

06

Электрическое сопротивление и магнитная восприимчивость сплавов $\text{CoFeSiNb} + \text{REM}$ при высоких температурах

© Б.А. Русанов,¹ В.Е. Сидоров,^{1,2} В.А. Михайлов,¹ P. Svec Sr.,³ D. Janickovic³

¹ Уральский государственный педагогический университет, 620017 Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

³ Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, 845 11, Bratislava, Slovakia
e-mail: rusfive@mail.ru

Поступило в Редакцию 9 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 23 марта 2021 г.

Принято к публикации 24 марта 2021 г.

Изучены электросопротивление и магнитная восприимчивость сплавов $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4 + \text{REM}$ ($\text{REM} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Yb}$) в кристаллическом и жидком состояниях. Из экспериментальных данных рассчитаны электронные характеристики (эффективный магнитный момент, плотность состояний на уровне Ферми, парамагнитная температура Кюри) расплавов. Показано, что все использованные редкоземельные металлы должны увеличивать стеклообразующую способность сплавов, но наибольшее влияние могут оказывать неодим и самарий.

Ключевые слова: электрическое сопротивление, магнитная восприимчивость, сплавы, расплавы, свойства, кобальт.

DOI: 10.21883/JTF.2021.08.51100.28-21

Введение

Сплавы на основе кобальта и железа, особенно составы $\text{Co}-\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}-\text{Nb}$, активно изучаются благодаря электрическим и магнитным свойствам, которые они проявляют в аморфном состоянии [1]. Эти сплавы применяются в качестве высокочувствительных датчиков и сенсоров и представляют собой магнитомягкие материалы с коэрцитивной силой, не превышающей 2 A/m [2]. Одним из недостатков этих материалов, сдерживающим широкое применение, является относительно низкая стеклообразующая способность (glass-forming ability — GFA) [3]. Способам расчета GFA посвящено много работ [4–8]. К сожалению, существующие на сегодняшний день критерии GFA не обладают предсказательной функцией. Сначала требуется получение качественных аморфных образцов (стержней или лент), определение их характеристических температур (солидус, ликвидус, точка стеклования и т.д.) с высокой точностью и лишь после этого возможен расчет GFA.

С другой стороны, в работах [9,10] показано, что исследование электрических и магнитных свойств исходных сплавов в жидком состоянии и определение их электронных характеристик может рассматриваться как перспективный способ априорного определения стеклообразующей способности еще до получения аморфных образцов.

Одним из способов повышения GFA-сплавов является их микролегирование. В настоящей работе приведены результаты исследования электрического со-

противления и магнитной восприимчивости сплавов $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4 + \text{REM}$ ($\text{REM} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Yb}$) в кристаллическом и жидком состояниях. Концентрация редкоземельных металлов составила 1 и 2 at.%. На основе экспериментальных результатов рассчитаны электронные характеристики: плотность состояний на уровне Ферми — $N(E_F)$, эффективный магнитный момент, приходящийся на атом в сплаве — $\mu_{\text{эф}}$, парамагнитная температура Кюри — θ .

1. Методика эксперимента

Сплавы составов $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$ (базовый состав (master alloy) — MA) и с малыми добавками редкоземельных металлов — REM (Nd, Sm, Tb, Yb) в концентрациях 1 и 2 at.% получены переплавкой исходных компонентов в индукционной печи при температуре 1700°C в течение получаса в атмосфере аргона.

Электрическое сопротивление (ρ) сплавов измерено на автоматизированной экспериментальной установке, реализующей бесконтактный метод во вращающемся магнитном поле [11]. Данный метод является относительно простым, поэтому в качестве эталонного образца использовался зонноочищенный монокристалл молибдена. Эксперименты проводили в режиме ступенчатого нагрева и последующего охлаждения с шагом по температуре 25°C и изотермическими выдержками в течение 15 min. Опыты выполнены в интервале $800-1600^\circ\text{C}$ в атмосфере высокочистого гелия. Выбор температурного интер-

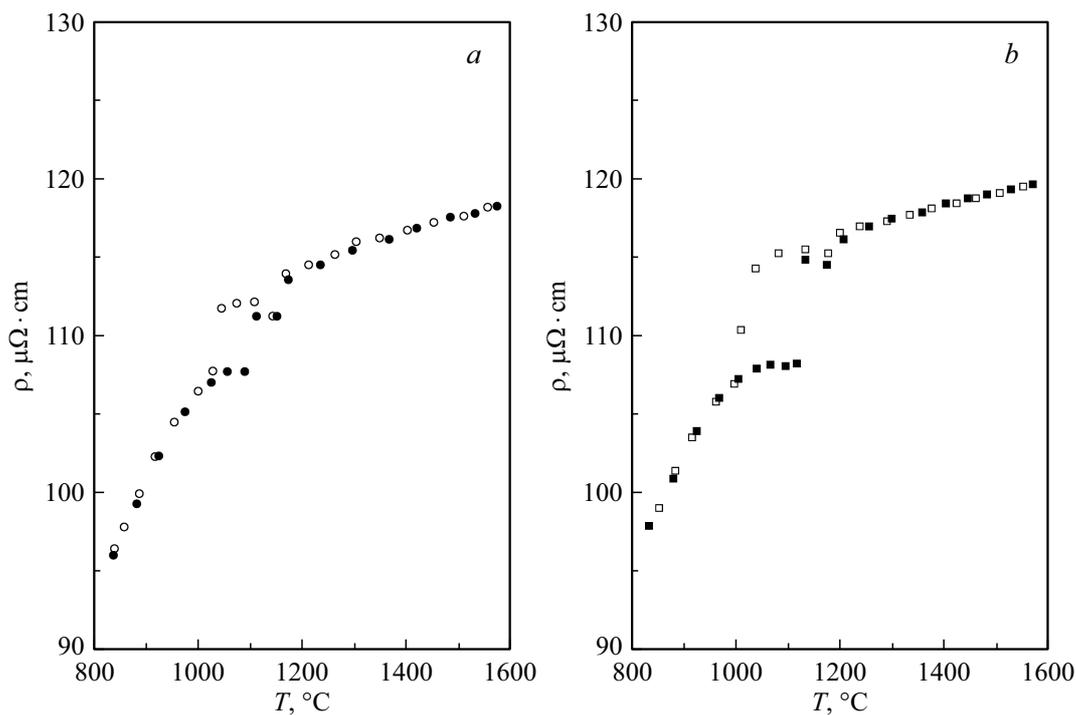


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления сплава $(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Tb}_x$. *a* — сплав, содержащий 1 at.% Tb, *b* — сплав, содержащий 2 at.% Tb. Закрашенные точки — нагрев, незакрашенные — охлаждение.

вала обусловлен тем, что ниже 800°C сплавы являются ферромагнитными и, как следствие, их сопротивление нельзя изучать данным методом. Предварительно образцы переплавляли в печи сопротивления в тиглях из оксида бериллия для придания им строгой цилиндрической формы. Согласно данному методу, величина электрического сопротивления прямо пропорциональна отношению плотностей исследуемого образца и эталона, следовательно, точность в определении плотности сплавов вносит существенный вклад в погрешность измерения ρ . Плотность измерена на автоматизированной установке, реализующей абсолютный вариант метода проникающего гамма-излучения, подробное описание которой приведено в работе [12]. В итоге суммарная относительная погрешность определения электрического сопротивления составила $\pm 3\%$.

Магнитная восприимчивость (χ) изучена на установке, в которой реализован метод Фарадея. Эксперименты выполнены в режиме ступенчатого нагрева и последующего охлаждения с шагом $15\text{--}20^\circ\text{C}$ и изотермическими выдержками в течение 5 min (образцы для измерения магнитной восприимчивости были существенно меньше, чем для измерения сопротивления). Опыты проведены в атмосфере высокочистого гелия в температурном интервале $800\text{--}1500^\circ\text{C}$. Более подробно установка и методика измерений описаны в [13]. Относительная погрешность определения магнитной восприимчивости не превышала $\pm 2\%$. При измерении и сопротивления, и магнитной восприимчивости использовали тигли из BeO.

2. Результаты и обсуждение

Типичная температурная зависимость электрического сопротивления в кристаллическом и жидком состояниях представлена на рис. 1.

Установлено, что в кристаллическом состоянии электросопротивление базового состава (МА) растет при нагреве и достигает максимума при температуре солидус. При этом ход кривой электросопротивления нельзя аппроксимировать линейной функцией. Процесс начала плавления сплава характеризуется отсутствием изменений абсолютных значений электросопротивления. Скачок ρ вверх наблюдается ближе к ликвидусу, а не начинается при солидусе, как в случае плотности. Данный факт связан, скорее всего, с тем, что при таких абсолютных значениях электросопротивления длина свободного пробега электронов проводимости становится соизмеримой с межатомным расстоянием и, следовательно, электросопротивление определяется преимущественно ближним порядком. Последний при солидусе не нарушается, поэтому существенных аномалий на зависимости $\rho(T)$ не наблюдается. Для всех образцов было зафиксировано значительное (до 105°C) переохлаждение перед кристаллизацией, что свидетельствует о „нежелании“ расплавов формировать кристаллическую решетку.

На рис. 2 представлены температурные зависимости электросопротивления сплавов с добавками REM в жидком состоянии.

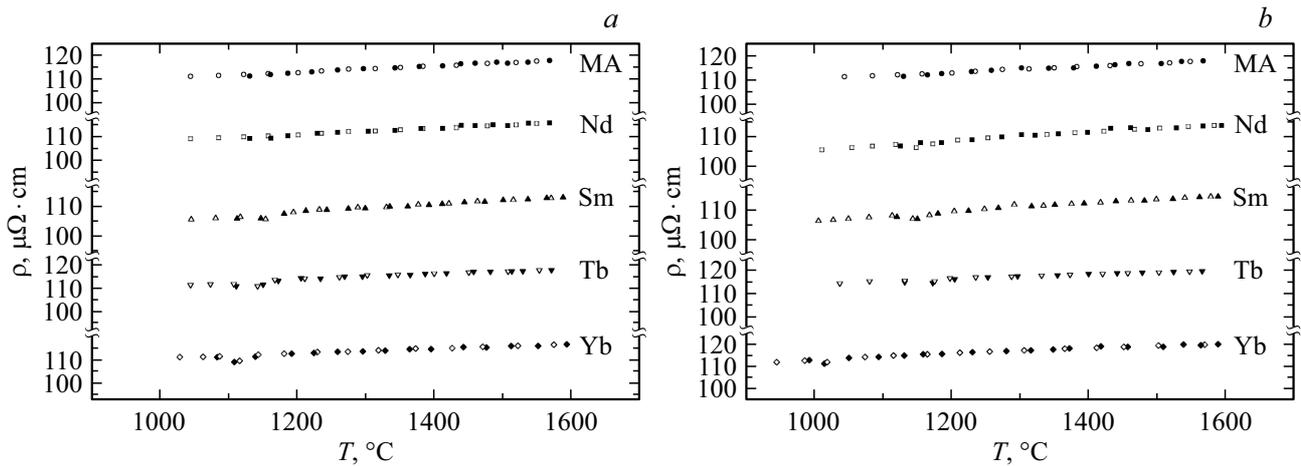


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления сплавов $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4-REM$ ($REM = Nd, Sm, Tb, Yb$). *a* — сплавы, содержащие 1 at.% REM, *b* — сплавы, содержащие 2 at.% REM. Закрашенные точки — нагрев, незакрашенные — охлаждение.

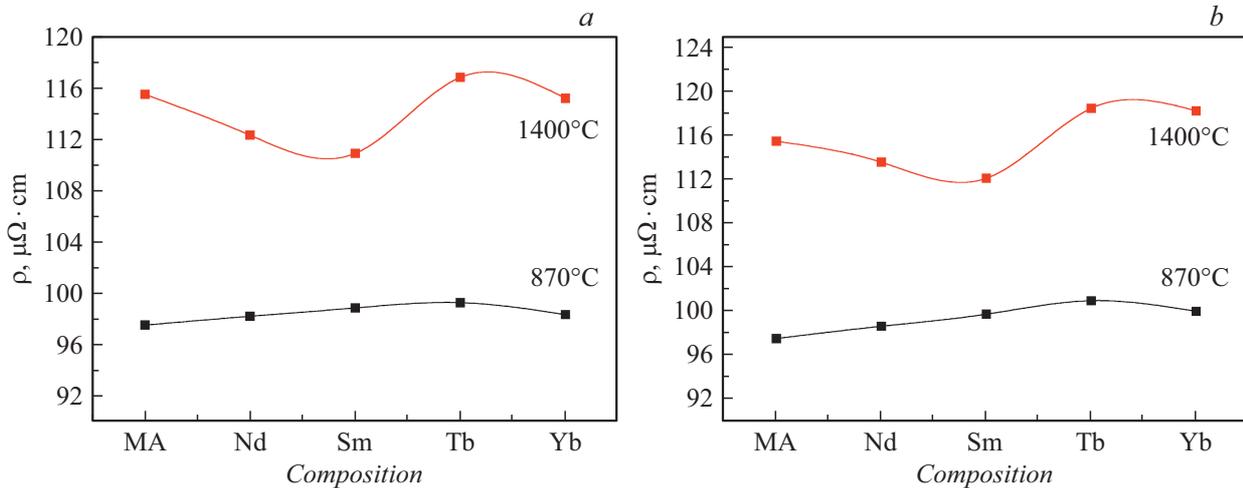


Рис. 3. Электросопротивление сплавов $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4 + REM$ ($REM = Nd, Sm, Tb, Yb$): *a* — 1 at.% добавки REM, *b* — 2 at.% добавки REM.

Из рис. 2 видно, что в жидком состоянии политермы сопротивления можно описать уравнением вида

$$\rho = \rho_0(1 + \beta(T - T_L)),$$

где ρ_0 — значение электросопротивления при температуре ликвидус T_L , β — температурный коэффициент сопротивления (ТКС). Коэффициенты линейной аппроксимации электросопротивления исследованных сплавов в жидком состоянии представлены в табл. 1.

Влияние редкоземельных металлов на абсолютные значения электросопротивления МА в кристаллическом (870°C) и жидком (1400°C) состояниях показано на рис. 3. Расположение добавок REM дано в порядке увеличения их атомных номеров в ряду лантаноидов.

Установлено, что добавки REM монотонно повышают электросопротивление сплава МА в кристаллическом состоянии и сложным образом влияют на это свойство

в жидком состоянии: неодим и самарий понижают ρ , а тербий и иттербий — повышают. При этом наименьшее сопротивление при температуре 1400°C наблюдается у сплавов с самарием. Кроме того, добавка самария к МА приводит к наибольшему ТКС среди исследованных составов.

Типичные политермы магнитной восприимчивости представлены на рис. 4. Установлено, что χ монотонно убывает с ростом температуры. Небольшие anomальные изменения свойства наблюдаются лишь при температурах солидус и ликвидус. Этот факт указывает на то, что восприимчивость, так же как и электросопротивление, определяется преимущественно ближним порядком в изученных сплавах. Последний, по-видимому, остается одинаковым и в твердом, и в жидком состояниях. Нагрев расплава до 1300°C сопровождается появлением гистерезиса свойства — кривая охлаждения лежит ниже

Таблица 1. Коэффициенты линейной аппроксимации электрического сопротивления сплавов в жидком состоянии

Сплав	$\rho_0, \mu\Omega \cdot \text{cm}$	$\beta, 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$T_L, \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4\text{-MA}$	111.3	1.27	1141
MA + 1 at.% Nd	109.3	1.30	1125
MA + 2 at.% Nd	109.6	1.30	1136
MA + 1 at.% Sm	106.1	1.39	1121
MA + 2 at.% Sm	107.6	1.41	1121
MA + 1 at.% Tb	111.2	1.30	1117
MA + 2 at.% Tb	115.5	1.04	1120
MA + 1 at.% Yb	111.7	1.11	1129
MA + 2 at.% Yb	112.9	1.18	1118

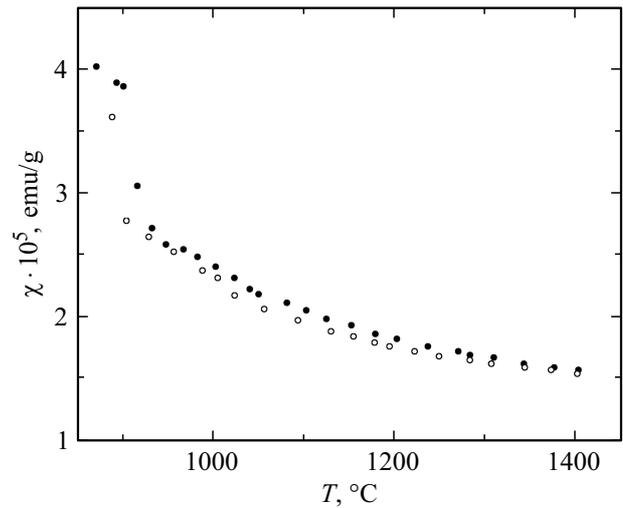


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$ (закрашенные точки — нагрев, незакрашенные — охлаждение).

кривой нагрева для всех составов как в жидком, так и в твердом состояниях. Кроме того, при температуре около 905°C на кривых магнитной восприимчивости наблюдается четкий скачок χ вниз, после чего температурная зависимость свойства становится более пологой. Так как эта температура примерно на 100°C ниже температуры солидус, скорее всего, здесь происходит полиморфное превращение типа ОЦК–ГЦК, что характерно как для чистого железа, так и для сплавов Fe–Co.

Добавки REM сильно влияют на абсолютные значения свойства, и максимум приходится на самарий (рис. 5). Расположение добавок REM дано в порядке увеличения их атомных номеров в ряду лантаноидов.

Температурные зависимости восприимчивости в жидком состоянии были аппроксимированы обобщенным законом Кюри–Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta},$$

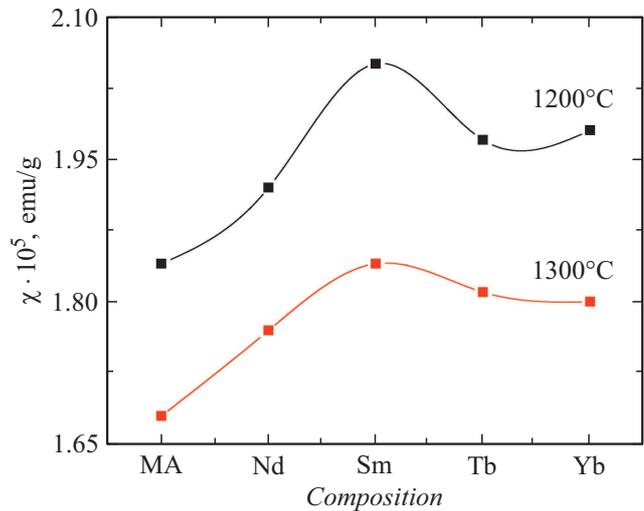


Рис. 5. Магнитная восприимчивость сплава $(\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4)_{98}\text{REM}_2$ в жидком состоянии.

Таблица 2. Электронные характеристики сплавов $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4 + \text{REM}$

Сплав	$\chi_0 \cdot 10^6, \text{ emu/g}$	$N(E_F), \text{ eV}^{-1}$	$\theta, \text{ K}$	$C \cdot 10^3, \text{ emu} \cdot \text{K/g}$	μ_{eff}, μ_B
$\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4\text{-MA}$	7.1	2.7	740	7.7	2.0
MA + 1 at.% Nd	7.2	2.8	780	7.5	2.0
MA + 2 at.% Nd	7.3	2.8	800	7.8	2.0
MA + 1 at.% Sm	7.7	3.0	800	8.1	2.1
MA + 2 at.% Sm	7.9	3.1	840	8.1	2.1
MA + 1 at.% Tb	7.7	3.0	760	7.9	2.0
MA + 2 at.% Tb	8.4	3.2	770	8.0	2.1
MA + 1 at.% Yb	8.6	3.3	760	7.4	2.0
MA + 2 at.% Yb	8.4	3.2	780	7.6	2.0

и были рассчитаны электронные характеристики сплавов плотность состояний на уровне Ферми — $N(E_F)$, эффективный магнитный момент, приходящийся на атом в сплаве — $\mu_{\text{эф}}$, парамагнитная температура Кюри θ . Результаты представлены в табл. 2.

Отметим, что ранее нами была высказана гипотеза о том, что стеклообразующую способность сплава (GFA) повышает та добавка, которая увеличивает парамагнитную температуру Кюри в жидком состоянии [9,10,14]. Таким образом, результаты проведенных исследований электросопротивления и магнитной восприимчивости позволяют предположить, что наиболее эффективными добавками, повышающими GFA сплавов $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4$, будут 2% неодима и/или самария.

Заключение

Выполненные экспериментальные исследования электросопротивления и магнитной восприимчивости позволяют утверждать, что расплавы $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4 + REM$ остаются существенно микрогетерогенными системами до 1300°C , что необходимо учитывать при подготовке расплава к закалке. Все использованные редкоземельные металлы должны повышать стеклообразующую способность сплавов, причем наибольшее влияние могут оказывать добавки неодима и самария.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00433. P. Svec Sr. и D. Janickovic признательны за поддержку проектов VEGA 2/0144/21, APVV-19-0369.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Suryanarayana, A. Inoue. *Bulk Metallic Glasses* (CRC Press, Boca Raton, 2011)
- [2] Q. Man, H. Sun, Y. Dong, B. Shen, H. Kimura, A. Makino, A. Inoue. *Intermet.*, **18**, 1876 (2010). DOI: 10.1016/j.intermet.2010.02.047
- [3] M. Aykol, M.V. Akdeniz, A.O. Mekhrabov. *Intermet.*, **19** (9), 1330 (2011). DOI: 10.1016/j.intermet.2011.05.004
- [4] Z.L. Long, W. Liu, M. Zhong, Y. Zhang, M. Zhao, G.Liao, Z. Chen. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **132** (3), 1645 (2018). DOI: 10.1007/s10973-018-7050-0
- [5] R. Deng, Z. Long, L. Peng, D. Kuang, B. Ren. *J. Non-Cryst. Solid.*, **533**, 119829 (2020). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119829
- [6] S. Guo, C.T. Liu. *Intermet.*, **18** (11), 2065 (2010). DOI:10.1016/j.intermet.2010.06.012
- [7] Z.L. Long, G.Q. Xie, H.Q. Wei, X. Su, J. Peng, P. Zhang, A. Inoue. *Mater. Sci. Eng. A*, **509** (1), 23 (2009). DOI: 10.1016/j.msea.2009.01.063
- [8] G.H. Zhang, K.C. Chou. *J. Appl. Phys.*, **106** (9), 094902 (2009). DOI: 10.1063/1.3255952
- [9] V. Sidorov, J. Hosko, V. Mikhailov, I. Rozkov, N. Uporova, P. Svec, D. Janickovic, I. Matko, P. Svec Sr, L. Malyshev. *J. Magn. Magn. Mater.*, **354**, 35 (2014). DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.10.038
- [10] V.A. Mikhailov, V.E. Sidorov, A.A. Sabirzyanov. *Russ. Metallurgy (Metally)*, **2**, 159 (2019). DOI: 10.1134/S0036029519020162
- [11] И.Г. Бродова, П.С. Попель, Н.М. Барбин, Н.А. Ватолин. *Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов* (УрО РАН, Екатеринбург, 2005)
- [12] V.A. Rusanov, E.S. Baglasova, P.S. Popel, V.E. Sidorov, A.A. Sabirzyanov. *High Temp.*, **56** (3), 439 (2018). DOI: 10.1134/S0018151X18020190
- [13] N.S. Uporova, S.A. Uporov, V.E. Sidorov. *J. Rare Earths.*, **29** (8), 768 (2011). DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60539-X
- [14] V.E. Sidorov, V.A. Mikhailov, A.A. Sabirzyanov. *Russ. Metallurgy (Metally)*, **2**, 109 (2016). DOI: 10.1134/S0036029516020166