

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Уральский государственный педагогический университет»

Факультет подготовки кадров высшей квалификации

Кафедра физики и математического моделирования

На правах рукописи

Курочкин Александр Игоревич

Электрические и магнитные свойства объемных металлических стекол на основе кобальта

03.06.01, физика и астрономия

01.04.07, физика конденсированного состояния

Научный доклад о научно-квалификационной работе (диссертации) на
соискание ученой степени кандидата наук

Екатеринбург, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	
1. ОБЪЕМНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЕКЛА И ИХ СВОЙСТВА.....	
1.1 Исторические этапы исследования аморфных металлов.....	
1.2 Аморфные металлические сплавы на основе 3d-переходных металлов и их свойства.....	10
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	14
2.1 Метод Фарадея для измерения магнитной восприимчивости.....	14
2.2 Бесконтактный метод измерения электрического сопротивления во вращающемся магнитном поле.....	15
2.3 Результаты исследования чистых металлов.....	18
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА CoFeBSiNb.....	19
3.1 Результаты измерений.....	19
3.2 Анализ полученных результатов.....	20
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	23
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	25

ВВЕДЕНИЕ

Объемные металлические стекла (BMG) – перспективные материалы для инженерных приложений, привлекающие все большее и большее внимание со стороны различных исследователей. Металлические стекла, основанные на 3d-переходных металлах, обладают физическими свойствами, которые по праву можно назвать уникальными: высокие показатели прочности и жесткости, ультранизкая коэрцитивная сила, превосходная коррозионная устойчивость, практически нулевая магнитострикция, высокие показатели намагниченности насыщения и магнитной проницаемости, превышающие аналогичные показатели для подавляющего большинства известных материалов. Совокупность этих свойств, позволяет найти огромное число практических применений: экранирование, материалы для микроэлектроники, магнитные головки, сердечники трансформаторов, электромагниты, генераторы ультразвука и многое другое.

Использование объемных металлических стекол оказывается ограниченным, в виду небольших размеров получаемых образцов и невозможности их промышленного изготовления. Разрешение данной проблемы заключается в поиске подходящих составов, которые было бы проще получить в аморфном состоянии, то есть составов, обладающих высокой стеклообразующей способностью (GFA). Поскольку процессы стеклования недостаточно изучены, поиск составов в основном происходит методом «проб и ошибок», опираясь лишь на три чисто эмпирических правила. Данная работа является актуальной, поскольку исследования физических свойств хорошо стеклующихся составов в интервале высоких температур являются необходимыми для понимания процессов стеклования и построения физических теорий, которые могут помочь найти составы с очень высокими показателями GFA.

В Словакии, с помощью метода всасывания, были изготовлены аморфные стержни $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ (Master Alloy - MA) с высокими показателями GFA и было сделано предположение, что добавление галлия в базовый состав ведет к увеличению GFA. Также, различными экспериментальными методами было обнаружено существование микрокристаллических частиц внутри аморфной матрицы, причем с добавлением галлия размер этих частиц уменьшился в 4-5раз.

Цель данной работы – получить температурные зависимости магнитной восприимчивости и электрического сопротивления сплавов $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ с различными добавками галлия, сурьмы и циркония. Методами исследования являются относительный вариант метода Фарадея для измерения магнитной восприимчивости и бесконтактный способ измерения электрического сопротивления во вращающемся магнитном поле. Предполагается, что полученные результаты позволят судить об электронной структуре исследуемых составов, и, обосновать уменьшение микрокристаллических частиц при добавлении галлия.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

- Проанализировать литературу по объемноаморфным материалам
- Изучить экспериментальные установки
- Произвести калибровку экспериментальных установок
- Произвести измерения магнитной восприимчивости и электрического сопротивления
- Исследовать полученные температурные зависимости, рассчитать электронные характеристики
- Сделать выводы

Структура научной квалификационной работы:

В первой главе исследованы литературные источники по аморфным металлам: исторические этапы исследования аморфных металлов, способы

их получения, потенциальные области применения, физические свойства объемных металлических стекол на основе железа и кобальта.

Во второй главе рассмотрены методики исследования магнитной восприимчивости и электрического сопротивления: сущность методов, особенности конструкций экспериментальных установок, калибровка.

В третьей главе представлены и проанализированы результаты измерений. Получены температурные и концентрационные зависимости исследуемых свойств, значения температур плавления, определена область переохлаждения, рассчитаны электронные характеристики. Сделаны выводы.

1. ОБЪЕМНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЕКЛА И ИХ СВОЙСТВА

1.1 Исторические этапы исследования аморфных металлов

В настоящее время об аморфных металлах часто говорят, как о новых, перспективных материалах, обладающих уникальными физическими свойствами. Еще в 1940х было известно, что полученные при вакуумном низкотемпературном напылении металлические пленки не имеют кристаллической структуры, то есть принципиально возможно существование кристалла в аморфном состоянии.

Одни из первых металлических стекол были получены Duwez и его коллегами в 1960 году с помощью быстрой закалки расплава $Au_{80}Si_{20}$ [1]. Duwez и соавторы разработали методы быстрой закалки для охлаждения металлических жидкостей с очень высокой скоростью 10^5 - 10^6 К/с. Их работа показала, что процесс зародышеобразования и рост кристаллической фазы может быть кинетически пройден в некоторых сплавах с получением замороженной жидкой конфигурации, то есть металлического стекла. Значимость данной работы была в том, что использованный метод впервые позволил получить аморфные сплавы в относительно больших количествах.

Металлические стекла стали более широко исследоваться в 70-80-х годах прошлого века, когда были разработаны процессы непрерывного литья для коммерческого производства [2]. Однако, для подобного производства стекол, по-прежнему требовалась высокая скорость охлаждения, что ограничивало их геометрию до тонких листов и полос, которые вряд ли могли найти широкое применение.

В 1976 году, Libermann и Graham разработали новый метод изготовления тонких лент аморфных металлов на быстро вращающихся валах. Они получили аморфный сплав из железа, никеля, фосфора и бора [3]. Материал, известный как Metglas [4], был внедрен на рынок в 1980-х годах и используется до сих пор как материал для сердечников распределительных

трансформаторов с целью снижения потерь мощности («аморфнометаллический трансформатор»).

В начале 1980-х Chen и Turnbull смогли получить аморфные сферы трехкомпонентного состава Pd-Si-N, где N = Ag, Cu или Au [5]. Сплав Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} был получен в состоянии стекла с диаметром сферы до 0.5мм; для некоторых трехкомпонентных Pd-Cu-Si и Pd-Ag-Si сплавов разница между температурой кристаллизации и температурой стеклования достигала 40К, что позволило авторам провести первое подробное изучение кристаллизации в металлических стеклах. Turnbull показал, что отношение, называемое приведенной температурой стеклования $T_{rg} = T_g/T_m$, где T_g – температура стеклования, а T_m – температура плавления или температура ликвидуса сплава, может быть использовано в качестве параметра для определения стеклообразующей способности (GFA) сплава [6, 7]. Согласно параметру Turnbull [8], жидкости с $T_g/T_m=2/3$ могут кристаллизоваться в очень узком диапазоне температур. Такая жидкость может быть легко приведена в аморфное состояние при достаточно низкой скорости охлаждения. Эксперименты с флюсованием расплава показали, что значение T_{rg} сплава достигает 2/3, когда гетерогенное зародышеобразование подавлено, и большая часть объемноаморфной заготовки сантиметрового размера затвердевает при скорости охлаждения в области 10 К/с. Хотя образование объемноаморфного сплава на основе палладия было, несомненно, достижением, в связи с высокой стоимостью палладия, результаты исследования представляли чисто научный интерес. До сих пор, параметр T_{rg} остается одним из используемых на практике для оценки GFA сплава. Если определять предел миллиметра, как «объемный», первым объемноаморфным сплавом был сплав Pd-Cu-Si изготовленный группой Chen в 1974 году. Они использовали метод литья всасыванием, в результате чего им удалось сформировать объемноаморфные стержни миллиметрового диаметра состава Pd-Cu-Si при скорости охлаждения 10^3 К/с.

В конце 1980-х группа Inoue исследовала системы с редкоземельными металлами. Во время исследований быстрого затвердевания таких систем была обнаружена исключительная стеклообразующая способность в сплавах La-Al-Ni и La-Al-Cu [9]. Полученные с помощью литья в медную изложницу цилиндрические образцы диаметром до 5 миллиметров и листы небольшой толщины сплава $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ были полностью аморфными. В 1991 году та же группа получила аморфные Mg-Cu-Y и Mg-Ni-Y сплавы. Наиболее высокой стеклообразующей способностью обладал сплав $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$. Помимо этого, группа Inoue разработала семейство основанных на цирконии (Zr-Al-Ni-Cu) сплавов, имеющих высокую стеклообразующую способность и тепловую устойчивость. Критическая толщина литья для этих сплавов достигала 15мм, а область переохлажденной жидкости достигала 127К для сплава $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$. Работа Inoue показала, что объемноаморфные сплавы могут быть очень перспективным материалом для инженерных приложений. В 1993 году Peker и Johnson получили новый пятикомпонентный сплав $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ называемый Vitreloy 1(Vit1) [10, 11], с критической толщиной литья в несколько сантиметров. Эта работа вместе с работой Inoue показали возможность использования объемноаморфных материалов для некоторых практических нужд.

За последние десятилетия количество исследований в области аморфных материалов существенно выросло. Динамика роста количества публикаций представлена на рисунке (рис. 1.1). С уменьшением критической скорости охлаждения, происходит увеличение максимально возможных размеров

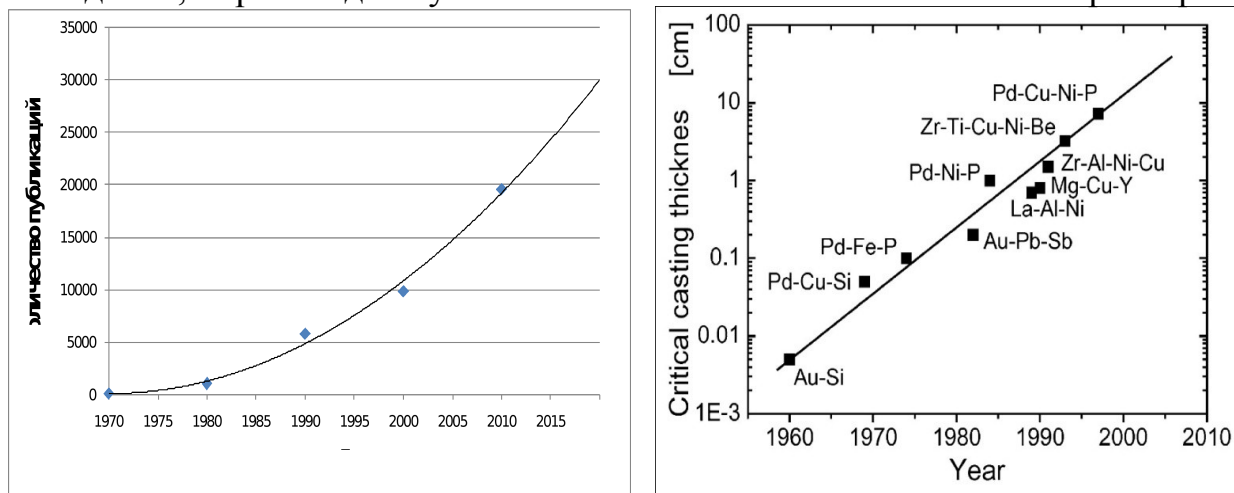


Рисунок 1.1 Динамика роста числа публикаций и динамика роста критической толщины литья, подчиняе

объемноаморфного тела. Замечено, что максимальная толщина аморфных образцов подчиняется закону Мура (рис 1.2). Учитывая общую тенденцию роста, можно предположить, что в недалеком будущем будут получены составы, которые стеклуются также хорошо, как и обычные оксидные стекла.

Металлические стекла обладают уникальными физическими свойствами, что делает их перспективными материалами для практического применения. Потенциальное применение отражено в приведенной ниже таблице (таблица 1.1).

Таблица 1.1

Потенциальное применение BMG в зависимости от физического свойства

Свойства	Применение
Высокая энергия упругости	Спортивные принадлежности, клюшки для гольфа

Высокая отражательная способность	Оптические приборы
Высокая твердость, высокое сопротивление разрыву	Строительство, машиностроение, приборостроение
Коррозионная устойчивость	Авиастроение, автомобилестроение, защитные покрытия
Низкая магнитострикция	Ультразвуковые датчики, микроэлектроника
Магнитомягкие свойства	Сердечники трансформаторов, электромагниты
Гигантский магнитный импеданс	Магнитные переключатели, электротехнические приборы
Высокое сопротивление износу	Медицинские и бытовые приборы
Self-sharpening	Пенетраторы кинетической энергии, режущие инструменты
Эффективность в качестве электрода	Электроды, элементы солнечных батарей

1.2 Аморфные металлические сплавы на основе 3d-переходных металлов и их свойства.

Ферромагнитные аморфные сплавы на основе 3d-переходных металлов имеют ряд особенных свойств: низкая коэрцитивная сила, высокие намагниченность насыщения и магнитная проницаемость, твердость, а также устойчивость к коррозии и износу [12]. В связи с этим, они имеют огромный потенциал применения в технике.

Для исследования, в данной работе была выбрана хорошо известная система CoFeBSiNb [13, 14, 15, 16, 17]. Стоит заметить, что при выборе системы для аморфизации, стоит учитывать эмпирические правила, сформулированные Inoue [18]:

- Система должна быть многокомпонентной и содержать три и более компонент;
- Разница в атомных радиусах между основными компонентами системы должна превышать 12%;

- Для основных компонент системы должна сохраняться отрицательная энтальпия смешения.

Сплавы, которые соответствуют этим правилам, имеют особые атомные конфигурации в жидком состоянии, которые значительно отличаются от кристаллической фазы. Это, с точки зрения термодинамики и кинетики, должно способствовать увеличению стеклообразующей способности. Рассмотрим эмпирические правила Inoue относительно нашей системы:

- Система является пятикомпонентной. (Co, Fe, B, Si, Nb)
- Атомные радиусы Co, Fe, Nb, Si и B – 0.125, 0.124, 0.143, 0.117 и 0.09 нм соответственно. Разница атомных радиусов превышает 12%.
- Энтальпия смешения между Nb, и Fe или Co -16кДж/моль и -25кДж/моль соответственно. Энтальпия смешения Nb, и B или Si менее чем -39кДж/моль.

Таким образом, наша система удовлетворяет принципам, которые были предложены Inoue.

Для данного исследования была выбрана система состава $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ при добавлении различных концентраций галлия, циркония и сурьмы. Известно, что данная система обладает относительно высоким показателем GFA, и уникальными механическими и магнитными свойствами.

Согласно авторам, исследуемые составы обладают следующими магнитными свойствами: намагниченность насыщения достигает значений 0.49-0.91 Тл при коэрцитивной силе в 0.71-1.58 А/м, эффективная проницаемость равна $(2.21 \text{ } 3.25) \cdot 10^4$ в поле напряженностью 1 А/м при частоте в 1 кГц. Кроме того, эти BMG на основе кобальта характеризуются сверхвысокими значениями сопротивления излому на уровне 4250-4450 МПа и пластической деформации в 0.6-1.3 % (у кристаллических аналогов данные параметры в 4-5 раз меньше).

Все исследуемые сплавы были получены рабочей группой П. Швеца в Институте физики Словацкой академии наук при участии д. ф.-м. наук, профессора В. Е. Сидорова. Сплавы были изготовлены в атмосфере аргона, из высокочистых элементов, дополнительно очищены с помощью флюсования. Химический состав был проверен методами спектроскопии. Структура аморфных сплавов изучалась с помощью дифракции рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии. Исследование структуры объемно аморфных образцов было выполнено на рентгеновском дифрактометре Bruker «D8 ADVANCE» с использованием CuK_α излучения. Установлено, что образцы диаметром 4 мм с базовой композицией MA и содержащие 2 ат.% Ga являются аморфными, тогда как образцы диаметром 5 мм содержат некоторое количество кристаллических фаз. Получить сплошные цилиндрические образцы из сплава, содержащего сурьму, оказалось невозможным, так как при литье в медную изложницу в образце все время возникали микропоры. В центре аморфных стержней были обнаружены [19] микрокристаллические частицы, причем с добавлением галлия в несколько уменьшается их размер (рис.1.3).

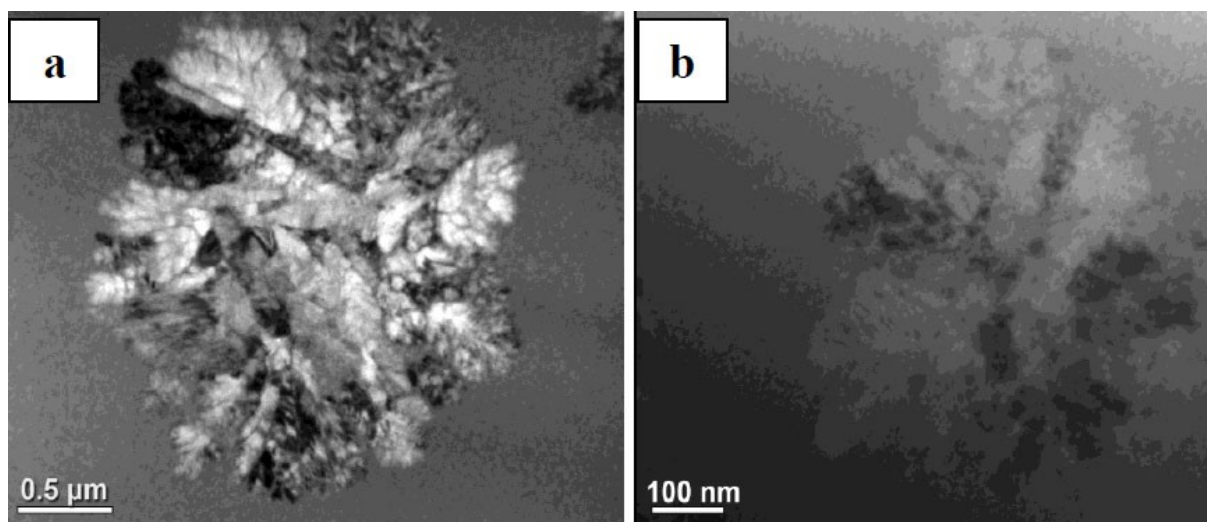


Рисунок 1.3. Микрористаллические частицы в центре аморфных стержней. а) CoFeBSiNb; б) CoFeBS

По всей видимости, добавление галлия увеличивает GFA состава. Для объяснения возможных механизмов повышения стеклообразующей способности целесообразно исследовать физические свойства сплавов при высоких температурах, в частности их магнитную восприимчивость и электрическое сопротивление. Опираясь на полученные результаты, можно будет сделать выводы об изменениях в электронной структуре при добавлении различных компонент в базовый состав. Цель данной работы – изучить температурные зависимости магнитной восприимчивости и электросопротивления. Для достижения данной цели, были поставлены следующие задачи:

1. Изучить особенности методов измерения и экспериментальные установки.
2. Произвести калибровку экспериментальных установок.
3. Произвести измерения магнитной восприимчивости и электросопротивления исследуемых образцов.
4. Проанализировать вид температурных зависимостей.
5. По аномалиям свойств определить температуры плавления и кристаллизации.
6. Рассчитать электронные характеристики.
7. Сделать выводы.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Метод Фарадея для измерения магнитной восприимчивости

Для выполнения поставленных в предыдущей главе задач, была использована экспериментальная установка для измерения магнитной восприимчивости методом Фарадея.

Данный метод имеет ряд преимуществ над другими методами, и является наиболее подходящим для высокотемпературных исследований. Преимуществами данного метода являются:

- Высокая чувствительность, что позволяет измерять даже очень слабомагнитные материалы, такие как олово.
- Экономичность: для измерения необходимы небольшие объемы образца, что является несомненным достоинством при изучении редких и дорогостоящих металлов.
- Отсутствие необходимости измерения величин неоднородного магнитного поля, при относительном варианте метода.

Сущность метода заключается в следующем: известно, что на тело, обладающее магнитным моментом M , в неоднородном магнитном поле действует сила, величина которой равна:

$$F_x = m \cdot \chi_m H \frac{dH}{dx},$$

где χ_m - удельная магнитная восприимчивость, m – масса образца, H –

Важным является тот факт, что используя вещество с известной магнитной восприимчивостью, можно производить измерения без определения величины $H \frac{dH}{dx}$, так как она будет одинаковой для исследуемого и эталонного образца. Рассматривая отношение сил, действующих на эталон и исследуемый образец, легко получить, что:

$$\chi_m = \chi_{m0} \frac{m_0}{m} \cdot \frac{F_x}{(F_x)_0};$$

В условиях эксперимента, существуют отклонения величины магнитного поля, связанные с колебаниями сетевого напряжения, которые необходимо учесть, введя в формулу поправочный коэффициент С:

$$C = \frac{1}{aV+b},$$

где а и b – коэффициенты, определяемые из полевой зависимости эталона.

Сила взаимодействия с неоднородным магнитным полем, снимается с помощью высокочувствительных весов, и она прямо пропорциональна разности показаний весов при выключенном и включенном магнитном поле. Конечная формула для расчета магнитной восприимчивости имеет вид:

$$\chi_m = \chi_{m0} \frac{m_0}{m} \cdot \frac{U_x - U_e}{U_0 - U_e} \cdot \frac{1}{aV+b},$$

где U_e - показания весов для пустой системы.

Схематичное изображение установки представлено на рисунке (рис 2.1). Подробное описание экспериментальной установки и методики эксперимента можно найти в работе [22].

2.2 Бесконтактный метод измерения электрического сопротивления во вращающемся магнитном поле

Существует два принципиально отличных метода измерения электросопротивления: контактный и бесконтактный. Контактный метод основан на измерении падения напряжения на образце при пропускании через него электрического тока [20]. Его достоинством является высокая точность, однако, при высокотемпературных исследованиях особенно с захватом температурных интервалов существования жидкой фазы, контакты

могут служить источником загрязнения объектов изучения. В связи с этим обстоятельством распространение получил бесконтактный метод, сущность которого заключается в том, что образец на упругой нити помещен во вращающееся магнитное поле. Индукционные токи в образце создают магнитный момент. Впервые этот метод был доведен до расчетных формул А.П.Регедем [21].



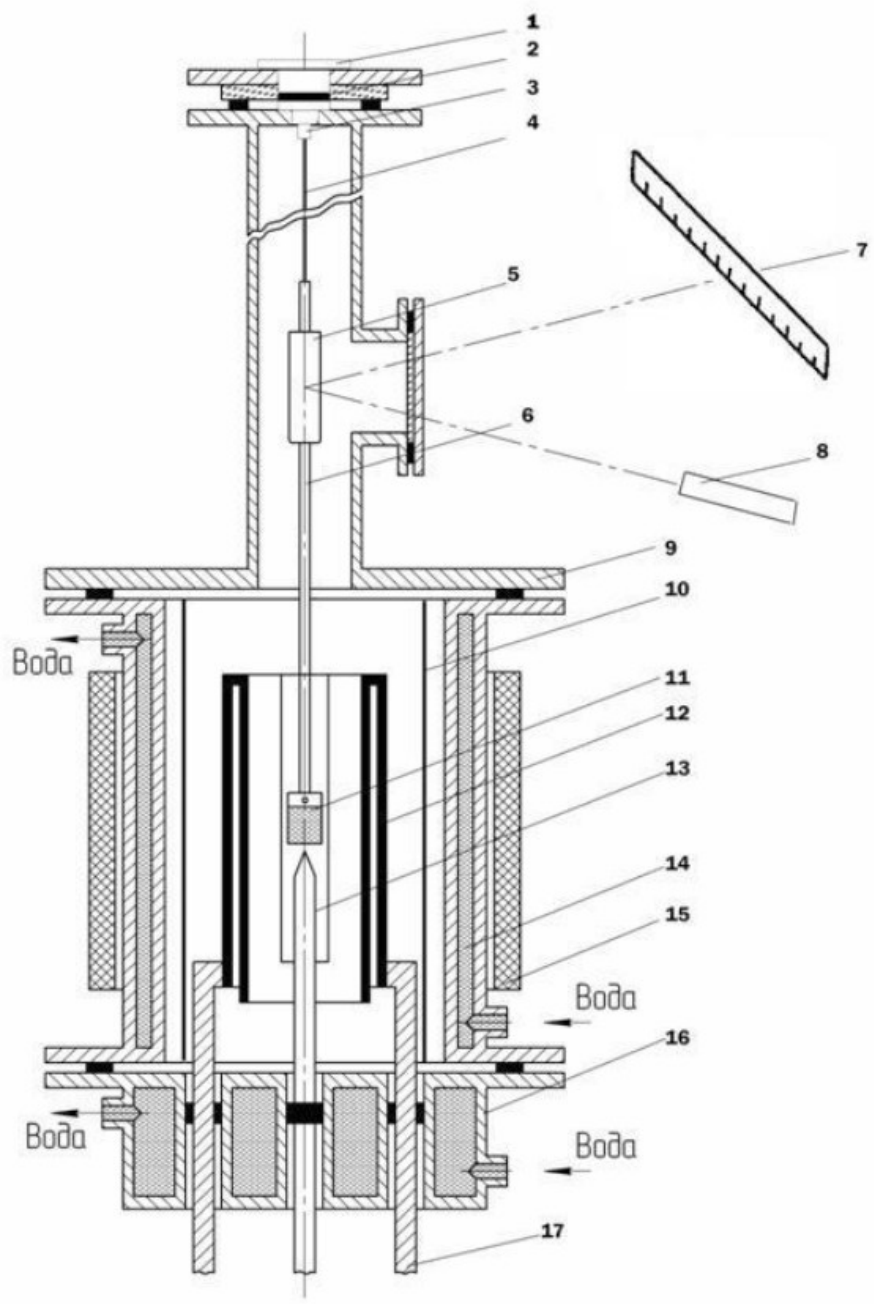
Рис. 2.1. Конструкция рабочей части установки:

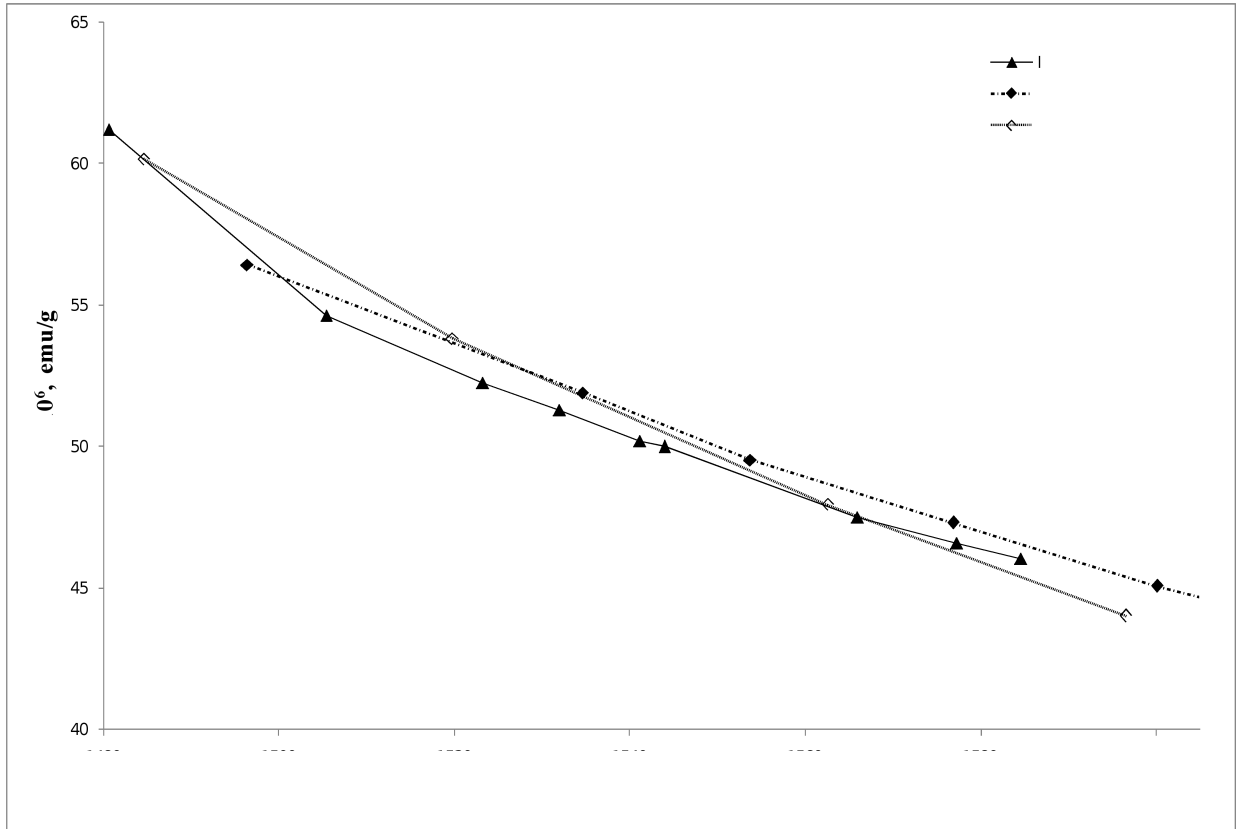
- 1 – крышка загрузочного окна, 2 – уплотнители, 3 – оголовок подвесной системы, 4 – нихромовая нить, 5 – патрон подвесной системы с зеркалами, 6 – молибденовый штوك, 7 – шкала, 8 – источник света, 9 – верхняя крышка корпуса, 10 – молибденовый экран, 11 – цилиндрический контейнер, 12 – бифилярный нагреватель, 13 – термopapa, 14 – водоохлаждаемый корпус, 15 – статор электромагнита, 16 – водоохлаждаемое днище корпуса, 17 – токоподводы.

2.3 Результаты исследования чистых металлов.

Для проверки адекватности получаемых результатов были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости и электрического сопротивления для чистых металлов: железо, кобальт, медь, алюминий, марганец и висмут. Результаты по восприимчивости кобальта представлены на рисунке (рис 2.3).

Рисунок 2.1. Блок-схема экспериментальной установки по измерению магнитной восприимчивости на рисунке (рис 2.3).





ность магнитной восприимчивости для чистого кобальта в интервале температур $T = 1480-1600\text{K}$ в с

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА CoFeBSiNb 3.1 Результаты измерений

Для изучения электронных характеристик сплавов $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ с добавками галлия, сурьмы и циркония, были исследованы магнитная восприимчивость и электросопротивление. Данные свойства исследовались в парамагнитном состоянии, затрагивая твердую и жидкую фазы. Результаты измерений магнитной восприимчивости для $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ представлены на рисунке (рис. 3.1).

Полученные значения магнитной восприимчивости имеют порядок 10^{-5}

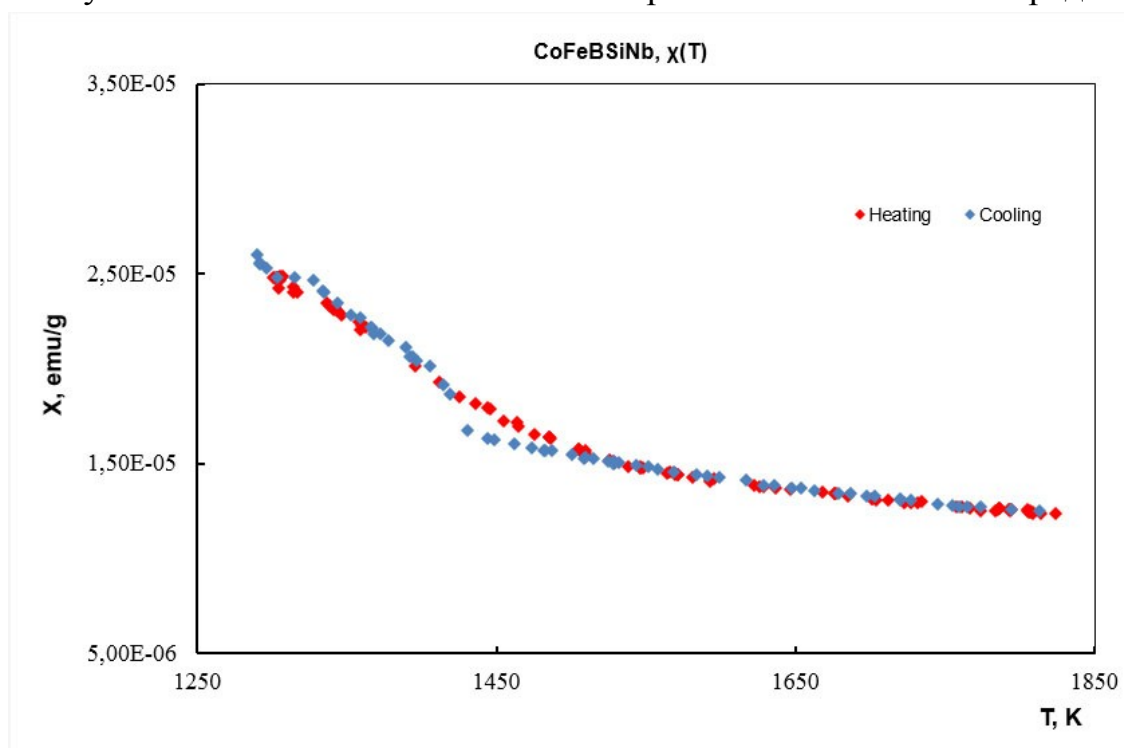


Рисунок 3.1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для базового состава. эме/г. Кривые нагрева и охлаждения совпадают для области температур выше 1600К. В точке плавления наблюдается перегиб. Разница в температурах плавления при нагреве и охлаждении определяет область переохлаждения.

Температурные зависимости электрического сопротивления для сплавов $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$, $[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}]_{98}\text{Ga}_2$, $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}]_{97}\text{Ga}_3$ приведены на рисунке (рис 3.2).

Температуры плавления при нагреве и охлаждении (таблица 3.1) были

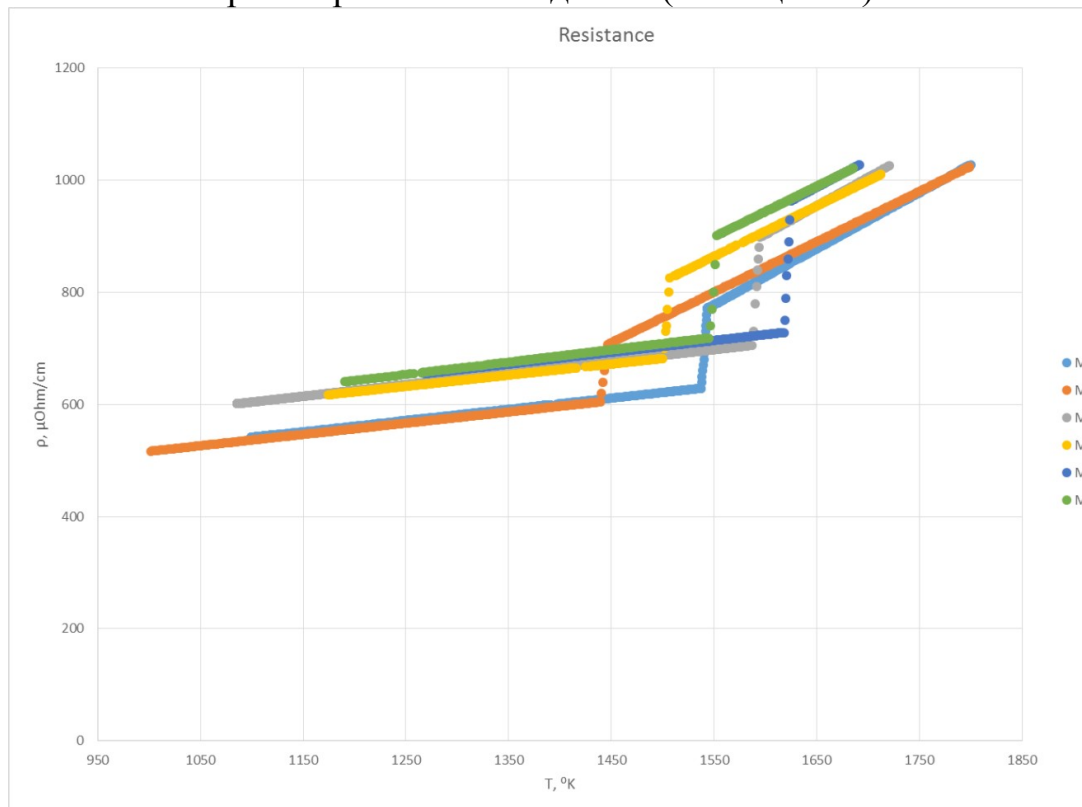


Рисунок 3.2. Температурная зависимость удельного электросопротивления сплавов с добавлением получены из температурных зависимостей для величины, обратной восприимчивости, а также при анализе температурных зависимостей электрического сопротивления.

3.2 Анализ полученных результатов

Зависимости восприимчивости описываются обобщенным законом Кюри-Вейсса:

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

Параметр χ_0 связан с плотностью электронных состояний на уровне Ферми $N(E_f)$. Коэффициент C - постоянная Кюри, которая связана с эффективным магнитным моментом. Величина θ пропорциональна

обменному интегралу между соседними моментами[24]. Полученные значения для χ_0 , μ_{eff}^2 , C , $N(E_F)$ и θ отображены в таблице 3.2.

Таблица 3.1

Температуры фазовых переходов при нагреве T_{LH} и охлаждении T_{LC} , а также области существования переохлажденной жидкости ΔT .

Состав	T_{LH} , К	T_{LC} , К	ΔT , К
$Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}$	1535	1430	105
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{99.5}Ga_{0.5}$	1551	1445	97
3			
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{98}Ga_2$	1594	1501	93
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{97}Ga_3$	1619	1537	82
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{99.5}Sb_{0.5}$	1568	1448	120
3			
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{98}Sb_2$	1620	1464	156
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{97}Sb_3$	1680	1510	170
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{99.5}Zr_{0.5}$	1555	1440	115

Таблица 3.2

Электронные характеристики исследуемых сплавов

Состав	χ_0 , эме/г	$N(E_F)$, эВ ⁻¹	θ , К	$C \cdot 10^3$, эме \cdot К/г	μ_{eff} , μ_B
$Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}$	5.88	2.2	780	6.8	1.9
3					
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{99.5}Ga_{0.5}$	6.02	2.2	780	6.8	1.9
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{98}Ga_2$	4.87	1.9	815	6.8	1.9
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{97}Ga_3$	5.06	1.9	820	5.7	1.8
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{99.5}Zr_{0.5}$	6.01	2.3	760	6.9	1.9

$.3]_{99.5}Sb_{0.5}$					
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{98}Sb_2$	5.23	2.0	745	6.2	1.9
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{97}Sb_3$	4.61	1.8	715	6.3	1.8
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{99.5}Zr_{0.5}$	5.00	2.0	785	6.9	1.9

Проанализировав графики температурных зависимостей удельного сопротивления всех составов, были составлены уравнения зависимости удельного электросопротивления от температуры в твердом и жидком состояниях для исследуемых сплавов (таблица 3.3).

Таблица 3.3

Уравнения зависимости удельного электросопротивления от температуры.

	В твердом состоянии, мкОм*см	В жидком состоянии, мкОм*см
$Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}$	$\rho/\rho_0=1+0.2*T$	$\rho/\rho_0=1+1.022*T$
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{98}Ga_2$	$\rho/\rho_0=1+0.208*T$	$\rho/\rho_0=1+1.016*T$
$[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{97}Ga_3$	$\rho/\rho_0=1+0.21*T$	$\rho/\rho_0=1+0.96*T$

Замечено, что коэффициент α ($\frac{\rho}{\rho_0}=1+\alpha T$ – приведенное электросопротивление) для всех сплавов практически одинаков (для твердого и жидкого состояния, соответственно).

Таким образом, с добавлением галлия и циркония имеется тенденция к уменьшению $N(E_F)$, μ_{eff} и увеличению θ . С добавлением сурьмы имеется тенденция к уменьшению $N(E_F)$, μ_{eff} и θ . Небольшое уменьшение эффективного момента с добавлением 3% галлия и 3% сурьмы говорит о возможном обобществлении некоторых электронов железа и кобальта. Уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми и повышение электрического сопротивления свидетельствуют об уменьшении концентрации электронного газа.

Предполагаемое увеличение GFA при добавлении галлия, может быть связано с тем, что происходит увеличение межатомного взаимодействия

соседних атомов, и как следствие уменьшение скорости зародышеобразования, о чем свидетельствует увеличение параметра θ , который пропорционален обменному интегралу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы было проделана следующая работа: проанализирована литература по объемноаморфным материалам, проведена калибровка экспериментальных установок, произведены измерения электрического сопротивления и магнитной восприимчивости для исследуемых образцов, проанализированы полученные результаты.

Анализ литературы показал, что аморфные металлы обладают уникальными физическими свойствами и могут быть эффективно использованы на практике. Авторы отмечают, что исследуемый состав CoFeBSiNb обладает исключительными магнитными и механическими свойствами. При этом физические свойства составов CoFeBSiNb при высоких температурах на данный момент практически не изучены.

Для калибровки экспериментальных установок и проведения последующих экспериментов была проделана следующая работа:

- Изучены экспериментальные установки и методы измерения исследуемых свойств.
- Получены температурные и полевые зависимости для пустых систем.
- По точкам фазовых превращений для чистых металлов определен температурный градиент.
- Получена полевая зависимость для соли Мора (магнитная восприимчивость), полевая и температурная зависимости для вольфрама (электросопротивления)
- По имеющимся данным проведены измерения для чистых металлов (Co, Fe, Al, Mn, Bi)

После проведения ряда экспериментов, были получены следующие результаты:

- получены температурные зависимости электрического сопротивления и магнитной восприимчивости для исследуемых составов;
- составлены уравнения зависимостей приведенного удельного электросопротивления от температуры;
- рассчитаны электронные характеристики;
- определены температуры ликвидус и области существования переохлажденной жидкости.

На основе имеющихся результатов сделаны следующие выводы:

- добавление галлия увеличивает электрическое сопротивление;
- добавление галлия и сурьмы уменьшает магнитную восприимчивость, в то время как добавление циркония увеличивает ее;
- с добавлением галлия и циркония имеется тенденция к уменьшению $N(E_F)$, μ_{eff} и увеличению θ . С добавлением сурьмы имеется тенденция к уменьшению $N(E_F)$, μ_{eff} и θ ;
- небольшое уменьшение эффективного момента с добавлением 3% галлия и 3% сурьмы говорит о возможном обобществлении некоторых электронов железа и кобальта;
- имеющиеся на данный момент результаты позволяют сделать вывод об увеличении стеклообразующей способности состава CoFeBSiNb при добавлении галлия за счет увеличения степени перекрытия атомных оболочек (увеличение параметра θ).

Данные результаты могут быть использованы для дальнейшего изучения многокомпонентных систем на основе железа и кобальта, и представляют

собой научный интерес, поскольку высокотемпературные свойства данных сплавов, в настоящее время, практически не изучены.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klement Jun W., Willens R.H., Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. // Nature. - 1960. - №187. - С. 869-870.
2. Kavesh S., Grillman J.J, Leamy H. L. Metallic Glasses. - Ohio: ASM International, Metals Park, 1978.
3. Libermann H, Graham C. Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions // IEEE Transactions on Magnetics. - 1976. - №12(6). - С. 921-923.
4. Amorphous Coils and Core for Transformers // Hitachi Metals, Ltd. URL: https://www.hitachi-metals.co.jp/e/products/infr/en/p0_1.html (дата обращения: 25.06.2017).
5. Chen H.S., Turnbull D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. // Acta Metallurgica. - 1969. - №17(8) . - С. 1021-1031.
6. Chen H.S., Turnbull D. Evidence of a Glass–Liquid Transition in a Gold–Germanium–Silicon Alloy // The Journal of Chemical Physics. - 1968. - №48. - С. 2560.
7. Turnbull D. The Liquid State and the Liquid-Solid Transition // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. - 1961. - №221. - С. 422.
8. Fisher J. C., Hollomon H. J., Turnbull D. Kinetics of the Austenite–Martensite Transformation // Journal of Metals. - 1949. - №185. - С. 663-664.
9. Inoue A., Zhang T. Al–La–Ni amorphous alloys // Material Transactions JIM. - 1989. - №30. - С. 965-972.
10. Peker A., Johnson W. L. A highly processable metallic glass Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} // Applied Physics Letters. - 1991. - №63. - С. 2342-2343.

11. Vitleroy – Zirconium Metallic Glass Alloy // Materion URL: <https://materion.com/products/high-performance-alloys/bulk-metallic-glass> (дата обращения: 15.06.2016).
12. Dong Y., Wang A. CoFeBSiNb BGA with high GFA excellent soft-magnetic properties and superhigh fracture strength // *Intermetallics*. - 2012. - №23. - С. 63-67.
13. Yamamoto T., Yodoshi N., Bitoh N., Makino A., Inoue A. Soft magnetic Fe-based metallic glasses prepared by fluxing and water-quenching // *Reviews on Advanced Materials Science*. - 2008. - №40. - С. 126-130.
14. Hosko J., Janotova I. Preparation of thin ribbon and BGA in CoFeBSiNb(Ga) using planar flow casting and suction casting methods. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 2012. - №1. - С. 1545-1549.
15. Man Q., Sun H., Dong Y., Shen B., Kimura H., Makino A., Inoue A. Enhancement of glass-forming ability of CoFeBSiNb bulk glassy alloys with excellent soft-magnetic properties and superhigh strength. // *Intermetallics*. - 2010. - №18. - С. 1876-1879.
16. Nowosielski R., Januszka A. Thermal stability and GFA parameters of Fe-Co based metallic glasses // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. - 2011. - №48. - С. 161-168.
17. Ishikawa T., Tsubota T., Butoh T. Soft magnetic properties of ring-shaped Fe-Co-B-Si-Nb bulk metallic glasses. // *Journal of Magnetism*. - 2011. - №16. - С. 431-434.
18. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Materialia*. - 2000. - №48. - С. 279.
19. V.E. Sidorov, V.A. Mikhailov, A.A. Sabirzyanov, Influence of alloying elements on glass-forming ability of CoFeBSiNb alloys, *Russian Metallurgy (Metally)* 2 (2016) 109-114
20. Ершов Г. С., Касаткин А. А., Гаврилин И. В. Электросопротивление жидкого железа с разным содержанием примесей // *Известия АН СССР. Металлы*. - 1976. - №2. - С. 50.

21. Регель А.Р. Безэлектронный метод измерения электропроводности и возможности его применения для задач физико-химического анализа. // Журнал неорганической химии. - 1956. - №1. - С. 321.
22. Упорова Н. С. Магнитная восприимчивость интерметаллических соединений Al₂PЗМ и сплавов Al-Y, Al-Ni-PЗМ при высоких температурах: дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07. Екатеринбург, 2011. С. 39-51.
23. Dovgopol S. P., Antropov V. A., Radovskii I. Z., Geld P. V. Magnetic susceptibility and electronic structure of Co-Si and Co-Ge alloys at high temperatures // Physica Status Solidi. - 1975. - №70. - С. 439-449.
24. Вонсовский С.В. Магнетизм. - М.: Наука, 1971. - С. 404.