  $4 \varepsilon \sin \Theta$ , a po wykonaniu dopasowania funkcją liniową, wyznaczenie wielkości naprężeń oraz wielkości kryształitów, będących odpowiednio wartościami nachylenia i punktu przecięcia wykresu funkcji z osią rzędnych.

## 4. Wytwarzanie stopów oraz metody pomiarowe

Podstawową metodą wykorzystywaną w przygotowaniu stopów była synteza w piecu łukowym. W zależności od obranego celu, otrzymane stopy były w dalszej kolejności gwałtownie schładzane metodą jednego walca (ang. *melt-spinning*), skręcane pod wysokim ciśnieniem HPT (ang. *high pressure torsion*), lub/oraz wygrzewane izotermicznie. Do analizy właściwości fizycznych wytworzonych materiałów wykorzystano następujące techniki pomiarowe: dyfrakcja rentgenowska (XRD – ang. *x-ray diffraction*), spektroskopia mössbauerowska, transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM – ang. *transmission electron microscopy*), w tym wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa (HRTEM – ang. *high-resolution transmission electron microscopy*), magnetometria wibracyjna (VSM – ang. *vibrating sample magnetometry*) oraz różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC – ang. *differential scanning calorimetry*).

### 4.1. Synteza stopów

Stopy metaliczne  $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) i  $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$  ( $M = W, Re; x = 0; 0,025$ ), wytworzono z pierwiastków (Fe, Co, Zr, Ce, Nd, Si, B, Re, W) o czystości 3N lub większej. W przypadku stopów na bazie Fe i Ni, prekursor stanowiły metaliczne fragmenty meteorytu Morasko zawierające śladowe ilości innych pierwiastków, takich jak P, C, S, czy Cu. Żelazny fragment meteorytu Morasko wykorzystany do syntezy został подарowany przez prof. Andrzeja Muszyńskiego z Instytutu Geologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Pierwszym etapem przygotowania próbek, takim samym dla każdej grupy stopów omawianych w pracy, było stopienie naważek wyżej wymienionych pierwiastków w piecu łukowym. Synteza przebiegała w atmosferze ochronnej Ar. Po wielokrotnym odpompowaniu i napełnieniu objętości roboczej argonem, resztki tlenu były absorbowane przez topienie tzw. *gettera*, którym był Zr o czystości 3N umieszczony w osobnym tyglu w komorze. Próbkę były wielokrotnie obracane i przetapiane w celu ujednoludnienia. W przypadku Nd oraz Ce stosowano dodatkowo trawienie w kwasie azotowym, w celu usunięcia warstwy tlenkowej, oraz naważono od 1 do 3 at.% naddatku, aby zrównoważyć efekt parowania występujący podczas syntezy. W celu kontroli stechiometrii stopy były ważone zarówno przed (suma mas wszystkich składników), jak i po topieniu.

W sposób typowy dla metody, stopy bezpośrednio po topieniu ulegały powolnemu schłodzeniu do temperatury pokojowej.

W przypadku stopów wytworzonych na bazie meteorytu Morasko oraz związków  $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Re}$  oraz  $x = 0; 0,025$ ), otrzymane poprzez topienie łukowe polikrystaliczne próbki były następnie topione indukcyjnie w atmosferze ochronnej Ar w komorze *melt-spinnera*, a następnie gwałtownie schładzane na powierzchni wirującego miedzianego walca. Pozwoliło to uzyskać taśmy Fe-Ni o strukturze krystalicznej charakteryzującej się większym nieporządkiem topologicznym i chemicznym niż w stopach wyjściowych, a w przypadku  $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Re}$  oraz  $x = 0; 0,025$ ) otrzymać strukturę amorficzną. Dla taśm  $\text{Zr}_{0,4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) otrzymano strukturę krystaliczną lub częściowo krystaliczną. Optymalne parametry technologiczne procesu (wielkość otworu w tyglu, odległość tygla od walca, wartość ciśnienia wypychającego stop oraz ciśnienia w komorze *melt-spinnera*) ustalane były na podstawie wielu prób.

Kolejnym krokiem syntezy było wygrzewanie izotermiczne, którego celem było uzyskanie odpowiedniej struktury krystalicznej stopów. Do tego procesu stosowano piec rurowy Carbolite MTF 12/25/250. Próbkę przeznaczoną do wygrzewania izotermicznego były zawijane w folię Ta oraz umieszczane w kwarcowych ampułkach. W następnym kroku ampułki były kilkakrotnie odpompowywane przy pomocy pompy turbomolekularnej do ciśnienia około  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  mbar oraz napełniane argonem. Ostatecznie po ustaleniu ciśnienia argonu na około 500 mbar, zatapiano je palnikiem. Tak przygotowaną ampułkę z próbką umieszczano w piecu. Temperatury oraz czas wygrzewania izotermicznego dobierano na podstawie danych eksperymentalnych, bądź literaturowych opisujących podobne układy. W przypadku stopów  $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Re}$  oraz  $x = 0; 0,025$ ) temperatury zostały dobrane na podstawie wcześniej przeprowadzonych pomiarów termomagnetycznych. Dla stopów FeNi była to temperatura zbliżona do temperatury przejścia porządek-nieporządek fazy tetragonalnej FeNi występującej w meteorytach [10], a dla stopów o strukturze typu  $\text{ThMn}_{12}$  temperatura, w której proces krystalizacji fazy o strukturze tetragonalnej był najbardziej efektywny [83].

Taśmy metaliczne Fe-Ni poddano również skręcaniu pod wysokim ciśnieniem. Miało to na celu rozdrobnienie mikrostruktury oraz wprowadzenie defektów strukturalnych, a co za tym idzie przyspieszenie procesu dyfuzji w przeprowadzanym na kolejnym etapie procesie wygrzewania izotermicznego. W tym celu materiał (taśmy metaliczne) umieszczono między kowadłami i poddano skręcaniu pod ciśnieniem 6 GPa,

z prędkością jednego obrotu na minutę. Wytworzono próbki z różną liczbą skręceń tj. 10, 30 i 50 pełnych rotacji kowadeł. Synteza z wykorzystaniem metody HPT przeprowadzona została w Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology w Niemczech przez dr inż. Natalię Pierunek oraz dr Julię Ivanisenko.

## **4.2. Metody pomiarowe**

W celu opisu struktury krystalicznej oraz charakteryzacji podstawowych właściwości wytworzonych materiałów, zastosowano komplementarne metody opisane krótko w dalszej części podrozdziału. Wykorzystano szereg technik makroskopowych i mikroskopowych, takich jak dyfrakcja rentgenowska, magnetometria wibracyjna, spektroskopia mössbauerowska, czy transmisyjna mikroskopia elektronowa.

### **4.2.1. Dyfrakcja rentgenowska**

Do badań strukturalnych stopów użyto dwóch dyfraktometrów, TUR M-62 z goniometrem HZG-4 (dostępny w IFM PAN) oraz PANalytical X'Pert Pro (dostępny na Uniwersytecie w Le Mans). Wymienione systemy pracowały w geometrii Bragg-Brentano i w obu wykorzystano lampę kobaltową (promieniowanie  $\text{CoK}_\alpha$ , długości fali  $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ). W układzie TUR M-62 dyfraktogramy rejestrowane były w zakresie kątowym  $2\theta$  od  $20^\circ$  do  $120^\circ$  z krokiem  $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ , a w PANalytical X'Pert Pro w zakresie kątowym  $2\theta$  od  $20$  do  $110^\circ$  z krokiem  $\Delta 2\theta = 0,0167$ . Analiza pozyskanych dyfraktogramów przeprowadzona została z użyciem programu MAUD [84], który w celu dopasowania profilu teoretycznego do zarejestrowanego dyfraktogramu wykorzystuje metodę Rietvelda, bazującą na metodzie najmniejszych kwadratów. Dane wejściowe charakterystyczne dla każdej z rozpatrywanych faz pozyskano z bazy krystalograficznej ICSD [85,86] w postaci standardowych plików w formacie CIF (ang. *crystallographic information file*).

### **4.2.2. Spektroskopia mössbauerowska**

Użycie spektroskopii mössbauerowskiej pozwoliło na obserwację oddziaływań nadsubtelnych, a co za tym idzie na scharakteryzowanie najbliższego otoczenia atomów Fe. W pomiarach wykorzystano źródło  $^{57}\text{Co}$ , którego energia emisji promieniowania  $\gamma$  jest równa  $14,4 \text{ keV}$  i jest równa różnicy poziomów energetycznych dla izotopu żelaza  $^{57}\text{Fe}$ .

Wszystkie badane w pracy materiały zawierały w swoim składzie znaczne ilości żelaza i nie było konieczności wzbogacania próbek w izotop  $^{57}\text{Fe}$ . Z uwagi na fakt wykorzystania zjawiska Dopplera do zmiany energii kwantów promieniowania, skala prędkości na widmach jest tożsama ze skalą energii. Próbki przed analizą zostały rozdrobnione przy użyciu pilnika niezawierającego w swoim składzie Fe. Aby wykluczyć obecność magnetycznych faz tlenkowych (znaczne rozszczepienie linii), pierwsze pomiary dla każdej z próbek były przeprowadzone w szerokim zakresie zmian prędkości źródła od -12 do 12 mm/s. Zasadnicze pomiary wykonane zostały w zakresie prędkości od -8 do 8 mm/s. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej. Badania dla próbek  $\text{Zr}_{0,4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) wykonane zostały podczas czteromiesięcznego stażu na Uniwersytecie w Le Mans przy współpracy z prof. Jean-Marc Grenechem. Z kolei pomiary dla stopów  $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Re}$  oraz  $x = 0; 0,025$ ) wykonane zostały w Instytucie Mikroelektroniki i Fotoniki należącym do Sieci Badawczej Łukasiewicz przez dr hab. Agnieszkę Grabias we współpracy z prof. Michałem Kopcewiczem. W przypadku drugiej grupy stopów brałem jedynie udział w analizie wyników. Zakres badań spektroskopowych został w nich poszerzony o analizę pomiarów uzyskanych w funkcji natężenia pola magnetycznego o wysokiej częstotliwości (w.cz.). Jest to unikalna metoda, w której próbka jest dodatkowo umieszczona w cewce, a wspomniane pole jest skierowane zgodnie z płaszczyzną próbki. Technika ta pozwala na bardziej szczegółową analizę próbek amorficznych, nanokrystalicznych i charakteryzację ich właściwości magnetycznych m.in. pola anizotropii [87].

#### ***4.2.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa***

Transmisyjna mikroskopia elektronowa została wykorzystana jedynie do charakteryzacji mikrostruktury stopów  $\text{Zr}_{0,4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ). Pomiary zostały wykonane przez dr. Macieja Zubko w Instytucie Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach przy użyciu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEOL JEM-3010 z napięciem przyspieszającym 300 kV, wyposażonego w kamerę CCD Gatan  $2k \times 2k$  Orius™ 833 SC200D. Próbki do badań zostały sproszkowane przy pomocy narzędzi nie zawierających żelaza. Tak przygotowany proszek został rozproszony w alkoholu izopropylowym (próbka została umieszczona w myjce ultradźwiękowej na 30 minut), a następnie nałożony na miedzianą siatkę z amorficzną taśmą węglową. Wykonane zostały obrazy w jasnym polu, obrazy mikrodyfrakcyjne

(SAED – ang. *selected area electron diffraction*) oraz wysokorozdzielcze (HRTEM – ang. *high resolution transmission electron microscopy*). W analizie wykorzystano również szybką transformację Fouriera (FFT ang. *fast Fourier transform*) przy użyciu oprogramowania ElDyf [88].

#### **4.2.4. Różnicowa kalorymetria skaningowa**

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC - ang. *differential scanning calorimetry*) została wykorzystana w badaniach próbek  $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Re}$ ;  $x = 0; 0,025$ ) w celu scharakteryzowania procesu krystalizacji próbek amorficznych, w szczególności określenia charakterystycznych temperatur. Pomiary zostały wykonane przez dr. inż. Andrzej Musiał na urządzeniu DSC 404 firmy Netzsch z wykorzystaniem tygli  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , w zakresie temperatur od 100 do 850°C oraz z prędkością grzania równą 10 K/min. Objętość komory DSC została przed pomiarem trzykrotnie odpompowana pompą rotacyjną oraz napełniona argonem. Pomiar wykonywany był w atmosferze Ar z przepływem ustalonym na 100 ml/min.

#### **4.2.5. Magnetometria wibracyjna**

Za pomocą magnetometru wibracyjnego określono właściwości magnetyczne stopów  $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Re}$  oraz  $x = 0; 0,025$ ) oraz  $\text{Zr}_{0,4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ). Pomiary namagnesowania w funkcji natężenia zewnętrznego pola magnetycznego  $M(\mu_0 H)$  wykonane zostały z wykorzystaniem modułu VSM na urządzeniu PPMS (ang. *Physical Property Measurement System*) firmy Quantum Design, natomiast zależności temperaturowe  $M(T)$  zmierzono na urządzeniu własnej produkcji w Instytucie Fizyki Eksperymentalnej Słowackiej Akademii Nauk w Koszycach. Celem tych badań było określenie m.in. namagnesowania nasycenia, pola koercji, temperatury Curie, czy temperatury krystalizacji (jako pomiar komplementarny z badaniami DSC). Pomiary  $M(\mu_0 H)$  wykonane zostały w temperaturze pokojowej w zakresie pól magnetycznych od 0 do 4 T, natomiast pomiary termomagnetyczne w polu 0,25 T oraz w zakresie temperatur od 100 do 850°C.

## 5. Omówienie publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

Na pracę doktorską składa się cykl pięciu publikacji, których główne założenia, otrzymane wyniki i wnioski z nich płynące zostały opisane w poniższych podrozdziałach.

### ▪ Pub-1

*“The formation of structural disorder in FeNi-based alloys – theoretical approach”*

**M. Kołodziej**, Z. Śniadecki, *Materials Letters* **326** (2022) 132917.

W pracy przeprowadzono obliczenia wartości entalpii tworzenia faz krystalicznych i amorficznych w stopach Fe-Ni metodą bazującą na modelu Miedemy. Określono także wpływ podstawienia Cu i Co na możliwość tworzenia wymienionych faz oraz wprowadzenia nieporządku strukturalnego (w celu przyspieszenia procesu dyfuzji Fe i Ni w rzeczywistych stopach). Uzyskane wyniki obliczeń wskazują, że w przypadku dwuskładnikowych stopów Fe-Ni wartości entalpii tworzenia roztworu stałego są niższe niż wartości entalpii tworzenia fazy amorficznej dla całego zakresu składów. Jest to spodziewany rezultat wynikający z małej liczby składników stopu oraz z ich zbliżonych właściwości fizykochemicznych. Dalsze obliczenia prowadzono dla podstawień pierwiastków mniejszościowych występujących w meteorycie Morasko. W porównaniu ze składem chemicznym taenitu i kamacytu, w strukturze  $L1_0$  zaobserwowano zwiększoną zawartość Cu i zmniejszoną Co. Wyniki obliczeń jednoznacznie wskazują, że dla podstawień Co w pełnym zakresie składów preferowane będzie tworzenie się roztworu stałego. Odmienne wyniki otrzymano dla układów Ni-Fe-Cu. Najwyższe prawdopodobieństwo tworzenia roztworu stałego występuje dla zawartości 20-30 at.% miedzi w roztworach bogatych w Ni. Faza amorficzna jest niestabilna w całym zakresie składów, ale dla zawartości miedzi zbliżonych do 80 at.% porównanie entalpii obu faz sugeruje, że w wąskim zakresie składów otrzymanie fazy amorficznej (a przynajmniej wprowadzenie nieporządku strukturalnego w roztworze stałym) jest bardziej prawdopodobne. W tym wypadku decydująca może być kinetyka procesu syntezy. Jeżeli nawet wykluczona zostanie możliwość wytworzenia struktury amorficznej, wprowadzenie atomów Cu do roztworu stałego Fe-Ni może prowadzić do segregacji chemicznej oraz tworzenia nieporządku topologicznego, z uwagi na znaczną różnicę w entalpii mieszania miedzi

z żelazem oraz miedzi z niklem, a żelaza i niklu. Wyniki te są zbieżne również z wnioskami, które można wyciągnąć obserwując różnice w promieniach atomowych pierwiastków. Różnica promieni jest najbardziej znacząca w przypadku podstawienia atomów Cu. Jest to argument, który rzeczywiście uzasadnia destabilizację roztworu stałego w układzie Fe-Ni-Cu (według zasad empirycznych przedstawionych we wstępie). Przytaczając inne wielkości fizyczne, które mogą odpowiadać za taki stan rzeczy, należy wspomnieć o potencjale  $\varphi$  (tożsamym z pracą wyjścia elektronu), który wynosi w przybliżeniu 5,2; 4,9; 5,1 V dla Ni, Fe i Co, natomiast dla Cu przyjmuje jeszcze niższą wartość  $\sim 4,4$  V. Średnia gęstość elektronów na powierzchni komórki Wignera-Seitza  $n_{ws}$  również jest niższa dla Cu ( $n_{ws} = 3,18$ ) niż dla pozostałych pierwiastków składowych. Dla atomów Ni, Fe i Co wartości te wynoszą odpowiednio 5,36; 5,55 oraz 5,36, a ich zbieżność sugeruje możliwość tworzenia roztworu stałego w układzie Ni-Fe-Co.

Na bazie wyników obliczeń zaplanowano procedurę syntezy stopów Fe-Ni pod kątem zwiększenia w nich stopnia nieuporządkowania strukturalnego (w tym celu zastosowano fragment meteorytu domieszkowany niklem), a wyniki tych prac eksperymentalnych zostały przedstawione w publikacji opisanej w kolejnym podrozdziale.

## ▪ Pub-2

*“Structural transformations and magnetic properties of plastically deformed FeNi-based alloys synthesized from meteoritic matter”*

**M. Kołodziej, Z. Śniadecki, A. Musiał, N. Pierunek, Yu. Ivanisenko, A. Muszyński, B. Idzikowski,** Journal of Magnetism and Magnetic Materials **502** (2020) 166577.

W pracy omówiono wyniki badań strukturalnych i magnetycznych dla stopu FeNi zawierającego niewielkie ilości pierwiastków występujących naturalnie w metalicznej części meteorytu Morasko (zawierającej poszukiwaną twardą magnetycznie fazę  $L1_0$ ). Materiałem wyjściowym w procesie syntezy był fragment metalicznej frakcji meteorytu Morasko oraz nikiel. Nikiel został dodany w celu wyrównania zawartości Fe i Ni, tak aby odwzorować skład tetrataenitu. Wykorzystanie metalicznej części meteorytu Morasko pozwoliło na wprowadzenie pierwiastków występujących w nim w ilościach śladowych. Aby wywołać nieporządek strukturalny, próbki wytworzono z wykorzystaniem metody *melt-spinningu*, a następnie poddane zostały one skręcaniu pod wysokim ciśnieniem. W celu obserwacji wpływu wprowadzonego nieporządku i oceny, czy podjęta

procedura umożliwia zajście przemiany porządek-nieporządek i transformację fazy  $\gamma$  w  $L1_0$ . Dodatkowo po skręceniu przeprowadzono izotermiczne wygrzewanie w temperaturze 320°C przez 720 h. Dla otrzymanych w ten sposób stopów przeprowadzono charakteryzację struktury krystalicznej oraz dokonano wstępnej analizy właściwości magnetycznych. W wytworzonych wyjściowych stopach zaobserwowano wyłącznie obecność regularnej fazy  $\gamma$ -(Fe,Ni) o parametrze sieciowym  $a = 3,589 \pm 0,001$  Å. Następnie przeanalizowano strukturę krystaliczną stopów poddanych silnemu odkształceniu plastycznemu. Zaobserwowano niewielki wzrost parametru sieciowego z maksymalną wartością  $a = 3,593 \pm 0,001$  Å, osiągniętą dla próbki skręconej 30 razy. Wygrzewanie spowodowało kontrakcję parametru sieciowego do wartości wyjściowej,  $a = 3,589 \pm 0,001$  Å. W celu przeanalizowania w jakim stopniu rozdrobniona została struktura stopów po skręcaniu pod wysokim ciśnieniem i biorąc pod uwagę fakt, że na poszerzenie refleksów dyfrakcyjnych znaczący wpływ mają także naprężenia, do wyznaczenia wielkości kryształitów wykorzystano metodę Williamsona-Halla. W materiale po wytworzeniu średnia wielkość kryształitów wynosi  $100 \pm 17$  nm, a po zastosowaniu metody HPT ich wielkość zmniejszyła się do  $36 \pm 11$  nm. Izotermiczne wygrzewanie nie miało większego wpływu na rozmiar kryształitów, który został oszacowany na  $35 \pm 9$  nm. Przedstawiona procedura syntezy może zatem służyć jako narzędzie pozwalające na wprowadzenie nieporządku strukturalnego oraz rozdrobnienie kryształitów w różnego typu roztworach stałych.

W opisywanej pracy analizowano także właściwości magnetyczne stopów. Materiał uzyskany poprzez gwałtowne schłodzenie z fazy ciekłej osiąga nasycenie w zewnętrznym polu o wartości około 2 T, przy  $M_s = 154$  emu/g. Pole koercji i remanencja nie przekraczały odpowiednio 15 Oe i 1 emu/g. Utrudniony proces namagnesowania próbki do wartości nasycenia może wiązać się z powstaniem naprężeń i tekstury podczas gwałtownego schładzania stopu. Próbki poddane skręcaniu pod wysokim ciśnieniem nasycenie osiągają już w polu około 0,2 T. W ich przypadku zaobserwowano również redukcję  $M_s$  do wartości około 108 emu/g, dla próbki skręconej 50 razy. Izotermiczne wygrzewanie spowodowało obniżenie wartości  $M_s$  w stosunku do stopu wyjściowego, do około 150 emu/g.

Ewolucja parametrów sieciowych i właściwości magnetycznych pozwoliły wysnuć wniosek, że głównym czynnikiem wpływającym na zmiany właściwości magnetycznych jest ewolucja mikrostruktury materiału. Aby dokładniej określić źródło zmian (tekstura, wzrost gęstości granic ziaren, naprężenia) wymagana byłaby dalsza analiza, na przykład

z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Co najbardziej istotne, nie zaobserwowano krystalizacji innej fazy niż regularna ściennie centrowana. Należy uznać, że faza tetragonalna jest nieobecna w syntezyowanych próbkach. Jednocześnie trzeba jednak zwrócić uwagę na fakt, że jej detekcja jest utrudniona, a wspomniane pomiary synchrotronowe mogłyby dać wiarygodną odpowiedź (spodziewane linie satelitarne w pobliżu refleksów pochodzących od fazy  $\gamma$ ). Po opublikowaniu pracy ukazały się dwa doniesienia literaturowe, w których autorzy opisują udane próby otrzymania fazy  $L1_0$ -(Fe,Ni). W obu przypadkach zastosowano niewielkie podstawienia pierwiastków z bloku  $p$  układu okresowego [47,48] wskazując na szczególną rolę fosforu w procesie formowania fazy  $L1_0$ . Śladowe ilości fosforu obecne są również w materii meteorytowej wykorzystanej do syntezy związków opisanych w niniejszej pracy.

### ▪ Pub-3

*“Thermodynamic modeling of formation enthalpies of amorphous and crystalline phases in Zr, Nd, and Ce-substituted Fe-Si systems”*

**M. Kołodziej, Z. Śniadecki, Applied Sciences 13 (2023) 1966.**

W pracy przeprowadzono analizę wyników obliczeń wielkości termodynamicznych m.in. entalpii tworzenia, która pozwoliła na scharakteryzowanie stabilności faz występujących w stopach (Zr, Nd, Ce)-Fe-Si. Najwięcej uwagi poświęcono składom bogatym w żelazo (zbliżonym do składu twardych magnetycznie faz o stechiometrii 1:12 (typu  $ThMn_{12}$ ) i 2:17 (typu  $Th_2Zn_{17}$ )), aby określić możliwości poprawy stabilności faz krystalizujących w strukturze typu  $ThMn_{12}$ . W pierwszej kolejności porównano i poddano dyskusji obszary stabilności fazy amorficznej oraz możliwe sposoby jej stabilizacji, a następnie tej samej analizie poddano roztwory stałe i związki międzymetaliczne. Potwierdzony został pozytywny wpływ podstawień Zr i Si na możliwość krystalizacji związków międzymetalicznych. Takie podstawienia pierwiastkami o znacznie różniącym się promieniu atomowym są wykorzystywane jako jedna z metod na stabilizację mniej stabilnych faz kosztem tych o wyjściowo niższej energii swobodnej. Na bazie wyników obliczeń zamierzano przeprowadzić syntezę stopów zawierających fazę typu  $ThMn_{12}$  metodami konwencjonalnymi (topienie łukowe i wygrzewanie izotermiczne), jak i poprzez krystalizację amorficznego prekursora. Z tego względu analiza była prowadzona również pod kątem możliwości wytworzenia struktury amorficznej. W przypadku projektowania

składu faz amorficznych, rosnąca liczba składników stopu, ujemne entalpie mieszania oraz znaczne różnice promieni atomowych są pożądanymi cechami.

Przy obliczeniach dla związków Zr-Fe-Si, Ce-Fe-Si oraz Nd-Fe-Si najniższe wartości entalpii tworzenia fazy amorficznej zaobserwowano dla związków niezawierających żelaza, co jest głównie związane z silnie ujemnymi wartościami entalpii mieszania pomiędzy (Zr, Ce, Nd) i Si, jednakże jej wartości są najniższe dla układu dwuskładnikowego Zr-Si (-72.1 kJ/mol dla  $Zr_{47}Si_{53}$ ). Decydująca jest znaczna różnica promieni atomowych, 1,17 Å dla Si, i od 1,6 do 1,82 Å dla Zr, Ce i Nd. Skupiając się na składach zbliżonych do struktur typu  $ThMn_{12}$  można zauważyć znaczne różnice w formowaniu się fazy amorficznej w stopach na bazie żelaza. Dla stopu  $ZrFe_{12}$  wartość ta wynosi -2 kJ/mol, a dla  $CeFe_{12}$  i  $NdFe_{12}$  odpowiednio 7.2 kJ/mol i 6.5 kJ/mol. Dodatnie wartości wskazują na mniejsze prawdopodobieństwo tworzenia fazy amorficznej. Po podstawieniu dwóch atomów Si w miejsce Fe (skład dla którego w literaturze dowiedziono krystalizacji struktury typu  $ThMn_{12}$ ) zauważono, że entalpie tworzenia fazy amorficznej stają się ujemne (sprzyja to łatwiejszemu formowaniu). Ich wartości są równe -17.5 kJ/mol, -8.9 kJ/mol oraz -9.3 kJ/mol kolejno dla  $ZrFe_{10}Si_2$ ,  $CeFe_{10}Si_2$  i  $NdFe_{10}Si_2$ . Porównując jednak obliczone wartości entalpii tworzenia faz amorficznych i międzymetalicznych, w każdym przypadku krystalizacja tych ostatnich będzie energetycznie bardziej korzystna. Chcąc zatem zsyntezować stop amorficzny, należy zmienić stechiometrię, aby nie pokrywała się ze stechiometrią znanych faz międzymetalicznych. Mimo iż w obliczeniach nie jest uwzględniona kinetyka procesu, pozwalają one na porównanie entalpii tworzenia dla wybranego zakresu składów i wybór tego najbardziej optymalnego.

Przy obliczeniach entalpii tworzenia roztworu stałego dla związków Zr-Fe-Si, Ce-Fe-Si oraz Nd-Fe-Si zauważono podobne tendencje jak w przypadku wyżej opisanej entalpii tworzenia fazy amorficznej. Entalpie tworzenia roztworu stałego dla składów o stechiometrii 1:12 na bazie żelaza, w tym  $ZrFe_{12}$ ,  $CeFe_{12}$  i  $NdFe_{12}$ , wynosiły kolejno -2.8 kJ/mol, 5.9 kJ/mol oraz 5.9 kJ/mol. Po podstawieniu dwóch atomów Si w miejsce Fe otrzymano silnie ujemne wartości entalpii tworzenia roztworu stałego. Wynosiły one -18.2 kJ/mol, -10.3 kJ/mol i -10 kJ/mol odpowiednio dla podstawień Zr, Ce i Nd.

W celu dokładniejszej analizy, obliczono także znormalizowaną entropię niedopasowania średnic atomowych. Wartość równa 0,1 jest uważana za minimum dla formowania się fazy amorficznej. W przypadku wybranych składów bogatych w Fe, najniższa odnotowana wartość to 0,11 dla  $ZrFe_{12}$ , a najwyższa 0,44 dla  $Nd_2Fe_{15}Si_2$  i  $Ce_2Fe_{15}Si_2$ . Wyznaczono również parametr GFA. Najbardziej ujemne wartości otrzymano dla składów

CeFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> oraz NdFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> i wynosiły one kolejno -5,8 kJ/mol i -6,0 kJ/mol. Decydujący wpływ na otrzymane wyniki miały podstawienia pierwiastków o znacznie różniących się od Fe promieniach atomowych.

Podsumowując, w pracy skupiono się głównie na obliczeniach entalpii tworzenia dla układu (Zr, Ce, Nd)-Fe-Si. Porównano różnicę entalpii tworzenia poszczególnych faz oraz scharakteryzowano zależności dla składów, które zawierały znaczne ilości żelaza. Zauważono, że podstawienie Ce i Nd ma podobny wpływ na wartości entalpii tworzenia. Stąd podjęto decyzję o próbie podstawienia Nd w stopie Zr<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> (obecność Nd jest pożądana z uwagi na spodziewaną poprawę pola anizotropii). Warto zwrócić także uwagę na to, że fazy międzymetaliczne dla powyższych składów tworzyć się będą łatwiej od faz amorficznych, jednakże podstawienia dodatkowych pierwiastków stopowych mogą mieć znaczący wpływ na formowanie się nieporządku chemicznego i topologicznego, a to z kolei może wpłynąć na efekt destabilizacji faz uznawanych w literaturze za stabilne i konkurencyjnych dla krystalizacji fazy typu ThMn<sub>12</sub>.

#### ▪ Pub-4

*“Influence of Nd substitution on the phase constitution in (Zr,Ce)Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> alloys with the ThMn<sub>12</sub> structure”*

**M. Kołodziej**, J.-M. Grenèche, S. Auguste, B. Idzikowski, M. Zubko, L. Bessais, Z. Śniadecki, *Materials* **16** (2023) 1522.

Przeprowadzono liczne próby syntezy stopów z wykorzystaniem metody gwałtownego schładzania z fazy ciekłej (*melt-spinning*). W żadnym przypadku osiągnięte szybkości chłodzenia nie pozwoliły jednak na wytworzenie w pełni amorficznej struktury. W pracy przedstawiono zatem analizę jedynie dla próbek zsyntezowanych poprzez topienie łukowe i wygrzewanie izotermiczne. W stopie wyjściowym Zr<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> udział struktury typu ThMn<sub>12</sub> jest zbliżony do 100 %, jednakże nie charakteryzuje się on wystarczająco silną anizotropią magnetyczną, aby rozważać jego ewentualne zastosowania jako materiału magnetycznie twardego [89]. W pracy określono wpływ podstawienia Nd w miejsce Zr na stabilność fazy typu 1:12 oraz na skład fazowy i strukturę krystaliczną poszczególnych faz. Przeanalizowano właściwości stopów bezpośrednio po topieniu w piecu łukowym oraz po izotermicznym wygrzewaniu w temperaturze 1373 K przez 72 h.

W przypadku próbek o nominalnym składzie  $\text{Zr}_{0,4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) zsyntezowanych w piecu łukowym, faza typu  $\text{ThMn}_{12}$  stanowiła maksymalnie około 90 % objętości stopu (w przypadku  $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ ). Dodatkowo zaobserwowano, że pozostałe 10 % stanowi faza  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ . Wraz ze wzrostem zawartości Nd w stopie, faza typu  $\text{ThMn}_{12}$  staje się mniej stabilna, a jej zawartość spada do 52 % dla  $\text{Zr}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ . W stopie  $\text{Zr}_{0,1}\text{Nd}_{0,3}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  struktura 1:12 nie była obserwowana. Zwiększenie zawartości Nd powodowało natomiast wzrost udziału  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ . W przypadku próbek wygrzewanych izotermicznie frakcja fazy  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$  była jeszcze większa. Jednak stabilność struktury typu  $\text{ThMn}_{12}$  została potwierdzona w tych próbkach w całym zakresie składów. Przeprowadzono pełną analizę strukturalną oraz parametrów nadsubtelnych, co pozwoliło wyciągnąć dalsze wnioski m.in. o obecności granic ziaren (potwierdzone również na podstawie pomiarów TEM). Zaobserwowano również, że Si nie tylko stabilizuje fazę typu  $\text{ThMn}_{12}$ , ale oprócz tego wbudowuje się w strukturę regularną ( $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ ). Zawartość Si w tej fazie jest stała dla wszystkich badanych próbek i wynosi 9-10 at.%.

Wyniki analizy metodą spektroskopii Mössbauerskiej wykazały, że dla próbek bezpośrednio po wytworzeniu struktura  $\text{ThMn}_{12}$  była bardzo niejednorodna, dlatego do opisu danych posłużono się rozkładem pól nadsubtelnych. Wyznaczone wartości średnie wynosiły  $28,7 \pm 0,5$  T,  $28,7 \pm 0,5$  T,  $29,9 \pm 0,5$  T oraz  $30,6 \pm 0,5$  T odpowiednio dla  $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{Zr}_{0,3}\text{Nd}_{0,1}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{Zr}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  i  $\text{Zr}_{0,1}\text{Nd}_{0,3}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ . Wzrost wartości pól nadsubtelnych został połączony bezpośrednio ze wzrostem nieuporządkowanej fazy heksagonalnej typu  $(\text{REE})\text{Fe}_5$ . Analiza składowych pochodzących od fazy  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$  potwierdziła wnioski wyciągnięte z pomiarów dyfrakcyjnych.

W przypadku próbek wygrzanych izotermicznie, struktura  $\text{ThMn}_{12}$  była w pełni uporządkowana i jednorodna, co pozwoliło na wyznaczenie wartości pól nadsubtelnych dla konkretnych pozycji krystalograficznych Fe tj. 8i, 8j i 8f. W widmie zaobserwowano dodatkowo dublet kwadrupolowy, który został powiązany z obecnością niewielkiej ilości fazy  $\text{ZrFeSi}_2$ . Zasugerowano również występowanie znacznej frakcji (~10 %) granic ziaren lub innych obszarów strukturalnie nieuporządkowanych. Dla tej składowej wyznaczono średnie pola nadsubtelne, które wynosiły  $19,8 \pm 0,5$  T,  $18,7 \pm 0,5$  T,  $18,3 \pm 0,5$  T oraz  $18,2 \pm 0,5$  T odpowiednio dla składów  $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{Zr}_{0,3}\text{Nd}_{0,1}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{Zr}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  i  $\text{Zr}_{0,1}\text{Nd}_{0,3}\text{Ce}_{0,6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ . Ich obecność może także znacząco wpływać na właściwości magnetyczne kompozytu.

Wyniki otrzymane z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdziły obecność opisanych wyżej faz typu  $\text{ThMn}_{12}$  oraz  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ , a także nieuporządkowanych granic ziaren.

Potwierdzono, że zarówno Zr jak i Si stabilizują strukturę  $\text{ThMn}_{12}$  w związkach na bazie żelaza umożliwiając podstawienie niewielkimi ilościami atomów neodymu. Wyniki wskazują także na możliwość wytworzenia w przyszłości kompozytu typu *exchange-spring*. Konieczna jednak jest optymalizacja mikrostruktury w celu otrzymania odpowiedniego stosunku zawartości fazy magnetycznie twardej, typu  $\text{ThMn}_{12}$ , i miękkiej  $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ . Prowadzona jest dalsza analiza próbek, pod kątem scharakteryzowania ich właściwości magnetycznych, a dotychczasowe wstępne wyniki są obiecujące (pole anizotropii zbliżone jest do 4 T).

## ▪ Pub-5

*“Structural transformation and magnetic properties of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloys doped with 5d elements: A combined first-principles and experimental study”*

A. Musiał, W. Marciniak, Z. Śniadecki, M. Werwiński, P. Kuświk, B. Idzikowski, **M. Kołodziej**, A. Grabias, M. Kopcewicz, J. Marcin, J. Kováč, *Journal of Alloys and Compounds* **921** (2022) 166047.

Równolegle z prowadzeniem badań dla stopów opisanych w poprzednich podrozdziałach, uczestniczyłem również w pracach nad związkami  $(\text{Fe}_{0.7-x}\text{Co}_{0.3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$ , gdzie za Fe i Co podstawiono niewielką ilość W i Re ( $x = 0,025$ ). Faza typu  $\text{Fe}_2\text{B}$  krystalizuje w strukturze tetragonalnej i dla obranej zawartości Co w Fe wykazuje jednoosiową anizotropię. W pracy zaprezentowano zarówno wyniki teoretyczne jak i eksperymentalne. Autor niniejszej pracy brał udział w analizie danych dyfrakcyjnych (przede wszystkim z wykorzystaniem metody Williamsona-Halla) oraz spektroskopowych.

Na pierwszym etapie prac wykonano obliczenia *ab-initio* z wykorzystaniem kodu FPLO (ang. *full-potential local-orbital*). Wybór kodu podyktowany został potrzebą dokładnego wyznaczenia energii anizotropii magnetokrystalicznej. Analiza została przeprowadzona dla składów  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{M}_{0.06})_2\text{B}$ , gdzie za M podstawiano pierwiastki 3d, 4d i 5d. Wyniki te wskazały jednoznacznie, że jedynym pierwiastkiem, którego podstawienie wywoła znaczny wzrost anizotropii magnetokrystalicznej jest Re. Wynik ten różni się od wcześniej publikowanych rezultatów, gdzie drugim z pierwiastków

mogących wpływać na podwyższenie energii anizotropii był wolfram [14]. Dlatego skupiono się także na analizie stopu o składzie  $(\text{Fe}_{0,7-x}\text{Co}_{0,3-x}\text{W}_{2x})_2\text{B}$  ( $x = 0; 0,025$ ). Dodatkową motywacją były wcześniejsze doniesienia sugerujące, że otrzymanie jednofazowego stopu z dodatkiem wolframu jest niemożliwe [14]. Udaną syntezę jednofazowych związków przeprowadzono poprzez wygrzewanie amorficznego prekursora otrzymanego przy pomocy techniki *melt-spinningu*. Temperatura izotermicznego wygrzewania została oszacowana na podstawie analiz przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej. Z pomiarów kalorymetrycznych wynika też, że im większe jest upakowanie (mniejsze odległości międzyatomowe), tym wyższa jest stabilność termiczna badanych stopów. Z kolei krzywe termomagnetyczne wskazują, że temperatura Curie dla fazy  $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$  wynosi od około 600°C do 650°C.

Wygrzewanie izotermiczne doprowadziło również do znacznego zwiększenia pola koercji we wszystkich próbkach. Dla stopu wyjściowego  $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_2\text{B}$   $H_c$  wzrosło od 10 Oe po wytworzeniu do 138 Oe i 348 Oe po wygrzaniu odpowiednio w temperaturach 600°C i 750°C. Dla podstawienia W wartość  $H_c$  osiągnęła maksymalnie 355 Oe, a dla podstawienia Re 315 Oe, po wygrzewaniu w temperaturze 750°C. Dodatkowo po podstawieniu atomów W i Re zaobserwowano wyższe niż dla stopu  $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_2\text{B}$  namagnesowanie nasycenia  $M_s$ . Jest to w sprzeczności z przewidywaniami teoretycznymi z pierwszej części powyższej pracy. Zostało to powiązane z tym, że w obliczeniach nie uwzględnia się zewnętrznych parametrów, takich jak np. mikrostruktura czy defekty strukturalne. Analiza widm mössbauerowskich pozwoliła zaobserwować zmianę w średniej wartości pola nadsubtelnego, która wynosiła dla stopu wyjściowego  $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_2\text{B}$  20,1 T, a dla podstawień W i Re odpowiednio 20,6 T i 19,0 T. Wyniki otrzymane z użyciem spektrometru mössbauerowskiego dla próbek wygrzanych w temperaturze 600°C i 750°C potwierdziły pełną krystalizację fazy  $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ . W związku  $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_2\text{B}$  wyróżniono dwie składowe, których pola nadsubtelne wynosiły kolejno 23,7 T i 22,3 T dla materiałów wygrzanych w temperaturze 600°C i pozostawały niemal niezmiennione dla materiałów wygrzanych w temperaturze 750°C. Dla związków podstawianych Re i W wyróżniono trzy składowe, których pola nadsubtelne wynosiły odpowiednio 23,4 T, 21,9 T, 19,5 T, oraz 22,4 T, 22,6 T i 21,2 T. Dla próbek wygrzanych w 750°C wartości te były nieznacznie niższe a udział komponentu o najniższym polu nadsubtelnym wzrósł kosztem pozostałych składowych. Pomiary niekonwencjonalną techniką mössbauerowską wykorzystującą zewnętrzne pole magnetyczne wysokich częstotliwości pozwolił na ocenę stabilności poszczególnych stopów amorficznych

i wsparł wnioski wyciągnięte z pomiarów DSC, dotyczące stabilizacji struktury amorficznej przez podstawienie atomów Re. Krystalizacja w polu o wysokiej częstotliwości jest związana najprawdopodobniej z mechaniczną deformacją wywołaną drganiami [90]. Właściwości materiałów uzyskanych w pracy nie pozwalają ich zaklasyfikować jako użytecznych do ewentualnych zastosowań jako materiały magnetycznie twarde, jednakże istnieje możliwość poprawienia tych parametrów poprzez np. modyfikację mikrostruktury.

## 6. Wnioski

W poszukiwaniu materiałów w których w materiałach objętościowych możliwa będzie stabilizacja faz magnetycznie twardych o założonej strukturze, w pracy doktorskiej podjęto się badań nowych stopów na bazie żelaza. Główne wnioski płynące ze zrealizowanych prac przedstawiono poniżej w podziale na analizowane grupy stopów.

### 6.1. stopy na bazie Fe-Ni

- 1) Wyniki obliczeń półempirycznych wskazują na stabilność roztworu stałego w całym zakresie składów dla stopów dwuskładnikowych Fe-Ni, co jest uzasadnione zbliżonymi właściwościami fizykochemicznymi tych pierwiastków, przede wszystkim podobnym promieniem atomowym oraz prawie zerową entalpią mieszania.
- 2) Obliczenia dla stopów Fe-Ni z podstawieniami pierwiastków obserwowanych w tetrataenicie (obecnym w meteorycie Morasko) pozwoliły na określenie roli Co i Cu w procesie tworzenia poszczególnych faz. Wskazano na istotną rolę miedzi we wprowadzaniu nieporządku strukturalnego. Wyniki wskazują na zdecydowaną poprawę zdolności do zeszklenia dla stopów bogatych w Cu iubożonych w Fe.
- 3) Stopy zsyntezowane z wykorzystaniem *melt-spinningu* oraz skręcania pod wysokim ciśnieniem wykazują znaczny nieporządek strukturalny (znaczne poszerzenie refleksów dyfrakcyjnych wynikające z obecności naprężeń oraz z rozdrobnienia struktury).
- 4) Wyniki zawarte w pracy wskazują na obecność jedynie fazy regularnej ściennie centrowanej, lecz nie można wykluczyć obecności fazy tetragonalnej typu L1<sub>0</sub>. Jej detekcja jest bardzo utrudniona. Badania synchrotronowe oraz wyznaczenie pola anizotropii z pomiarów magnetycznych dla próbki zorientowanej w polu może być w przyszłości pomocne w określeniu źródła zmian właściwości magnetycznych oraz ewentualnego potwierdzenia obecności fazy magnetycznie twardej.

## 6.2. stopy $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$ ( $0 \leq x \leq 0,3$ )

- 1) Na bazie obliczeń półempirycznych potwierdzono, że Zr i Si wpływają na znaczne obniżenie entalpii tworzenia faz w stopach z Fe i pozytywnie wpływają na możliwość syntezy związków międzymetalicznych o zadanych stechiometriach, przede wszystkim fazy typu  $ThMn_{12}$ .
- 2) W związku z planowaną syntezą prowadzoną przez krystalizację amorficznych prekursorów, scharakteryzowano również zdolność do zeszklenia wszystkich stopów z grupy (Ce, Nd, Zr)-Fe-Si. Wyniki badań posłużyły do określenia optymalnych składów, lecz synteza pozwoliła na otrzymanie jedynie próbek o strukturze krystalicznej i częściowo krystalicznej. Przy osiągniętych w metodzie *melt-spinningu* prędkościach chłodzenia (do około  $10^6$  K/s) wytworzenie próbek w pełni amorficznych dla zadanych składów nie jest możliwe.
- 3) Serię stopów o ogólnym wzorze  $Zr_{0,4-x}Nd_xCe_{0,6}Fe_{10}Si_2$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) wytworzono z wykorzystaniem pieca łukowego oraz izotermicznego wygrzewania. Określono wpływ podstawienia Nd w miejsce Zr na stabilność struktury typu  $ThMn_{12}$ . Im większa zawartość Nd, tym struktura  $ThMn_{12}$  staje się mniej stabilna, lecz przy obranej procedurze możliwe jest zachowanie znacznego udziału tej fazy nawet w przypadku zastąpienia 75% cyrkonu neodymem.
- 4) Zaobserwowano, że atomy Si nie tylko wbudowują się w strukturę fazy typu  $ThMn_{12}$ , ale również dyfundują do fazy  $\alpha$ -Fe. Analiza parametrów sieciowych wskazuje, że udział tego pierwiastka w strukturze wynosi 9-10 at. %.

## 6.3. związki $(Fe_{0,7-x}Co_{0,3-x}M_{2x})_2B$ ( $M = W, Re; x = 0; 0,025$ )

- 1) Obliczenia *ab-initio* potwierdziły, że dla podstawienia Re można spodziewać się znacznego wzrostu anizotropii magnetokrystalicznej. Mimo, że zaobserwowano wzrost pola koercji dla wszystkich próbek po krystalizacji fazy typu  $Fe_2B$ , osiągnięte wartości pola koercji (około 300 Oe) są relatywnie niskie. Spodziewana jest dalsza poprawa właściwości magnetycznie twardych po ewentualnej optymalizacji mikrostruktury. Kolejnym krokiem badań powinno być wyznaczenie pola anizotropii, które jako wielkość niezależna od mikrostruktury materiału, mogłoby wskazać na możliwość dalszego rozwoju tej grupy materiałów.

- 2) Obrana procedura syntezy (krystalizacja amorficznych prekursorów) umożliwiła otrzymanie jednofazowych związków o strukturze typu  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Wcześniejsze próby syntezy raportowane w literaturze wskazywały na tworzenie wielofazowego stopu w przypadku podstawienia W.
- 3) Wyniki otrzymane metodą spektroskopii Mössbaurowskiej pozwoliły przede wszystkim, jako metoda komplementarna z dyfrakcją rentgenowską, scharakteryzować strukturę krystaliczną, ale również potwierdzić miękkie właściwości magnetyczne amorficznych prekursorów.
- 4) Określono także stabilność termiczną poszczególnych faz z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej. Najbardziej stabilna spośród badanych stopów jest faza amorficzna z Re, co wiąże się z największą gęstością upakowania atomów. Otrzymane wyniki zostały potwierdzone poprzez pomiary Mössbaurowskie w funkcji natężenia pola wysokiej częstotliwości, w których próbki mniej stabilne strukturalnie (próbka wyjściowa i podstawiana W) uległy krystalizacji pod wpływem działania pola w.cz.

## Bibliografia

- [1] [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/pl/ip\\_20\\_1542](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/pl/ip_20_1542); dostęp na dzień 23.02.2023 r.
- [2] J.J. Croat, J. Ormerod, Ed.. J.J. Croat, J. Ormerod, Modern Permanent Magnets, Chapter 1: The history of permanent magnets, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (2022) 1-30.
- [3] O. Gutfleisch *et al.*, Adv. Mater. **23** (2011) 821–842.
- [4] A. Landa *et al.*, Applied Science **10** (2020) 6037.
- [5] J.F. Herbst *et al.*, J. Appl. Phys. **57** (1985) 4086–4090.
- [6] H. Kohlmann *et al.*, Inorg. Chem. **57** (2018) 1702-1704.
- [7] M. Sagawa *et al.*, J. Appl. Phys **55** (1984) 2083.
- [8] R. Skomski, J.M.D. Coey, Phys. Rev. B **48** (1993) 812–816.
- [9] R. S. Clarke, E. R. D. Scott, Am. Mineral. **65** (1980) 624-630.
- [10] L. H. Lewis *et al.*, J. Phys: Condens. Matter **26** (2014) 064213.
- [11] M. Ulyanov *et al.*, AIP Adv. **11** (2021) 025311.
- [12] S. V. Taskaev *et al.*, IEEE Magn. Lett. **11** (2020) 07502805.
- [13] G. C. Hadjipanayis *et al.*, Engineering **6** (2020) 141-147.
- [14] A. Edström *et al.*, Phys. Rev. B **92** (2015) 174413.
- [15] E.F. Kneller, R. Hawig, IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3588–3600.
- [16] Y. Harashima *et al.*, J. Appl. Phys. **124** (2018) 163902.
- [17] N. I. Vlasova *et al.*, Acta Mater. **7** (2013) 2560-2570.
- [18] J. Paulevé *et al.*, Le Journal de Physique et le Radium **23** (1962) 841-843.
- [19] L. Néel *et al.*, J. Appl. Phys. **35** (1964) 873-876.
- [20] M. Kołodziej, Mineralogia meteorytu Morasko, praca magisterska, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Poznań, 2018.
- [21] M. Kołodziej *et al.*, Acta Soc. Metheor. Polon. **10** (2019) 62-73.
- [22] A. Martin-Cid, Development of new high anisotropy phases for permanent magnet applications, praca doktorska, Universidad del Pais Vasco, Hiszpania, 2018.
- [23] T. Fukazawa *et al.*, Phys. Rev. Mat. **6** (2022) 054404
- [24] A. Landa *et al.*, Appl. Sci. **12** (2022) 4860.
- [25] J. Bhatt *et al.*, Intermetallics **15** (2007) 716.
- [26] F.R. de Boer *et al.*; Ed. F.R. de Boer, D.G. Pettifor, Cohesion and structure, vol. 1., Amsterdam: North Holland Physics, 1988, 1-758.
- [27] H. Bakker, Enthalpies in alloys - Miedema's semi-empirical model, Materials Science Foundations 1, Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 1998, 1-78.
- [28] A. Takeuchi, A. Inoue, Mater. Trans. JIM **41** (2000) 1372.
- [29] J. Basu *et al.*, J. Alloys Compd. **465** (2008) 163.
- [30] S.P. Sun *et al.*, J. Alloys Compd. **506** (2010) 377.
- [31] Z. Śniadecki *et al.*, Mater. Charact. **132** (2017) 46.
- [32] C. Aguilar *et al.*, Metals **10** (2020) 510.
- [33] J.F. Fernandez *et al.*, Intermetallics **18** (2010) 233.
- [34] J. Winterlik *et al.*, Adv. Mater. **24** (2012) 6283.
- [35] M. Pugaczowa-Michalska, Z. Śniadecki, Cryst. Growth Des. **21** (2021) 2222.
- [36] A.P. Goncalves, M. Almeida, Physica B **228** (1996) 289.
- [37] B.W. Zhang, W.A. Jesser, Physica B **315** (2002) 123.
- [38] F. Kohler, Monatsh. Chem. Verw. Anderer Wiss. **91** (1960) 738.
- [39] Y.M. Muggianu *et al.*, J. Chim. Phys. Phys.- Chim. Biol. **72** (1975) 83.
- [40] G.W. Toop, Trans. Metall. Soc. AIME **233** (1965) 850.
- [41] Y. Ouyang *et al.*, J. Alloys Compd. **416** (2006) 148.

- [42] N. Bordeaux *et al.*, *Acta Mater.* **103** (2016) 608-615.
- [43] J.-Y. Chiou *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.* **2** (2019) 5663-5673.
- [44] T. Shima *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 2571.
- [45] S. Goto *et al.*, *Sci. Rep.* **7** (2017) 13216.
- [46] K. Takanashi *et al.*, *J. Phys. D* **50** (2017) 483002.
- [47] Y. Wang *et al.*, *Chin. Phys. B* **31** (2022) 046301.
- [48] Y. P. Ivanov *et al.*, *Adv. Sci.* **10** (2023) 2204315.
- [49] J. V. Florio *et al.*, *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 449-457.
- [50] W. B. Pearson, *J. Less-Common Met.* **96** (1984) 115-119.
- [51] K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **100** (1991) 79-89.
- [52] F. J. Cadieu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991), 874-877.
- [53] A. M. Gabay, G. C Hadjipanayis, *Scr. Mater.* **154** (2018) 284-288.
- [54] W. Körner *et al.*, *Sci. Rep.* **6** (2016) 24686.
- [55] Y. Harashima *et al.*, *J. Appl. Phys.* **120** (2016) 203904
- [56] J.M. Barandiaran *et al.*, *J. Alloys Compd.* **784** (2019) 996-1002.
- [57] A. Musiał *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **514** (2020) 167008
- [58] S.K. Pal *et al.*, *J. Alloys Compd.* **696** (2017) 543–547.
- [59] I. Turek *et al.*, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 174430.
- [60] P. Rogl *et al.*, *Boron Steel*, *Proc. Int. Symp.* (1979) 33–43.
- [61] T. Burkert *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 027203.
- [62] I. Khan, J. Hong, *J. Phys. D* **47** (2014) 415002.
- [63] A. Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9** (1970) 415–416.
- [64] H. Jian *et al.*, *IEEE Trans. Magn.* **50** (2014) 1–4.
- [65] P. W. Atkins, *Chemia Fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
- [66] W. Hume-Rothery *et al.*, *Philos. Trans. R. Soc. (London)*, **A233** (1934) 1.
- [67] M. Sołński, *Materiały magnetyczne w technice*, COSiW SEP, Warszawa (2001)
- [68] F.E. Luborsky, *Amorphous metallic alloys*, Ed. F.E. Luborsky, Butterworths Monographs in Materials, London (1983)
- [69] A. Inoue, *Acta Mater.* **48** (2000) 279.
- [70] O Rapp, Ed. E. Berlin-Ferre, *Basics of Thermodynamics and Phase Transitions in Complex Intermetallics*, Chapter 10: Electronic properties of alloy, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2008, 259-318.
- [71] J.M.D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010.
- [72] R. Skomski, J.M.D. Coey, *Permanent Magnetism*, Institute of Physics, Bristol, 1999
- [73] R. Skomski, J.M.D. Coey, *Scr. Mater.* **112** (2016) 3–8
- [74] V. Ly *et al.*, *J. Alloys Compd.* **615** (2014) 285–290.
- [75] G.A. Mansoori *et al.*, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 1523.
- [76] J.D. Bernal, *Nature* **183** (1959) 141.
- [77] C. J. Smithells, W.F. Gale, T.C. Totemeier, Ed. W. F. Gale, T. C. Totmeier, Elsevier Butterworth-Heinemann, 8<sup>th</sup> ed., 2004
- [78] Z. Śniadecki *et al.*, *Intermetallics* **26** (2012) 72.
- [79] Z. Śniadecki, *J. Alloys Compd.* **615** (2014) 40-44.
- [80] Z. Śniadecki, *Metall. Mater. Trans. A* **51** (2020) 4777.
- [81] G.K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metall.* **1** (1953) 22.
- [82] Z. Śniadecki *et al.*, *Phys. Rev. B* **98** (2018) 094418.
- [83] K. Kobayashi *et al.*, *Material Transactions* **59** (2018), 1845-1853.
- [84] L. Lutterotti, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268** (2010) 334-340.
- [85] G. Bergerhoff *et al.*, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **23** (1983) 66-69.
- [86] <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de>

- [87] M. Kopcewicz, A. Grabias, Acta Phys. Pol. A **91** (1997) 225-228.
- [88] M. Gigla, P. Pączkowski, ElDyf for Windows, Version 2/1, Instytut Inżynierii Materiałowej, Uniwersytet Śląski, Katowice (2005).
- [89] D. Salazar *et al.*, J. Alloys Compd. **766** (2018) 291-296.
- [90] M. Kopcewicz *et al.*, J. Appl. Phys. **110** (2011) 103907.



## **V. Publikacje stanowiące treść rozprawy doktorskiej**





# The formation of structural disorder in FeNi-based alloys – Theoretical approach

M. Kołodziej<sup>a,b,\*</sup>, Z. Śniadecki<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland

<sup>b</sup> NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznań, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań, Poland

## ARTICLE INFO

### Keywords:

FeNi  $L1_0$  phase

Tetrateenite

Permanent magnet

Enthalpy of formation

## ABSTRACT

FeNi-based alloys are known to crystallize in bcc or fcc-structures depending on their composition. In many slowly cooled objects, like meteorites,  $L1_0$ -type phase (tetrateenite) with its characteristic layered Fe/Ni structure has been found. Nevertheless, the synthesis of  $L1_0$  FeNi phase in industrial amount in a bulk form has not been possible, mainly due to sluggish diffusion and low order/disorder temperature of this phase. We present results of the calculations of formation enthalpies for solid solution and amorphous phase in Fe-Ni system. Additionally, we performed calculations for Co and Cu substitutions (found in meteoritic matter). Our calculations confirm poor glass forming ability of FeNi system and limited influence of Co in this aspect. In contrast, Cu is a promising candidate when aiming at destabilization of FeNi solid solution, as a starting point in  $L1_0$  phase formation. Formation enthalpy for some Cu-substituted compositions reaches highly negative values. It is expected that at least local chemical segregation should be facilitated by the presence of Cu atoms (attributed mainly to different values of Cu-Co and Cu-Ni interfacial enthalpies).

## 1. Introduction

Iron-nickel based alloys are known to crystallize in fcc-structure for Ni-rich and bcc for Fe-rich compositions [1,2], both exhibiting soft magnetic properties [3]. Extreme decrease in cooling rate (even reaching billions of years) [4–6] is believed to be responsible for the formation of tetragonal  $L1_0$ -type structure ( $P4/mmm$  space group). This phase is well-known from slowly cooled meteorites as a tetrateenite [7]. Magnetic properties of the  $L1_0$  phase are different from that of regular structures, as tetragonalization (along with chemical segregation of Fe and Ni into layers) induces high uniaxial anisotropy, which later reflects in hard magnetic properties. Before synthesis of tetrateenite in bulk form in laboratory conditions, we have to understand all the mechanisms governing the ordering of FeNi solid solution. Our objective was to introduce disorder into FeNi alloy, to form less dense alloy, even causing a formation of amorphous structure, to start with a system with the lowest energy barrier for interdiffusion of Fe and Ni atoms. Therefore, we present the results of calculations of enthalpies of formation for solid solutions and amorphous alloys for near equiatomic FeNi-based compositions. It was also pivotal to check the influence of Cu and Co content on the formation of specific phases, as these two elements are present in

significant amount in the tetrateenite phase found in meteoritic samples. We do not take into account possible formation of other phases (inter-metallic) as they are not expected to form for such compositions, as confirmed by experimental results [8]. Comparison of enthalpies of formation of amorphous phase and crystalline solid solution, which reflects competition of both phases during solidification, can be utilized as a quantitative indicator of possible destabilization of crystalline structure and simultaneous occurrence of topological/chemical disorder. We should treat the latest as a desirable state, being the starting point in  $L1_0$  phase formation.

## 2. Method

The calculations are based on the semi-empirical Miedema's model [9]. Contour maps were calculated for composition change of one atomic percent. Calculation method details can be found in Ref. [10].

## 3. Results and discussion

Firstly, the formation enthalpy of amorphous phase ( $\Delta H^{\text{am}}$ ) and its crystalline counterpart, so solid solution ( $\Delta H^{\text{ss}}$ ), for binary FeNi alloys

\* Corresponding author at: Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland.

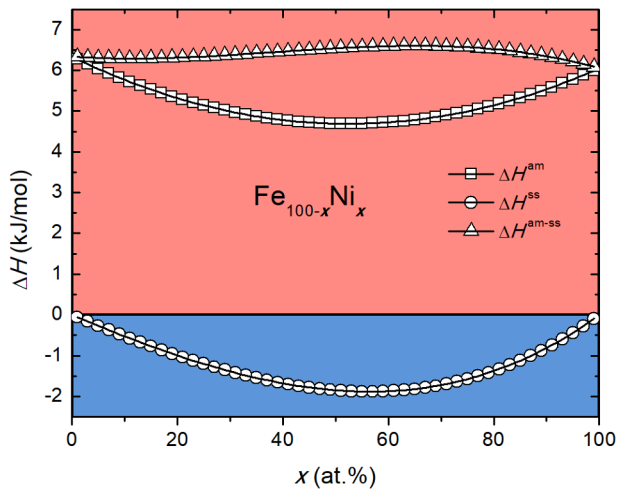
E-mail address: [kolodziej@ifmpan.poznan.pl](mailto:kolodziej@ifmpan.poznan.pl) (M. Kołodziej).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132917>

Received 24 June 2022; Accepted 27 July 2022

Available online 29 July 2022

0167-577X/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



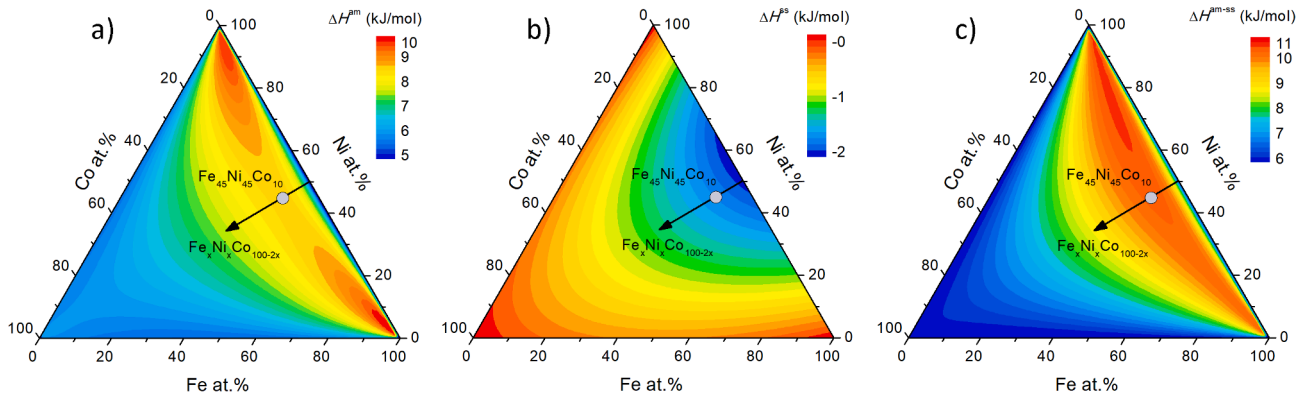
**Fig. 1.** Formation enthalpies of amorphous phase  $\Delta H^{am}$  ( $\square$ ), solid solution  $\Delta H^{ss}$  ( $\circ$ ), and their difference  $\Delta H^{am-ss}$  ( $\Delta$ ) for Fe-Ni binary system.

were calculated (squares and circles in Fig. 1, respectively). The interfacial enthalpies for solving Fe in Ni and Ni in Fe are both equal to about  $-6$  kJ/mol. We focused our calculations on the compositions in the vicinity of 1:1 FeNi ratio, which is close to that of tetraenite [7]. At first glance, we can see that growing iron content slightly increases  $\Delta H^{am}$ . For every binary FeNi atomic composition close to 1:1 ratio we obtained  $\Delta H^{am}$  values of about 4.6–4.7 kJ/mol. In contrast, the values of  $\Delta H^{ss}$  (circles in Fig. 1) are slightly negative, reaching about  $-1.8$  kJ/mol. This

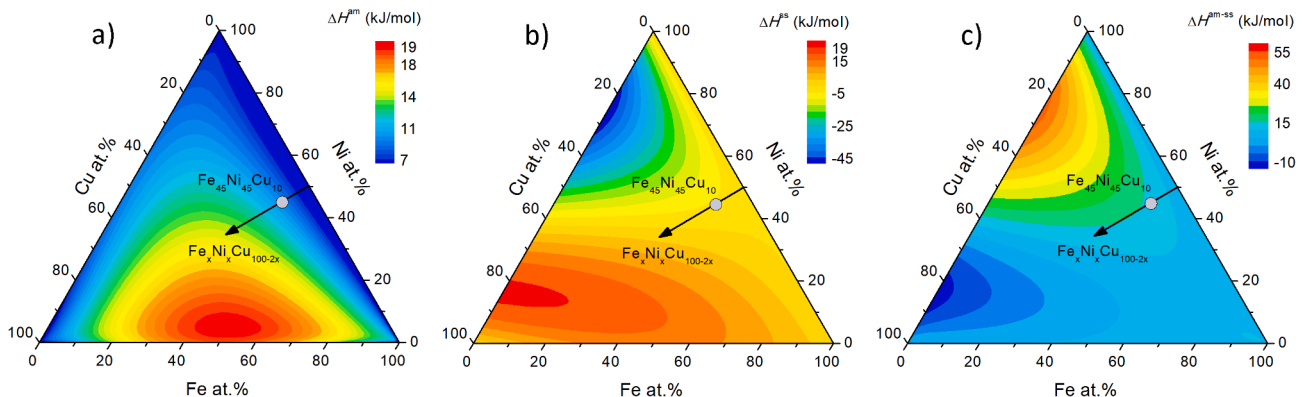
difference in formation energies of  $\Delta H^{am}$  and  $\Delta H^{ss}$  (triangles in Fig. 1), denoted as  $\Delta H^{am-ss}$ , suggests that in normal conditions pure FeNi binary alloy will form solid solution. One has to bear in mind that we do not take into account additional kinetic factors, which are always involved in syntheses of alloys. Nevertheless, the results are in qualitative agreement with the experimental works [11]. It is obvious that fcc/bcc solid solutions (depending on the Fe/Ni content) are thermodynamically preferred in the real systems.

Later on, based on the composition of  $L1_0$  phase observed in the Morasko Meteorite [8], the effect of substitution of Co and Cu atoms was determined (Fig. 2). For FeNi alloys with the same contents of Fe and Ni (marked with arrows in Fig. 2a and 2b) one can observe insignificant increase in both  $\Delta H^{am}$  and  $\Delta H^{ss}$  values for Co substitutions up to about 10 at. % (grey points on arrows in Fig. 2a and 2b mark  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{45}\text{Co}_{10}$  composition). Therefore, it seems that addition of even such small amount of Co, characteristic of the meteoritic tetraenite phase, favors the formation of solid solution. The  $\Delta H^{am-ss}$  (Fig. 2c) is positive in the whole composition range. It is a clear evidence for the thermodynamic stability of solid solution in Fe-Ni-Co system. Nevertheless, it has to be emphasized that due to rather minor changes in the enthalpy values, the Co substitution cannot be treated as a major factor enabling introduction of structural disorder in the FeNi alloys. The main reason is the similarity of the atomic radii of Ni (0.124 nm), Fe (0.132 nm) and Co (0.124 nm) and interfacial enthalpies between these constituents. Solid solution is much more thermodynamically stable than amorphous phase, even taking into account the lattice mismatch between the crystalline structures preferred for Ni, Fe and Co, so the fcc, bcc and hcp lattices, respectively.

Cu substitution in FeNi equiatomic alloys plays a qualitatively



**Fig. 2.** Compositional dependences of formation enthalpies of amorphous phase  $\Delta H^{am}$  (a), solid solution  $\Delta H^{ss}$  (b), and their difference  $\Delta H^{am-ss}$  (c) for Fe-Ni-Co system. The arrows indicate the direction in which equiatomic composition of Fe and Ni is preserved.



**Fig. 3.** Compositional dependences of formation enthalpies of amorphous phase  $\Delta H^{am}$  (a), solid solution  $\Delta H^{ss}$  (b), and their difference  $\Delta H^{am-ss}$  (c) for Fe-Ni-Cu system. The arrows indicate the direction in which equiatomic composition of Fe and Ni is preserved.

similar role as the substitution of Co. The values of  $\Delta H^{am}$ ,  $\Delta H^{ss}$  and  $\Delta H^{am-ss}$  increase slightly for Cu substitutions even up to about 50 at.% (arrows in Fig. 3a, 3b and 3c). It should be noted that Cu is much more quantitatively influential than Co. Further differences between Cu and Co are visible when changing the initial equiatomic ratio of Fe and Ni. At first, we can observe distinct minimum and maximum peaks for  $\Delta H^{ss}$ . The lowest values ( $\sim -45$  kJ/mol) were determined for about 20–30 at.% of Cu substitution in pure Ni, while the highest for about 80–90 at.% of Ni atoms substituted ( $\sim 20$  kJ/mol). What is important, no significant changes were observed in  $\Delta H^{am}$  for these compositions. We observed an enhancement of  $\Delta H^{am}$  for less than 40 % of Ni, with the highest value of about 20 kJ/mol for the composition of about 55 at.% of Fe, 40 % of Cu and 5 % of Ni. The overall difference in  $\Delta H^{am}$  and  $\Delta H^{ss}$  (Fig. 3c) is the highest for the 20–30 at.% of Cu substitution in pure Ni (50–55 kJ/mol), and the lowest for 80–90 at.% of Cu and 10–20 % of Ni (about  $-10$  kJ/mol). The overall difference between Co and Cu substitution in FeNi systems can be strictly connected with much larger mismatch of atomic radii in Fe-Ni-Cu system, than in Fe-Ni-Co one. This can play a significant role in both, enhancing glass forming ability for high concentrations of Cu, and enhancing solid solution formation ability for lower Cu concentrations. Low additives of Cu are already well known for its clustering effect and for its role in a crystal growth of nanocrystalline alloys [12,13].

It is clear that solid solution will be thermodynamically preferred in Co-substituted FeNi, but it is not so evident for Cu-substituted FeNi, where Fe/Ni ratio and kinetics can be decisive. Our aim was to analyze the possibility of introduction of structural disorder into FeNi binary system by Cu or Co substitution. It seems that Cu can play a role, even when we have to exclude the possibility of formation of amorphous phase. Cu atoms, due to high difference in the interfacial enthalpies with Fe and Ni (in comparison with Fe/Ni interfacial enthalpy) and mismatch in atomic radii, can be treated as facilitators for short to medium range chemical segregation. When going deeper, the main differences between Co and Cu substitution can be linked with the chemical potential (conceptually similar to the work function) variation for Ni, Fe, Co (5.2, 4.9, 5.1 V, respectively), and for Cu (4.4 V) and secondly with the variation in  $n_{ws}$  (averaged electron density at the boundary of Wigner-Seitz cell) values which are equal 5.36, 5.55, 5.36 for Ni, Fe, and Co, respectively and just 3.18 for Cu.

#### 4. Conclusions

FeNi alloys are already known for having high driving force for formation of solid solutions, but still, the formation of disordered structure is believed to be the first step on the way towards the synthesis of  $L1_0$  phase in the bulk form (by further thermal treatment or deformation). Assumptions of our calculations were based on the data gathered from previous experiments on the piece of tetrataenite (Morasko

Meteorite), which was found to contain Co (0.07 – 0.10 wt%) and Cu (0.3 – 0.4 wt%). The latest values exceed the amount of Cu observed in the other FeNi phases, nominally fcc and bcc. From our calculations it appears that Co addition plays a minor role, but Cu changes the enthalpies of formation of solid solution and amorphous phase significantly. As follows from our results, Cu is a more promising candidate when aiming at destabilization of a stable crystalline structure. One should not expect full amorphization, but Cu can be treated as facilitator for, at least, local chemical segregation. Any type of disorder is believed to serve as additional driving force for diffusion and formation of layered structure of  $L1_0$  phase. Furthermore, these results should be supported with experimental evidence, but also by further calculations that would include the kinetic factors, to mimic a real synthesis process.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Acknowledgments

M.K. was financially supported by the project “Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii” (“Environmental interdisciplinary doctoral studies in nanotechnology”) No. POWR.03.02.00-00-I032/16 under the European Social Fund –Operational Programme Knowledge Education Development, Axis III Higher Education for Economy and Development, Action 3.2 PhD Programme. The authors thank Bogdan Idzikowski for discussions and critical revision, and Karol Synoradzki for critical reading.

#### References

- [1] G. Cacciamani, et al., *Intermetallics* 14 (2006) 1312.
- [2] E.A. Brocchi, et al., *Metall. Mater. Trans. B* 45 (2013) 2014.
- [3] J. Crangle, G.C. Hallam, *Proc. R. Soc. Lond. A* 272 (1963) 119.
- [4] S. Lee, et al., *Philos. Mag. Lett.* 94 (2014) 639.
- [5] K.B. Reuter, et al., *Metall. Mater. Trans. A* 20 (1989) 711.
- [6] L. Néel, et al., *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 873.
- [7] R.S. Clarke, E.R.D. Scott, *Am. Mineral.* 65 (1980) 624.
- [8] B. Nayak, F.M. Meyer, *Am. Mineral.* 100 (2015) 209.
- [9] H. Bakker, *Enthalpies in Alloys: Miedema's Semi-Empirical Model*, Materials, Trans Tech Publications Ltd., Zurich, 1998.
- [10] Z. Śniadecki, et al., *Intermetallics* 26 (2012) 72.
- [11] M. Kołodziej, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 502 (2020), 166577.
- [12] J.S. Blázquez, et al., *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 11717.
- [13] K. Hono, et al., *Acta Mater.* 47 (1999) 997.



## Research articles

## Structural transformations and magnetic properties of plastically deformed FeNi-based alloys synthesized from meteoritic matter



M. Kołodziej<sup>a,b,\*</sup>, Z. Śniadecki<sup>a</sup>, A. Musiał<sup>a</sup>, N. Pierunek<sup>c</sup>, Yu. Ivanisenko<sup>d</sup>, A. Muszyński<sup>e</sup>,  
B. Idzikowski<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland

<sup>b</sup> NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznań, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań, Poland

<sup>c</sup> Quantum Electronics Laboratory, Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań, Poland

<sup>d</sup> Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

<sup>e</sup> Institute of Geology, Adam Mickiewicz University, Bogumiła Krygowskiego 12, 61-680 Poznań, Poland

## A B S T R A C T

In this work we investigated FeNi-based alloys synthesized from the cosmic matter of Morasko Meteorite (MM). The fall of Morasko iron meteorite is one of the biggest known in Central Europe and it has been dated to take place about five thousand years ago. It is known that iron meteorites contain hard magnetic tetraenaite phase (L1<sub>0</sub> FeNi), which has not been synthesized on the Earth in significant amount in the bulk form yet, because of very sluggish diffusion of Fe and Ni atoms below the disorder-order temperature of 320 °C. Firstly we doped the metallic part of Morasko Meteorite with Ni to obtain nearly equiatomic composition Fe<sub>51</sub>Ni<sub>49</sub>, which is the composition of pure tetraenaite.

Further synthesis steps (melt-spinning, high pressure torsion, isothermal annealing at  $T_a = 320$  °C for  $\tau_a = 720$  h) were undertaken to induce structural disorder and to observe changes in the structure/microstructure of the meteorite melt with nickel and its magnetic behavior. The presence of fcc FeNi with slightly varying lattice constant was confirmed at each step of the treatment. It evolved from the initial value of  $a = 3.589 \pm 0.001$  Å in the as-quenched state, through  $3.591 \pm 0.001$  Å after 10 revolutions in the high pressure torsion process, to the maximum value of  $3.593 \pm 0.001$  Å after 30 revolutions of anvils. No significant impact of further application of stress (50 revolutions) was noted, as the lattice parameter changed within the uncertainty limit. After annealing, the lattice parameter decreased to the initial value of the as-quenched sample ( $a = 3.589 \pm 0.001$  Å). The observed broadening of the peaks in the X-ray diffraction patterns may be attributed to the presence of microstrains and refinement of crystallites. Both contributions were determined using the Williamson-Hall method. In the initial state, the domain sizes were of about  $100 \pm 17$  nm and diminished to  $36 \pm 11$  nm after application of stress. Further isothermal annealing did not change the crystallites size, which was evaluated to be  $35 \pm 9$  nm. Microstrains in the initial state were determined as  $(0.039 \pm 0.017)10^{-3}$  and increased significantly to  $(0.562 \pm 0.060)10^{-3}$  after 30 revolutions of anvils. Isothermal annealing decreased microstrains to  $(0.215 \pm 0.071)10^{-3}$ . After application of stress, the coercivity and remanence were enhanced, while subsequent isothermal annealing caused their decrease. Moreover, severe plastic deformation facilitated saturation of magnetization. As-quenched sample reached saturation at a magnetic field of about 2 T, while for high pressure torsion processed alloy this value was significantly reduced.

## 1. Introduction

Stony and iron meteorites have been investigated for several years [1–4]. They exhibit interesting physical properties, which depend on the phases contained, with L1<sub>0</sub> FeNi, known as tetraenaite, as one of the most attractive phases due to its potential application as a hard magnetic material [5]. Identification of physical processes responsible for the formation of hard magnetic L1<sub>0</sub> FeNi phase in the bulk material, was the main aim of our investigation. The object of the study was the meteoritic matter, because it is the only bulk material in which L1<sub>0</sub> FeNi phase formation in relatively large amount was confirmed. It is known that the metallic part of the meteorite, built of Fe and Ni, contains trace elements whose presence could be crucial for the L1<sub>0</sub> FeNi phase

formation. The Morasko Meteorite (MM) was discovered over 100 years ago, while the meteorite shower took place about 5000 years earlier [6]. It is recognized as one of the biggest known meteorite that has fallen in Central Europe [7]. Over 5 tons of cosmic matter has been already gotten from the area of dispersion. The Morasko Meteorite is structurally classified as coarse octahedrite (Og) from IAB chemical group [8]. It is also enriched with inclusions (nodules) built of graphite and troilite. MM is mostly composed of iron (92 wt%) and nickel (7 wt %), with additional elements like P, C, S, Co and Cu [9]. The main phases found in the metallic part were kamacite (bcc FeNi), taenite (fcc FeNi), schreibersite (Fe,Ni,Co)<sub>3</sub>P and cohenite (Fe,Ni,Co)<sub>3</sub>C. Tetraenaite (L1<sub>0</sub> FeNi) crystals were also observed [10].

Magnetic properties of MM have been already investigated [11] and

\* Corresponding author at: Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland.

E-mail address: [kolodziej@ifmpan.poznan.pl](mailto:kolodziej@ifmpan.poznan.pl) (M. Kołodziej).

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166577>

Received 20 September 2019; Received in revised form 6 February 2020; Accepted 6 February 2020

Available online 07 February 2020

0304-8853/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

revealed its soft magnetic character, despite the presence of tetrataenite hard magnetic phase [5,12]. Its amount in MM is too low to affect the macroscopic magnetic properties. Formation of  $L1_0$  FeNi takes place over extended period of time in meteorites considered as slow-cooled, with a cooling rate of about  $1^\circ\text{C}$  per million years [13]. However, tetrataenite has been already successfully synthesized by several methods like neutron irradiation followed by annealing [14], deposition of monoatomic layers [15] and nitrogen insertion with topotactic extraction [16].  $L1_0$  phase has been successfully synthesized by various methods in other binary systems, as for instance using high pressure torsion (HPT) in FePd alloy [17]. HPT is a well-established severe plastic deformation method which is useful in formation of structural defects [18]. Plastic deformation of FePd alloy caused the formation of A6 tetragonal structure, which allowed further chemical ordering to  $L1_0$  phase after annealing [17]. The main difference in the formation processes of  $L1_0$  FePd and  $L1_0$  FeNi phases is the discrepancy in disorder-order temperatures and interdiffusion of elements forming these binary alloys. The ordering temperature of  $L1_0$  FeNi is equal to about  $320^\circ\text{C}$  [19], while that of  $L1_0$  FePd is much higher and reaches  $450^\circ\text{C}$  [17]. Interdiffusion of Fe and Ni is hindered due to similar physico-chemical properties of these elements. Both above-mentioned features make it extremely difficult to impose ordering and formation of  $L1_0$  FeNi phase.

In this paper we present results for the alloys based on MM, additionally doped with Ni to reach near equiatomic FeNi composition, which is similar to that of pure tetrataenite. Meteorites contain some trace elements which may be critical for formation of  $L1_0$  phase. Structural and magnetic properties of the obtained alloy were investigated after each step of the synthesis process. Melt-spinning was used to induce structural disorder in the quenched alloy, because of a high cooling rate. HPT processing was applied for two main reasons. It was already successfully used in FePd alloy to effectively induce  $L1_0$  phase through the formation of intermediate A6 tetragonal phase, which had not been reported before [17]. Moreover, by use of the severe plastic deformation methods we wanted to generate higher density of structural defects, to facilitate diffusion [20], especially during further heat treatment. HPT has been used with success in many diverse tasks, as for example optimization of hard magnetic properties of Hf-Co-B alloys by modification of their microstructure [21].

## 2. Experimental

Chemical composition of MM was examined by electron diffraction and the backscattered electron (BSE) images of its metallic parts were acquired using electron microprobe CAMECA SX 100 equipped with four wavelength-dispersive spectrometers. Meteorite pieces were cut into fragments and alloyed with pure Ni (99.9% purity) using the arc-melting technique in an Ar atmosphere, to form an alloy with nearly equiatomic composition, namely  $\text{Fe}_{51}\text{Ni}_{49}$ . This notation does not take into account the presence of trace amounts of other elements, which one should bear in mind while referring to the presented results. The sample was melted five times to ensure its homogeneity. The obtained ingot was subsequently quenched using the melt-spinning process in argon atmosphere. The velocity of the copper wheel was  $40\text{ m s}^{-1}$ . The obtained ribbon was treated by high pressure torsion at a pressure of 6 GPa at the rotation velocity of 1 revolution per minute. The as-spun MM-based sample was rotated under the applied pressure for 10, 30 and 50 times. The alloys were obtained in the form of discs of about 1 cm in diameter, and 0.2–0.4 mm in thickness. Structural information was acquired by X-ray diffraction (XRD) using a TUR-M62 diffractometer (HZG 4 goniometer) in Bragg-Brentano geometry with  $\text{CoK}\alpha$  radiation. Magnetic hysteresis loops were measured on a vibrating sample magnetometer (VSM) option in Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS). The as-quenched alloys were ground in a mortar and encapsulated in a cylindrical holder, while the samples after HPT and annealing were cut into rectangular shaped

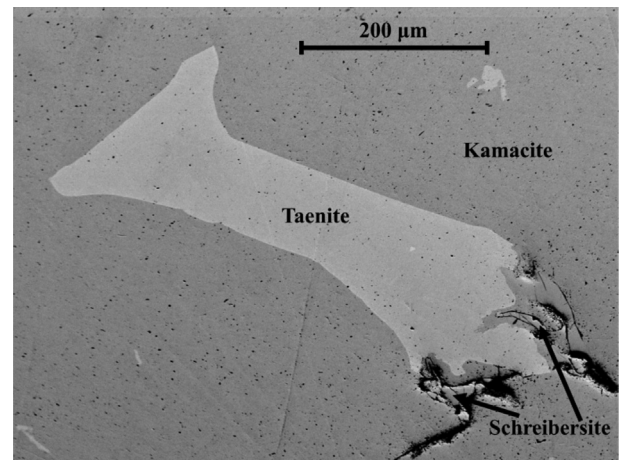


Fig. 1. Backscattered electron (BSE) image of the metallic part of Morasko Meteorite, with taenite (fcc FeNi) and schreibersite  $((\text{Fe,Ni,Co})_3\text{P})$  crystals embedded in kamacite (bcc FeNi) matrix.

pieces, and placed in a cylindrical holder with the longer axis perpendicular to the applied magnetic field direction.

## 3. Results and discussion

The MM metallic part was investigated by an electron microprobe to identify the crystalline phases present in the sample. We found that the fcc phase (taenite) was embedded in the bcc phase (kamacite) matrix, as expected. Small crystallites of  $(\text{Fe,Ni,Co})_3\text{P}$  (schreibersite) were also detected. Results are presented in Fig. 1. The main components of MM are bcc FeNi grains. Their chemical composition analyzed by an electron microprobe confirmed that they contain about 92 wt% of Fe and about 7 wt% of Ni. Additionally, the presence of other elements, like P, S, Cu, Co, was indicated, but their total fraction did not exceed 1 wt%. Results of chemical analysis were the basis for doping of the FeNi sample.

X-ray diffraction pattern reveals that the as-spun ribbon (Fig. 2) is a single phase and consists of fcc FeNi ( $\gamma$  FeNi) with  $Fm\bar{3}m$  space group, which is typical of alloys of this composition [22]. As expected, the examined alloy exhibits no signs of presence of an amorphous phase, due to a much more negative formation enthalpy of the fcc phase. Structural investigation of HPT treated samples (Fig. 2) also confirms

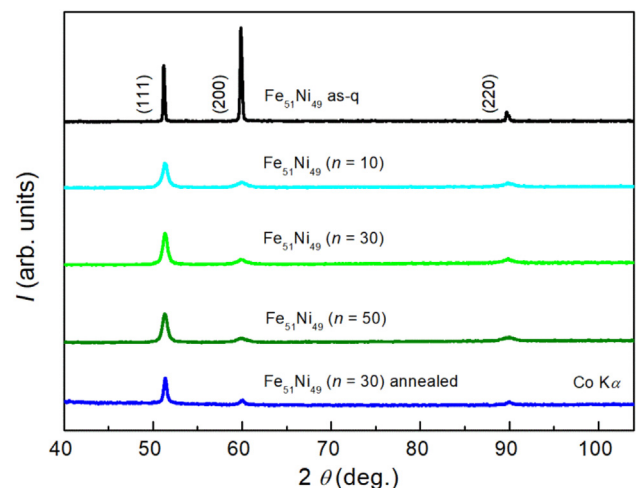
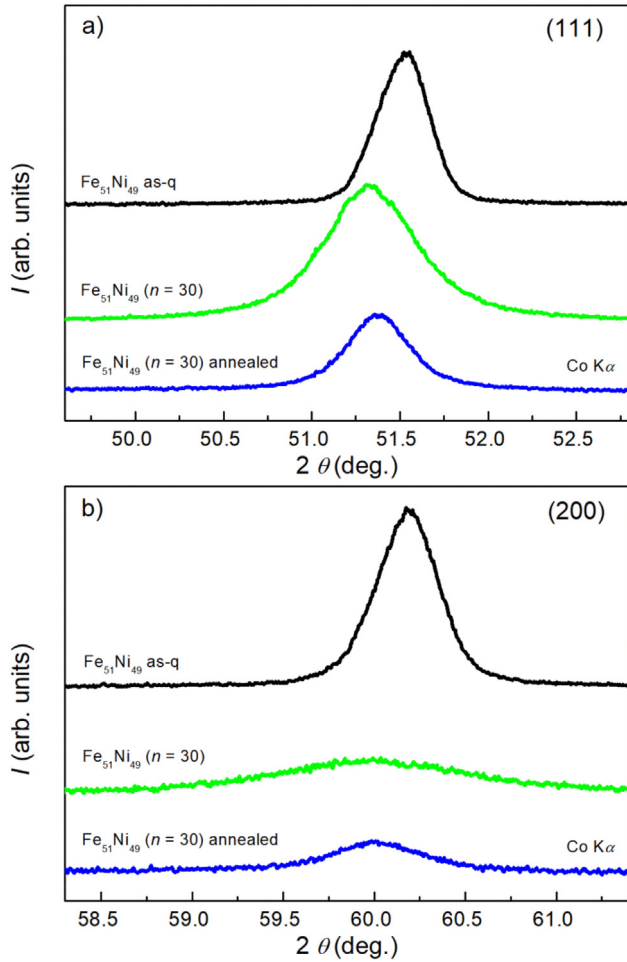


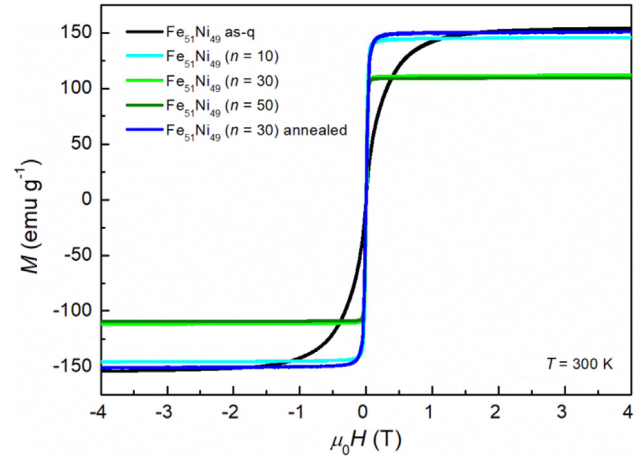
Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of the melt-spun Morasko Meteorite-based  $\text{Fe}_{51}\text{Ni}_{49}$  samples in as-quenched (as-q) state, after high pressure torsion (HPT) processing ( $n$  – number of revolutions) and after subsequent isothermal annealing at  $T_a = 320^\circ\text{C}$  for  $\tau_a = 720\text{ h}$ .



**Fig. 3.** X-ray diffraction (XRD) patterns of (1 1 1) reflection (a) and of (2 0 0) reflection (b) for the Morasko Meteorite-based  $\text{Fe}_{51}\text{Ni}_{49}$  in as-quenched (as-q) state, after high pressure torsion (HPT) processing ( $n$  – number of revolutions) and after subsequent isothermal annealing at  $T_a = 320^\circ\text{C}$  for  $\tau_a = 720$  h.

the presence of the fcc FeNi. We investigated Ni-doped alloys after different numbers of HPT rotations ( $n = 10, 30, 50$ ). The lattice parameter was calculated by the Rietveld refinement using the least square method [23]. We observed insignificant evolution of the lattice parameter  $a$ , as it increased from  $3.589 \pm 0.001$  Å in the as-quenched state to  $3.591 \pm 0.001$  Å after 10 revolutions,  $3.593 \pm 0.001$  Å after 30 revolutions and  $3.592 \pm 0.001$  Å after 50 revolutions. Subsequent annealing led to a decrease in the lattice parameter to the initial value of  $3.589 \pm 0.001$  Å. A significant broadening of peaks in the X-ray diffraction patterns shown in Fig. 3 can be explained by the presence of microstrains and refinement of crystallites. Such a broadening has been already reported for example for pure Ni or  $\text{YCo}_2$  cubic phases [24,25].

Full width at half maximum (FWHM) of X-ray diffraction peaks shown in Fig. 3 for a) reflection (1 1 1) and b) reflection (2 0 0) was calculated. The FWHM of the (1 1 1) peak for the as-quenched sample is equal to 0.35 deg. and reaches 0.62 deg. after 30 revolutions. The FWHM of (2 0 0) peak for as-quenched alloy is equal to about 0.40 deg., while after 30 revolutions it increased to 1.12 deg. After annealing the FWHM of (1 1 1) peak decreased to 0.4 deg., and that of (2 0 0) decreased to 0.55 deg. The broadening of lines is more significant for higher  $2\theta$  values. It can be related to the presence of non-spherical coherently scattering domains, which is consistent with the elongated shape of crystallites typical of HPT-processed samples containing Ni [24], while being in contrast with the HPT treated pure Cu whose crystallites are mostly isotropic [26]. Crystallites size and microstrains were evaluated using the Williamson-Hall method. The as-quenched



**Fig. 4.** Magnetization of the Morasko Meteorite-based  $\text{Fe}_{51}\text{Ni}_{49}$  alloys as a function of external magnetic field in as-quenched (as-q) state, high pressure torsion (HPT) treated ( $n$  – number of revolutions), and subsequently annealed at  $T_a = 320^\circ\text{C}$  for  $\tau_a = 720$  h.

sample contained crystallites in the diameter of  $100 \pm 17$  nm, while after application of high pressure torsion, their size decreased to about  $36 \pm 11$  nm. Isothermal annealing of HPT treated sample did not cause an increase in the crystallite size estimated to be  $35 \pm 9$  nm. The microstrains calculated for the as-quenched sample were of  $(0.039 \pm 0.017)10^{-3}$ . After application of high pressure this value increased to  $(0.562 \pm 0.060)10^{-3}$ . Isothermal annealing decreased the microstrains to  $(0.215 \pm 0.071)10^{-3}$ . The ratio of intensities of reflections also changed after the HPT process (Figs. 2 and 3). It can be explained by the evolution of microstructure, and could be caused for instance by the preferred orientation of crystallites, which is highly probable in severely deformed samples. Similar results have been obtained for pure Cu after HPT processing [26]. One should also consider the formation of A6 tetragonal structure, which is reported in the HPT-treated FePd alloy [17].

The as-quenched sample exhibits soft magnetic properties (Fig. 4). Magnetization of the sample reaches its saturation ( $M_s$ ) at about 2 T, with a saturation magnetization value of 154 emu/g. Its coercive field is less than 15 Oe, and remanence does not exceed 1 emu/g. We observed that the HPT-processed samples reach their saturation in significantly lower external magnetic field of about 0.2 T. Decrease in the saturation magnetic field is most probably connected with the evolution of microstructure, but could be also affected by different shape anisotropy of as-quenched and modified samples. For the alloy after 10 revolutions, the saturation magnetization value was similar to that of the as-quenched ribbon.  $M_s$  decreased to 112 and 108 emu/g after 30 and 50 rotations, respectively. After annealing of the sample rotated for 30 times, we observed that its  $M_s$  increased to 150 emu/g, which is close to its value for the as-quenched state. Remanence of the sample after 10 revolutions increased to about 4.5 emu/g, and simultaneously its coercive field increased to about 30 Oe. After 30 rotations we observed further increment of remanence, which reached 10 emu/g, while coercive field increased to about 80 Oe. The most severely deformed sample ( $n = 50$ ) has lower remanence, of 6 emu/g, and coercive field equal to about 60 Oe. The annealed sample after 30 revolutions has the remanence magnetization of about 3.5 emu/g, and its coercive field is equal to 25 Oe. The results obtained are similar to those for other HPT-treated samples. Coercivity is directly proportional to the number of rotations, which can be correlated with the time of applied stress [27,28]. It has been also reported that the samples with refined crystallites reveal higher coercive field value which can be connected with reduction of free space between the crystallites [28]. The coercive field cannot be connected so straightforwardly with the crystallites size, which has been also confirmed in literature for a similar alloy [29]. Nevertheless,

we cannot exclude other factors which can influence magnetic properties, with highly probable formation of other phases, which are not reported mainly due to shortcomings of the methods applied.

#### 4. Conclusions

The chemical composition of metallic part of MM was examined using electron microprobe. Later this part was doped with Ni and subjected to arc melting and melt-spinning to obtain near equiatomic composition of Fe and Ni. The as-spun meteorite-based alloy was treated by HPT for 10, 30 and 50 revolutions. Moreover, the sample after 30 revolutions was annealed for  $\tau_a = 720$  h at  $T_a = 320$  °C. The presence of fcc FeNi structure was confirmed in the as-quenched state, in the severely deformed, and subsequent isothermally annealed samples. The reflections coming from (1 1 1) plane were more intense for the HPT-treated and then annealed samples, which can be a result of orientation of the elongated shape crystallites of fcc FeNi after application of stress. Appearance of L1<sub>0</sub> or bcc phases was not confirmed at any stage of our investigation. X-ray diffraction peaks were broadened after plastic deformation due to grain refinement and the presence of microstrains, which was thoroughly analyzed with Williamson-Hall method. Moreover, we did not observe grain growth after isothermal annealing. The significance of microstrains present in the sample in as-quenched state was negligible. It increased a lot after applying HPT and later decreased, but remained at a similar level after isothermal annealing. Lattice parameter  $a$  increased from about 3.598 to 3.593 Å after HPT process and returned to its initial value of 3.598 Å after isothermal annealing. There is also a possibility of disordered A6 FeNi structure formation after HPT process, but further investigation is needed to confirm this conclusion.

All investigated samples exhibit soft magnetic properties. The sample in the as-quenched state reached the highest saturation magnetization value. After application of stress, the saturation magnetization of the samples decreased. Further isothermal annealing causes rise of magnetization saturation which becomes close to its initial value. Coercivity and remanence of the obtained alloys increased after HPT. We connect the variation of magnetic properties with structural/microstructural changes, which are in agreement with literature reports [28–32].

#### CRediT authorship contribution statement

**M. Kołodziej:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Z. Śniadecki:** Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing - review & editing. **A. Musiał:** Investigation, Validation, Writing - review & editing. **N. Pierunek:** Resources. **Yu. Ivanisenko:** Supervision, Resources. **A. Muszyński:** Resources, Visualization. **B. Idzikowski:** Supervision, Funding acquisition, Writing - review & editing.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

M.K. was financially supported by the project “Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii” (“Environmental interdisciplinary doctoral studies in nanotechnology”) No. POWR.03.02.00-00-I032/16 under the European Social Fund – Operational Programme Knowledge Education Development, Axis III Higher Education for Economy and Development, Action 3.2 PhD Programme, while N.P. acknowledges European Cooperation in Science & Technology (COST): STSM CA15209/40943. The authors would like

to thank Lidia Jeżak from the Institute of Geochemistry, Mineralogy and Petrology of University of Warsaw for assistance in electron microprobe investigation.

#### References

- [1] S.J.B. Reed, Electron-probe microanalysis of the metallic phases in iron meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta* 29 (1965) 535–549.
- [2] J.I. Goldstein, R.E. Ogilvie, The growth of the Widmanstätten pattern in metallic meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta* 29 (1965) 893–896.
- [3] T.N. Nagata, M. Funaki, Magnetic properties of tetraenaite-rich stony meteorites, *Memoirs of National Institute of Polar Research. Special Issue* 25 (1982) 222–250.
- [4] P. Rochette, B.P. Weiss, J. Gattacceca, Magnetism of extraterrestrial materials, *Elements* 5 (2009) 223–228.
- [5] R.S. Clarke, E.R.D. Scott, Tetraenaite – ordered FeNi, a new mineral in meteorites, *Am. Mineral.* 65 (1980) 624–630.
- [6] H. Hurnik, Meteorite Morasko and the region of its fall, *Seria Astronomia* 2 (1976) Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM), Poznań.
- [7] M. Bronikowska, N.A. Artemieva, K. Wunnemann, Reconstruction of the Morasko meteoroid impact - insight from numerical modeling, *Meteorit. Planet. Sci.* 52 (2017) 1–18.
- [8] J. Classen, The meteorite craters of Morasko in Poland, *Meteoritic* 13 (1978) 245–255.
- [9] V.F. Buchwald, *Handbook of Iron Meteorites*, University of California Press, Berkeley, 1975, pp. 836–838.
- [10] W. Stankowski, A. Muszyński, Time of fall and some properties of the Morasko meteorite, *Mater. Sci. Poland* 26 (2008) 897–902.
- [11] B. Idzikowski, J. Kovac, P. Diko, W.T.J. Stankowski, A. Muszyński, Crystalline structure, stoichiometry and magnetic properties of the Morasko meteorite, *Acta Phys. Polon. A* 118 (2010) 1071–1073.
- [12] P. Wasilewski, Magnetic characterization of the new magnetic mineral tetraenaite and its contrast with isochemical taenite, *Phys. Earth Planet. Inter.* 52 (1988) 150–158.
- [13] S. Lee, K. Edalati, H. Iwaoka, Z. Horita, T. Ohtsuki, T. Ohkoshi, M. Kotsugi, T. Kojima, M. Mizguchi, K. Takanashi, Formation of FeNi with L1<sub>0</sub>-ordered structure using high-pressure torsion, *Philos. Mag. Lett.* 94 (2014) 639–646.
- [14] J. Pauleve, A. Chamberod, K. Krebs, A. Bourret, Magnetization curves of Fe–Ni (50–50) single crystals ordered by neutron irradiation with an applied magnetic field, *J. Appl. Phys.* 39 (1964) 989–990.
- [15] T. Shima, M. Okamura, S. Mitani, K. Takanashi, Structure and magnetic properties for L1<sub>0</sub>-ordered FeNi films prepared by alternate monoatomic layer deposition, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 2213–2214.
- [16] S. Goto, H. Kura, E. Watanabe, Y. Hayashi, H. Yanagihara, Y. Shimada, M. Mizguchi, K. Takanashi, E. Kita, Synthesis of single-phase L1<sub>0</sub>-FeNi magnet powder by nitrogen insertion and topotactic extraction, *Sci. Rep.* 7 (2017) 13216.
- [17] N.I. Vlasova, A.G. Popov, N.N. Shchegoleva, V.S. Gaviko, L.A. Stashkova, G.S. Kandaurova, D.V. Gunderov, Discovery of metastable tetragonal disordered phase upon phase transitions in the equiatomic nanostructured FePd alloy, *Acta Mater.* 61 (2013) 2560–2570.
- [18] J. Cizek, M. Janacek, O. Srba, R. Kuzel, Z. Barnovska, I. Prochazka, S. Dobatkin, Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion, *Acta Mater.* 59 (2011) 2322–2329.
- [19] L.H. Lewis, A. Mubarak, E. Poirer, N. Bordeaux, P. Manchanda, A. Kashyap, R. Skomski, J. Goldstein, F.E. Pinkerton, R.K. Mishra, R.C. Kubick, K. Barnak, Inspired by nature: investigating tetraenaite for permanent magnet applications, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 064213.
- [20] T. Fujita, Z. Horita, T.G. Langdon, Characteristics of diffusion in Al–Mg alloys with ultrafine grain sizes, *Philos. Mag. A* 82 (2002) 2249–2262.
- [21] A. Musiał, Z. Śniadecki, N. Pierunek, Yu. Ivanisenko, D. Wang, M.H. Fawey, B. Idzikowski, Tuning of the magnetic properties of Hf<sub>2</sub>Co<sub>1.5</sub>B alloys through a combined high pressure torsion and annealing treatment, *J. Alloys Compd.* 787 (2019) 794–800.
- [22] G. Cacciamani, J. De Keyser, R. Ferro, U.E. Klotz, J. Lacaze, P. Wollants, Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems, *Intermetallics* 14 (2006) 1312–1325.
- [23] L. Lutterotti, Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 268 (2010) 334–340.
- [24] P. Ghost, O. Renk, P. Pippan, Microtexture analysis of restoration mechanisms during high pressure torsion of pure nickel, *Mater. Sci. Eng. A* 684 (2017) 101–109.
- [25] Z. Śniadecki, N. Pierunek, B. Idzikowski, B. Wasilewski, M. Werwiński, U.K. Rößler, Yu. Ivanisenko, Influence of structural disorder on the magnetic properties and electronic structure of YCo<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 98 (2018) 094418.
- [26] J. Li, C.T. Wang, D. Shan, B. Guo, T.G. Langdon, Microstructural evolution and micro-compression in high-purity copper processed by high-pressure torsion, *Adv. Eng. Mater.* 18 (2016) 241–250.
- [27] S.R. Mishra, I. Dubenko, J. Losby, S. Roy, N. Ali, K. Marasinghe, Magnetic behavior of mechanically milled FeNi–CoO nanocomposites, *IEEE Trans. Magn.* 4 (2004) 2716–2720.
- [28] S. Scheriau, M. Kreisich, S. Kleber, N. Mehboob, R. Grossinger, R. Pippan, Magnetic characteristics of HPT deformed soft-magnetic materials, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 2984–2988.
- [29] X. Zhang, J. Zhang, W. Wang, A novel route for the preparation of nanocomposite magnet, *Adv. Mater.* 19 (2000) 1441–1444.
- [30] A. Hosokawa, H. Ohtsuka, T. Li, S. Li, K. Tsuchiya, Microstructure and magnetic properties in nanostructured Fe and Fe-based intermetallics produced by high-pressure torsion, *Mater. Trans.* 55 (2014) 1286–1291.
- [31] S.W. Lee, Z. Horita, Annealing behavior of FeNi alloys processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Forum* 667–669 (2010) 313–318.
- [32] T. Ohtsuki, M. Kotsugi, T. Ohkoshi, S. Lee, Z. Horita, K. Takanashi, Nanoscale characterization of FeNi alloys processed by high-pressure torsion using photoelectron emission microscope, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 143905.

## Article

# Thermodynamic Modeling of Formation Enthalpies of Amorphous and Crystalline Phases in Zr, Nd, and Ce-Substituted Fe-Si Systems

Mieszko Kołodziej <sup>1,2</sup>  and Zbigniew Śniadecki <sup>1,\*</sup> 
<sup>1</sup> Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland

<sup>2</sup> NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań, Poland

\* Correspondence: sniadecki@ifmpan.poznan.pl

**Abstract:** The alloys that crystallize in a tetragonal ThMn<sub>12</sub>-type (space group *I4/mmm*) structure and are based on Fe and rare earth elements are believed to have a potential to plug the performance gap between ferrite and Nd-based magnets. Nevertheless, the progress is hindered by their poor structural stability, compared with other phases competing during the synthesis process, e.g., Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>-type. In this work, the enthalpies of the formation (and other thermodynamic parameters) of various phases in (Zr, Nd, Ce)-Fe-Si systems were calculated, with paramount focus on the Fe-rich compositions. We compared and discussed the stability range and stabilization routes for amorphous phases, solid solutions, and intermetallics. The beneficial influence of Zr and Si on the crystallization of intermetallic compounds was confirmed, simultaneously being valid for other phases. Among all of the analyzed Fe-rich phases, the lowest values for enthalpy of the formation of the amorphous phase and solid solution were determined for ZrFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> (−17.5 and −18.2 kJ/mol, respectively). Moreover, substitution by elements with a large atomic radius is indicated as a method for the introduction of topological disorder, giving possibility for the synthesis of metastable phases (even amorphous) and the utilization of more sophisticated synthesis routes in the future.

**Keywords:** ThMn<sub>12</sub>-type phase; permanent magnet; thermodynamic properties; crystalline structure; enthalpy of formation; Miedema's model



**Citation:** Kołodziej, M.; Śniadecki, Z. Thermodynamic Modeling of Formation Enthalpies of Amorphous and Crystalline Phases in Zr, Nd, and Ce-Substituted Fe-Si Systems. *Appl. Sci.* **2023**, *13*, 1966. <https://doi.org/10.3390/app13031966>

Academic Editor: Nicholas Vassiliou Sarlis

Received: 19 January 2023

Revised: 31 January 2023

Accepted: 31 January 2023

Published: 2 February 2023



**Copyright:** © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

High performance permanent magnets are currently mostly based on rare earth elements (REE). One can easily refer to the Sm- or Nd-based compounds [1–5] with the highest energy product  $BH_{\max}$ . The main shortcomings of the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (space group *P4<sub>2</sub>/mmm*) compound is its low Curie temperature (312 °C [6]) and strong deterioration of its anisotropy field with temperature. Therefore, to enhance the anisotropy field and coercivity of modern 2:14:1 magnets, substantial amounts of Dy and other critical REE are used [7,8]. The criticality of such heavy REE forced the development in the field of REE free or at least REE lean permanent magnets. Summarizing, we can distinguish two important branches of research lately, namely: (i) decrease in REE content with the preservation of magnets' magnetic performance and the (ii) search for novel REE-free materials. When considering the first approach, the tetragonal ThMn<sub>12</sub>-type phase [9] (space group *I4/mmm*) is one of the candidates. It is believed to fill the gap between cheap ferrite and expensive 2:14:1 magnets [10]. One of the main issues in the case of materials based on the ThMn<sub>12</sub>-type phase is their structural stability. Unfortunately, the ThMn<sub>12</sub>-type phase is less stable for the most REE containing Fe-based compounds than, e.g., hexagonal 2:17-type phase (space group *P6<sub>3</sub>/mmc*) [11]. Therefore, additional stabilizing elements are necessary to change the energy landscape and to increase the probability of 1:12-type phase formation. There are various types of substitution/doping mechanisms decreasing the relative enthalpy of the formation of 1:12-type phase and simultaneously allowing for its synthesis [12]. Silicon was mentioned

as a stabilizer many years ago by Buschow [13] and de Mooij [14], and its role was later confirmed by other authors [15–19]. The formation of the 1:12-type phase was recently confirmed for the  $\text{ZrFe}_{10}\text{Si}_2$  compound [20] and in some other systems, where Zr was substituted with REE [21]. In this paper, we focus on the formation enthalpy calculations of Fe-Si-based alloys with various substitutions (Zr, Ce, and Nd), with an emphasis put on the Fe-rich compositions.

The main aim of the paper was to determine the structural stability of various phases in (Ce, Zr, and Nd)-Fe-Si systems. We compared the enthalpy of the formation of hypothetical amorphous phases, solid solutions, and intermetallic compounds of chosen stoichiometry to answer more detailed questions, including the following: (i) Is it possible to synthesize metallic glass (to have an amorphous precursor for further crystallization of 1:12-type phase) with particular compositions and how broad is the glass forming range? (ii) Is it possible to synthesize  $\text{NdFe}_{12}$  or  $\text{NdFe}_{10}\text{Si}_2$  (not synthesized up to date) through the formation of off-stoichiometric alloys (to prepare structurally disordered precursors for further treatment or to restrain the formation of competing 2:17-type phase). To determine the enthalpies of formation, mismatch entropy, and glass forming ability parameter, we utilized a thermodynamic approach based on the semi-empirical Miedema's model [22–25], which has been proven to be reliable in these types of calculations and matchless when dealing with the use of computing power. It should also be noted here that other thermodynamical models such as the  $\text{cB}\Omega$  model [26–28] have also been applied to magnetic materials [29]. Later, a regular solution model was proposed by Takeuchi and Inoue [30]. To take into account the effect of the additive element on the properties of the binary alloy, asymmetric methods have been proposed [31], which in turn, in many cases, generate inaccuracy by the experience-based choice of asymmetric constituents. Therefore, the asymmetric geometric model proposed by Y. Ouyang et al. [32], independent on the choice of asymmetric element, was successfully implemented before [25,33–35] and is utilized in this paper.

## 2. Methods

The thermodynamic properties are calculated on the basis of Miedema's semi-empirical model [23,24], also called the macroscopic-atom model. The atoms are taken in simplified form, as building blocks with the boundaries of the Wigner–Seitz cell. The enthalpy is the main thermodynamic quantity that is discussed throughout the paper and its variation is triggered by the contact of two blocks of atoms of different elements. Such an alloying process is thermodynamically described by three quantities that differentiate each element from the periodic table: (i) molar volume ( $V$ ), (ii) potential similar to work function of an electron ( $\phi$ ), and (iii) density at the boundary of the Wigner–Seitz cell ( $n_{ws}$ ). The interfacial enthalpy  $\Delta H^{inter}(A \text{ in } B)$  for solving one mole of  $A$  atoms in an excess of  $B$  is defined as follows:

$$\Delta H^{inter}(A \text{ in } B) = \frac{V_A^{2/3}}{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_{wsA}^{1/3}} + \frac{1}{n_{wsB}^{1/3}} \right)} \left\{ -P(\Delta\phi)^2 + Q \left( \Delta n_{ws}^{1/3} \right)^2 \right\}, \quad (1)$$

where  $P$  and  $Q$  are empirical constants that depend on the alloying elements. To determine the possibility of the formation of various phases, one should compare their formation enthalpies. The formation enthalpy of the amorphous phase is expressed as the following:

$$\Delta H^{am} = \Delta H^{chem} + \Delta H^{topo}, \quad (2)$$

where  $\Delta H^{chem}$  is the chemical contribution equal to the following:

$$\Delta H^{chem} = c_A c_B \left( c_B^s \Delta H^{inter}(A \text{ in } B) + c_A^s \Delta H^{inter}(B \text{ in } A) \right), \quad (3)$$

while  $c_A$ ,  $c_B$  and  $c^s_A (= \frac{c_A V_A^{\frac{2}{3}}}{c_A V_A^{\frac{2}{3}} + c_B V_B^{\frac{2}{3}}})$ ,  $c^s_B$  are the volume and surface fractions of each atom type.  $\Delta H^{topo}$  is a topological contribution reflecting the disorder in amorphous state and strongly dependent on the melting temperature.

$$\Delta H^{topo} = 3.5(c_A T_{m,A} + c_B T_{m,B}) \cdot 10^{-3}. \quad (4)$$

The formation enthalpy of the solid solution is defined as follows:

$$\Delta H^{ss} = \Delta H^{chem} + \Delta H^{elast} + \Delta H^{struct}. \quad (5)$$

The first of the contributions unique for a solid solution is the elastic misfit enthalpy Equation (6), connected with the atom size mismatch:

$$\Delta H^{elast}(A \text{ in } B) = \frac{2K_A G_B (W_A - W_B)^2}{4G_B W_A + 3K_A W_B}, \quad (6)$$

where:

$$W_A = V_A + \alpha \frac{(\varphi_A - \varphi_B)}{n_{ws}^A}, \text{ and } \alpha = 1.5 \frac{V_A^{\frac{2}{3}}}{\frac{1}{n_{ws}^A} + \frac{1}{n_{ws}^B}}. \quad (7)$$

$K$  is a bulk modulus,  $G$  is a shear modulus, and  $W_A$  Equation (7) and  $W_B$  are the corrected molar volumes (because of electron transfer from  $B$  to  $A$  and from  $A$  to  $B$ ). The structural contribution  $\Delta H^{struct}$  originates from the valence and the crystal structure of the solvent and the solute atoms. As a structural term can be only roughly estimated, according to Bakker [24], even for binary transition metal systems, we omitted it from the analysis. Moreover, it should be underlined that the structural contribution for the analyzed transition metal and rare earth element substitutions should not provide much energy difference, according to the structural enthalpies of binaries [24], especially when focussing on Fe-rich compositions. The structural enthalpy for solving one mole of Zr (four valence electrons) in Fe (eight valence electrons) is equal to 0 kJ/mol, while for solving Ce or Nd (both  $\sim 3$  valence electrons) in Fe it is equal to 2 kJ/mol. The emphasis was put on the calculations of enthalpies of formation of amorphous phases and solid solutions, complementary to the vast number of literature data on intermetallic compounds, so as to compare the formation enthalpies of all phases that compete during the solidification process. The thermodynamic quantities determined for three sub-binary systems must be extrapolated to obtain the values for each ternary system. A geometric model was chosen for this purpose, as discussed in the introduction section. Apart from enthalpy of formation, the effect of atomic radius differences was determined by mismatch entropy ( $S_\sigma/k_B$ ) calculations, on the basis of the relation given by Mansoori et al. [36], while the glass forming ability was additionally estimated using the glass forming ability parameter  $\Delta P_{HS}$  [22], defined as the product of chemical enthalpy and normalized mismatch entropy ( $\Delta H^{chem} \Delta \frac{S_\sigma}{k_B}$ ). A more detailed description of the utilized method can be found in [25]. Basic parameters used for the calculations are listed in Table 1.

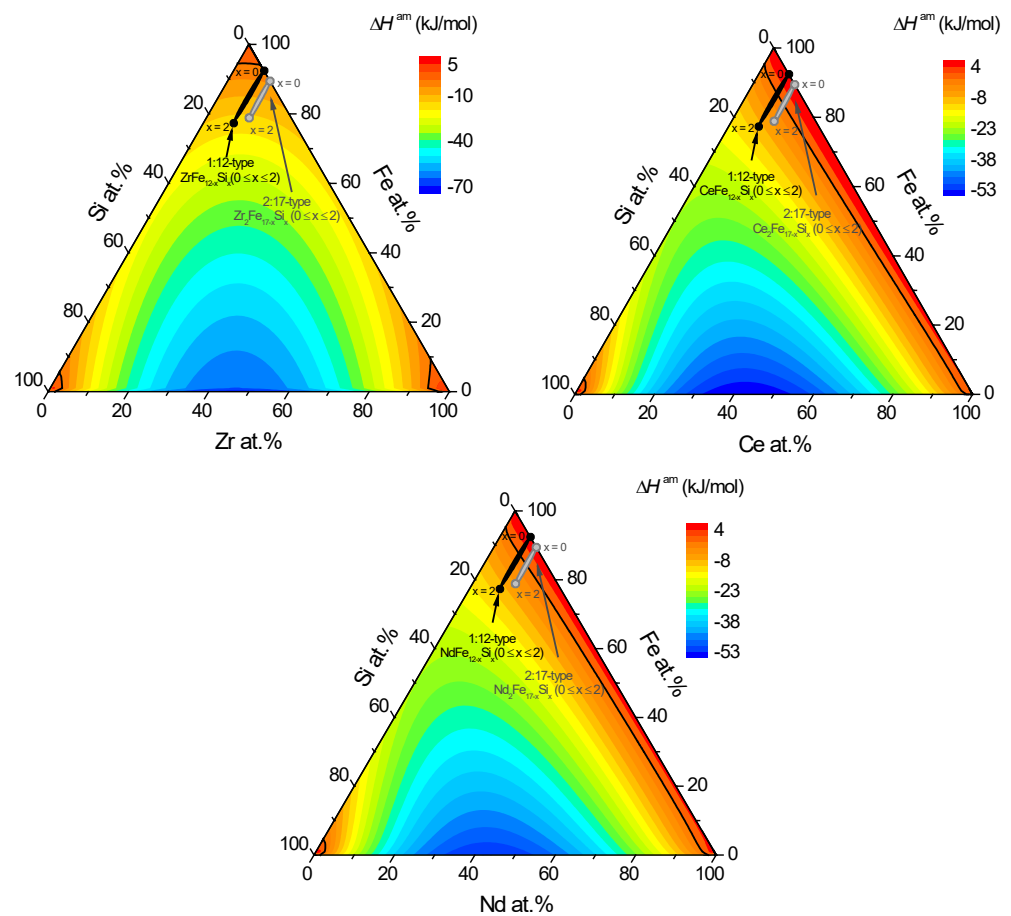
**Table 1.** Basic parameters used in the calculations of enthalpies of formation [24,37].

Chemical Element	$\varphi$ (V)	$n_{ws}$ (Arb. Units)	$V$ ( $10^{-6}$ m <sup>3</sup> /mol)	$K$ ( $10^{10}$ Pa)	$G$ ( $10^{10}$ Pa)	$d$ (Å)
Ce	3.18	1.69	21.62	2.395	1.197	3.64
Fe	4.93	5.55	7.09	16.83	8.152	2.56
Nd	3.19	1.73	20.58	3.268	1.452	3.64
Si	4.70	3.38	8.60	9.888	3.973	2.34
Zr	3.45	2.80	14.00	8.335	3.414	3.20

### 3. Results and Discussion

The enthalpies of formation of various phases in (Ce, Zr, Nd)-Fe-Si systems were calculated. The emphasis in the discussion is put on the compositions with a high Fe content, due to the arguments put forward in the introduction. This computational paper is intended to provide a keystone for further experimental works on the stabilization of 1:12-type hard magnetic phase. Substituting elements were chosen on the basis of a vast number of references with the intention to improve the structural stability of the 1:12-type phase in comparison with the other competing phases, bearing in mind that the superior aim is to retain the hard magnetic properties. We also check the possibility of the formation of amorphous phase in order to assess the potential of (Ce, Zr, and Nd)-Fe-Si alloys for a more sophisticated synthesis route i.e., vitrification by rapid quenching and further nanocrystallization. It can be beneficial when designing soft/hard magnetic exchange spring magnet composites, comprising of a soft magnetic Fe matrix and hard magnetic nanocrystals [3].

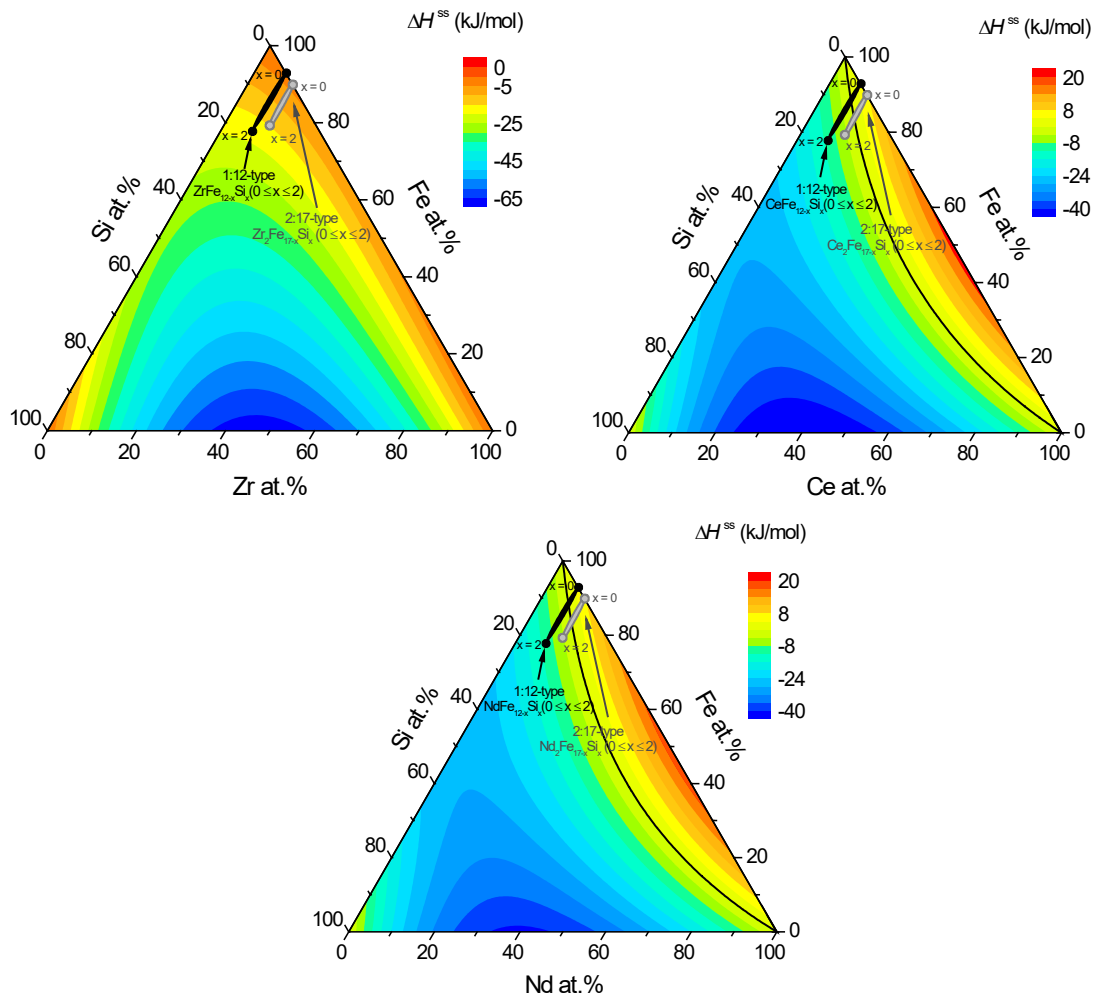
The contour maps of the enthalpies of formation of amorphous phase in Zr-Fe-Si, Ce-Fe-Si, and Nd-Fe-Si (Figure 1) are qualitatively similar. The most negative values are reached for Fe-free compositions. Large negative interfacial enthalpies between (Zr, Ce, and Nd) and Si are responsible for such behavior. Bearing in mind that the large atomic radii difference of alloy constituents promotes glassy state formation, the significant difference in (Zr, Ce, and Nd) and Si atomic radii, which are equal to 1.6–1.82 Å and 1.17 Å [37], respectively, is also fundamental here. The Fe atomic radius with its intermediate value of 1.28 Å plays a minor role. This gives us a first impression of the limited or even destructive role of Fe in the process of the formation of structural disorder in the Fe-rich alloys. The enthalpies of the formation of the amorphous phase in the Zr-Fe-Si system are more negative than those for Ce- and Nd-containing alloys. The most negative values of  $\Delta H^{am}$ , obtained for Zr-Si, Ce-Si, and Nd-Si, are equal to  $-72.1$  kJ/mol,  $-56.2$  kJ/mol, and  $-53.0$  kJ/mol for  $Zr_{47}Si_{53}$ ,  $Ce_{43}Si_{57}$ , and  $Nd_{43}Si_{57}$ , respectively. A similar role for Zr has been already shown for (Mn, Zr)-Co-Ge alloys [38], where the enthalpies of formation of Zr-containing amorphous phases are much more negative, mainly due to the strongly negative values of the interfacial enthalpies of Zr-Co and Zr-Ge binaries. As can be seen in Figure 1, that a simultaneous decrease in Zr and Si content leads to a gradual increase in  $\Delta H^{am}$ . Positive values for  $\Delta H^{am}$  are reached for a small number of, mainly Fe-rich, Zr-Fe-Si compositions. For Ce-Fe-Si and Nd-Fe-Si systems, this range is extended to all Ce- and Nd-rich alloys (most compositions with Ce and Nd content extending 95 at.%). Focusing on compositions of interest, namely  $(Zr, Ce, Nd)Fe_{12-x}Si_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) and  $(Zr, Ce, Nd)_2Fe_{17-x}Si_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), crucial differences are visible again when comparing Zr-containing and Ce- and Nd-containing alloys. For nominal compositions of the  $ThMn_{12}$ -type phase, so  $ZrFe_{12}$ ,  $CeFe_{12}$ , and  $NdFe_{12}$ , we found  $\Delta H^{am} = -2.0$  kJ/mol,  $7.2$  kJ/mol, and  $6.5$  kJ/mol, respectively. For Si-substituted compositions, which are believed to have a lower enthalpy of formation of the  $ThMn_{12}$ -type phase, namely  $ZrFe_{10}Si_2$ ,  $CeFe_{10}Si_2$ , and  $NdFe_{10}Si_2$ , we found  $\Delta H^{am} = -17.5$  kJ/mol,  $-8.9$  kJ/mol, and  $-9.3$  kJ/mol, respectively. At first,  $CeFe_{12}$  and  $NdFe_{12}$  compositions will unlikely form an amorphous phase, as their enthalpies of formation are highly positive, whereas the enthalpy of formation of the amorphous  $ZrFe_{12}$  phase is slightly negative and theoretically exhibits some driving force for vitrification. Substitution of Fe by Si strongly influences enthalpy values, which are negative also for Ce and Nd. The most negative value of  $\Delta H^{am}$  among the analyzed compositions was found for the  $ZrFe_{10}Si_2$  alloy, confirming the beneficial influence of the Zr and Si substitutions. One should bear in mind that kinetic parameters were not taken into account in the calculations and the formation of the amorphous phase would be more probable with specific methods (e.g., for high cooling rates). Moreover, the determined  $\Delta H^{am}$  values did not include any information on other phases (intermetallics and solid solution) that were competing during solidification process. To have a full picture, one needs to compare all of them. Therefore, another paragraph is devoted to the formation enthalpy of solid solutions.



**Figure 1.** Compositional dependences of formation enthalpies of amorphous phase  $\Delta H^{am}$  of ternary (Zr, Ce, Nd)-Fe-Si systems. Key composition regions are marked in grey (2:17-type phases) and black (1:12-type phases). Black solid lines are  $\Delta H = 0$  indicators.

The contour maps of the enthalpies of formation of solid solutions in Zr-Fe-Si, Ce-Fe-Si, and Nd-Fe-Si (Figure 2) are similar to the respective contour maps calculated for the amorphous phases (presented in Figure 1). The most negative values were reached for low Fe-content and for Zr-containing alloys. When we take a closer look at  $(\text{Zr, Ce, Nd})\text{Fe}_{12-x}\text{Si}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) and  $(\text{Zr, Ce, Nd})_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) compositions, rare earth alloys exhibited higher values of  $\Delta H^{ss}$  (as already reported also for  $\Delta H^{am}$ ). The enthalpy of formation of solid solution  $\Delta H^{ss}$  was equal to  $-2.8$  kJ/mol,  $5.9$  kJ/mol, and  $5.9$  kJ/mol, for  $\text{ZrFe}_{12}$ ,  $\text{CeFe}_{12}$ , and  $\text{NdFe}_{12}$ , respectively. Si-substituted compositions exhibited lower values of  $\Delta H^{ss}$  than Si-free counterparts mentioned above.  $\Delta H^{ss}$  is equal to  $-18.2$  kJ/mol,  $-10.3$  kJ/mol, and  $-10.0$  kJ/mol, for  $\text{ZrFe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$ , and  $\text{NdFe}_{10}\text{Si}_2$ , respectively. All of the  $\Delta H^{am}$  and  $\Delta H^{ss}$  values listed above are gathered in Table 2 along with the data for 2:17-type phases (believed to be the main competing phases). The  $\Delta H^{am}$  and  $\Delta H^{ss}$  values calculated for  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{17}$  were more negative than those determined for the  $\text{ZrFe}_{12}$  phase. Inverse dependence was observed for Ce and Nd substitutions, where both enthalpies were higher for 2:17-type phases. Si substitution plays a crucial role in all cases, reducing the enthalpy values significantly. To have a clear comparison of the  $\Delta H^{am}$  and  $\Delta H^{ss}$ , the difference between both values ( $\Delta H^{am-ss}$ ) is presented in Figure 3 in the form of a contour map. This gives us a more reliable way to show the phase formation preferences for each composition. The  $\Delta H^{am-ss}$  data specific for 1:12 and 2:17 compositions are shown in Table 2. The positive values point out compositions for which the formation of the solid solution is thermodynamically preferred over an amorphous phase. This is the case for all 1:12-type compositions gathered in Table 2. In turn, for all 2:17-type phases, except  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ , the amorphous phase is preferred. If we take into account the influence of the structural

enthalpy term (exact values discussed in the Calculations section), this preference should even be slightly strengthened. The most negative value of  $\Delta H^{\text{am-ss}} = -1.3$  kJ/mol was calculated for the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  composition. To have a more overarching view, one should focus on the general trends visible in Figure 3. To improve the glass forming ability, or to at least destabilize the solid solution and to introduce structural disorder, the content of the elements with a large atomic radius, and preferably with a large negative heat of mixing with Fe (e.g., Zr), should be further increased at the expense of the Fe and Si content. The change in  $\Delta H^{\text{am-ss}}$  sign (for about 15 at.% of Zr, Ce, and Nd) marks the change in phase preference (Figure 3).

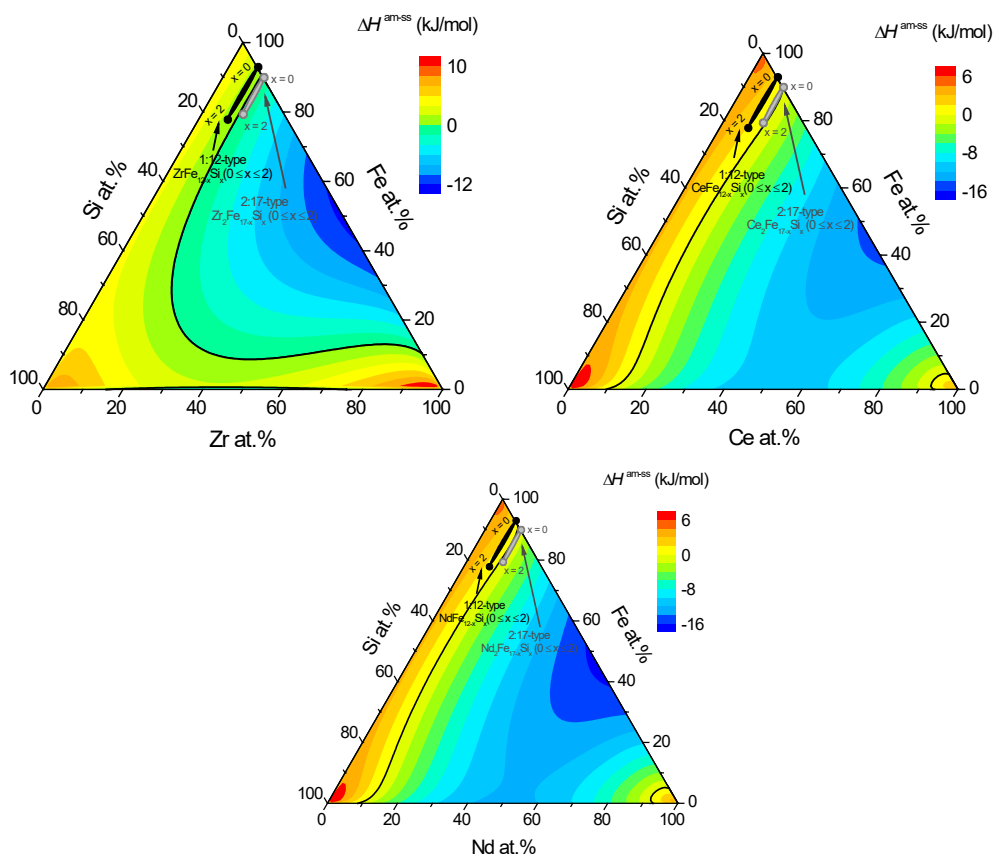


**Figure 2.** Compositional dependences of the formation enthalpies of the solid solution  $\Delta H^{\text{ss}}$  of ternary (Zr, Ce, and Nd)-Fe-Si systems. Key composition regions are marked in grey (2:17-type phases) and black (1:12-type phases). Black solid lines are  $\Delta H = 0$  indicators.

To extend the analysis, the composition dependence of the normalized mismatch entropy was also calculated (Figure S1). Most of the compositions exhibited  $S_{\sigma}/k_B$  values higher than 0.1. This is the minimum value for the achievement of considerable glass forming ability [30]. Normalized mismatch entropy reflects the effect of atomic radii mismatch between the main constituents and, as expected due to the large atomic radius difference between Zr, Ce, Nd, and Si, reaches the highest values for Fe-free compositions. The lowest value of  $S_{\sigma}/k_B$  among the alloys of interest (Table 2) was determined for  $\text{ZrFe}_{12}$  and was equal to 0.11. The highest mismatch reflected in the  $S_{\sigma}/k_B$  value of 0.44 was reached for  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15}\text{Si}_2$  and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Si}_2$ . As expected, the results indicate a beneficial effect of the presence of largely mismatched atomic radii elements on the possibility of the formation of a disordered structure.

**Table 2.** Enthalpies of the formation of amorphous phase  $\Delta H^{am}$ , of solid solution  $\Delta H^{ss}$ , their difference  $\Delta H^{am-ss}$ , normalized mismatch entropy  $S_\sigma/k_B$ , and glass forming ability parameter  $\Delta P_{HS}$  calculated for the chosen binary and ternary 1:12-type and 2:17-type compositions.

	$\Delta H^{am}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{ss}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{am-ss}$ (kJ/mol)	$S_\sigma/k_B$	$\Delta P_{HS}$ (kJ/mol)
ZrFe <sub>12</sub>	−2.0	−2.8	0.8	0.11	−0.9
CeFe <sub>12</sub>	7.2	5.9	1.3	0.31	0.3
NdFe <sub>12</sub>	6.5	5.9	0.6	0.31	0.1
ZrFe <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>	−17.5	−18.2	0.7	0.14	−3.5
CeFe <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>	−8.9	−10.3	1.4	0.36	−5.8
NdFe <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>	−9.3	−10.0	0.7	0.36	−6.0
Zr <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	−4.6	−3.6	−1.0	0.14	−1.6
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	7.4	7.8	0.4	0.40	0.6
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	6.5	7.8	−1.3	0.40	0.1
Zr <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Si <sub>2</sub>	−16.6	−15.7	−0.9	0.17	−4.0
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Si <sub>2</sub>	−5.1	−5.0	−0.1	0.44	−5.3
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Si <sub>2</sub>	−5.7	−4.7	−1.0	0.44	−5.6



**Figure 3.** Compositional dependences of difference of two quantities, of formation enthalpies of amorphous phase and solid solution  $\Delta H^{am-ss}$  of ternary (Zr, Ce, and Nd)-Fe-Si systems. Key composition regions are marked in grey (2:17-type phases) and black (1:12 type phases). Black solid lines are  $\Delta H = 0$  kJ/mol indicators (negative  $\Delta H^{am-ss}$  values indicate a lower enthalpy of formation of amorphous phase).

To combine both, the enthalpy of formation and the mismatch entropy, the glass forming ability parameter  $\Delta P_{HS}$  (Figure S2) was also calculated as a product of  $S_\sigma/k_B$  and chemical enthalpy (basic term in the expression for enthalpy of formation for both, amorphous phase and solid solution). The obtained results were comparable to those of the formation enthalpy of the amorphous phase. The most negative values indicating the highest glass forming ability were reached again for the Fe-free compositions. Large negative interfacial enthalpies and an atomic radii difference between (Zr, Ce, and Nd) and Si are believed to be crucial here, as already stated in the case of  $\Delta H^{am}$ . However,  $\Delta P_{HS}$  reached the most negative values for the 1:12-type phases,  $-5.8$  kJ/mol for  $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$  and  $-6.0$  kJ/mol for  $\text{NdFe}_{10}\text{Si}_2$ . To conclude the first part of our research, one should expect that the substitution of Fe simultaneously by the elements with larger and smaller atomic radii, as in the case of (Zr, Ce, Nd) and Si substitutions, will promote the vitrification process. The minimum content of Zr, Ce, and Nd (equal to 15 at.%), determined on the basis of  $\Delta H^{am-ss}$ , should be taken as an estimation only, as kinetic factors of synthesis process can be decisive. We can be more precise when comparing systems with various substitutions for similar compositions, and the data gathered in Table 2 can be treated as a guide. Nevertheless, qualitative and quantitative agreement of the calculated enthalpies with existing data can be found. For example, when one compares the  $\Delta H^{am-ss}$  contour map of the Nd-Fe-Si system with the experimental data reported in [39] ( $\text{Nd}_{90-x}\text{Fe}_x\text{Si}_{10}$  amorphous alloys were successfully synthesized in the range of  $20 \leq x \leq 50$ ), it is evident that the very broad glass forming range confirmed here for the low Si content converged well with the literature.

Planning future experimental works, we should compare the calculated values of the enthalpies of formation of amorphous alloys and solid solutions to those of intermetallic compounds apparently also competing during the synthesis process. There is experimental evidence on the formation of the phase of interest (ThMn<sub>12</sub>-type) in (Zr, Ce)Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> and similar systems. Sakurada et al. [40] showed that the ThMn<sub>12</sub>-type phase crystallized (along with relatively small amount of  $\alpha$ -Fe) in  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$ ), indicating the atomic radius of the rare earth site element as a controlling factor. Moreover, it has been reported that the changes in the cooling rate in a rapid quenching process influenced the phase constitution. The ThMn<sub>12</sub>-type structure has been stabilized in the samples quenched with a roll velocity of 10 m/s for Sm, Gd, and Er substitutions, while for 30 m/s, Zr and Nd also favored its formation [40]. Other studies have confirmed the stability of the tetragonal structure in (REE)Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> for rare earth site elements having an atomic radius equal or smaller than 0.181 nm [20,41,42]. CeFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> and NdFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> preferably crystallize in the Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>-type structure [21]. The stabilization of the 1:12 structure in such alloys can be obtained through the substitution of larger (REE) atoms with smaller Zr [21,43,44]. To date, there is no direct evidence on the stability of 1:12-type phase in the alloys containing a combination of Nd, Zr, and Ce atoms. Nevertheless, it has been reported by Gabay and Hadjipanayis [18] for (Sm, Zr, and Ce)Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> that the combination of three rare earth site substitutions resulted in the stabilization of a 1:12 structure with an improved hard magnetic performance (in comparison with stable alloys with the mixture of two elements on rare earth site) and simultaneously with a low content of critical rare earth elements.

A more exact comparison requires the consideration of the values of the enthalpies of formation of amorphous phases, solid solutions, and intermetallics. Because of the coexistence of many various types of phases, e.g., tetragonal 1:12-type (space group  $I4/mmm$ ) or hexagonal (space group  $P6_3/mmc$ ) and rhombohedral (space group  $R3m$ ) 2:17-type phases in the region of interest in the phase diagram, and the limitations of Miedema's model-based semi-empirical approach, the enthalpies of formation of intermetallic compounds were taken from theoretical works based on more sophisticated methods, e.g., ab initio calculations. The general conclusion, which can be drawn from the literature data, is the improvement of 1:12-type phase stability by the substitution of Fe by various stabilizing elements, as reported for SmFe<sub>12</sub> and SmFe<sub>11</sub>(Co, Ti, V, and Ga) [45]. The lowering of the enthalpy of formation for the substituted SmFe<sub>11</sub>(Co, Ti, V, Ga) samples resembled

the variation of enthalpies of formation of solid solutions reported in the present paper (Table 2). While the energy of formation for  $\text{SmFe}_{12}$  was approximately equal to 2 kJ/mol, it decreased for Co, Ti, V, and Ga substitutions and reached a value lower than -5 kJ/mol for  $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$  [45]. The recent study by Landa et al. [46] showed that nickel can also play a role as a stabilizer in the 1:12-type structure. Comparing these values with the formation energies reported in the paper by Harashima et al. [11] shows us a general picture about the relative stability of various intermetallic phases. At first, the value of the formation energy of  $\text{SmFe}_{12}$  was determined to be equal to approx. 0.2 eV. Recalculation of this value to kJ/mol provided a much higher value than the 2 kJ/mol calculated in [45]. Nevertheless, the overall picture remained consistent. The formation energy of 1:12-type phase increased with increasing the atomic radius on the rare earth site. The energy of formation of  $\text{ZrFe}_{12}$  was strongly negative (approx. -0.25 eV). It also remained negative for Lu, Tm, Er, Ho, and Dy. A further increase in the atomic radius made the formation of the 1:12-type phase unfavorable. For  $\text{NdFe}_{12}$ , the formation energy was highly positive and doubled the value determined for  $\text{SmFe}_{12}$ . When comparing these values with the enthalpies of formation reported in Table 2, it is clear that the energy of formation of intermetallics always had a higher absolute value. It means that in the case of compositions of interest, the formation of intermetallic phases was preferred in respect to the solid solution and amorphous phase. Nevertheless, one has to bear in mind that any deviation from ideal stoichiometry and growing chemical disorder could reverse this situation. Finally, we compared the formation energy values for the competing 2:17-type and 1:12-type phases. As opposed to the enthalpies of formation of solid solutions (Table 2), the energies of formation of rhombohedral  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  and hexagonal  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  were 0.04–0.16 eV lower than the energy of formation of tetragonal  $\text{ThMn}_{12}$  phase for all of the analyzed rare earth site substitutions (Hf, Zr, Sc, Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Y, Gd, Sm, Nd, Pr, and La) [11]. In conclusion, the utilization of Zr as the main rare earth site substitution had the highest impact on the lowering of the enthalpy of formation of all types of phases, intermetallics (as already reported in [11]), solid solutions, and amorphous. A further decrease is expected when substituting elements with a smaller atomic radius (e.g., Si, as discussed in the present paper) on Fe sites. The situation was slightly different when comparing various stable intermetallic phases containing the same chemical elements. In this case, the crystalline structure and hence varying interatomic distances played a more significant role. Therefore, the discussion that excludes mentioned factors is rather incomplete, but some general trends are still valid. The complex Zr-Fe-Si system with a vast number of stable intermetallic phases can be treated as an example [47]. Intermetallics with a relatively low content of Si and Zr (in comparison to Fe) are characterized by enthalpy of formation values equal to approximately -52 kJ/mol and -56 kJ/mol for  $\text{Fe}_{16}\text{Si}_7\text{Zr}_6$  and  $\text{Fe}_3\text{SiZr}_2$ , respectively [48]. A decreasing content of Fe ( $\text{Fe}_4\text{Si}_7\text{Zr}_4$ ) leads to a more negative formation enthalpy equal to approx. -68 kJ/mol [48]. We observed a similar trend for the formation enthalpy of a solid solution in the Zr-Fe-Si system (Figure 2), with slightly less negative values of enthalpy compared to the intermetallics. The enthalpy changes from -28 kJ/mol for  $\text{Fe}_3\text{SiZr}_2$ , through -31 kJ/mol for  $\text{Fe}_{16}\text{Si}_7\text{Zr}_6$ , to -48 kJ/mol for the  $\text{Fe}_4\text{Si}_7\text{Zr}_4$  composition. In general, intermetallic phases are favored for stoichiometric (1:12 and 2:17) compositions, but it is believed that the further introduction of chemical disorder on rare earth and Fe sites can result in the formation of a solid solution (as in the case of high entropy alloys) or even amorphous phase. In this instance, the energy convex hull [12] can be used to determine the relative stability of the phases. The formation of a glassy structure can be also favored by the utilization of non-equilibrium synthesis methods.

#### 4. Conclusions

In the present paper, we focused on the calculations of formation enthalpy of (Zr, Ce, and Nd)-Fe-Si systems. The most effort was put into the comparison of the formation enthalpies of various phases and the characterization of the mutual dependences between them for the Fe-rich compositions. As it was already elucidated, the  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase

was, for most Fe-based compounds containing rare earth elements, less stable than other intermetallic compounds with a similar stoichiometry [11]. The formation of the 1:12-type phase has been lately confirmed, e.g., in  $\text{ZrFe}_{10}\text{Si}_2$  compound [12], which was a starting point for our research. The beneficial influence of Zr was confirmed for intermetallic compounds, but was also apparent when comparing the enthalpy of formation of solid solution  $\Delta H^{ss}$ , which was equal to  $-2.8$  kJ/mol,  $5.9$  kJ/mol, and  $5.9$  kJ/mol for  $\text{ZrFe}_{12}$ ,  $\text{CeFe}_{12}$ , and  $\text{NdFe}_{12}$ , respectively. Further lowering of the  $\Delta H^{ss}$  was observed after the substitution of Fe by Si;  $\text{ZrFe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$ , and  $\text{NdFe}_{10}\text{Si}_2$  exhibited lower values of  $\Delta H^{ss}$  ( $-18.2$  kJ/mol,  $-10.3$  kJ/mol, and  $-10.0$  kJ/mol, respectively) than their Si-free counterparts. The substitution of Nd and Ce had a similar impact on the formation enthalpies for all of the analyzed phases. Both elements were not favorable when aiming for the improvement of stability, but could be substituted to some extent (needed from the point of view of optimization of magnetic properties). The most negative value for  $\Delta H^{am}$  among the analysed compositions was reached for the  $\text{ZrFe}_{10}\text{Si}_2$  alloy, confirming advantageous impact of Zr and Si atoms. In turn, the glass forming ability parameter was the lowest for the compositions containing Nd and Ce, indicating the great importance of large atomic radii substitutions on the formation of topological disorder. Intermetallic phases were favored for the analyzed stoichiometric compositions (1:12 and 2:17), but the substituting effect could be crucial for the formation of chemical and topological disorder and for the stabilization of solid solutions (growing entropy) or amorphous phase.

**Supplementary Materials:** The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/app13031966/s1>, Figure S1: Compositional dependences of normalized mismatch entropy  $S_\sigma/k_B$  of ternary (Zr, Ce, Nd)-Fe-Si systems; Figure S2: Compositional dependences of glass forming ability parameter  $\Delta P_{HS}$  of ternary (Zr, Ce, Nd)-Fe-Si systems.

**Author Contributions:** Conceptualization, M.K. and Z.Ś.; data curation, M.K.; formal analysis, M.K. and Z.Ś.; methodology, Z.Ś.; supervision, Z.Ś.; validation, M.K.; visualization, M.K. and Z.Ś.; writing—original draft, M.K., writing—review and editing, M.K. and Z.Ś. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** M.K. was financially supported by the project “Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii” (“Environmental interdisciplinary doctoral studies in nanotechnology”) No. POWR.03.02.00-00-I032/16 under the European Social Fund–Operational Programme Knowledge Education Development, Axis III Higher Education for Economy and Development, Action 3.2 PhD Programme.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available upon request from the corresponding author.

**Acknowledgments:** M.K. was financially supported by the project “Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii” (“Environmental interdisciplinary doctoral studies in nanotechnology”) No. POWR.03.02.00-00-I032/16 under the European Social Fund–Operational Programme Knowledge Education Development, Axis III Higher Education for Economy and Development, Action 3.2 PhD Programme.

**Conflicts of Interest:** The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## References

1. Zhou, X.; Song, X.; Jia, W.; Xiao, A.; Yuan, T.; Ma, T. Identifications of  $\text{SmCo}_5$  and  $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ -type phases in 2:17-type Sm-Co-Fe-Cu-Zr permanent magnets. *Scr. Mater.* **2020**, *182*, 1–5. [\[CrossRef\]](#)
2. Tang, X.; Lia, J.; Sepehri-Amin, H.; Ohkubo, T.; Hioki, K.; Hattori, A.; Hono, K. Improved coercivity and squareness in bulk hot-deformed Nd-Fe-B magnets by two-step eutectic grain boundary diffusion process. *Acta Mater.* **2021**, *203*, 116479. [\[CrossRef\]](#)
3. Abuin, M.; Turgut, Z.; Aronhime, N.; Keylin, V.; Leary, A.; Degeorge, V.; Horwath, J.; Semiatin, S.L.; Laughlin, D.E.; McHenry, M.E. Determination of pressure effects on the  $\alpha \rightarrow \gamma$  phase transition and size of Fe in Nd-Fe-B spring exchange magnets. *Metall. Mater. Trans. A* **2015**, *46*, 5002–5010. [\[CrossRef\]](#)
4. Li, X.; Yao, Q.; Lu, Z.; Ma, L.; Du, Y.; Wang, J.; Zhou, H.; Rao, G. Atomic Mobilities in Liquid and fcc Nd-Fe-B systems and their application in the design of quenching  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloys. *Metall. Mater. Trans. A* **2021**, *52*, 2948–2958. [\[CrossRef\]](#)

5. Haider, S.K.; Ngo, H.M.; Kim, D.; Kang, Y.S. Enhancement of anisotropy energy of SmCo<sub>5</sub> by ceasing the coupling at 2c sites in the crystal lattice with Cu substitution. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 10063. [\[CrossRef\]](#)
6. Hirayama, Y.; Miyake, T.; Hono, K. Rare-Earth lean hard magnet compound NdFe<sub>12</sub>N. *JOM* **2015**, *67*, 1344–1349. [\[CrossRef\]](#)
7. Liu, X.B.; Altounian, Z. The partitioning of Dy and Tb in NdFeB magnets: A first-principles study. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 07A701. [\[CrossRef\]](#)
8. Zhou, T.; Qu, P.; Pan, W.; Liu, R.; Li, M.; Ur Rehman, S.; Zhong, Z.; Xie, G. Sintered NdFeB magnets with Tb-Dy double-layer core/shell structure were fabricated by double alloy method and grain boundary diffusion. *J. Alloys Compd.* **2021**, *856*, 158191. [\[CrossRef\]](#)
9. Solzi, M.; Pareti, L.; Moze, O.; David, W.I.F. Magnetic anisotropy and crystal structure of intermetallic compounds of the ThMn<sub>12</sub> structure. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 5084–5087. [\[CrossRef\]](#)
10. Coey, J.M.D. Permanent magnets: Plugging the gap. *Scr. Mater.* **2012**, *67*, 524–529. [\[CrossRef\]](#)
11. Harashima, Y.; Fukazawa, T.; Kino, H.; Miyake, T. Effect of R-site substitution and the pressure on stability of RFe<sub>12</sub>: A first-principles study. *J. Appl. Phys.* **2018**, *124*, 163902. [\[CrossRef\]](#)
12. Fukazawa, T.; Harashima, Y.; Miyake, T. First-principles study on the stability of (R, Zr)(Fe, Co, Ti)<sub>12</sub> against 2-17 and unary phases (R=Y, Nd, Sm). *Phys. Rev. Mater.* **2022**, *6*, 054404. [\[CrossRef\]](#)
13. Buschow, K.H.J. Structure and properties of some novel ternary Fe-rich rare-earth intermetallics (invited). *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 3130–3135. [\[CrossRef\]](#)
14. De Mooij, D.B.; Buschow, K.H.J. Some novel ternary ThMn<sub>12</sub>-type compounds. *J. Less-Common. Met.* **1988**, *136*, 207–215. [\[CrossRef\]](#)
15. Solzi, M.; Xue, R.H.; Pareti, L. Magnetic anisotropy and first-order magnetization processes in Sm(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>10</sub>M<sub>2</sub> (M = Ti, Si) compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *88*, 44–50. [\[CrossRef\]](#)
16. Yücel, A.; Elmali, A.; Çakır, R.; Elerman, Y. Competing magnetic interactions in Dy<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> compounds. *Solid State Commun.* **2005**, *135*, 745–748. [\[CrossRef\]](#)
17. Zhou, C.; Pinkerton, F.E.; Herbst, J.F. High Curie temperature of Co-Fe-Si compound with ThMn<sub>12</sub> structure. *Scr. Mater.* **2015**, *95*, 66–69. [\[CrossRef\]](#)
18. Gabay, A.M.; Hadjipanayis, G.C. Mechanochemical synthesis of magnetically hard anisotropic RFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> powders with R representing combinations of Sm, Ce and Zr. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *422*, 43–48. [\[CrossRef\]](#)
19. Gjoka, M.; Sarafidis, C.; Psycharis, V.; Devlin, E.; Niarchos, D.; Hadjipanayis, G. Structure and magnetic properties of Sm<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> (x = 0.9–0.6) alloys. *IOP Conf. Ser. J. Phys. Conf. Ser.* **2017**, *903*, 12033. [\[CrossRef\]](#)
20. Gabay, A.; Hadjipanayis, G. ThMn<sub>12</sub>-type structure and uniaxial magnetic anisotropy in ZrFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> and Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> alloys. *J. Alloys Compd.* **2016**, *657*, 133–137. [\[CrossRef\]](#)
21. Barandiaran, J.M.; Martin-Cid, A.; Schonhobel, A.M.; Garitaonandia, J.S.; Gjoka, M.; Niarchos, D.; Makridis, S.; Pasko, A.; Aubert, A.; Mazaleyrat, F.; et al. Nitrogenation and sintering of (Nd-Zr)Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> tetragonal compounds for permanent magnets applications. *J. Alloys Compd.* **2019**, *784*, 996–1002. [\[CrossRef\]](#)
22. Bhatt, J.; Jiang, W.; Junhai, X.; Qing, W.; Dong, C.; Murty, B.S. Optimization of bulk metallic glass forming compositions in Zr–Cu–Al system by thermodynamic modeling. *Intermetallics* **2007**, *15*, 716–721. [\[CrossRef\]](#)
23. De Boer, F.R.; Boom, R.; Mattens, W.C.M.; Miedema, A.R.; Niessen, A.K. *Cohesion in Metals*; De Boer, F.R., Pettifor, D.G., Eds.; North Holland: Amsterdam, the Netherlands, 1988; Volume 1.
24. Bakker, H. *Enthalpies in Alloys: Miedema's Semi-Empirical Model*; Materials Science Foundations 1; Trans Tech Publications Ltd.: Zurich, Switzerland, 1998.
25. Śniadecki, Z.; Narojczyk, J.W.; Idzikowski, B. Calculation of glass forming ranges in the ternary Y-Cu-Al system and its sub-binaries based on geometric and Miedema's models. *Intermetallics* **2012**, *26*, 72–77. [\[CrossRef\]](#)
26. Varotsos, P.; Alexopoulos, K. Estimation of the migration enthalpy and entropy for cation vacancy motion in alkali halides with the NaCl-type structure. *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2348–2351. [\[CrossRef\]](#)
27. Varotsos, P.; Alexopoulos, K. Calculation of the formation entropy of vacancies due to anharmonic effects. *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 4111–4114. [\[CrossRef\]](#)
28. Varotsos, P.; Alexopoulos, K. Negative activation volumes of defects in solids. *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 4898–4899. [\[CrossRef\]](#)
29. Varotsos, C.; Lazaridou, M.; Alexopoulos, K.; Varotsos, P. Comments on “The Temperature and Pressure Dependence of Disaccommodation in a Manganese Zinc Ferrite Single Crystal”. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1985**, *24*, 781. [\[CrossRef\]](#)
30. Takeuchi, a.; Inoue, A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys. *Trans. Japan Instig. Met.* **2000**, *41*, 1372–1378. [\[CrossRef\]](#)
31. Toop, G.W. Predicting ternary activities using binary data. *Trans. Metall. Soc. AIME* **1965**, *233*, 850–855.
32. Ouyang, Y.; Zhong, X.; Du, Y.; Jin, Z.; He, Y.; Yuan, Z. Formation enthalpies of Fe–Al–RE ternary alloys calculated with a geometric model and Miedema's theory. *J. Alloys Compd.* **2006**, *416*, 148–154. [\[CrossRef\]](#)
33. Śniadecki, Z. Glass-forming ability of Fe-Ni alloys substituted by group V and VI transition metals (V, Nb, Cr, Mo) studied by thermodynamic modeling. *Metall. Mater. Trans. A* **2020**, *51*, 4777–4785. [\[CrossRef\]](#)
34. Śniadecki, Z. The influence of 3d and 4d transition metals on the glass forming ability of ternary FeCo-based alloys. *Metall. Mater. Trans. A* **2021**, *52*, 1861–1868. [\[CrossRef\]](#)

35. Kołodziej, M.; Śniadecki, Z. The formation of structural disorder in FeNi-based alloys—Theoretical approach. *Mater. Lett.* **2022**, *326*, 132917. [\[CrossRef\]](#)
36. Mansoori, G.A.; Carnahan, N.F.; Starling, K.E.; Leland, T.W., Jr. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1523–1525. [\[CrossRef\]](#)
37. Brandes, E.A.; Brook, G. (Eds.) *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed.; Butterworth-Heinemann Ltd.: Oxford, UK, 1992.
38. Gębara, P.; Śniadecki, Z. Structure, magnetocaloric properties and thermodynamic modeling of enthalpies of formation of (Mn,X)-Co-Ge (X = Zr, Pd) alloys. *J. Alloys Compd.* **2019**, *796*, 153–159. [\[CrossRef\]](#)
39. Zhang, W.; Takeuchi, A.; Inoue, A. Amorphous Nd-Fe-Si thick ribbons and their hard magnetic properties. *Mater. Trans. JIM* **1997**, *38*, 1027–1030. [\[CrossRef\]](#)
40. Sakurada, S.; Tsutai, A.; Sashishi, M. A study on the formation of ThMn<sub>12</sub> and NaZn<sub>13</sub> structures in RFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>. *J. Alloys Compd.* **1992**, *187*, 67–71. [\[CrossRef\]](#)
41. Stefański, P.; Wrzeciono, A. Structural and magnetic properties of RFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **1989**, *82*, 125–128. [\[CrossRef\]](#)
42. Ohashi, K.; Tawara, Y.; Osugi, R.; Shimao, M. Magnetic properties of Fe-rich rare-earth intermetallic compounds with a ThMn<sub>12</sub> structure. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 5714–5716. [\[CrossRef\]](#)
43. Gjoka, M.; Psycharis, V.; Devlin, E.; Niarchos, D.; Hadjipanayis, G. Effect of Zr substitution on the structural and magnetic properties of the series Nd<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> with the ThMn<sub>12</sub> type structure. *J. Alloys Compd.* **2016**, *687*, 240–245. [\[CrossRef\]](#)
44. Salazar, D.; Martín-Cid, A.; Garitaonandia, J.S.; Hansen, T.C.; Barandiaran, J.M.; Hadjipanayis, G.C. Role of Ce substitution in the magneto-crystalline anisotropy of tetragonal ZrFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>. *J. Alloys Compd.* **2018**, *766*, 291–296. [\[CrossRef\]](#)
45. Dirba, I.; Harashima, Y.; Sepehri-Amin, H.; Ohkubo, T.; Miyake, T.; Hirose, S.; Hono, K. Thermal decomposition of ThMn<sub>12</sub>-type phase and its optimum stabilizing elements in SmFe<sub>12</sub>-based alloys. *J. Alloys Compd.* **2020**, *813*, 152224. [\[CrossRef\]](#)
46. Landa, A.; Söderlind, P.; Moore, E.E.; Perron, A. Thermodynamics and Magnetism of SmFe<sub>12</sub> Compound Doped with Co and Ni: An Ab Initio Study. *Appl. Sci.* **2022**, *12*, 4860. [\[CrossRef\]](#)
47. Lisenko, L.A.; Ban, Z.; Gladisevskii, E.I. Investigation of the system Zr-Fe-Si. *Croat. Chem. Acta* **1971**, *43*, 113–118.
48. Cui, J.; Shen, Y.; Liu, X. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Fe–Si–Zr system. *Calphad* **2019**, *65*, 385–401. [\[CrossRef\]](#)

**Disclaimer/Publisher’s Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

## Article

# Influence of Nd Substitution on the Phase Constitution in (Zr,Ce)Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> Alloys with the ThMn<sub>12</sub> Structure

Mieszko Kołodziej <sup>1,2,\*</sup>, Jean-Marc Grenèche <sup>3</sup>, Sandy Auguste <sup>3</sup>, Bogdan Idzikowski <sup>1</sup>, Maciej Zubko <sup>4,5</sup>, Lotfi Bessais <sup>6</sup> and Zbigniew Śniadecki <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland

<sup>2</sup> NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań, Poland

<sup>3</sup> Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM, UMR CNRS 6283), Le Mans University, Avenue Olivier Messiaen, CEDEX 09, 72085 Le Mans, France

<sup>4</sup> Institute of Materials Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, Poland

<sup>5</sup> Department of Physics, Faculty of Science, University of Hradec Králové, Rokitsanského 62, 500 03 Hradec Králové, Czech Republic

<sup>6</sup> CNRS, ICMPE, University Paris Est Creteil, UMR 7182, 2 Rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

\* Correspondence: kolodziej@ifmpan.poznan.pl

**Abstract:** Iron-based compounds with a ThMn<sub>12</sub>-type structure have the potential to bridge the gap between ferrites and high performance Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnets. From the point of view of possible applications, the main advantage is their composition, with about 10 wt.% less rare earth elements in comparison with the 2:14:1 phase. On the other hand, the main issue delaying the development of Fe-rich alloys with a ThMn<sub>12</sub>-type structure is their structural stability. Therefore, various synthesis methods and stabilizing elements have been proposed to stabilize the structure. In this work, the influence of increasing Nd substitution on the phase constitution of Zr<sub>0.4-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ce<sub>0.6</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.3) alloys was analyzed. X-ray diffraction and <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectrometry were used as the main methods to derive the stability range and destabilization routes of the 1:12 structure. For the arc-melted samples, an increase in the lattice parameters of the ThMn<sub>12</sub>-type structure was observed with the simultaneous growth of bcc-(Fe,Si) content with increasing Nd substitution. After isothermal annealing, the ThMn<sub>12</sub>-type structure (and the coexisting bcc-(Fe,Si)) were stable over the whole composition range. While the formation of a 1:12 phase was totally suppressed in the as-cast state for x = 0.3, further heat treatment resulted in the growth of about 45% of the ThMn<sub>12</sub>-type phase. The results confirmed that the stability range of ThMn<sub>12</sub>-type structure in the Nd-containing alloys was well improved by other substitutions and the heat treatment, which in turn, is also needed to homogenize the ThMn<sub>12</sub>-type phase. After further characterization of the magnetic properties and optimization of microstructure, such hard/soft magnetic composites can show their potential by exploiting the exchange spring mechanism.

**Keywords:** ThMn<sub>12</sub>-type phase; permanent magnet; Mössbauer spectrometry; crystalline structure



**Citation:** Kołodziej, M.; Grenèche, J.-M.; Auguste, S.; Idzikowski, B.; Zubko, M.; Bessais, L.; Śniadecki, Z. Influence of Nd Substitution on the Phase Constitution in (Zr,Ce)Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> Alloys with the ThMn<sub>12</sub> Structure. *Materials* **2023**, *16*, 1522. <https://doi.org/10.3390/ma16041522>

Academic Editor: Piotr Gębara

Received: 11 January 2023

Revised: 6 February 2023

Accepted: 9 February 2023

Published: 11 February 2023



**Copyright:** © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Currently, permanent magnets are widely used and the most known among them, with the highest energy product  $BH_{\max}$ , are based on rare earth elements (REE), such as Sm or Nd [1,2], with well-known representatives in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [3], Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> [4], and Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> [5]. The range of possible applications is broad and is still growing [6]. With the development of new phases and the improvement of intrinsic and extrinsic properties, permanent magnets are still implemented in a rather trivial way, as a replacement of electromagnets, in loudspeakers and actuators, but also find more sophisticated applications in magnetic resonance imaging, in information storage devices, magnetic levitation, as

bearings, or as miniaturized magnetic field sensors [6,7]. The demand is still growing, as huge quantities of permanent magnets are used in, e.g., the automotive industry or wind turbine production [8]. Their criticality (growing demand with unstable supply chains) has led to the extensive research of new materials [9], where two important directions can be distinguished: (i) the decrease of REE content with preservation of magnets' magnetic performance and (ii) the search for novel REE-free hard magnetic materials, e.g.,  $L1_0$ -FeNi [10] known from meteorites [11]. Moreover, there is a renewed interest in the tetragonal  $\text{ThMn}_{12}$ -type (1:12 stoichiometry) phase, which has already been known for decades [12]. This tetragonal structure is related to that of  $\text{SmCo}_5$  of  $\text{CaCu}_5$ -type, where half of the rare earth atoms are replaced with transition metal dumbbells [7]. Even if its  $BH_{\text{max}}$  would be slightly lower compared with high performance magnets, it would be still placed in the performance gap between cheaper ferrite-based and more expensive Nd-based magnets with 2:14:1 structure [13]. Nevertheless, another issue that has to be solved with these compounds is their structural stability. For most Fe- and REE-based compounds,  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase is less stable than, for example, the hexagonal 2:17-type structure [14]. Therefore, stabilizing elements, such as Ti, V, Si or Al, have to be used [15–17]. For example, the  $\text{SmFe}_{12}$  compound forms as a thin film, but is unstable in bulk [18]. In such cases, large transition metal atoms are needed to stabilize the structure, as in  $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$  [19]. The simultaneous substitution of other elements, for example, Zr on rare earth sites and Co on Fe sites, allowed a decrease in Ti content in  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$  and the optimization of the magnetic properties [20]. Additionally, there are several further issues that must be taken into account, such as microstructure and twinning [18,21]. One of the largest groups of alloys with the  $\text{ThMn}_{12}$  structure is based on Sm [22–25]. Nonetheless, for already known and investigated 1:12-type compounds, the maximum effort was made to develop Ce-based compounds due to the low criticality of this element [26–28]. Recently, the formation of the  $\text{ThMn}_{12}$  structure (almost 100% of volume fraction) has been confirmed in  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  [29]. The Ce substitution increased the anisotropy field from 16.9 kOe for  $\text{ZrFe}_{10}\text{Si}_2$  to 24 kOe for  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ . Replacement of Zr by Nd in  $\text{ZrFe}_{10}\text{Si}_2$  and further nitrogenation of this alloy have also been investigated [30] and are believed to be very promising in the optimization of hard magnetic properties.  $\text{Nd}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  has been also examined to confirm whether the formation of the  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase is possible and to determine its magnetic and structural properties [31]. It has also been shown that the replacement of Fe atoms by Co improved magnetic performance, with the enhancement of the Curie temperature as a main benefit [31]. These results raised a question: how would substitution of Zr by Nd in  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  affect formation of the 1:12 structure [29]? Nd is believed to enhance the magnetic performance of this alloy [32]. As-cast samples were also isothermally annealed at 1373 K, the temperature which has been reported before [33], to lie in the stability region for  $\text{ThMn}_{12}$  phase formation. Therefore, on the basis of structural and spectroscopic measurements, the structural stability of the  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase in the Nd-substituted  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  alloy was determined in this paper.

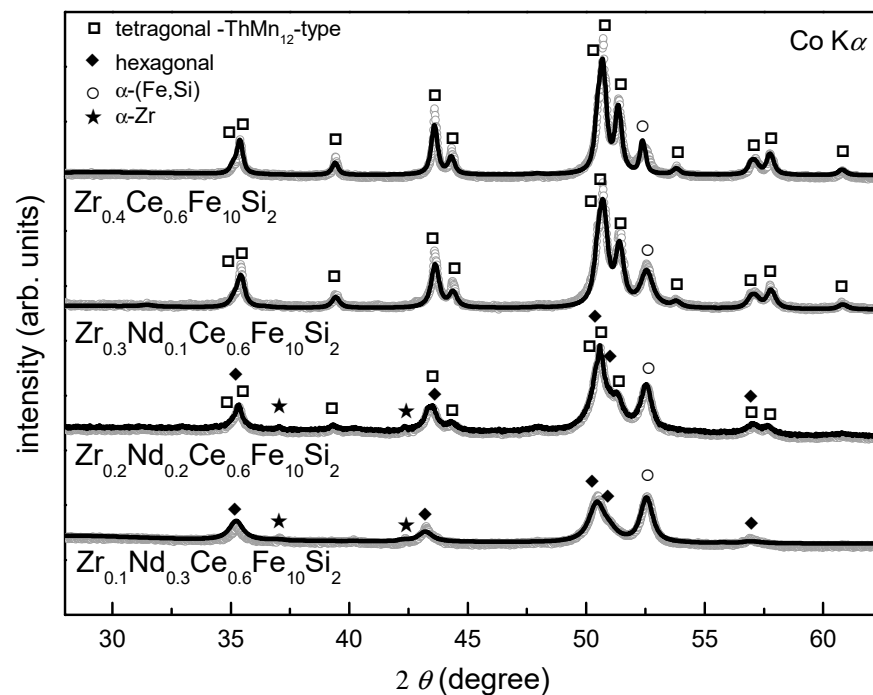
## 2. Methods

Samples with  $\text{Zr}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) compositions were prepared by arc-melting in an argon atmosphere. The melting procedure was repeated several times to ensure homogeneity. Additionally, residual oxygen was gathered by melting a Zr getter. Afterwards, samples wrapped in Ta foil were placed in quartz capsules, which were then evacuated three times with the use of turbomolecular pump (down to  $10^{-4}$  mbar), refilled with Ar up to 500 mbar and sealed. Samples were then annealed isothermally at 1373 K in the Carbolite MTF 12/25/250 tube furnace for 72 h and subsequently quenched in cold water. For microscopic measurements, the powdered sample was suspended in isopropyl alcohol, and the resulting material, after dispersion in an ultrasonic bath for 30 min, was deposited on a Cu grid with an amorphous carbon film standardized for transmission electron microscope (TEM) observations. Structural analysis was performed

using X-ray powder diffraction (XRPD). Patterns were recorded with a PANalytical X'Pert Pro diffractometer in Bragg–Brentano geometry ( $\text{CoK}_\alpha$  radiation). A cobalt anode was chosen to avoid X-ray fluorescence of iron compounds. Data were collected in the range of  $2\theta$  from 20 to  $110^\circ$  with a  $0.0167^\circ$  step and 400 s per step for a total acquisition time of 5 h. X-ray diffraction patterns were analyzed using MAUD software (Rietveld method combined with Fourier analysis) [34] to determine the phase constitution, volume fractions and lattice parameters of various phases. Transmission  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer effect experiments were performed at room temperature (RT) using a constant acceleration conventional spectrometer with a  $^{57}\text{Co}$  source. Samples were powdered using an Fe-free tool. The powder obtained was collected and placed in an altuglass sample holder with a content of about 5 mg  $\text{Fe}/\text{cm}^2$ . The hyperfine structure was modeled by least square refinement involving magnetic and quadrupolar components with Lorentzian lines. The values of the isomer shift are quoted relative to those of bcc-Fe at RT. Initial measurements were made in the range from  $-12$  to  $12$  mm/s, to check the presence of oxides. Final spectra with improved statistics were measured from  $-8$  to  $8$  mm/s. Microstructure analysis of the selected samples was carried out using JEOL JEM-3010 high-resolution transmission electron microscope with 300 kV acceleration voltage, equipped with a Gatan  $2\text{k} \times 2\text{k}$  Orius<sup>TM</sup> 833 SC200D CCD camera. Recorded selected area electron diffraction (SAED) patterns, as well as the calculated Fast Fourier Transforms (FFT) from high-resolution images were indexed using ElDyf [35] computer software.

### 3. Results and Discussion

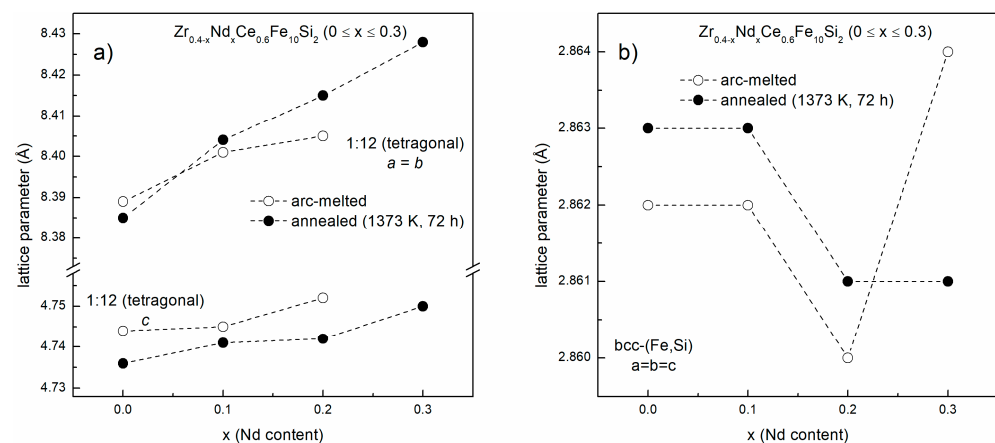
The X-ray diffraction patterns for  $\text{Zr}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) alloys synthesized by the arc-melting method are shown in Figure 1. The  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  alloy contains about 90% of the  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure with the addition of about 10% of bcc-(Fe,Si) phase. The presence of Si in bcc structure was expected, taking into account changed lattice parameter values (Table 1), and was confirmed by spectroscopic measurements. By replacing 25 at.%, 50 at.% and 75 at.% of Zr by Nd, we obtained nominally  $\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ , and  $\text{Zr}_{0.1}\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  alloys. In the first case, about 82% of the  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure and 18% of bcc-(Fe,Si) phase formed. Substitution of 50% of Zr by Nd led to further suppression of  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase formation and facilitated the growth of highly disordered hexagonal phase, nominally  $(\text{REE})\text{Fe}_5$ . About 52% of  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase formed along with 25% of the bcc-(Fe,Si) phase and an insignificant amount of  $\alpha$ -Zr. One must bear in mind that the fitting procedure for an  $\alpha$ -Zr phase is based just on two reflections. Therefore, this finding should be treated with a caution. Nevertheless, for clarity reasons, we use this designation throughout the paper. In  $\text{Zr}_{0.1}\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ , the  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure was not observed, while the presence of hexagonal-type phase, bcc-(Fe,Si) phase and  $\alpha$ -Zr was confirmed. The bcc-(Fe,Si) lattice parameter does not vary much depending on the Nd content, and the bcc lattice contained about 8–10 at.% of Si in every investigated sample. The Nd influence on the values of  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase lattice parameters and lattice volume was noticed, where all parameters ( $a = b$  and  $c$ ) increased with the growth of Nd content (Table 1). Along with the influence of thermodynamic parameters (e.g., enthalpies of formation), lattice expansion could be one of the main reasons for the instability of the  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure for large substitutions of Zr by Nd. Detailed results are presented in Figure 2. Zirconium and silicon play a significant role in the stabilization of the  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure in Fe-based alloys [29,30]. The influence of Nd, Ce and Zr on the enthalpies of formation of various phases in the Fe-Si-based alloys has been also analyzed by us lately [36]. Beneficial influence of Zr on the formation of the  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase was confirmed, but the enthalpy of formation of other competing phases (i.e., bcc solid solution and amorphous phase) also decreased significantly with increased Zr content. When we analyzed enthalpy values only, it has been reported that Ce and Nd should have deteriorating impact on the stability of crystalline phases. Nevertheless, with small rare earth element substitutions, other quantities such as a mismatch entropy [36] or site preference [30] play a role in the formation of  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase.



**Figure 1.** X-ray diffraction patterns of arc-melted  $\text{Zr}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) alloys.  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure,  $\alpha$ -(Fe,Si),  $\alpha$ -Zr and highly disordered hexagonal structure were identified and marked with respective symbols.

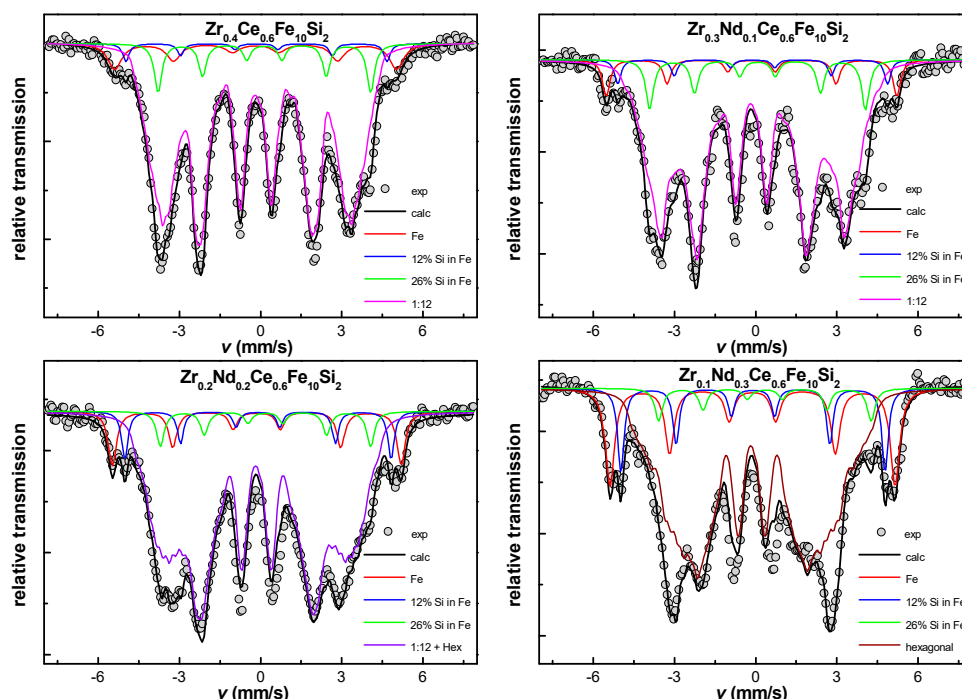
**Table 1.** Refined values of the lattice parameters of the two phases identified for  $\text{Zr}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) samples after arc-melting and annealing at 1373 K for 72 h: bcc-(Fe,Si) and  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure.

Nd Content		x = 0	x = 0	x = 0.1	x = 0.1	x = 0.2	x = 0.2	x = 0.3	x = 0.3
Phase	Lattice Parameter	Arc-Melted	Annealed	Arc-Melted	Annealed	Arc-Melted	Annealed	Arc-Melted	Annealed
bcc-(Fe,Si)	a = b = c [ $\pm 0.001$ ]	2.862	2.863	2.862	2.863	2.860	2.861	2.864	2.861
$\text{ThMn}_{12}$	a = b [ $\pm 0.001$ ]	8.389	8.385	8.401	8.404	8.405	8.415	-	8.428
	c [ $\pm 0.001$ ]	4.744	4.736	4.745	4.741	4.752	4.742	-	4.750



**Figure 2.** Refined values of lattice parameters for (a)  $\text{ThMn}_{12}$  and (b) bcc-(Fe,Si) structures according to Nd content for arc-melted (white points) and annealed at 1373 K for 72 h (black points)  $\text{Zr}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) alloys.

Mössbauer spectrometry was used to support the structural investigations. Several sextets with different hyperfine field parameters, suggesting a multiphase character of investigated samples and numerous magnetically distinguishable surroundings of Fe atoms were observed. As already mentioned, the spectrum initially assigned in the fitting procedure to be bcc-Fe was non-typical, as it was composed of at least three sub-spectra. The determined hyperfine parameters values were confronted with the literature data [37]. We considered the values of specific hyperfine field parameters and applied them in a fitting model according to wt.% of Si in Fe [37]. The results suggested, along with the lattice parameter value of bcc phase, that the observed bcc-Fe phase was in fact the bcc-(Fe,Si). Part of Si diffuses into the bcc lattice and is not directly involved in the ThMn<sub>12</sub>-type structure stabilization. Mössbauer spectra are shown in Figure 3, while hyperfine parameters are listed in Table 2. Notably, more precise estimation of Si content in bcc lattice was possible, as the lattice parameter of bcc structure and Si content were linearly dependent on each other [38]. Therefore, it was possible to extrapolate refined lattice parameter to confirm the content of Si diffusing into the bcc structure.



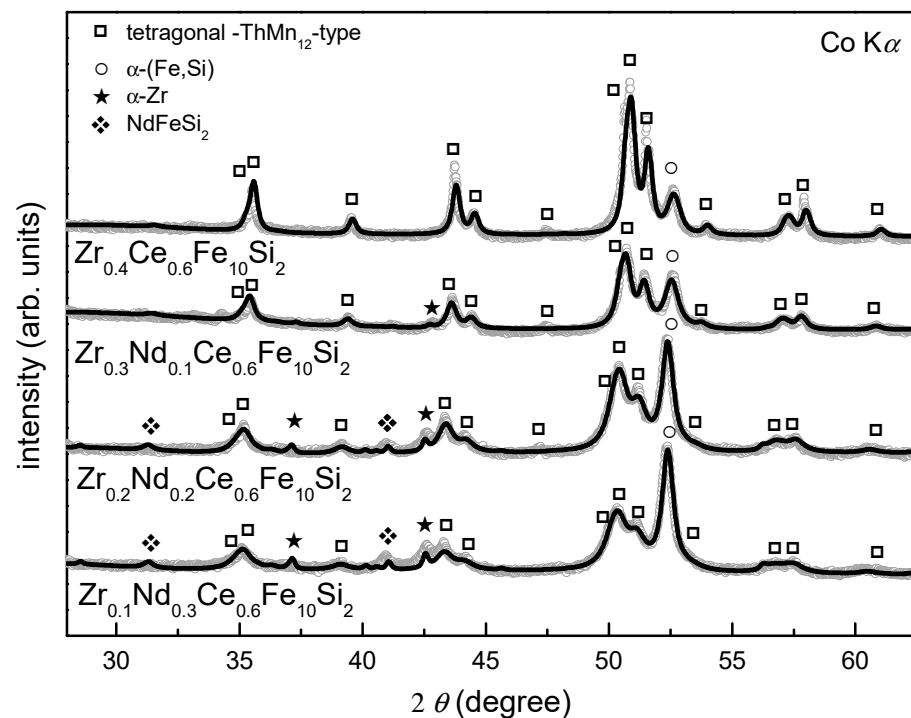
**Figure 3.** Mössbauer spectra in arc-melted  $\text{Zr}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) alloys.

Afterwards, isothermal annealing of arc-melted alloys at 1373 K for 72 h (conditions favorable for ThMn<sub>12</sub>-type structure formation [33]) was performed. X-ray diffraction patterns are shown in Figure 4. After heat treatment, higher precipitation of bcc-(Fe,Si) was observed for the parent  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  alloy, with about 17% of total volume fraction, when compared to 10% in the arc-melted sample. A small amount of 2:17 structure formation and an insignificant amount of  $\text{ZrFeSi}_2$  phase were also noticed. In contrast to as-cast samples, the ThMn<sub>12</sub>-type phase was present in the whole composition range in the annealed samples. As observed in arc-melted samples already, Nd-substitution led to a decreasing volume fraction of the ThMn<sub>12</sub>-type structure. The inverse dependence was observed for the bcc-(Fe,Si) phase. The amount of hexagonal 2:17-type phase and  $\text{ZrFeSi}_2$  phase did not exceed 5 at.% in the whole composition range. Silicon content in the bcc lattice was determined by estimating the lattice parameter [37,38]. Its content is in the range of 9–10 at.%, in accordance with the previous results for the as-cast samples. Lattice parameters of ThMn<sub>12</sub>-type phase increased with Nd content (Table 1). As the refinement of the lattice parameters was made using the Rietveld method, the estimated standard

deviation was the only measure of the uncertainty of the lattice parameters which did not exceed 0.001 Å.

**Table 2.** Refined values of the hyperfine parameters of the phases identified for arc-melted  $\text{Zr}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) samples.

Phase		$B_{\text{hf}}$ (T) [ $\pm 0.5$ ]	$\delta$ (mm/s) [ $\pm 0.01$ ]	$2\epsilon$ (mm/s) [ $\pm 0.01$ ]	Area % [ $\pm 2$ ]
$\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$					
ThMn <sub>12</sub>		<28.7>	<−0.13>	<0.06>	88
bcc-(Fe,Si)	bcc-Fe	32.3	−0.17	0	3
	Fe—12% Si	30.4	−0.1	0	2
	Fe—26% Si	24.5	−0.1	0	7
$\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$					
ThMn <sub>12</sub>		<28.7>	<0.05>	<0.05>	83
bcc-(Fe,Si)	bcc-Fe	33.1	−0.15	0	6
	Fe—12% Si	30.8	−0.11	0	3
	Fe—26% Si	24.6	0.07	0	8
$\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$					
ThMn <sub>12</sub> + hex		<29.9>	<−0.14>	<0.0>	76
bcc-(Fe,Si)	bcc-Fe	32.8	−0.14	0	11
	Fe—12% Si	30.3	−0.09	0	7
	Fe—26% Si	24.1	0.18	0	6
$\text{Zr}_{0.1}\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$					
Nd(Zr, Ce)Fe hex		<30.6>	<−0.14>	<0.02>	66
bcc-(Fe,Si)	bcc-Fe	32.6	−0.12	0	17
	Fe—12% Si	30.1	−0.1	0	11
	Fe—26% Si	24.2	0.3	0	6



**Figure 4.** X-ray diffraction patterns of  $\text{Zr}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) alloys annealed at 1373 K for 72 h, mainly composed of ThMn<sub>12</sub>-type structure.

The Mössbauer spectrometry results showed that the ThMn<sub>12</sub>-type structure obtained after arc-melting was clearly not homogeneous. As it was not possible to describe three subspectra for 8i, 8j and 8f positions (Figure 3), a distribution of parameters was used by similarity to these already known from previous investigations, where Ce substitution for Nd in similar alloys was reported to be responsible for lowering of the hyperfine field ( $B_{\text{hf}}$ ) [39–41]. Consequently, the mean value of the hyperfine field parameter was checked and estimated to be equal to  $28.7 \pm 0.5$ ,  $28.7 \pm 0.5$ ,  $29.9 \pm 0.5$  and  $30.6 \pm 0.5$  T for the  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ , and  $\text{Zr}_{0.1}\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ , respectively. This slight increase was connected with the growth of a disordered hexagonal phase replacing the ThMn<sub>12</sub>-type one. All hyperfine parameters determined from the spectra shown in Figure 3 are presented in Table 2. We observed the evolution of spectra with Nd substitution, which is in accordance with X-ray diffraction results, and we concluded that the content of pure bcc-Fe phase (with no Si in the nearest neighborhood) increases from 3% for  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ , to 6, 11 and 17% for  $\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ , and  $\text{Zr}_{0.1}\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ , respectively. The same trend occurred for the bcc phase sub spectrum that was assumed to contain 12 at.% of Si (from 2, through 3, 7 up to 11% with increasing Nd content). The content of another sub-spectrum (bcc phase with 26 at.% of Si in Fe) is equal to about 6% for each sample. Small inaccuracies are possible because of overlapping spectra with hyperfine field parameters of about 24 T, coming from both the ThMn<sub>12</sub>-type structure and bcc phase with 26 at.% of Si in Fe. Annealed samples revealed much better homogeneity than arc-melted alloys, as shown by more consistent positions and narrower peaks observed in Mössbauer spectra (Figure 5). The spectra for 8i, 8j and 8f positions for the ThMn<sub>12</sub>-type phase were fully described. The hyperfine field parameter of Fe in 8i and 8j positions increased with the substitution of Nd for Zr (Table 3). Variation of  $B_{\text{hf}}$  was not so evident for the 8f position. It changed from  $19.8 \pm 0.5$ , through  $19.4 \pm 0.5$ ,  $19.5 \pm 0.5$  to  $19.4 \pm 0.5$  T with the increasing Nd content. There is also a doublet visible in the middle of the Mössbauer spectra of all annealed samples, whose contribution increased with Nd substitution. It was assumed to originate from (Zr,Nd,Ce)FeSi<sub>2</sub> phase, as its content also follows the annealed alloys' constitution determined on the basis of X-ray diffraction. One must bear in mind the presence of grain boundaries (GB), which may play a large role while analyzing the Mössbauer spectra. Their contribution was estimated to be equal to about 10%, with a  $B_{\text{hf}}$  mean value varying from  $19.8 \pm 0.5$  T for  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ , through  $18.7 \pm 0.5$ ,  $18.3 \pm 0.5$ , down to  $18.2 \pm 0.5$  T, for  $\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ ,  $\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ , and  $\text{Zr}_{0.1}\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ , respectively. Their presence can have a great influence on the magnetic properties of nanocomposite [40,41].

To examine the microstructure of the samples obtained and to confirm the phase composition obtained by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) was performed on two selected samples: arc melted and annealed  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ . The TEM measurements were performed mainly to confirm the existence of grain boundaries, which were presumed mainly on the basis of Mössbauer spectrometry results. We took advantage of the use of this method to confirm simultaneously that, in fact, we deal mainly with ThMn<sub>12</sub>-type and (Fe,Si)-bcc phases. Nevertheless, we observed that the phase constitution and the mean crystallite size differ for various pieces of the same sample. Therefore, we omitted a more detailed analysis as it would not bring the results, which are representative for the sample as a whole. Nonetheless, the sample after arc-melting showed coarse grains. Electron diffraction measurements confirmed the presence of the tetragonal ThMn<sub>12</sub>-type structure and the bcc-(Fe,Si) phase (Figure 6). TEM observations of the annealed sample were in good agreement with the X-ray diffraction results. The tetragonal ThMn<sub>12</sub>-type phase and bcc-(Fe,Si) phase were also observed in the annealed sample. It was not able to determine the crystallite sizes of ThMn<sub>12</sub>-type phase precisely. For the bcc-(Fe,Si) phase, the recorded high-resolution images revealed a well-crystallized nanocrystalline structure with a crystallite size of about 9 nm (Figure 7). Some grain boundaries and/or structurally disordered regions are also visible, as suggested before by Mössbauer spectrometry.

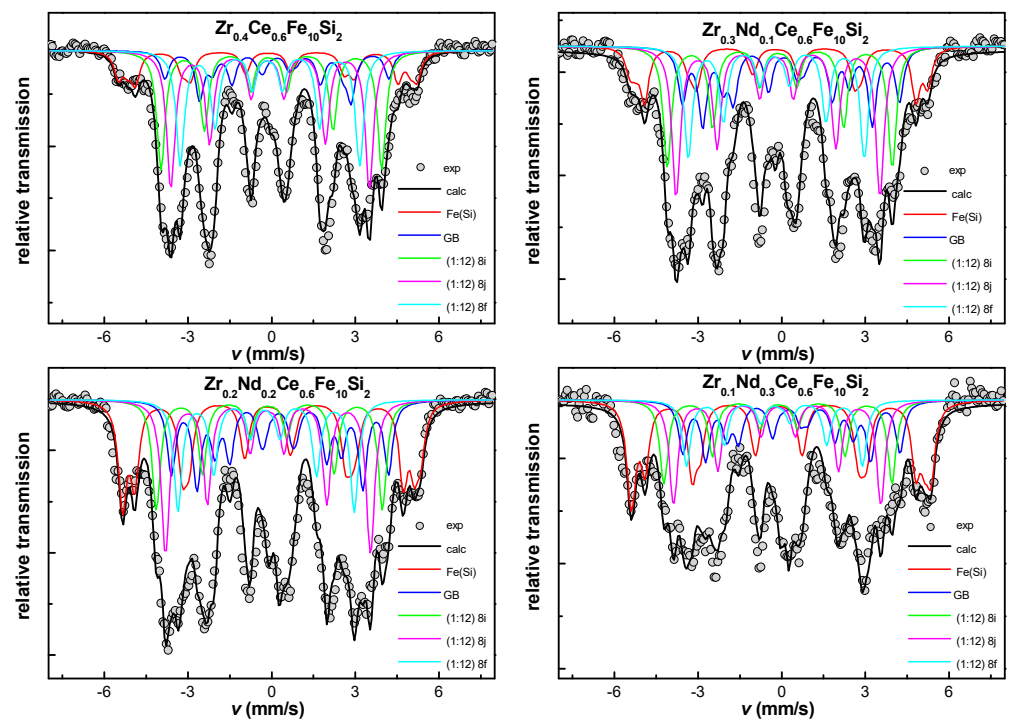


Figure 5. Mössbauer spectra of  $\text{Zr}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) alloys annealed at 1373 K for 72 h.

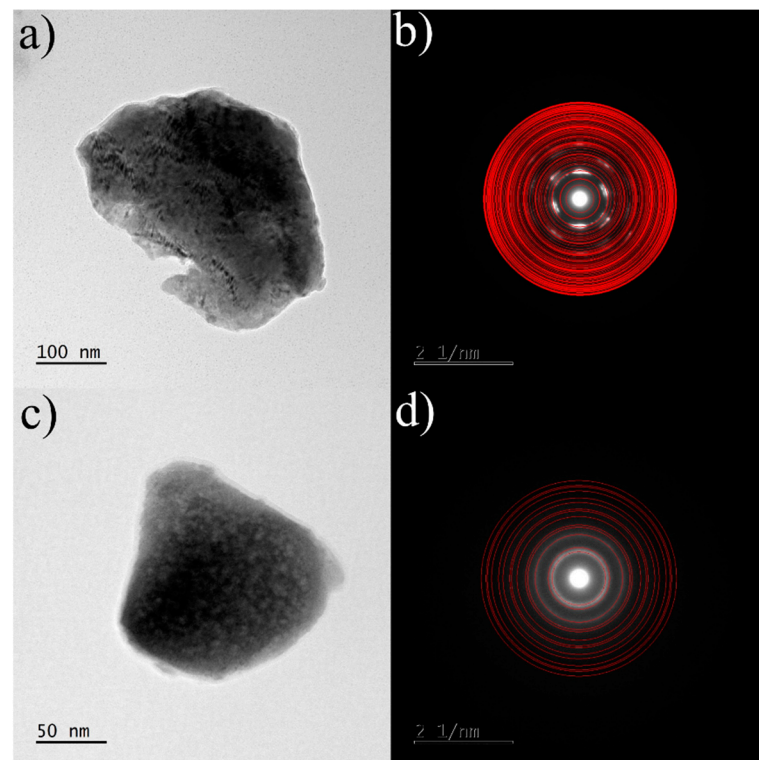
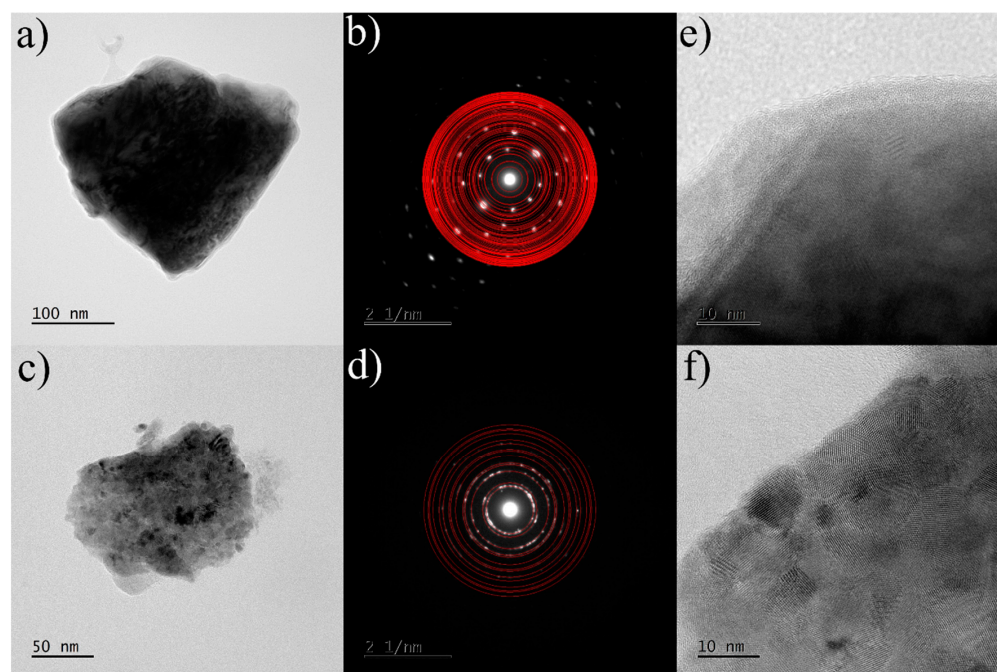


Figure 6. TEM images of the arc melted  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  sample: (a) bright field image of the particle with predominantly  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase with (b) corresponding selected area electron diffraction pattern and (c) bright field image of the particle with predominantly bcc-(Fe,Si)-like phase with (d) corresponding selected area electron diffraction pattern. Red rings on the SAED patterns indicate theoretical Bragg positions for both phases.

**Table 3.** Refined values of the hyperfine parameters of the two phases (bcc-(Fe,Si) and ThMn<sub>12</sub>-type structure) identified for Zr<sub>0.4–x</sub>Nd<sub>x</sub>Ce<sub>0.6</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.3) samples annealed at 1373 K for 72 h.

Phase		B <sub>hf</sub> (T) [±0.5]	δ (mm/s) [±0.01]	2ε (mm/s) [±0.01]	Area % [±2]
Zr <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub> Fe <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>					
ThMn <sub>12</sub>	8i	24.4	−0.06	0.09	23
	8j	21.9	−0.1	0.09	26
	8f	19.8	−0.1	0.09	22
bcc-(Fe,Si)	bcc-Fe	33.1	−0.12	−0.03	5
	Fe—4.5% Si	31.3	−0.08	−0.03	3
	Fe—12% Si	29.1	−0.16	−0.03	6
	Fe—26% Si	24.7	0.2	−0.03	5
Zr <sub>0.3</sub> Nd <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.6</sub> Fe <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>					
ThMn <sub>12</sub>	8i	24.9	−0.1	0.06	20
	8j	22.5	−0.16	0.06	24
	8f	19.4	−0.22	0.06	18
bcc-(Fe,Si)	bcc-Fe	33	−0.18	0.17	4
	Fe—4.5% Si	32.3	−0.08	0.17	2
	Fe—12% Si	30	−0.13	0.17	9
	Fe—26% Si	24	0.25	0.17	9
Zr <sub>0.2</sub> Nd <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.6</sub> Fe <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>					
ThMn <sub>12</sub>	8i	25	−0.1	0.04	15
	8j	22.7	−0.15	0.04	21
	8f	19.5	−0.21	0.04	15
bcc-(Fe,Si)	bcc-Fe	33	−0.03	0.06	6
	Fe—4.5% Si	32.3	−0.15	0.06	8
	Fe—12% Si	29.7	−0.12	0.06	10
	Fe—26% Si	24	0.27	0.06	10
Zr <sub>0.1</sub> Nd <sub>0.3</sub> Ce <sub>0.6</sub> Fe <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>					
ThMn <sub>12</sub>	8i	25.2	−0.12	−0.03	15
	8j	22.9	−0.14	−0.03	18
	8f	19.4	−0.24	−0.03	12
bcc-(Fe,Si)	bcc-Fe	33.3	−0.06	−0.03	12
	Fe—4.5% Si	32.3	−0.13	−0.03	7
	Fe—12% Si	30	−0.07	−0.03	12
	Fe—26% Si	24	0.32	−0.03	9



**Figure 7.** TEM images of the  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  sample annealed at 1373 K for 72 h: (a) bright field image of the particle with predominantly  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase with (b) corresponding selected area electron diffraction pattern and (c) bright field image of the particle with predominantly bcc-(Fe,Si)-like phase with (d) corresponding selected area electron diffraction pattern. High-resolution images of the  $\text{ThMn}_{12}$ -like phase and bcc-(Fe,Si)-like phase are shown in (e,f), respectively. Red rings on the SAED patterns indicate theoretical Bragg positions for both phases.

#### 4. Conclusions

Several  $\text{Zr}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) alloys mainly composed of a  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure were synthesized by arc-melting and subsequent annealing. The presence of the bcc phase, which was found to contain Si with a rather stable content throughout the whole series of samples (about 9–10 at.% of Si in bcc-Fe lattice), was confirmed for all samples. Moreover, a facilitated formation of bcc-(Fe,Si) was observed with increasing Nd content. The  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure became less stable with increasing Nd content, also due to a slight increase in lattice parameters/volume. The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrometry results confirmed that the  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure in the pre-annealed samples was highly disordered, and that the distribution of hyperfine parameters had to be used to describe the spectra correctly. For an equiatomic Zr/Nd composition, the crystallization of a highly disordered hexagonal phase, nominally  $(\text{REE})\text{Fe}_5$ , was observed. This process resulted in a simultaneous decrease in the driving force for the formation of a  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure (totally suppressed for  $x = 0.3$ ). In contrast, the  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase was present in the whole composition range, along with the bcc-(Fe,Si), in the annealed samples. In addition, the growth of the 2:17 hexagonal phase was observed, whose content increased with Nd substitution (from 2 at.% up to 5 at.%). Importantly, the  $\text{ThMn}_{12}$  structure became more homogeneous after annealing. The homogeneity, as well as the improved stability, of the  $\text{ThMn}_{12}$ -type phase (even for high Nd substitution) confirms that the preconceived synthesis route and the choice of stabilizing elements (Si, Zr, Nd, Ce) were appropriate for the future development of these alloys. It was evident that Nd adversely affected stability of 1:12 structure, but it was confirmed that the preservation of its high content was still possible (with Zr, Ce and Si substitution). Further experiments are needed to determine the influence of Nd-substitution on magnetic properties. Moreover, attention should be drawn to the possibilities of exploitation of the exchange spring effect, due to the presence of a soft magnetic bcc phase. By optimizing the content of hard and soft magnetic phases

and their microstructure [42], one can expect improved values of coercivity and remanent magnetization, leading to the maximization of overall magnet performance.

**Author Contributions:** Conceptualization, M.K. and Z.Ś.; Data curation, M.K., J.-M.G., M.Z. and Z.Ś.; Formal analysis, M.K., J.-M.G. and Z.Ś.; Investigation, M.K., S.A., J.-M.G. and M.Z.; Methodology, M.K., J.-M.G. and Z.Ś.; Supervision, Z.Ś.; Validation, M.K. and Z.Ś.; Visualization, M.K., M.Z. and Z.Ś.; Writing—Original draft, M.K. and M.Z., Writing—review & editing, M.K., J.-M.G., S.A., B.I., L.B. and Z.Ś. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** M.K. was financially supported by the project “Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii” (“Environmental interdisciplinary doctoral studies in nanotechnology”) No. POWR.03.02.00-00-I032/16 under the European Social Fund –Operational Programme Knowledge Education Development, Axis III Higher Education for Economy and Development, Action 3.2 PhD Programme. Financial support of B.I. investigations by the Polish Academy of Sciences in the framework of the Polish-French cooperation between PAS and CNRS in the form of long-term visit is also acknowledged.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

**Acknowledgments:** The authors thank Agnieszka Grabias for discussions and critical revision.

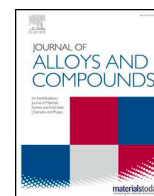
**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

- Pflüger, J.; Heinen, W.; Gudat, W. On the thermal stability of the  $\text{SmCo}_5$  magnet structure for the BESSY undulator. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* **1987**, *262*, 528–533. [\[CrossRef\]](#)
- Sagawa, M.; Fujimura, S.; Togawa, N.; Yamamoto, H.; Matsuura, Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited). *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 2083–2087. [\[CrossRef\]](#)
- Sagawa, M.; Fujimura, S.; Yamamoto, H.; Matsuura, Y.; Hiraga, K. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds. *IEEE Trans. Magn.* **1984**, *20*, 1584–1589. [\[CrossRef\]](#)
- Kumar, K.  $\text{RETM}_5$  and  $\text{RE}_2\text{TM}_{17}$  permanent magnets development. *J. Appl. Phys.* **1988**, *63*, R13–R57. [\[CrossRef\]](#)
- Iriyama, T.; Kobayashi, K.; Imaoka, N.; Fukuda, T.; Kato, H.; Nakagawa, Y. Effect of nitrogen content on magnetic properties of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  ( $0 < x < 6$ ). *IEEE Trans. Magn.* **1992**, *28*, 2326–2331. [\[CrossRef\]](#)
- Coey, J.M.D. Permanent magnet applications. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *248*, 441–456. [\[CrossRef\]](#)
- Hirosawa, S.; Nishino, M.; Miyashita, S. Perspectives for high-performance permanent magnets: Applications, coercivity, and new materials. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 013002. [\[CrossRef\]](#)
- Takahashi, Y.; Sepehri-Amin, H.; Ohkubo, T. Recent advances in  $\text{SmFe}_{12}$ -based permanent magnets. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2021**, *22*, 449–460. [\[CrossRef\]](#)
- Skomski, R.; Manchanda, P.; Kumar, P.; Balasubramanian, B.; Kashyap, A.; Sellmyer, D. Predicting the Future of Permanent-Magnet Materials. *Trans. Magn.* **2013**, *49*, 3215. [\[CrossRef\]](#)
- Paulevé, J.; Chamberod, A.; Krebs, K.; Bourret, A. Magnetization Curves of Fe–Ni (50–50) Single Crystals Ordered by Neutron Irradiation with an Applied Magnetic Field. *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 989–990. [\[CrossRef\]](#)
- Lewis, L.H.; Mubarak, A.; Poirier, E.; Bordeaux, N.; Manchanda, P.; Kashyap, A.; Skomski, R.; Goldstein, J.; Pinkerton, F.E.; Mishra, R.K. Inspired by nature: Investigating tetrataenite for permanent magnet applications. *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 064213. [\[CrossRef\]](#)
- Solzi, M.; Pareti, L.; Moze, O.; David, W.I.F. Magnetic anisotropy and crystal structure of intermetallic compounds of the  $\text{ThMn}_{12}$  structure. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 5084–5087. [\[CrossRef\]](#)
- Coey, J.M.D. Permanent magnets: Plugging the gap. *Scr. Mater.* **2012**, *67*, 524–529. [\[CrossRef\]](#)
- Harashima, Y.; Fukazawa, T.; Kino, H.; Miyake, T. Effect of R-site substitution and the pressure on stability of  $\text{RFe}_{12}$ : A first-principles study. *J. Appl. Phys.* **2018**, *124*, 163902. [\[CrossRef\]](#)
- Schultz, L.; Schnitzke, K.; Wecker, J. High coercivity in mechanically alloyed Sm-Fe-V magnets with a  $\text{ThMn}_{12}$  crystal structure. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 868–870. [\[CrossRef\]](#)
- Buschow, K.H.J. Permanent magnet materials based on tetragonal rare earth compounds of the type  $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ . *J. Magn. Magn. Mater.* **1991**, *100*, 79–89. [\[CrossRef\]](#)
- Fu, J.B.; Yu, X.; Qi, Z.Q.; Yang, W.Y.; Liu, S.Q.; Wang, C.S.; Du, H.L.; Han, J.Z.; Yang, Y.C.; Yang, J.B. Magnetic properties of  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{10.5}\text{M}_{1.5}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  and  $\text{V}$ ) and their nitrides. *AIP Adv.* **2016**, *7*, 056202. [\[CrossRef\]](#)

18. Gabay, A.M.; Hadjipanayis, G.C. Recent developments in RFe<sub>12</sub>-type compounds for permanent magnets. *Scr. Mater.* **2018**, *154*, 284–288. [\[CrossRef\]](#)
19. Isnard, O.; Guillot, M.; Miraglia, S.; Fruchart, D. High field magnetization measurements of SmFe<sub>11</sub>Ti and SmFe<sub>11</sub>TiH<sub>1-δ</sub>. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 5542. [\[CrossRef\]](#)
20. Kuno, T.; Suzuki, S.; Urushibata, K.; Kobayashi, K.; Sakuma, N.; Yano, M.; Kato, A.; Manabe, A. (Sm,Zr)(Fe,Co)<sub>11.0-11.5</sub>Ti<sub>1.0-0.5</sub> compounds as new permanent magnet materials. *AIP Adv.* **2016**, *6*, 025221. [\[CrossRef\]](#)
21. Ener, S.; Skokov, K.P.; Palanisamy, D.; Devillers, T.; Fischbacher, J.; Eslava, G.G.; Maccari, F.; Schäfer, L.; Diop, L.V.B.; Radulov, I.; et al. Twins—A weak link in the magnetic hardening of ThMn<sub>12</sub>-type permanent magnets. *Acta Mater.* **2021**, *214*, 116968. [\[CrossRef\]](#)
22. Matsumoto, M.; Hawai, T.; Ono, K. (Sm,Zr)Fe<sub>12-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Zr, Ti, Co) for Permanent-Magnet Applications: Ab Initio Material Design Integrated with Experimental Characterization. *Phys. Rev. Appl.* **2020**, *13*, 064028. [\[CrossRef\]](#)
23. Landa, A.; Söderlind, P.; Moore, E.E.; Perron, A. Thermodynamics and Magnetism of SmFe<sub>12</sub> Compound Doped with Co and Ni: An Ab Initio Study. *Appl. Sci.* **2022**, *12*, 4860. [\[CrossRef\]](#)
24. Fukazawa, T.; Harashima, Y.; Miyake, T. First-principles study on the stability of (R, Zr)(Fe, Co, Ti)<sub>12</sub> against 2-17 and unary phases (R = Y, Nd, Sm). *Phys. Rev. Mater.* **2022**, *6*, 054404. [\[CrossRef\]](#)
25. Gabay, A.M.; Hadjipanayis, G.C. Mechanochemical synthesis of magnetically hard anisotropic RFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> powders with R representing combinations of Sm, Ce and Zr. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *422*, 43–48. [\[CrossRef\]](#)
26. Zhou, C.; Pinkerton, F.E. Magnetic hardening of CeFe<sub>12-x</sub>Mo<sub>x</sub> and the effect of nitrogenation. *J. Alloys Compd.* **2013**, *583*, 345–350. [\[CrossRef\]](#)
27. Bhandari, C.; Paudyal, D. Enhancing stability and magnetism of ThMn<sub>12</sub>-type cerium-iron intermetallics by site substitution. *Phys. Rev. Res.* **2022**, *4*, 023012. [\[CrossRef\]](#)
28. Snarski-Adamski, J.; Werwiński, M. Effect of transition metal doping on magnetic hardness of CeFe<sub>12</sub>-based compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **2022**, *554*, 169309. [\[CrossRef\]](#)
29. Gabay, A.M.; Hadjipanayis, G.C. ThMn<sub>12</sub>-type structure and uniaxial magnetic anisotropy in ZrFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> and Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> alloys. *J. Alloys Compd.* **2016**, *657*, 133–137. [\[CrossRef\]](#)
30. Barandiaran, J.M.; Martin-Cid, A.; Schönhöbel, A.M.; Garitaonandia, J.S.; Gjoka, M.; Niarchos, D.; Makridis, S.; Pasko, A.; Aubert, A.; Mazaleyrat, F.; et al. Nitrogenation and sintering of (Nd-Zr)Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> tetragonal compounds for permanent magnets applications. *J. Alloys Compd.* **2019**, *784*, 996–1002. [\[CrossRef\]](#)
31. Gjoka, M.; Sarafidis, C.; Giannopoulos, G.; Niarchos, D.; Hadjipanayis, G.; Tabares, J.A.; Alcázar, G.A.P.; Zamora, L.E. Effect of cobalt substitution on structure and magnetic properties of Nd<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>Fe<sub>10-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> (x = 0–3) alloys and their ribbons. *J. Rare Earths* **2019**, *37*, 1096–1101. [\[CrossRef\]](#)
32. Martin-Cid, A. Development of New High Anisotropy Phases for Permanent Magnet Applications. PhD Thesis, Universidad del Pais Vasco, Pais Vasco, Spain, 2018.
33. Kobayashi, K.; Furusawa, D.; Suzuki, S.; Kuno, T.; Urushibata, K.; Sakuma, N.; Yano, M.; Shoji, T.; Kato, A.; Manabe, A.; et al. High-Temperature Stability of ThMn<sub>12</sub> Magnet Materials. *Mater. Trans.* **2018**, *59*, 1845–1853. [\[CrossRef\]](#)
34. Lutterotti, L. Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* **2009**, *268*, 334–340. [\[CrossRef\]](#)
35. Gigla, M.; Pączkowski, P. *ElDyff for Windows*; Version 2.1; Institute of Materials Science, University of Silesia in Katowice: Katowice, Poland, 2005.
36. Kołodziej, M.; Śniadecki, Z. Thermodynamic Modeling of Formation Enthalpies of Amorphous and Crystalline Phases in Zr, Nd, and Ce Substituted Fe-Si System. *Appl. Sci.* **2023**, *13*, 1966. [\[CrossRef\]](#)
37. Randrianantoandro, N.; Gaffet, E.; Mira, J.; Greneche, J.-M. Magnetic hyperfine temperature dependence in Fe–Si crystalline alloys. *Solid State Commun.* **1999**, *111*, 323–327. [\[CrossRef\]](#)
38. Varga, L.K.; Mazaleyrat, F.; Kovac, J.; Greneche, J.M. Structural and magnetic properties of metastable Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (0.15 < x < 0.34) alloys prepared by a rapid-quenching technique. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 1985–2000. [\[CrossRef\]](#)
39. Gjoka, M.; Psycharis, V.; Devlin, E.; Niarchos, D.; Hadjipanayis, G. Effect of Zr substitution on the structural and magnetic properties of the series Nd<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> with the ThMn<sub>12</sub> type structure. *J. Alloys Compd.* **2016**, *687*, 240–245. [\[CrossRef\]](#)
40. Zhao, L.Z.; Yu, H.Y.; Guo, W.T.; Zhang, J.S.; Zhang, Z.Y.; Hussain, M.; Liu, Z.W.; Greneche, J.M. Phase and Hyperfine Structures of Melt-spun Nanocrystalline (Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)<sub>16</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>6</sub> Alloys. *IEEE Trans. Magn.* **2017**, *53*, 1–5. [\[CrossRef\]](#)
41. Zhao, L.; Li, C.; Hao, Z.; Liu, X.; Liao, X.; Zhang, J.; Su, K.; Li, L.; Yu, H.; Greneche, J.-M.; et al. Influences of element segregation on the magnetic properties in nanocrystalline Nd-Ce-Fe-B alloys. *Mater. Charact.* **2018**, *148*, 208–213. [\[CrossRef\]](#)
42. Idzikowski, B.; Wolf, M.; Handstein, A.; Nenkov, K.; Engelmann, H.J.; Stobiecki, F.; Muller, K.-H. Inverse giant magnetoresistance in granular Nd/sub 2/Fe/sub 14/B//spl alpha/-Fe. *IEEE Trans. Magn.* **1997**, *33*, 3559–3561. [\[CrossRef\]](#)

**Disclaimer/Publisher’s Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.



# Structural transformation and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ alloys doped with 5d elements: A combined first-principles and experimental study



A. Musiał<sup>a,b,\*</sup>, W. Marciniak<sup>a,c</sup>, Z. Śniadecki<sup>a</sup>, M. Werwiński<sup>a</sup>, P. Kuświk<sup>a</sup>, B. Idzikowski<sup>a</sup>, M. Kołodziej<sup>a,d</sup>, A. Grabias<sup>e,f</sup>, M. Kopcewicz<sup>e,f</sup>, J. Marcin<sup>g</sup>, J. Kováč<sup>g</sup>

<sup>a</sup> Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, M. Smoluchowskiego 17, Poznań 60-179, Poland

<sup>b</sup> Center for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 10, Poznań 61-614, Poland

<sup>c</sup> Institute of Physics, Faculty of Technical Physics, Poznań University of Technology, Piotrowo 3, Poznań 61-138, Poland

<sup>d</sup> NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznań, Wszechnicy Piastowskiej 3, Poznań 61-614, Poland

<sup>e</sup> Łukasiewicz - Institute of Microelectronics and Photonics, Lotników 32/46, Warsaw 02-668, Poland

<sup>f</sup> Center of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, Warsaw 01-919, Poland

<sup>g</sup> Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, Košice 040 01, Slovakia

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 25 June 2021

Received in revised form 10 June 2022

Accepted 25 June 2022

Available online 28 June 2022

### Keywords:

Amorphous alloy

Magnetic properties

Magnetocrystalline anisotropy energy

Crystal structure

Radio-frequency Mössbauer spectroscopy

## ABSTRACT

$(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ -based compounds with specific 5d substitutions are considered as promising materials for permanent magnets without rare-earth elements. We conducted a combined first-principles and experimental study focused on  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloys doped with W and Re. First, we used full-potential local-orbital scheme to systematically investigate  $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$  alloys with 3d, 4d, and 5d substitutions. Computational analyses showed a significant increase in magnetocrystalline anisotropy only for the Re doped sample. Simultaneously, the structural and magnetic properties of the  $(\text{Fe}_{0.7-x}\text{Co}_{0.3-x}\text{M}_{2x})_2\text{B}$  ( $M = \text{W, Re}$ ;  $x = 0, 0.025$ ) alloys were investigated experimentally. The desired  $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$  tetragonal phase was synthesized by heat treatment of amorphous precursors. We observed that isothermal annealing increases the coercive field of all samples. However, the obtained values, without further optimization, are well below the threshold for permanent magnet applications. Nevertheless, annealing of substituted samples at 750°C significantly improves saturation magnetization values. Furthermore, Mössbauer spectroscopy revealed a reduction of the hyperfine field due to the presence of Co atoms in the  $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$  phase, where additional defect positions are formed by Re and W. Radio-frequency Mössbauer studies showed that  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  and the W-substituted sample began to crystallize when exposed to a radio frequency field of 12 Oe, indicating that the amorphous phase is stabilized by Re substitution. Improvement of thermal stability of  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloy is consistent with the results of differential scanning calorimetry and thermomagnetic measurements.

© 2022 Published by Elsevier B.V.  
CC-BY 4.0

## 1. Introduction

Permanent magnets are one of the most important materials used in modern technology. The best known and widely used permanent magnets are characterized by high  $T_C$  values, such as  $\text{SmCo}_5$  alloys [1], and high energy product (BH), where the most obvious example is  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [2]. As rare earth prices have shown high volatility over the past decade, the search for high-energy product

magnets with limited content of elements such as Sm or Nd has intensified [3–5]. Currently, candidates for rare-earth-free permanent magnets include for example: FeNi compounds [6],  $\text{Fe}_{16-x}\text{Co}_x\text{N}_2$  alloys [7], and manganese-based materials such as MnBi, MnAl, and MnGa [8,9]. Promising candidates, recently predicted from data-mining approach, are also  $\text{Pt}_2\text{FeNi}$ ,  $\text{Pt}_2\text{FeCu}$ , and  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  [10]. The prospect of use as rare-earth-free permanent magnets has also sparked interest in  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$  alloys. Experimental studies of these alloys include, for example, analyses of the full range of cobalt concentration [11–13] along with reinvestigation of their intrinsic magnetic properties [14]. Other experiments involved characterization of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  single crystal [15] and mechanically milled

\* Corresponding author at: Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, M. Smoluchowskiego 17, Poznań 60-179, Poland.

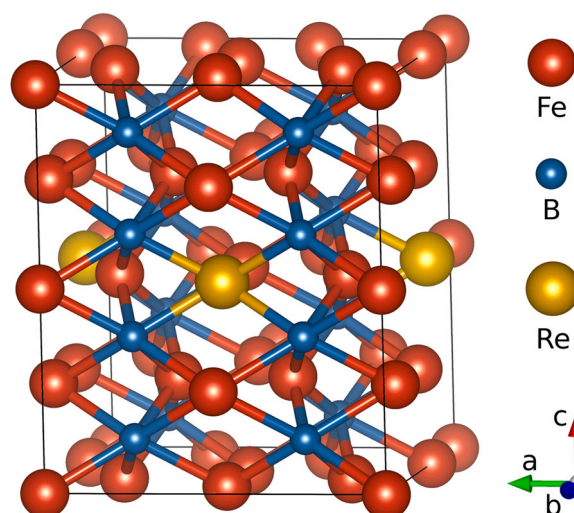
E-mail address: [musial@ifmpan.poznan.pl](mailto:musial@ifmpan.poznan.pl) (A. Musiał).

( $\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.3}\text{Re}_{0.025}$ )<sub>2</sub>B [16]. Experimental efforts were also supported by numerous first-principles calculations. For example, the calculations have helped to explain the origin of spin-reorientation transitions in ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ )<sub>2</sub>B alloys [12] and spin-fluctuation mechanism of the temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy of ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ )<sub>2</sub>B [17]. The calculations also predict a high-pressure induced magnetic moment collapse [18]. Moreover, some groups have investigated the effect of doping with 3d [19] and 5d [11] elements. Another computational work involved accurate estimation of the magnetocrystalline anisotropy energies for ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ )<sub>2</sub>B alloys [20]. In several cases, the results on ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ )<sub>2</sub>B alloys were the effect of synergy between experiment and theory [11,12,15]. Furthermore, also a number of related boride phases, such as  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{B}$ , ( $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ )<sub>3</sub>B, and  $\text{Mn}_{0.95-0.8}\text{Fe}_{1.05-0.8-x}\text{Co}_x\text{B}$  [21–23], have been studied recently to tune their magnetic properties. In this work, we investigate the rare-earth-free magnet ( $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ )<sub>2</sub>B and its alloys substituted with Re and W. The Co content and the type of dopant elements were predicted in a previous study [11] in which one of us participated. The purpose of this work is to verify the previous predictions using a more advanced computational method based on a full-potential approach and to experimentally characterize the structural and magnetic properties of the alloys. Density functional theory along with X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, macroscopic magnetic measurements, and Mössbauer spectroscopy were utilized to reach this aim. Based on the experimental work mentioned above, we will present the basic physical properties of  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$ , ( $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ )<sub>2</sub>B, and W- and Re-substituted alloys.  $\text{Fe}_2\text{B}$  and  $\text{Co}_2\text{B}$  crystallize in a tetragonal structure with space group *I4/mcm* [11]. The experimental value of the magnetic anisotropy constant  $K_1$  is equal to  $-0.80 \text{ MJ m}^{-3}$  for  $\text{Fe}_2\text{B}$  and  $0.10 \text{ MJ m}^{-3}$  for  $\text{Co}_2\text{B}$  [24]. The total magnetic moment drops from about  $1.9 \mu_B/3d$  atom for  $\text{Fe}_2\text{B}$  to  $0.8 \mu_B/3d$  atom for  $\text{Co}_2\text{B}$  [25]. The Curie temperature for  $\text{Fe}_2\text{B}$  is above 1000 K [11], while that for  $\text{Co}_2\text{B}$  is equal to 433 K [25]. The ( $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ )<sub>2</sub>B alloy shows the highest value of magnetocrystalline anisotropy constant among the alloys containing tetragonal ( $\text{Fe,Co}$ )<sub>2</sub>B phase [11,24] and one of the highest values of magnetic moment. Its Curie temperature is relatively high and equal to above 800 K [11]. The addition of 2.5 at% Re in place of the 3d elements results in an increase in the magnetocrystalline anisotropy constant of the alloy ( $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ )<sub>2</sub>B from 0.42 to  $0.63 \text{ MJ m}^{-3}$  (at room temperature) and an increase of anisotropy field from 1 T to 1.6 T. At the same time, the saturation magnetization (at 2 T) decreases from 143.3 to  $122.2 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$  [11].

## 2. Computational and experimental details

### 2.1. Computational details

Calculations of the electronic band structure were carried out using the full-potential local-orbital electronic structure code FPLO18.00–52 [26] employing a fixed atomic-like basis set. FPLO was the choice for accurate magnetocrystalline anisotropy energy (MAE) calculations due to the full potential and fully-relativistic implementation of the code. For the exchange-correlation potential, we used the generalized gradient approximation (GGA) in the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) form [27]. For the scalar-relativistic calculations, we used the criterion of the convergence of charge density equal to  $10^{-6}$ . MAE was evaluated as the difference between fully-relativistic total energies calculated in one iteration for the quantization axes [001] and [100]. We confirmed the reliability of such a procedure by performing the full self-consistent calculations for selected cases. The positive MAE sign corresponds to the axis of easy magnetization along the direction [001] (*c* axis), see Fig. 1. For a selected alloy doped with Re, we examined the MAE as a function of spin magnetic moment ( $m_s$ ) using the fully-relativistic version of the fixed spin moment (FSM) approach [28,29]. For the supercell models



**Fig. 1.** Supercell of  $\text{Fe}_{15}\text{ReB}_8$  (based on tetragonal  $\text{Fe}_2\text{B}$  structure) with space group *I4/mcm* ( $a = 7.116 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.482 \text{ \AA}$ ). The presented model consists of sixteen formulas of  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

under consideration, the energy convergence with the number of **k**-points was thoroughly tested. We found that a  $12 \times 12 \times 12$  **k**-mesh leads to the well converged MAE results.

The exemplary model of ( $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06}$ )<sub>2</sub>B is obtained by combining a supercell approach with virtual crystal approximation (VCA). First, based on the tetragonal  $\text{Fe}_2\text{B}$  unit cell, we prepared the  $\text{Fe}_{15}\text{ReB}_8$  supercell consisting of eight  $\text{Fe}_2\text{B}$  formulas and with a single Fe atom replaced by Re, see Fig. 1. This procedure leads to a crystalline structure containing 11 nonequivalent atomic positions (8 Fe, 2 B, and 1 Re). Next, in place of the remaining Fe atoms, we introduced the virtual atoms with a fractional atomic number 26.3, in order to mimic the 70% concentration of Fe (with atomic number  $Z = 26$ ) and 30% concentration of Co (with atomic number  $Z = 27$ ). Because one Fe atom from the supercell was previously replaced by Re, the final composition can be written as ( $\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06}$ )<sub>2</sub>B. Subsequently, by replacing the Re atoms with other transition metals, we prepared the models containing 3d, 4d, and 5d elements. The crystallographic parameters for ( $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ )<sub>15</sub>MB<sub>8</sub> supercells ( $a = 7.116 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.482 \text{ \AA}$ ) were based on the parameters for ( $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ )<sub>2</sub>B ( $a = 5.032 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.241 \text{ \AA}$ ), which in turn were interpolated based on the theoretically predicted parameters of  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $a = 5.059 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.239 \text{ \AA}$ ) and  $\text{Co}_2\text{B}$  ( $a = 4.969 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.244 \text{ \AA}$ ). The VESTA code was used for visualization of the crystal structure [30] presented in Fig. 1.

### 2.2. Experimental details

Master alloys of ( $\text{Fe}_{0.7-x}\text{Co}_{0.3-x}\text{M}_{2x}$ )<sub>2</sub>B ( $M = \text{W, Re}$ ;  $x = 0, 0.025$ ) were prepared by arc-melting technique. High purity elements Fe, Co, and B (3 N or more) were re-melted several times in the argon atmosphere to obtain full homogeneity. The mass of ingots was controlled at each step of the synthesis in order to maintain the nominal composition. The alloys were subsequently injected on the copper wheel rotating with the surface velocity of  $30 \text{ ms}^{-1}$  in an argon atmosphere. The melt-spun ribbons were  $30 \mu\text{m}$  thick. Densities of the alloys were calculated assuming the density of  $\text{Co}_{53}\text{B}_{27}$  equal to  $8.08 \text{ g cm}^{-3}$  [31]. Calculated densities are 7.53, 7.97, and  $8.04 \text{ g cm}^{-3}$  for ( $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ )<sub>2</sub>B, ( $\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05}$ )<sub>2</sub>B, and ( $\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05}$ )<sub>2</sub>B, respectively. Structural information was obtained by X-ray diffraction (XRD) with the use of TUR-M62 diffractometer (HZG4 goniometer) with  $\text{CoK}_\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$ ) in Bragg-Brentano geometry. The thermal stability of as-quenched samples was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), in the temperature range from 100 to  $850^\circ\text{C}$ , at a heating rate of

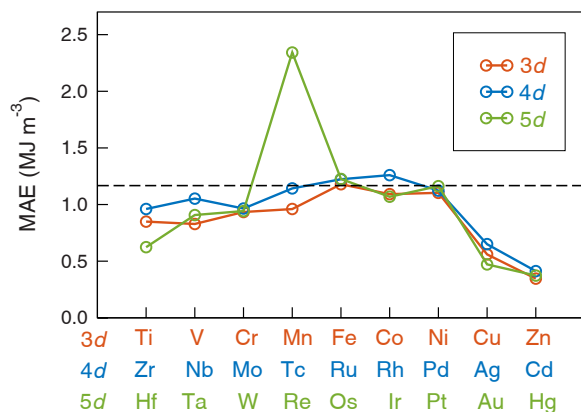
10 K min<sup>-1</sup>, using Netzsch DSC 404 apparatus. Magnetic hysteresis loops were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM) option in the Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS). Magnetization measurements at high temperatures were collected using a homemade VSM. In order to obtain information on the local <sup>57</sup>Fe environment, <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy measurements were made at room temperature. The hyperfine structure was modeled by least-square fitting using NORMOS program [32]. An unconventional radio-frequency-Mössbauer technique was used to study the effect of the chemical composition on the physical properties of amorphous alloys. The spectra were measured when the samples were exposed to a radio-frequency magnetic field from 0 to 18 Oe at 61.8 MHz.

### 3. Results and discussion

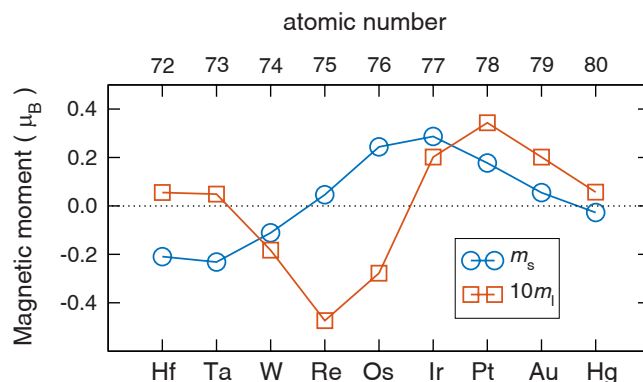
#### 3.1. Density functional theory calculations

(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>B shows the highest value of magnetocrystalline anisotropy among the (Fe,Co)<sub>2</sub>B tetragonal alloys [11,24]. To further increase the MAE of this material, one strategy is to combine it with elements from the *d*-block, particularly from 5*d*-series [11]. Previously, when examining the impact of the 5*d* substitutions from the first principles, by applying atomic sphere approximation (ASA), Edström and coworkers [11] stated that the positive effect on the MAE of (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>B should be due to the doping of W and Re. While the growth of MAE due to the alloying with Re was confirmed experimentally, problems with the preparation of single-phase samples with W prevented from evaluating this prediction [11]. In this work, we perform similar calculations, but using the full-potential approach instead atomic sphere approximation and extending the range of dopants tested. Moreover, we were successful in synthesis of single phase W-containing alloy, what enabled us to make comprehensive analysis. Fig. 2 shows the results of our calculations of the influence of 3*d*-, 4*d*-, and 5*d*-substitutions on the MAE of (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>B. We see a maximum of MAE in the middle of each series, but a significant increase in MAE was observed only for (Fe<sub>0.66</sub>Co<sub>0.28</sub>Re<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>B. However, given the above arguments, we decided that both compositions, with W and with Re, would be subjected to thorough theoretical and experimental analysis.

It has been shown previously, that the growth in the MAE seen for W and Re dopants is primarily due to the strong spin-orbit coupling of 5*d* element. However, other changes in the electronic structure also have an impact on MAE [11,33]. The calculations from this work predict that the MAE increases from 1.17 MJ m<sup>-3</sup> for



**Fig. 2.** Magnetocrystalline anisotropy energy (MAE) for (Fe<sub>0.66</sub>Co<sub>0.28</sub>M<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>B alloys, where M stands for 3*d*, 4*d*, and 5*d* elements. The calculation was performed using FPLO18 code with PBE functional. The dashed line means the calculated MAE of (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>B (1.17 MJ m<sup>-3</sup>). The alloy model is prepared using a supercell combined with a virtual crystal approximation (VCA).



**Fig. 3.** Spin (*m<sub>s</sub>*) and orbital (*m<sub>l</sub>*) magnetic moments of 5*d* transition metal impurities M in (Fe<sub>0.66</sub>Co<sub>0.28</sub>M<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>B alloys as calculated for spin quantization axis along *c*-axis. The calculation was performed using FPLO18 code with PBE functional.

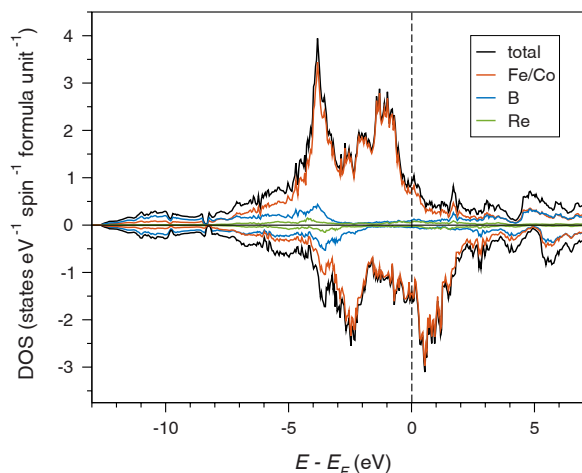
(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>B to about 2.34 MJ m<sup>-3</sup> for (Fe<sub>0.66</sub>Co<sub>0.28</sub>Re<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>B. Although the qualitative results obtained are reliable, the exact values we have determined are subject to a known error of the virtual crystal approximation (VCA). Thus, we estimate that the exact MAE values are overestimated by about 2–4 times compared to experiment [11]. Before we proceed to a detailed analysis of the compositions with W and Re, we would like to present how the magnetic moments induced on 5*d* dopants change along the 5*d*-series. Fig. 3 shows the calculated spin and orbital magnetic moments on 5*d* transition metal impurities M in (Fe<sub>0.66</sub>Co<sub>0.28</sub>M<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>B alloys. The spin magnetic moments of the early 5*d* impurities (Hf, Ta, W) are coupled antiferromagnetically to the Fe/Co moments, while the moments of the late 5*d* elements are coupled to Fe/Co ferromagnetically, except Hg. The calculated spin moments take values between approximately -0.2 and 0.3 μ<sub>B</sub> atom<sup>-1</sup>. The above results can be compared with the previously studied behavior of the 5*d* impurities in the Fe matrix [34]. The measured local magnetic moments of 5*d* impurities in the Fe matrix show a similar trend along the series as the calculated spin moments, with a transition between antiferromagnetic and ferromagnetic coupling located between Os and Ir, and with magnetic moment values ranging from -0.4–0.5 μ<sub>B</sub> atom<sup>-1</sup> [34]. The shift of the transition point between antiferromagnetic and ferromagnetic coupling, observed in our system between W and Re, in relation to the pure Fe matrix, is due to the presence of Co, causing an increase in the number of electrons in our alloy and results from comparing the calculated spin magnetic moment with the measured total moment. Simultaneously, the decrease of magnetic moment values in respect to the Fe matrix most probably results from the relatively high share of non-magnetic B atoms in the alloy, leading to the reduction of magnetic moments on Fe/Co atoms. The discussed above results of measurements for 5*d* impurities in the Fe matrix were initially theoretically predicted using the first-principles methods [35,36]. Returning to the results shown in Fig. 3, we further notice that the function of orbital moment dependence on the type of 5*d* impurity resembles the course of the sinus function with a minimum and maximum on the negative and positive side of the value range. Very similar behavior for 5*d* impurities in Fe matrix has been predicted previously, with the minimum for Os and maximum for Pt [36]. We have also presented similar results for 5*d* impurities in Fe<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub> compound [33].

Table 1 presents the spin (*m<sub>s</sub>*) and orbital (*m<sub>l</sub>*) magnetic moments of considered compositions: (Fe<sub>0.66</sub>Co<sub>0.28</sub>W<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>B, (Fe<sub>0.66</sub>Co<sub>0.28</sub>Re<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>B, and (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>B. The *m<sub>l</sub>* on the virtual Fe/Co atom is relatively low and underestimated by application of PBE approximation. For (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>B the *m<sub>s</sub>* on virtual Fe/Co atom is equal to 1.81 μ<sub>B</sub> and the induced *m<sub>s</sub>* on B is equal to -0.22 μ<sub>B</sub>. The substitution of the considered alloy with W and Re leads to a

**Table 1**

Spin ( $m_s$ ) and orbital ( $m_l$ ) magnetic moments [ $\mu_B$  (atom or formula unit) $^{-1}$ ] of  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{W}_{0.06})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  as calculated for spin quantization axis along the  $c$ -axis. The calculation was performed using fully-relativistic FPLO18 code with PBE functional.

	$(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{W}_{0.06})_2\text{B}$		$(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06})_2\text{B}$		$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$	
	$m_s$	$m_l$	$m_s$	$m_l$	$m_s$	$m_l$
Fe/Co	1.67	0.04	1.69	0.05	1.81	0.04
B	-0.18	0.00	-0.18	0.00	-0.22	0.00
M	-0.11	-0.02	0.05	-0.05	–	–
total	2.93	0.08	2.99	0.08	3.41	0.09

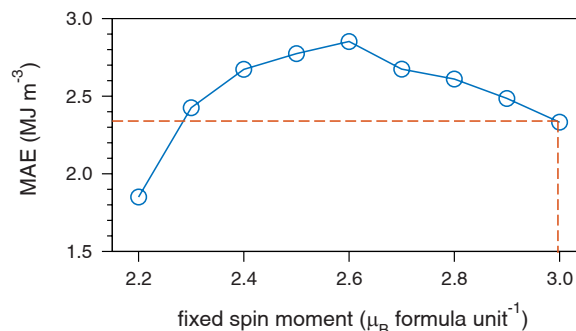


**Fig. 4.** Densities of states (DOS) of  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06})_2\text{B}$  alloy. The model is combined of supercell and virtual crystal approximation (VCA). The calculation was performed using FPLO18 code with PBE functional.

reduction of several percent of  $m_s$  on both virtual Fe/Co atom and B, whereas the small induced magnetic moments on W and Re have been discussed before. In summary, the admixture of W and Re leads to a total moment per formula unit of  $2.93 \mu_B$  for  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{W}_{0.06})_2\text{B}$  and  $2.99 \mu_B$  for  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06})_2\text{B}$ , as compared to  $3.41 \mu_B$  for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ .

The discussed spin polarization is clearly visible on the plot of spin-polarized densities of states (DOS) of  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06})_2\text{B}$ , see Fig. 4. The plot covers the range of the valence band of several eV's around the Fermi level. The main contribution comes from Fe/Co 3d orbitals. Contribution from Re, although noticeably small, leads to changes in the band structure leading to the doubling of the MAE. These changes are barely visible in this scale, but can be traced on a scale of tenths of eV around the Fermi level [11].

The experiments have shown that the magnetic anisotropy constants of some  $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$  alloys change significantly with temperature [24]. However, for Co concentration  $x = 0.3$  it behaves rather conventional, monotonically decreasing with temperature [24]. The question arises, whether this behavior will also be true for the  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  sample doped with Re? To answer it, we calculate how the MAE changes with the reduction of the spin magnetic moment. Our conclusion is based on the expected relationship, that an increase in temperature causes a decrease in a magnetic moment [11]. In this way, by studying magnetic moment reduction, we gain insight into the behavior of MAE with temperature. In Fig. 5 we present the plot of MAE as a function of the fixed spin magnetic moment for  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06})_2\text{B}$  alloy. As the magnetic moment decreases, the MAE first increases to about  $2.9 \text{ MJ m}^{-3}$  and then begins to decrease, reaching its initial value of about  $2.4 \text{ MJ m}^{-3}$  at about 25% of the moment decrease ( $m_s = 2.3 \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ ). As it has been shown experimentally for similar alloy  $(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_2\text{B}$  [11], a decrease in magnetization of about 25% occurs at about 700 K. Thus we



**Fig. 5.** Magnetocrystalline anisotropy energy (MAE) of  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06})_2\text{B}$  alloy as a function of the fixed spin magnetic moment. The dashed line means MAE equal to  $2.34 \text{ MJ m}^{-3}$  for equilibrium spin magnetic moment  $2.99 \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ . The calculation was performed using FPLO18 code with PBE functional. The model is combined of supercell and virtual crystal approximation (VCA).

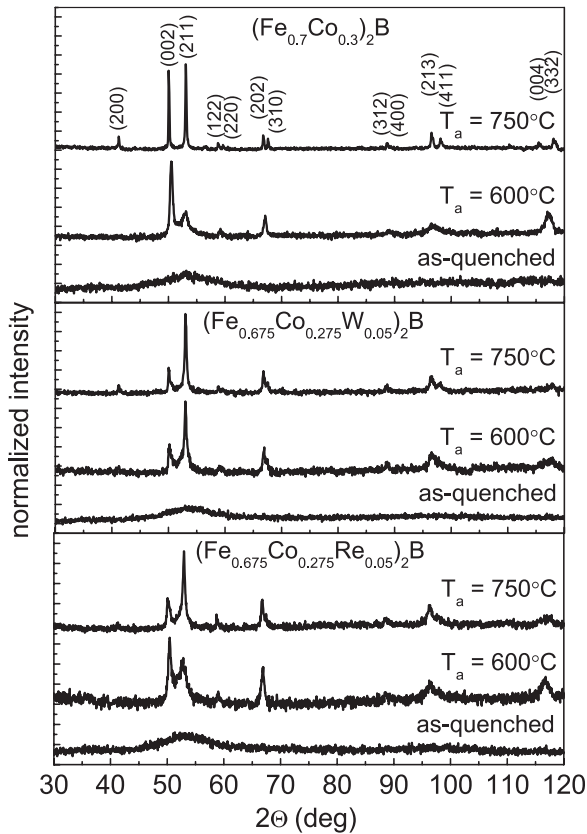
would expect that the predicted large MAE of  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06})_2\text{B}$  will be stable up to relatively high temperatures. However, thermal effects can also affect the electronic structure in other ways than just destabilizing magnetic interactions, leading to a subsequent decrease in MAE.

### 3.2. Structural characterization

X-ray diffraction measurements were performed mainly to characterize as-quenched samples, their transformation route during heat treatment, and to confirm single phase character of annealed samples. Results for as-quenched and annealed  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys are shown in Fig. 6. All samples are amorphous in the as-quenched state and crystallize into tetragonal  $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$  structure ( $\text{CuAl}_2$ -type with the  $I4/mcm$  space group) [37] after annealing. A similar situation has already been reported for Co-B systems [31]. The shortest interatomic distances  $R$  are equal to 2.44, 2.42, and 2.45 Å for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$ , respectively. These values are slightly larger than the average of interatomic distances between different atoms in the calculated  $\text{FeCoB}$  relaxed tetragonal structure, where  $R$  is equal to 2.35 Å [38]. Comparable results have been also obtained for amorphous alloy  $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}\text{Zr}_{70}\text{B}_{30}\text{Cu}_{10}$  ( $R = 2.53 \text{ Å}$ ) [39]. The position  $8h$  of Co atoms in tetragonal  $\text{Co}_2\text{B}$  phase [40] and Fe atoms in  $\text{Fe}_2\text{B}$  phase are slightly different. With the increase of annealing temperature, some peaks ( $68^\circ$ ,  $97^\circ$ , and  $116^\circ$ ) split into two independent reflections. Moreover, alteration of the intensity ratio of (002) and (211) reflections is observed after isothermal annealing at  $750^\circ\text{C}$  and already at  $600^\circ\text{C}$  for  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ . The (200) reflection appeared only after annealing at  $750^\circ\text{C}$  and its intensity is relatively low. Lattice parameters were calculated by the use of the Rietveld method and are in agreement with values used for theoretical calculation and also similar to those reported before [11,41]. Lattice parameters strongly depend on the annealing temperature and chemical composition of the alloys, as shown in Table 2. With the increasing annealing temperature, lattice parameter  $a$  decreases and  $c$  increases, as in Ref. [24].

### 3.3. Thermal stability

Calorimetric measurements were performed to determine thermal stability of amorphous phase and characteristic temperatures of crystallization of tetragonal phase, see Fig. 7. For each case, one distinct exothermic reaction is observed between 500 and  $600^\circ\text{C}$ . Small exothermic effects were also detected at around  $800^\circ\text{C}$  for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$ . The onset temperature of crystallization ( $T_{\text{onset}}$ ) for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  sample is equal to  $536^\circ\text{C}$ ,



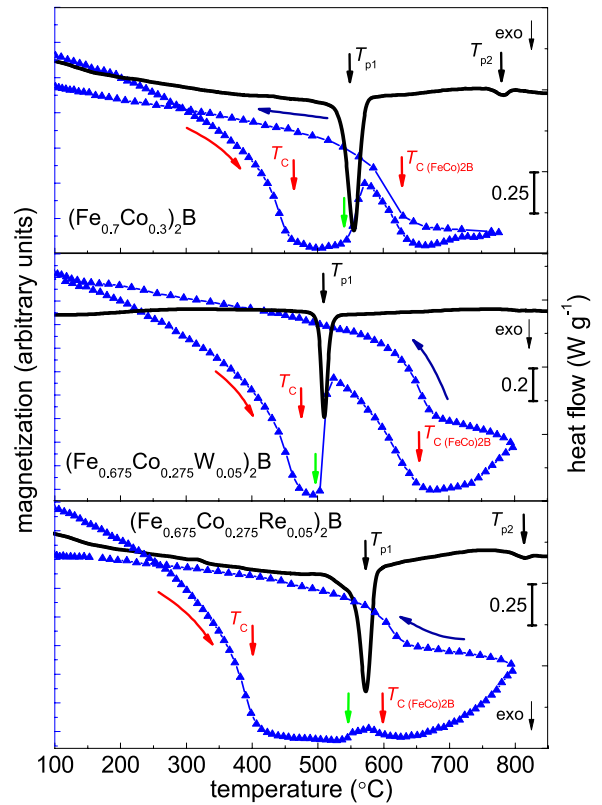
**Fig. 6.** X-ray diffraction patterns of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys in as-quenched state and annealed at  $T_a = 600$  and  $750^\circ\text{C}$  for 60 min. Miller indexes of  $\text{CuAl}_2$ -type structure are assigned.

**Table 2**

Lattice parameters and their ratio determined from X-ray diffraction analysis for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys after isothermal annealing at annealing temperature  $T_a$  equal to 600 and  $750^\circ\text{C}$  for 60 min.

alloy	$T_a$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$a$ [ $\text{\AA}$ ]	$c$ [ $\text{\AA}$ ]	$c/a$
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$	600	5.128	4.192	0.817
	750	5.084	4.228	0.831
$(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$	600	5.100	4.214	0.826
	750	5.092	4.224	0.829
$(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$	600	5.150	4.199	0.815
	750	5.107	4.222	0.826

with maxima of phase transitions for the first and the second process at  $T_{p1} = 551^\circ\text{C}$  and  $T_{p2} = 780^\circ\text{C}$ . Their enthalpies are equal to  $\Delta H_1 \approx 109 \text{ J g}^{-1}$  and  $\Delta H_2 \approx 4 \text{ J g}^{-1}$ .  $T_{\text{onset}}$  for  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  decreases to  $503^\circ\text{C}$ , indicating lower thermal stability than for the  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloy ( $T_{p1} = 510^\circ\text{C}$  and  $\Delta H_1 \approx 121 \text{ J g}^{-1}$ ). In the case of Re substitution  $T_{\text{onset}} = 560^\circ\text{C}$  indicates higher thermal stability in comparison to  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ . As mentioned above, two-phase transitions were detected in Re-doped alloy, where  $T_{p1} = 574^\circ\text{C}$ ,  $T_{p2} = 815^\circ\text{C}$ , and  $\Delta H_1 \approx 112 \text{ J g}^{-1}$ ,  $\Delta H_2 \approx 3 \text{ J g}^{-1}$ , respectively. In all the investigated alloys, the first crystallization peak occurs at higher temperatures than determined previously by Spassov and Diakovich for amorphous  $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{4}\text{B}_{20}$  alloy [42]. It can be associated with higher boron content as has been shown by Fukamichi et al. [43]. Authors have proposed that an increase of boron content in amorphous Fe-B alloys leads to enhancement of crystallization temperature. Differences in  $T_{\text{onset}}$  are governed by changing atomic packing, which in turn is related to the shortest interatomic distances.  $T_{\text{onset}}$  for  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  alloy is the lowest and coincides with the lowest calculated  $R$  value. Table 3.



**Fig. 7.** Thermomagnetic curves (blue points) set with differential scanning calorimetry traces (black line) for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys in the as-quenched state, measured at heating and cooling rates of  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Thermomagnetic curves were collected in a magnetic field of  $2.5 \text{ kOe}$ .

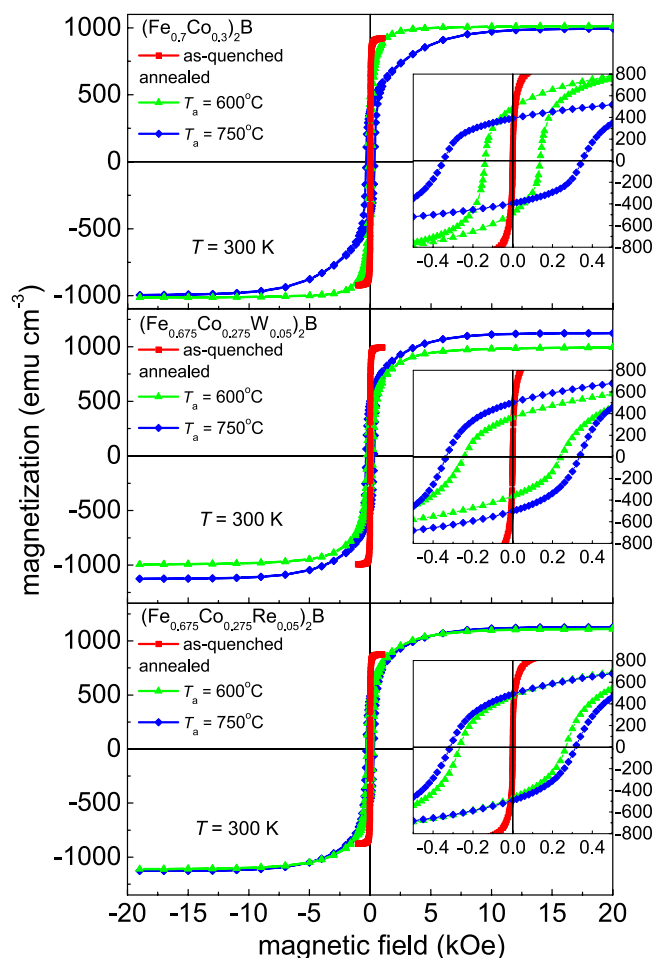
**Table 3**

Thermal properties as maxima of phase transitions for the first and the second process ( $T_{p1}$  and  $T_{p2}$ ), enthalpies of phase transition for the first and the second process  $\Delta H_1$  and  $\Delta H_2$  of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys in as-quenched state.

alloy	$T_{p1}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{p2}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta H_1$ [ $\text{J g}^{-1}$ ]	$\Delta H_2$ [ $\text{J g}^{-1}$ ]
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$	551	780	109	4
$(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$	510	–	121	–
$(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$	574	815	112	3

### 3.4. Magnetic properties

The magnetic properties of as-quenched and annealed samples were measured especially to determine the influence of  $5d$  elements (to make a firm comparison with DFT results), especially for W-containing sample, which was synthesized in single phase tetragonal structure for the first time. Thermomagnetic measurements (performed in an external magnetic field of  $2.5 \text{ kOe}$ , with a heating and cooling rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ ) play a key role, when compared with X-ray diffraction and calorimetric data. Thermomagnetic and differential scanning calorimetry curves for the amorphous alloys are shown in Fig. 7. Curie temperatures for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  are equal to  $444$  and  $456^\circ\text{C}$ , respectively.  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloy has the lowest  $T_C = 391^\circ\text{C}$ . The determined  $T_C$  are higher than those reported for Fe-Co-B alloys [44], which may be related to higher boron content [43]. Above  $T_C$ , at about  $550^\circ\text{C}$ , the thermomagnetic curve rises as a result of crystallization of  $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$  phase for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloy. Similar behavior is observed in the  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  ribbon, where magnetization rises at about  $500^\circ\text{C}$ , but with a further decrease of magnetization to zero due to ferromagnetic-paramagnetic transition of  $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$



**Fig. 8.** Magnetic hysteresis loops measured at room temperature for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys in as-quenched state and after annealing at  $T_a$  equal to 600 and 750°C for 60 min.

phase at 634°C. The determined  $T_C$  is lower than 662°C reported before for this compound [41]. As expected, magnetization increases at  $T_C$  during cooling. The crystallization temperature of  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  is equal to about 550°C, which is close to Curie temperature for the  $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$  phase. Thus, the crystallization process induces only a slight increase in magnetization.

Since the ribbons in the as-quenched state reached magnetization saturation ( $M_s$ ) in a magnetic field of 0.5 kOe, the measurements for these alloys were performed up to the magnetic field of 20 kOe, see Fig. 8.  $M_s$  is equal to 922, 993, and 876  $\text{emu cm}^{-3}$  for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$ , respectively. Magnetization saturation is reached at about 15 kOe for all three ribbons after annealing and is higher than for the as-quenched samples. For alloys with W and Re substitutions, magnetization saturation increases with isothermal annealing temperature and for  $T_a = 750^\circ\text{C}$  is equal to 1124 and 1126  $\text{emu cm}^{-3}$  for alloys with W and Re atoms, respectively. In the case of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloy,  $M_s$  after isothermal annealing at 750°C is equal to 995  $\text{emu cm}^{-3}$  and is lower than for the sample annealed at 600°C ( $M_s = 1012 \text{ emu cm}^{-3}$ ). The value of magnetic moment is higher for the substituted samples than for the parent  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloy, see Table 4, which contradicts our calculations in which we observed inverse relation.

This discrepancy can be connected with samples' microstructure, crystallinity, crystallite size, morphology. These factors are not taken into account in conducted calculations. According to this additional scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) measurements were made for the alloys

**Table 4**

Magnetic properties such as Curie temperature ( $T_C$ ), saturation magnetization ( $M_s$ ), coercive field ( $H_c$ ), and magnetic moment per formula unit ( $m$ ) of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys in as-quenched state and after isothermal annealing at temperatures ( $T_a$ ) equal to 600 and 750°C for 60 min.

alloy	$T_a$ [°C]	$T_C$ [°C]	$M_s$ [ $\text{emu cm}^{-3}$ ]	$H_c$ [Oe]	$m$ [ $\mu\text{B f.u.}^{-1}$ ]
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$	as-quenched	458	922	10	
	600		1012	138	2.99
	750		995	348	2.94
$(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$	as-quenched	456	993	10	
	600		994	243	3.06
	750		1124	335	3.46
$(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$	as-quenched	391	876	10	
	600		1111	267	3.39
	750		1126	315	3.44

**Table 5**

The average crystallite size ( $D$ ) and lattice strain ( $\epsilon$ ) determined on the basis of Williamson-Hall method for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys after isothermal annealing at annealing temperature  $T_a$  equal to 600 and 750°C for 60 min [46].

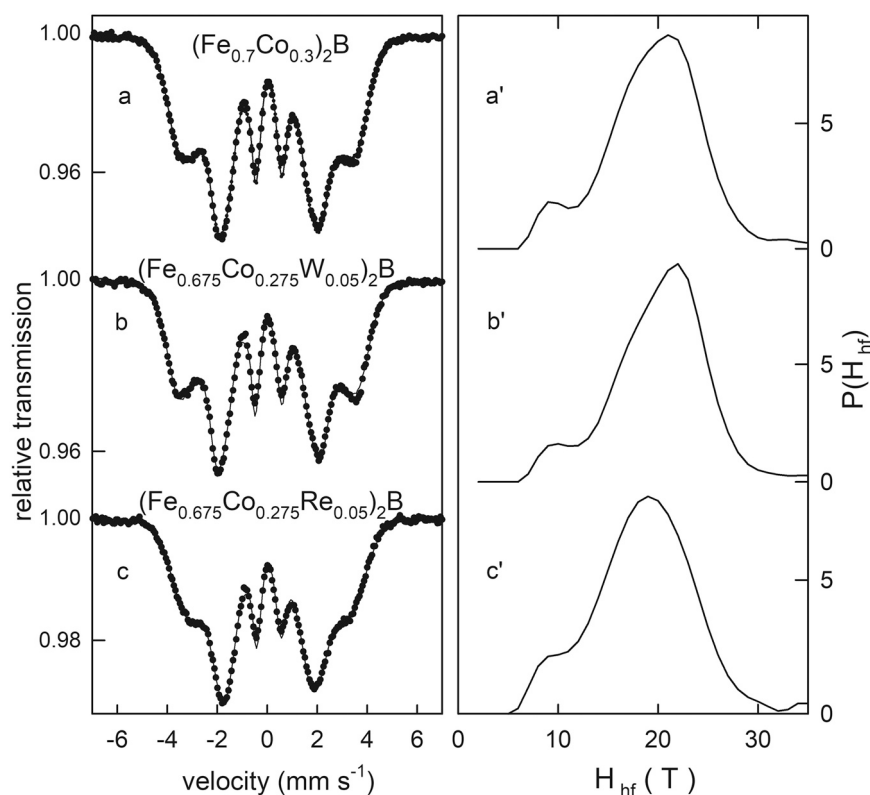
alloy	$T_a$ [°C]	$D$ [nm]	$\epsilon \times 10^{-3}$
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$	600	$30 \pm 25$	$2.2 \pm 2.0$
	750	$150 \pm 61$	$1.1 \pm 0.2$
$(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$	600	$32 \pm 17$	$1.5 \pm 1.4$
	750	$45 \pm 29$	$1.3 \pm 1.2$
$(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$	600	$30 \pm 25$	$3.6 \pm 2.8$
	750	$24 \pm 17$	$2.6 \pm 2.2$

annealed at 750°C (see Supplementary Fig. S1–S3). SEM micrographs and elemental maps show quite uniform microstructure and uniform distribution of elements in a microscale. Moreover, Williamson-Hall analysis was performed to determine changes in average crystallite size and lattice strain in annealed samples (see Table 5). Due to rather large uncertainties we are able to comment on some general trends. At first, the values of lattice strain are similar for analysed samples. Therefore, narrowing of X-ray diffraction peaks after annealing at 750°C can be ascribed to the increase of average crystallite size mostly. Even though the onset of crystallization of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  is higher than that determined for  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  and similar to the onset temperature of  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$ , we observe significant increase of average crystallite size for the parent alloy. It suggests that the presence of Re and W restrains the growth of crystallites. Such effect and differences in crystallite size and morphology of annealed samples are surely responsible for observed discrepancies in magnetic properties. A low coercive fields ( $H_c$ ), on the order of a few Oe, were obtained for as-quenched alloys, which is typical for amorphous materials. Isothermal annealing at 600°C leads to an increase of coercive field values up to 138, 243, and 267 Oe for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$ , respectively.  $H_c$ 's for substituted samples confirmed previous theoretical results obtained by Edström and coworkers [11]. Annealing at  $T_a = 750^\circ\text{C}$  improves the coercive field to the range of 315–348 Oe. The values obtained are still below the threshold of permanent magnets applications, but one has to bear in mind that these values can be maximized by further processing e.g. by magnetic field annealing or combined high pressure torsion and heat treatment [45].

### 3.5. Mössbauer spectroscopy

#### 3.5.1. Transmission Mössbauer spectroscopy

Transmission and rf-Mössbauer spectroscopy studies were performed to confirm conclusions drawn on the basis of structural and magnetic measurements and to determine microscopic mechanisms underlying the effect of 5d elements substitution. Mössbauer spectra



**Fig. 9.** Mössbauer spectra and hyperfine field ( $H_{hf}$ ) distributions of (a) and (a')  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ , (b) and (b')  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and (c), (c')  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys in as-quenched state.

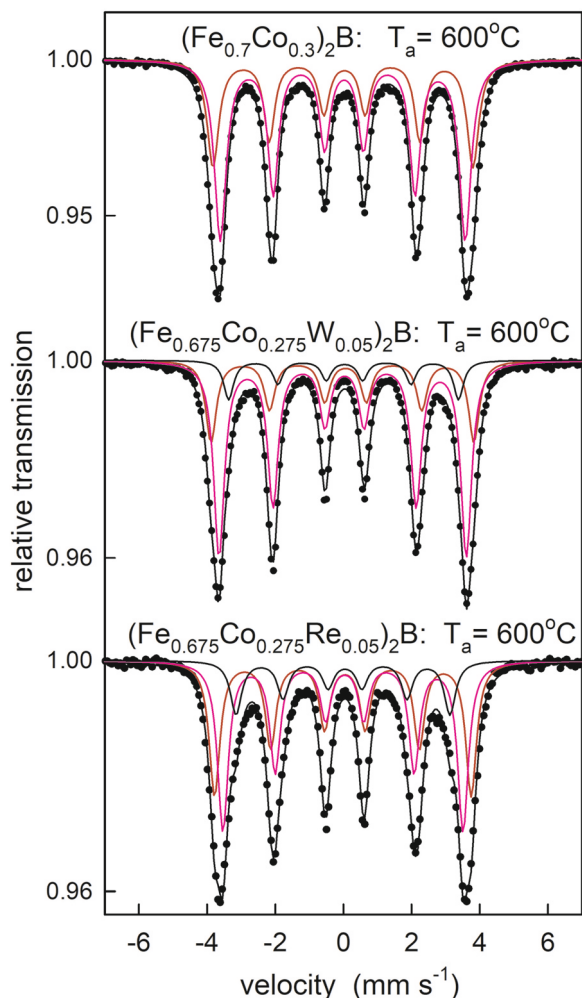
shown in Fig. 9 confirmed the amorphous structure for all three alloys in the as-quenched state. The spectra reveal unresolved magnetic hyperfine structures due to the lack of long-range order. The diversity of atomic environments around Fe nuclei in the amorphous phase is clearly visible in the broad hyperfine field distributions extracted from the spectra, see Fig. 9. The dominating broad peak at about 20 T is accompanied by a small one at a reduced hyperfine field of about 9 T, related to minor Fe-depleted regions. The average magnetic hyperfine field determined for the as-quenched  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloy is 20.1 T. For the alloy with W substitution this value is somewhat larger (20.6 T), while for the alloy with Re it is smaller and equals about 19 T. A similar trend is observed for saturation magnetization, see Table 4. The value of  $M_s$  was significantly higher for  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  as compared with the non-substituted and Re-substituted alloys.

Mössbauer spectra obtained for alloys annealed at 600°C and 750°C showed a complete crystallization of the amorphous phase. The spectra collected for the alloys after annealing at 600°C for 60 min are shown in Fig. 10. The Mössbauer spectrum for the  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloy consists of two sextets, which is due to the Fe atoms occupying two magnetically inequivalent positions in the  $\text{Fe}_2\text{B}$  tetragonal structure. These sextets have slightly broadened lines due to incomplete crystalline order. The parameters of the hyperfine interactions related to these sextets are as follows: (1) hyperfine field  $H_{hf1} = 23.7$  T, isomer shift  $IS_1 = +0.12$  mm s<sup>-1</sup>, the relative spectral fraction  $A_1 = 38\%$  and (2)  $H_{hf2} = 22.3$  T,  $IS_2 = +0.11$  mm s<sup>-1</sup>,  $A_2 = 62\%$ . Typical hyperfine parameters for the  $\text{Fe}_2\text{B}$  crystal phase are  $H_{hf1} = 24.0$  T,  $H_{hf2} = 23.2$  T, and the isomer shift of  $+0.17$  mm s<sup>-1</sup> for both spectral components [47,48]. Thus, substitution of Co for Fe reduces the value of the hyperfine field in the alloy, which was also observed for the  $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$  phase formed in the  $(\text{Fe},\text{Co})\text{-Pt-B}$  alloys [49]. For the substituted alloys, three sextets were

fitted in the Mössbauer spectra, see Fig. 10. Parameters of the hyperfine interactions in all three alloys are presented in Table 6. For the first two sextets, the hyperfine parameters are similar to those for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ . The appearance of a third sextet with a significantly reduced hyperfine field (20–21 T) appears to be the result of substitution of Re or W elements that form an additional defect position. The Mössbauer spectra obtained after annealing at 750°C, see Fig. 11, were fitted in the same way as the spectra for 600°C. The hyperfine parameters of all three sextets are generally similar to those determined after annealing at 600°C, see Table 6. However, the width of the sextet lines became narrower, indicating a well-crystallized structure after annealing at 750°C. The hyperfine parameters of  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  alloy annealed at 600°C are comparable to those determined for the sample annealed at 750°C. It is worth noting that such consistency was also observed for lattice parameter, see Table 2. This is the effect of the lowest crystallization temperature ( $T_{p1} = 510^\circ\text{C}$ ) among all studied systems (Fig. 7). This indicates that the  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  alloy is in fully crystallized and ordered form at the lowest annealing temperature already. For the other two alloys, changes in the relative fractions of the sub-spectra are related to atomic ordering as the annealing temperature increases up to 750°C, see Table 6. Based on the analysis of the Mössbauer spectra of all samples annealed at 750°C, it appears that the additional substitution-related sextet ( $A_3$ ) partially replaces both main spectral components ( $A_1$  and  $A_2$ ). A substantial difference is observed in the relative spectral contribution of this additional component, which is significantly larger for the Re-substituted alloy than for the W-substituted one.

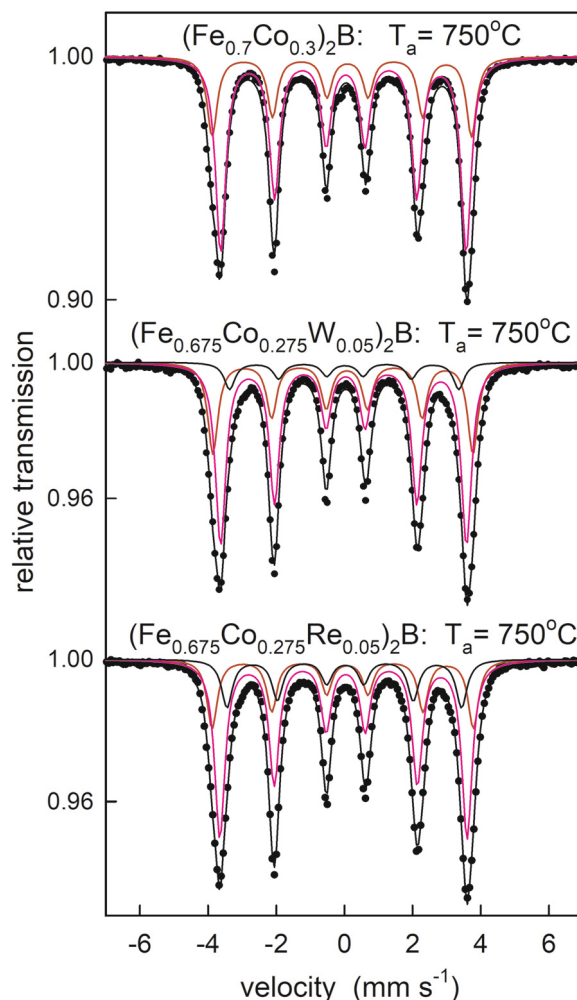
### 3.5.2. rf-Mössbauer spectroscopy

The influence of chemical composition in the amorphous alloys was studied by the unconventional rf-Mössbauer technique



**Fig. 10.** Mössbauer spectra of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys after annealing at  $T_a = 600^\circ\text{C}$  for 60 min.

described in detail elsewhere [50]. As the most representative example, the Mössbauer spectra obtained for the  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloy are shown in Fig. 12. The rf-Mössbauer spectra reveal that the amorphous alloy is magnetically soft with a low coercive field in the range of a few Oe as evidenced by significant narrowing of the magnetically split sextet, which is clearly seen



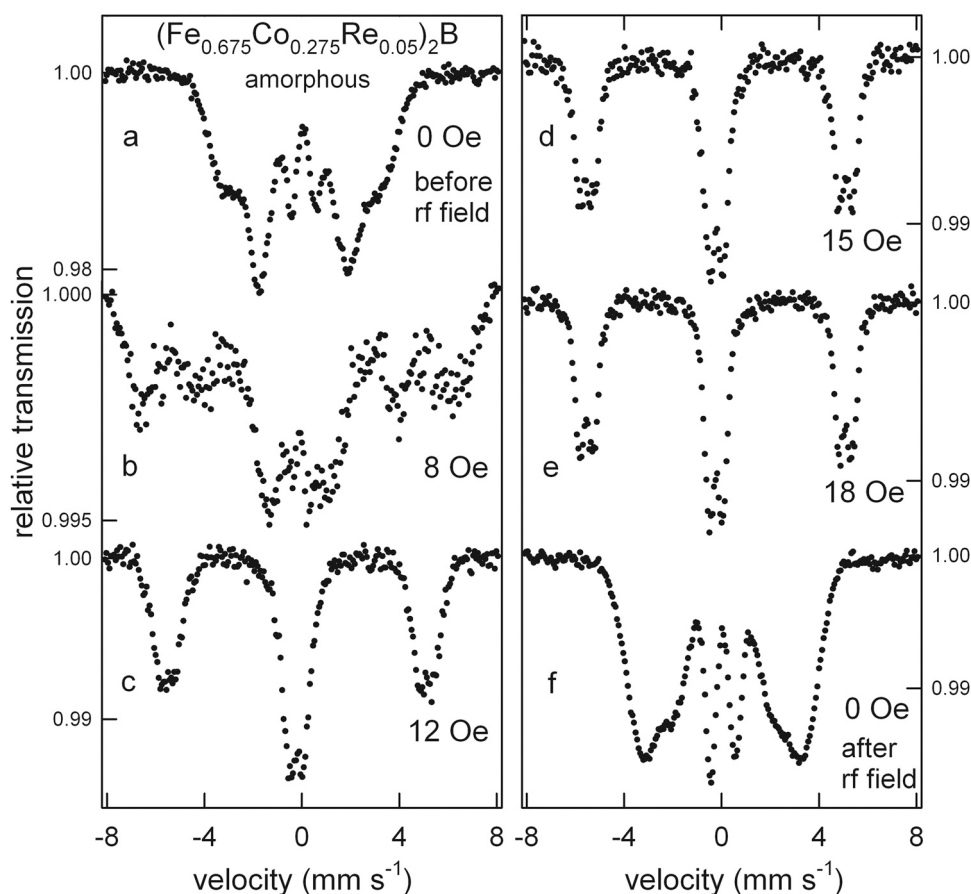
**Fig. 11.** Mössbauer spectra of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys after annealing at  $T_a = 750^\circ\text{C}$  for 60 min.

already at about 8 Oe, see Fig. 12(b). As the radio-frequency field intensity increases, a complete collapse of the magnetic hyperfine structure into a non-magnetic quadrupole doublet is observed, see Fig. 12(c)-12(e). The rf-collapse effect is due to the fast magnetization reversal, induced by the rf field, which leads to averaging of the hyperfine field to zero [50]. This means that the intensity of the

**Table 6**

The values of hyperfine field ( $H_{hf}$ ), isomer shift ( $IS$ ), quadrupole shift ( $QS$ ), and relative spectral area of each sextet ( $A$ ) for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloys after annealing at 600 and 750°C for 60 min.

	$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$		$(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$		$(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$	
$T_a$ [ $^\circ\text{C}$ ]	600	750	600	750	600	750
$H_{hf1}$ [T]	23.7	23.7	23.4	23.8	24.0	23.8
$H_{hf2}$ [T]	22.3	22.4	21.9	22.5	22.6	22.5
$H_{hf3}$ [T]	–	–	19.5	21.4	21.2	21.1
$IS_1$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12
$IS_2$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.11
$IS_3$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	–	–	0.12	0.12	0.11	0.11
$QS_1$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	–0.04	–0.16	–0.06	–0.13	–0.10	–0.12
$QS_2$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	–0.04	–0.06	–0.05	–0.06	–0.05	–0.06
$QS_3$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	–	–	–0.06	–0.03	–0.03	–0.03
$A_1$ [%]	38	29	38	24	25	25
$A_2$ [%]	62	71	45	58	62	64
$A_3$ [%]	–	–	17	18	13	11



**Fig. 12.** rf-Mössbauer spectra of the amorphous  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloy in various rf-fields.

applied rf-field is large enough to overcome the local magnetic anisotropy field. The rf field also has another effect whereby sidebands appear in the spectrum [50]. The rf sidebands visible at about  $\pm 5 \text{ mm s}^{-1}$  reflect the shape of the collapsed spectrum, i.e. quadrupole doublets, see Fig. 12(c)–12(e). Their high intensity indicates that the alloy has large magnetostriction. The spectrum recorded after exposure to the rf field shows that the sample has retained an amorphous structure, see Fig. 12(a), 12(f). The average hyperfine field is 18.9 T, which is actually identical to that of the as-quenched alloy. The slightly different shape of the spectrum obtained after rf field exposure in comparison with the spectrum of the as-quenched sample is related to a significant reduction in the intensity of the second and fifth lines. This indicates a change from a preferential in-plane spin alignment for the as-quenched alloy to a more out-of-

plane arrangement after rf field exposure. The most probable reason for this feature is related to surface stresses induced by the formation of some crystallites on the surface of the ribbon (surface crystallization), while the bulk of the ribbon remains amorphous.

A similar dependence of the rf-Mössbauer spectra was recorded for the  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  amorphous alloy, see Fig. 13. A narrowing of the magnetic hyperfine structure is observed at 10 Oe, while the complete rf-collapse effect occurs at the rf field intensity of 12 Oe, see Fig. 13(b)–13(d). The rf sidebands are significantly less intense than those observed for Re substitution, strongly suggesting smaller magnetostriction of the non-substituted alloy. In contrast to the  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  ribbon, which remained fully amorphous after exposure to the rf field, the  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloy starts to crystallize at the intensity of about 12 Oe. The Mössbauer spectrum

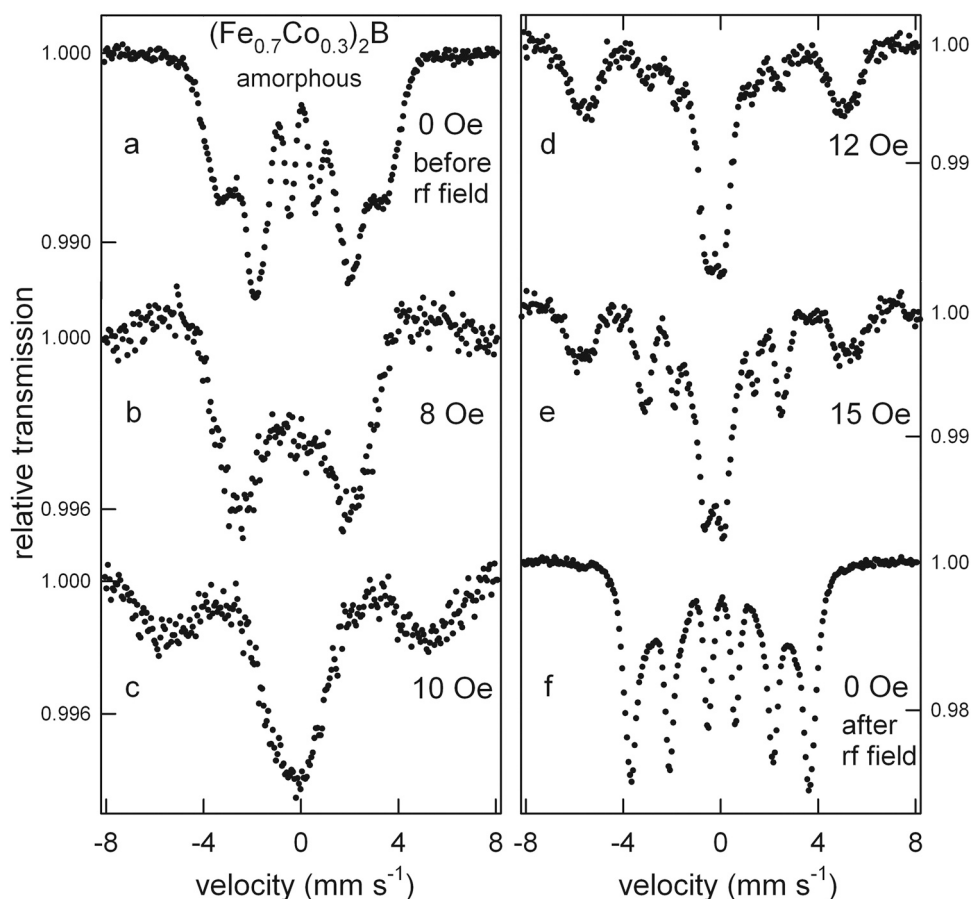


Fig. 13. rf-Mössbauer spectra of the amorphous  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloy in various rf-fields.

recorded after exposure to the rf field is completely different from the spectrum of the as-quenched alloy, see Fig. 13(a) and 13(f), but similar to that of the annealed sample (Fig. 10). This indicates that the amorphous phase present in the as-quenched alloy was almost completely crystallized when the sample was exposed to the rf field of 15 Oe. For the  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  alloy, the narrowing of the magnetically split sextet is barely visible at 10 Oe and higher rf fields (Fig. 14). The small rf sidebands observed for this sample are

evidence of non-zero magnetostriction. Furthermore, similarly to the case of the non-substituted alloy, the crystallization process starts at the rf field intensity of about 12 Oe, see Fig. 14(d), 14(e). The spectrum obtained after rf field exposure, see Fig. 14(f), resembles the corresponding spectrum of the undoped alloy shown in Fig. 13(f). Such rf field-induced crystallization, which was observed in the case of  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  amorphous alloys, has been previously reported for Co-containing amorphous alloys such

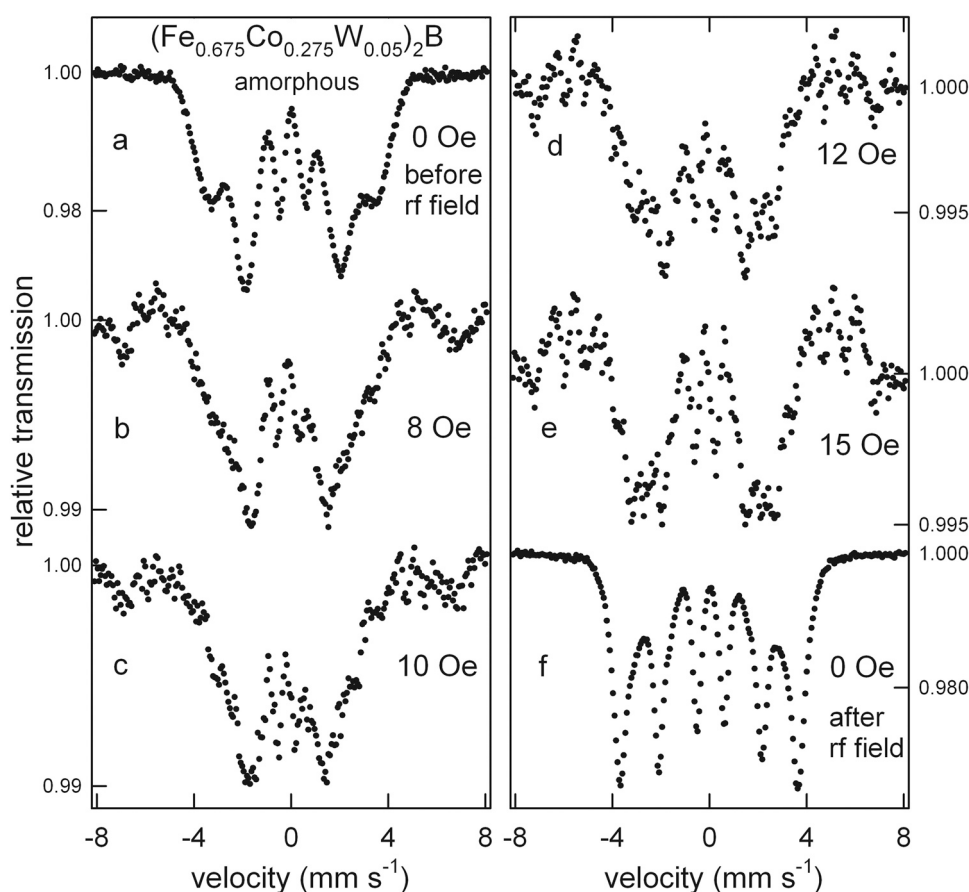


Fig. 14. rf-Mössbauer spectra of the amorphous  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  alloy in various rf-fields.

as  $\text{FeCoZrSi}$  [51]. The origin of rf-crystallization is most probably related to mechanical deformations forced in the samples by the rf field via magnetoacoustic vibrations [51]. It seems that among the  $\text{FeCoB}$  alloys studied, the addition of Re plays a crucial role in the stabilization of the amorphous phase.

#### 4. Conclusions

Density functional theory calculations and complementary experimental methods, as for example X-ray diffraction, magnetometry, and Mössbauer spectroscopy techniques were utilized to determine physical properties of  $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$  alloys with specific 5d substitutions. The main objective of the undertaken research was to evaluate their suitability as hard magnetic materials.

The first-principles calculation were applied to the systematic study of  $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$  alloys with 3d, 4d, and 5d substitutions. Their results show a twofold increase in magnetocrystalline anisotropy for  $(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.28}\text{Re}_{0.06})_2$ , from 1.17 to 2.34  $\text{MJ m}^{-3}$ . However, the determined values are significantly overestimated due to the use of the virtual crystal approximation. Calculations also show that no other dopants from the d-block introduce a significant improvement in magnetocrystalline anisotropy. In contrast to previous results, this means that no noticeable increase in magnetocrystalline anisotropy is predicted for the W-doped system. Calculations also indicate

relatively good temperature stability of the magnetocrystalline anisotropy of Re-doped alloy in the relevant temperature range up to 700 K. When  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  is doped with both Re or W, the total magnetization decreases by 12–14%.

$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$ , and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  precursors were synthesized by melt-spinning method. After annealing, all of the mentioned samples crystallized in a desired tetragonal  $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$  structure ( $\text{CuAl}_2$ -type with space group  $I4/mcm$ ). With increasing annealing temperature, we observed a decrease in  $a$  and an increase in  $c$  lattice parameter. Calorimetric measurements exhibit the presence of significant exothermic reaction in the range of 500–600°C for all the alloys considered. In addition, small exothermic effects were also detected at around 800°C for  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$ . Changes in the onset temperature are correlated with atomic packing and the shortest interatomic distances. The more densely packed structure (with shorter interatomic distances), the higher the value of the onset temperature and the higher is the thermal stability of amorphous phase. Due to this fact, the onset temperature for the alloy  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  is the lowest and coincides with the lowest estimated value of the shortest interatomic distance. Thermomagnetic measurements confirmed the crystallization of the  $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$  phase as evidenced by a decrease in magnetization at about 600°C ( $T_c$  of the  $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$  alloy). The value of magnetic moment is higher for the substituted samples than for

the parent  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloy, see Table IV, which contradicts our calculations in which we observed the inverse relation. At first, calculations do not take into account any extrinsic parameters, as for example those connected with samples microstructure. Secondly, even though all the alloys were isothermally annealed at the same temperatures, such treatment leads to crystallization products which differ by a quality of the crystalline structure for each composition due to variations in crystallization temperatures. So one has to bear in mind that the influence of these factors on the value of magnetic moment/magnetization for particular alloy, can have a bigger impact than simply the intrinsic effect of the W or Re substitution. Moreover, coercivity increased to above 300 Oe in all of the considered samples after crystallization of  $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$  phase, which  $T_C$  is just slightly dependent on 5d substitution. More importantly, both Re and W improve saturation magnetization of heat treated samples in comparison to parent  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  alloy.

Mössbauer spectroscopy measurements showed that the crystallization process of the amorphous alloys was completed after annealing at 750°C. In addition to the two non-equivalent iron sites in the tetragonal structure, an additional magnetic spectral component with a reduced hyperfine field was detected for both substituted alloys, indicating the presence of Re or W defect positions. The relative fraction of this substitution-related sextet was shown to be significantly higher for the  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{Re}_{0.05})_2\text{B}$  alloy than for the  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  one. Radio frequency Mössbauer studies showed that Re atoms stabilized the amorphous phase, while the alloys  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{B}$  and  $(\text{Fe}_{0.675}\text{Co}_{0.275}\text{W}_{0.05})_2\text{B}$  began to crystallize when exposed to an rf field of about 12 Oe. The higher stability of the Re-substituted amorphous alloy observed in rf-Mössbauer studies is consistent with the results of our thermomagnetic and differential scanning calorimetry measurements. As a result of undertaken research novel compositions with high potential due to the high values of magnetization saturation and Curie temperature were characterized. In spite of high values of the magnetic anisotropy energy predicted theoretically, the coercivity is limited to about 300 Oe, being still the weakest characteristic of considered materials. Nevertheless, coercivity as an extrinsic parameter, still can be improved by e.g. microstructural optimization.

#### CRediT authorship contribution statement

**Andrzej Musiał:** Writing – original draft, Formal analysis, Investigation. **Wojciech Marciniak:** Formal analysis. **Zbigniew Śniadecki:** Conceptualization, Writing – review & editing, Supervision. **Mirosław Werwiński:** Formal analysis, Investigation, Writing – review & editing. **Piotr Kuświk:** Investigation. **Bogdan Idzikowski:** Writing – review & editing, Supervision. **Mieszko Kołodziej:** Formal analysis, Writing – review. **Agnieszka Grabias:** Investigation, Writing – review & editing. **Michał Kopcewicz:** Supervision. **Jozef Marcin:** Investigation. **Jozef Kováč:** Investigation.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

AM work was supported by the National Science Centre, Poland, within the project No. 2016/23/N/ST3/03820. MW and WM

acknowledge the financial support of the National Science Centre Poland under the decision DEC-2018/30/E/ST3/00267. M. Kołodziej was financially supported by the project “Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii” (“Environmental interdisciplinary doctoral studies in nanotechnology”) No. POWR.03.02.00–00-I032/16 under the European Social Fund – Operational Programme Knowledge Education Development, Axis III Higher Education for Economy and Development, Action 3.2 PhD Programme. Part of the computations was performed on the resources provided by the Poznań Supercomputing and Networking Center (PSNC). We thank Justyna Rychły and Justyn Snarski-Adamski for help with language editing and discussion.

#### Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jallcom.2022.166047.

#### References

- [1] B. Das, R. Choudhary, R. Skomski, B. Balasubramanian, A.K. Pathak, D. Paudyal, D.J. Sellmyer, Anisotropy and orbital moment in Sm-Co permanent magnets, *Phys. Rev. B* 100 (2019) 024419.
- [2] Y. Toga, M. Nishino, S. Miyashita, T. Miyake, A. Sakuma, Anisotropy of exchange stiffness based on atomic-scale magnetic properties in the rare-earth permanent magnet  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , *Phys. Rev. B* 98 (2018) 054418.
- [3] J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, D. Sellmyer, Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets, *Acta Mater.* 158 (2018) 118.
- [4] K. Skokov, O. Gutfleisch, Heavy rare earth free, free rare earth and rare earth free magnets – vision and reality, *Scr. Mater.* 154 (2018) 289.
- [5] J. Mohapatra, J.P. Liu, Chapter 1 – Rare-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future, in: E. Brück (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, 27 Elsevier, 2018, pp. 1–57.
- [6] M. Sakurai, J.R. Chelikowsky, Metastable B-doped FeNi compounds for permanent magnets without rare earths, *Phys. Rev. Mater.* 4 (2020) 084402.
- [7] X. Zhao, C.-Z. Wang, Y. Yao, K.-M. Ho, Large magnetic anisotropy predicted for rare-earth-free  $\text{Fe}_{16-x}\text{Co}_x\text{N}_2$  alloys, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 224424.
- [8] K. Patel, J. Zhang, S. Ren, Rare-earth-free high energy product manganese-based magnetic materials, *Nanoscale* 10 (2018) 11701.
- [9] Y. Jia, Y. Wu, S. Zhao, S. Zuo, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, C. Jiang, H. Xu,  $\text{LiO}$  rare-earth-free permanent magnets: the effects of twinning versus dislocations in mn-al magnets, *Phys. Rev. Mater.* 4 (2020) 094402.
- [10] A. Vishina, O.Y. Vekilova, T. Björkman, A. Bergman, H.C. Herper, O. Eriksson, High-throughput and data-mining approach to predict new rare-earth free permanent magnets, *Phys. Rev. B* 101 (2020) 094407.
- [11] A. Edström, M. Werwiński, D. Iuşan, J. Ruz, O. Eriksson, K.P. Skokov, I.A. Radulov, S. Ener, M.D. Kuz'min, J. Hong, M. Fries, D.Y. Karpenkov, O. Gutfleisch, P. Toson, J. Fidler, Magnetic properties of  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$  alloys and the effect of doping by 5d elements, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 174413.
- [12] K.D. Belashchenko, L. Ke, M. Däne, L.X. Benedict, T.N. Lamichhane, V. Taupour, A. Jesche, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, V.P. Antropov, Origin of the spin reorientation transitions in  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$  alloys, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 062408.
- [13] W. Wallisch, J. Fidler, P. Toson, H. Sassik, R. Svagera, J. Bernardi, Synthesis and characterisation of  $(\text{Fe},\text{Co})_{2-3}\text{B}$  microcrystalline alloys, *J. Alloy. Compd.* 644 (2015) 199.
- [14] T.N. Lamichhane, O. Palasyuk, V.P. Antropov, I.A. Zhuravlev, K.D. Belashchenko, I.C. Nlebedim, K.W. Dennis, A. Jesche, M.J. Kramer, S.L. Bud'ko, R.W. McCallum, P.C. Canfield, V. Taupour, Reinvestigation of the intrinsic magnetic properties of  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$  alloys and crystallization behavior of ribbons, *J. Magn. Magn. Mater.* 513 (2020) 167214.
- [15] M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, H. Jian, I. Radulov, O. Gutfleisch, Towards high-performance permanent magnets without rare earths, *J. Phys.:Condens. Matter* 26 (2014) 064205.
- [16] K.M. Kim, H.W. Kwon, J.G. Lee, J.H. Yu, Coercivity and phase evolution in mechanically milled  $(\text{FeCo})_2\text{B}$ -type hard magnetic alloy, *IEEE Trans. Magn.* 54 (2018) 1.
- [17] I.A. Zhuravlev, V.P. Antropov, K.D. Belashchenko, Spin-fluctuation mechanism of anomalous temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy in itinerant magnets, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 217201.
- [18] A. Gueddouch, Magnetic moment collapse induced by high-pressure in semiborides  $\text{TM}_2\text{B}$  ( $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}$ ). A first-principles study, *Chin. J. Phys.* 56 (2018) 944.

- [19] X. Wei, Z. Chen, J. Zhong, L. Wang, W. Yang, Y. Wang, Effect of alloying elements on mechanical, electronic and magnetic properties of  $\text{Fe}_2\text{B}$  by first-principles investigations, *Comput. Mater. Sci.* 147 (2018) 322.
- [20] M. Däne, S.K. Kim, M.P. Surh, D. Åberg, L.X. Benedict, Density functional theory calculations of magnetocrystalline anisotropy energies for  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ , *J. Phys.:Condens. Matter* 27 (2015) 266002.
- [21] S. Pal, K. Skokov, T. Groeb, S. Ener, O. Gutfleisch, Properties of magnetically semi-hard  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{B}$  compounds, *J. Alloy. Compd.* 696 (2017) 543.
- [22] S. Ener, M. Fries, F. Hammerath, I. Opahle, E. Simon, P. Fritsch, S. Wurmehl, H. Zhang, O. Gutfleisch, Magnetic and magnetocaloric properties of the  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{B}$  system by experiment and density functional theory, *Acta Mater.* 165 (2019) 270.
- [23] M. Abramchuk, T. Mier, F. Tafti, Tuning the magnetic and structural properties of a three-metal boride alloy:  $\text{Mn}_{0.95-x}\text{Fe}_{1.05-x}\text{Co}_x\text{B}$ , *J. Alloy. Compd.* 805 (2019) 909.
- [24] A. Iga, Magnetocrystalline anisotropy in  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$  system, *Jpn. J. Appl. Phys.* 9 (1970) 415.
- [25] M.C. Cadeville, I. Vincze, Nuclear magnetic resonance of  $^{59}\text{Co}$  in  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$  ferromagnetic borides, *J. Phys. F: Met. Phys.* 5 (1975) 790.
- [26] K. Koepernik, H. Eschrig, Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme, *Phys. Rev. B* 59 (1974) (1999).
- [27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [28] K. Schwarz, P. Mohn, Itinerant metamagnetism in  $\text{YCo}_2$ , *J. Phys. F: Met. Phys.* 14 (1984) L129.
- [29] M. Werwiński, S. Kontos, K. Gunnarsson, P. Svedlindh, J. Cedervall, V. Höglin, M. Sahlberg, A. Edström, O. Eriksson, J. Ruz, Magnetic properties of  $\text{Fe}_5\text{SiB}_2$  and its alloys with P, S, and Co, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 174412.
- [30] K. Momma, F. Izumi, VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653.
- [31] R. Hasegawa, R. Ray, Magnetization of glassy Co-B alloys, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 1586.
- [32] R.A. Brand, J. Lauer, D.M. Herlach, The evaluation of hyperfine field distributions in overlapping and asymmetric Mossbauer spectra: A study of the amorphous alloy  $\text{Pd}_{77.5-x}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}\text{Fe}_x$ , *J. Phys. F: Met. Phys.* 13 (1983) 675.
- [33] M. Werwiński, A. Edström, J. Ruz, D. Hedlund, K. Gunnarsson, P. Svedlindh, J. Cedervall, M. Sahlberg, Magnetocrystalline anisotropy of  $\text{Fe}_5\text{PB}_2$  and its alloys with Co and 5d elements: a combined first-principles and experimental study, *Phys. Rev. B* 98 (2018) 214431.
- [34] R. Wienke, G. Schütz, H. Ebert, Determination of local magnetic moments of 5d impurities in Fe detected via spin-dependent absorption, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 6147.
- [35] H. Akai, Nuclear spin-lattice relaxation of impurities in ferromagnetic iron, *Hyperfine Inter.* 43 (1988) 253.
- [36] P.H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai, H. Ebert, Ab-initio calculations of the electronic structure of impurities and alloys of ferromagnetic transition metals, *J. Magn. Mater.* 100 (1991) 241.
- [37] V.A. Barinov, V.A. Tsurin, S.I. Novikov, I.R. Shein, V.T. Surikov, Short-range atomic order in  $\text{Fe}_2\text{B}$  powders, *Phys. Met.* 103 (2007) 470.
- [38] I. Khan, J. Hong, Potential rare earth free permanent magnet: interstitial boron doped  $\text{FeCo}$ , *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 415002.
- [39] M.E. Mchenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets, *Prog. Mater. Sci.* 44 (1999) 291.
- [40] P. Rogl, J. Schuster, H. Nowotny, Phase equilibrium and compound formation in Fe-M(metal)-B-X(nonmetal) systems, "Boron in Steel, Proc. Intern. Symp. on Boron Steels TMS-AIME, The Metall. Soc. of, AIME, Milwaukee, WI, USA, 1979, pp. 33–43.
- [41] H. Jian, K.P. Skokov, M.D. Kuz'min, I. Radulov, O. Gutfleisch, Magnetic properties of  $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$  alloys with easy-axis anisotropy, *IEEE Trans. Magn.* 50 (2014) 1.
- [42] T. Spassov, V. Diakovich, A modified Johnson-Mehl-Avrami kinetic model of overall crystallization of Fe-Co-B metallic glasses, *J. Alloy. Compd.* 198 (1993) 187.
- [43] K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa, T. Masumoto, Invar-type new ferromagnetic amorphous Fe-B alloys, *Solid State Commun.* 23 (1977) 955.
- [44] R.S. Sundar, S.C. Deevi, Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties, *Int. Mater. Rev.* 50 (2005) 157.
- [45] A. Musiał, Z. Śniadecki, N. Pierunek, Y. Ivanisenko, D. Wang, M.H. Fawey, B. Idzikowski, Tuning of the magnetic properties of  $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$  alloys through a combined high pressure torsion and annealing treatment, *J. Alloy. Compd.* 787 (2019) 794.
- [46] G. Williamson, W. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22.
- [47] K.A. Murphy, N. Hershkowitz, Temperature-dependent hyperfine interactions in  $\text{Fe}_2\text{B}$ , *Phys. Rev. B* 7 (1973) 23.
- [48] I.D. Weisman, L.J. Swartzendruber, L.H. Bennet, Resonance studies in ferromagnetic  $\text{Fe}_2\text{B}$  and  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ , *Phys. Rev.* 177 (1969) 465.
- [49] A. Grabias, M. Kopcewicz, J. Latuch, D. Oleszak, M. Pękala, M. Kowalczyk, Influence of cobalt content on the structure and hard magnetic properties of nanocomposite (Fe,Co)-Pt-B alloys, *J. Magn. Mater.* 434 (2017) 126.
- [50] M. Kopcewicz, Mössbauer effect studies of amorphous metals in magnetic radiofrequency fields, *Struct. Chem.* 2 (1991) 313.
- [51] M. Kopcewicz, A. Grabias, J. Latuch, Magnetic properties of  $\text{Fe}_{80-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{7-3x}\text{Si}_{13}$  ( $x=0-30$ ) amorphous alloys, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 103907.