

УДК 539.3

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТЕКЛООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СПЛАВОВ CoFeSiBNb

© 2019 г. В. А. Михайлов^{a,*}, В. Е. Сидоров^a, А. А. Сабирзянов^a^aУральский государственный педагогический университет,
620017 Россия, Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26

*e-mail: takraw@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2018

В данной работе изучено влияние малых добавок олова, галлия и циркония на магнитные свойства сплава $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{B}_{19}\text{Si}_4\text{Nb}_4$ при высоких температурах. Для исследуемых составов получены температурные зависимости магнитной восприимчивости, рассчитаны электронные характеристики: эффективный магнитный момент, плотность электронных состояний на уровне Ферми, парамагнитная температура Кюри. На основе рассматриваемых сплавов были получены аморфные образцы методами инжектирования расплава и литья всасыванием.

Ключевые слова: сплавы, магнитные свойства, магнитный момент, температура Кюри.

DOI: 10.1134/S0235010619010122

ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитные объемные металлические стекла (bulk metallic glasses – BMG) – сравнительно новые материалы, имеющие большие перспективы практического использования. Они обладают уникальным набором магнитных и механических свойств, что позволяет использовать эти материалы, например, для изготовления ультрачувствительных сенсоров [1–3]. Несмотря на привлекательность данного класса материалов для различных инженерных приложений, производство BMG в промышленных масштабах в настоящее время весьма ограничено, поскольку многие сплавы обладают относительно низкой стеклообразующей способностью (glass-forming ability – GFA).

Одним из способов улучшения GFA является модификация базового состава. Ранее, мы изучали хорошо известный состав $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ и установили, что добавление галлия явно улучшает стеклообразующую способность базового состава, в то время как добавление сурьмы ведет к тому, что на практике не удается получить аморфные образцы. Для объяснения полученных результатов мы исследовали электрические и магнитные свойства сплава в жидком состоянии и обнаружили, что парамагнитная температура Кюри θ может служить в качестве индикатора эффективности легирующей добавки [4, 5].

В настоящей работе приведены результаты исследования магнитной восприимчивости другого состава – $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{B}_{19}\text{Si}_4\text{Nb}_4$. В качестве легирующих добавок были выбраны галлий, цирконий и олово.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Образцы базового состава $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{B}_{19}\text{Si}_4\text{Nb}_4$, а также образцы с добавками 2 ат. % галлия, циркония и сурьмы были изготовлены в вакуумной индукционной печи Leubold-Heraeus IS01/III из чистых компонентов. Образцы для исследований в виде цилиндров диаметром 2 мм были получены литьем, всасыванием и методом инжектирования расплава в медную изложницу.

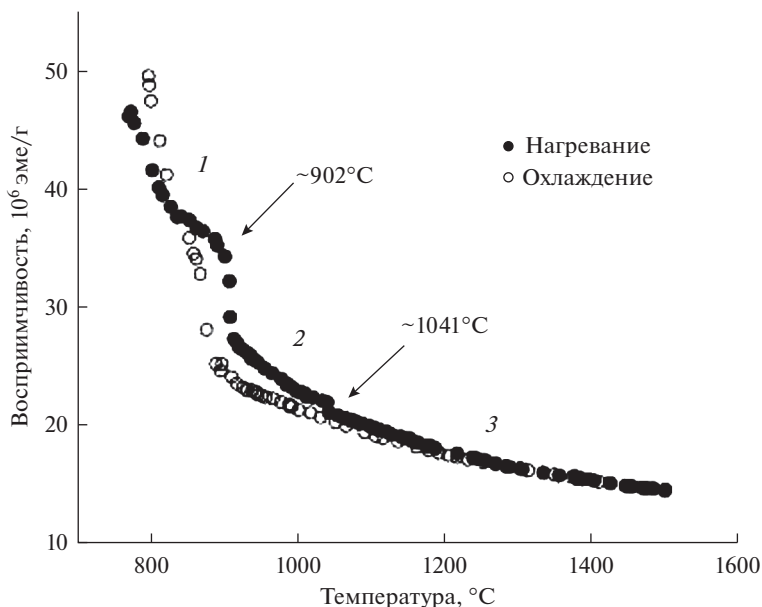


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для базового состава.

Магнитная восприимчивость исследовалась относительным вариантом метода Фарадея в интервале температур от 800 до 1500°C. Все опыты проводились в атмосфере высокочистого гелия при скоростях нагрева 3°C/мин. Величина магнитного поля составляла 0.4–0.9 Тл. Для исследований использовались тигли из оксида бериллия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования структуры аморфных образцов показали, что метод инжестирования расплава является предпочтительным, т.к. при вакуумном всасывании расплава на поверхности образцов часто возникали микропоры, в которых успевали сформироваться поверхностные кристаллы $(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_6$. Число поверхностных микропор было наибольшим в образцах, содержащих добавки олова.

Типичная температурная зависимость магнитной восприимчивости для базового состава представлена на рис. 1. Ее можно разбить на три условных участка. Согласно DSC-исследованиям, переход с участка 1 к участку 2 не сопровождается тепловым эффектом, переход от участка 2 к участку 3 соответствует плавлению. Для всех исследуемых образцов наблюдается гистерезис свойства, обусловленный переохлаждением.

Для состава с добавкой циркония были проделаны последовательные опыты с нагревом до различных температур. При нагреве образца до температуры 1250°C и последующем охлаждении гистерезис свойства, обусловленный переохлаждением расплава, значительно менее заметен, чем в случае, когда расплав нагревали до 1450°C.

Хорошо известно [6, 7], что при кристаллизации аморфных сплавов состава FeCoBSiNb сначала выделяется метастабильная фаза $(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_6$. В дальнейшем, при увеличении температуры из фазы $(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_6$ происходит выделение стабильных боридов и частиц $\alpha(\text{Co,Fe})$. Предполагая наличие последних в кристаллическом образце, можно считать, что скачок на температурной зависимости магнитной восприимчивости при переходе 1–2 обусловлен их полиморфным превращением.

Таблица 1

Электронные характеристики сплавов

Состав	$\chi_0 \cdot 10^6$, эме/г	$N(E_f)$, эВ ⁻¹	θ , К	$C \cdot 10^3$, эме · К/г	$\mu_{\text{эф}}, \mu_B$
Co ₄₈ Fe ₂₅ B ₁₉ Si ₄ Nb ₄	7.09	2.7	740	7.7	2.0
[Co ₄₈ Fe ₂₅ B ₁₉ Si ₄ Nb ₄] ₉₈ Ga ₂	6.82	2.6	750	7.3	2.0
[Co ₄₈ Fe ₂₅ B ₁₉ Si ₄ Nb ₄] ₉₈ Zr ₂	6.82	2.6	765	7.4	2.0
[Co ₄₈ Fe ₂₅ B ₁₉ Si ₄ Nb ₄] ₉₈ Sn ₂	7.33	2.8	670	7.3	2.0

При изготовлении аморфных образцов нами было обнаружено влияние предварительного перегрева расплава перед закалкой на качество образцов. Перегрев расплава также влияет на гистерезис магнитной восприимчивости, обусловленный переохлаждением. По-видимому, при небольших перегревах над ликвидусом расплав имеет структуру ближнего порядка такую же, как и перед плавлением. Нагрев до высоких температур приводит к необратимому изменению структуры расплава и, вероятно, к потери ближнего порядка. Последнее и является ответственным за большое переохлаждение расплава.

Температурные зависимости восприимчивости расплавов могут быть аппроксимированы обобщенным законом Кюри–Вейсса:

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

где χ_0 — температурно независимый вклад в магнитную восприимчивость, C — постоянная Кюри, θ — парамагнитная температура Кюри. Постоянная Кюри позволяет оценить эффективный магнитный момент, приходящийся на магнитный атом, величина χ_0 зависит от плотности электронных состояний на уровне Ферми, параметр θ пропорционален обменному интегралу между соседними атомами. Полученные параметры, а также рассчитанные электронные характеристики приведены в табл. 1. Установлено, что эффективный магнитный момент остается практически неизменным для всех исследуемых составов, а величина θ возрастает относительно базового состава при добавлении циркония, остается практически неизменной при добавлении галлия и существенно уменьшается при добавлении олова.

ВЫВОДЫ

Получены образцы объемно аморфных сплавов CoFeBSiNb с добавками Ga, Zr, Sn. Изучены магнитные свойства данных сплавов при высоких температурах. Оказалось, что добавки галлия и циркония ведут к возрастанию парамагнитной температуры Кюри для сплавов в жидком состоянии. Добавка олова существенно уменьшает данную величину, что может свидетельствовать об уменьшении взаимного перекрытия атомных оболочек и, как следствие, ослаблению межатомного взаимодействия в расплаве. Парамагнитная температура Кюри может быть использована в качестве индикатора эффективности легирующей добавки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00433-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. CRC Press, Boca Raton. 2011. 565 p.
2. Mohri K., Kawashima K., Kozhawa T., Yoshida Y., Panina L.V. Magneto-inductive effect (MI effect) in amorphous wires // IEEE Trans. Magn. 1992. 28. P. 3150–3156.

3. Panina L.V., Mohri K., Uchiyama T., Noda M., Bushida K. Giant magneto-impedance in Co-rich amorphous wires and films // IEEE Trans. Magn. 1995. **31**. P. 1249–1253.
4. Sidorov V.E., Mikhailov V.A., Sabirzyanov A.A. Influence of alloying elements on glass-forming ability of CoFeBSiNb alloys // Russian Metallurgy (Metally). 2016. № 2. P. 109–114.
5. Sidorov V., Hosko J., Mikhailov V. and other. Magnetic susceptibility of CoFeBSiNb alloys in liquid state // JMMM. 2014. **354**. P. 35–38.
6. Ramasamy P., Stoica M., Taghvaei A.H., Prashanth K.G., Kumar R., Eckert J. Kinetic analysis of the non-isothermal crystallization process, magnetic and mechanical properties of FeCoBSiNb and FeCoBSiNbCu bulk metallic glasses // J. of Applied Physics. 2016. **119**. P. 073908.
7. Li L., Sun H., Fang Y., Zheng J. Co-based soft magnetic bulk glassy alloys optimized for glass-forming ability and plasticity // Bull. Mater. Sci. 2016. **39**. № 3. P. 691–695.

Magnetic Properties and Glass-Forming Ability of Alloys CoFeSiBNb

V. A. Mikhailov¹, V. E. Sidorov¹, A. A. Sabirzyanov¹

¹Ural State Pedagogical University, 620017 Russia, Yekaterinburg, Cosmonavtov Ave., 26

In this paper, we studied the effect of small additions of tin, gallium, and zirconium on the magnetic properties of the $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{B}_{19}\text{Si}_4\text{Nb}_4$ alloy at high temperatures. For the studied compositions, the temperature dependences of the magnetic susceptibility were obtained; the electronic characteristics were calculated: the effective magnetic moment, the density of electronic states at the Fermi level, the paramagnetic Curie temperature. On the basis of the alloys under consideration, amorphous samples were obtained by the methods of melt injection and suction casting.

Keywords: alloys, magnetic properties, magnetic moment, Curie temperature

REFERENCES

1. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. CRC Press, Boca Raton. 2011. 565 p.
2. Mohri K., Kawashima K., Kozhawa T., Yoshida Y., Panina L.V. Magneto-inductive effect (MI effect) in amorphous wires // IEEE Trans. Magn. 1992. **28**. P. 3150–3156.
3. Panina L.V., Mohri K., Uchiyama T., Noda M., Bushida K. Giant magneto-impedance in Co-rich amorphous wires and films // IEEE Trans. Magn. 1995. **31**. P. 1249–1253.
4. Sidorov V.E., Mikhailov V.A., Sabirzyanov A.A., Influence of alloying elements on glass-forming ability of CoFeBSiNb alloys // Russian Metallurgy (Metally). 2016. № 2. P. 109–114.
5. Sidorov V., Hosko J., Mikhailov V. and other. Magnetic susceptibility of CoFeBSiNb alloys in liquid state // JMMM. 2014. **354**. P. 35–38.
6. Ramasamy P., Stoica M., Taghvaei A.H., Prashanth K.G., Kumar R., Eckert J. Kinetic analysis of the non-isothermal crystallization process, magnetic and mechanical properties of FeCoBSiNb and FeCoBSiNbCu bulk metallic glasses // J. of Applied Physics. 2016. **119**. P. 073908.
7. Li L., Sun H., Fang Y., Zheng J. Co-based soft magnetic bulk glassy alloys optimized for glass-forming ability and plasticity // Bull. Mater. Sci. 2016. **39**. № 3. P. 691–695.