

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СЕКЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НАУЧНОГО
СОВЕТА ПО МЕТАЛЛУРГИИ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЮ РАН
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН
ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

**ТРУДЫ
XIII РОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ШЛАКОВЫХ
РАСПЛАВОВ»**



**Том 2
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКИХ И
АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Екатеринбург
2011

УДК 669.01

Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т.2. Экспериментальное изучение жидких и аморфных металлических систем. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 213 с.

ISBN 978-5-7691-2241-5

Труды XIII Российской конференции дают представление о работах в области физикохимии металлических, полупроводниковых и шлаковых расплавов, металлических систем, квазикристаллов, а также о новых способах обработки расплавов и материалов, выполненных в России и странах СНГ со времени последней Российской конференции по данной тематике (2008 г.).

Доклады сборника печатаются в соответствии с авторскими оригиналами.

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 11-03-06060-г.

ISBN 978-5-7691-2241-5

© ИМЕТ УрО РАН, 2011

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СПЛАВОВ Al-Ni-Co-РЗМ

С.А. Упоров*, Н.С. Упорова**, В.Е. Сидоров**, А.Л. Бельтюков***, В.И. Ладьянов***,
С.Г. Меньникова***

*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, E-mail: segga@bk.ru

**Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург,
E-mail: vesidor@mail.ru

***ФТИ УрО РАН, Ижевск, E-mail: las@pti.udm.ru

В последнее время стеклообразующие алюминиевые сплавы, содержащие долю основного компонента 80–90 ат.%, с добавками 3d- переходных металлов (ПМ) и редкоземельных элементов (РЗМ) все больше привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим свойствам [1–4]. Понимание механизма аморфизации расплавов Al–ПМ–РЗМ, а также модификация технологических режимов получения этих сплавов в некристаллическом состоянии является важной проблемой. При этом знания свойств и характеристик сплавов в жидком состоянии важно для определения оптимальных режимов спиноингования. Тем самым представляется актуальным проведение исследований свойств, чувствительных к электронной и атомной структуре расплава, в широком интервале температур, что позволило бы выявить общие закономерности свойств, протекающие в данных системах, а также проследить влияние температурно-временной обработки расплава на свойства литого металла.

В работе представлены результаты экспериментального исследования магнитной восприимчивости (методом Фарадея) сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Y}_2$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Tb}_2$ в широком интервале температур ($T=300\text{--}1900\text{ K}$) см. рис.1.

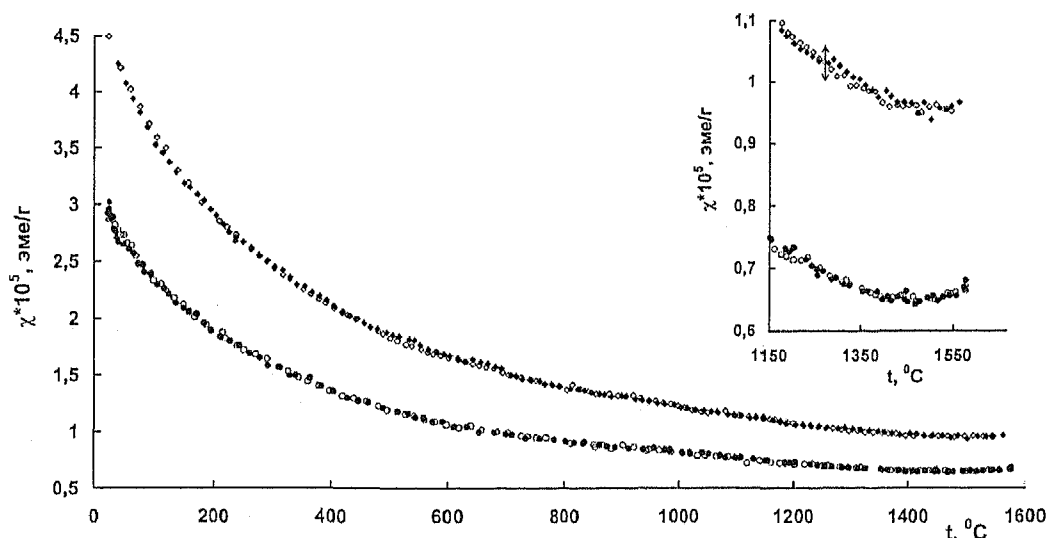


Рисунок 1 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Y}_2$ (● - нагрев, ○ - охлаждение) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Tb}_2$ (◆ - нагрев, ◇ - охлаждение). На вставке увеличенный фрагмент рисунка в области высоких температур (двойной стрелкой указана погрешность $\pm 2\%$).

Для обоих изученных составов выявлено, что зависимости $\chi(T)$ следуют обобщенному закону Кюри-Вейсса в кристаллическом и жидком состояниях вплоть до температур $\sim 1400\text{--}1450^\circ\text{C}$. Выше указанного значения температуры фиксируется смена знака температурного коэффициента магнитной восприимчивости и соответственно увеличение значений χ . Для изученных образцов Al-Ni-Co-РЗМ не обнаружено гистерезиса исследованного свойства и эффектов переохлаждения.

С целью выявления возможных релаксаций свойства, обнаруженных ранее при исследовании вязкости этих сплавов [5,6] были изучены временные зависимости восприимчивости при различных фиксированных температурах. В результате проведенных изотермических выдержек вплоть до 300 минут установлено, что в пределах заявленной погрешности ($\pm 1.5\%$), значения магнитной восприимчивости постоянны. Отсутствие релаксаций и гистерезиса изученного свойства для всех образцов может свидетельствовать о том, что на уровне электронной подсистемы никаких необратимых процессов не протекает, а сами данные по восприимчивости равновесны.

Согласно полученным экспериментальным данным, температурные зависимости магнитной восприимчивости в кристаллическом состоянии следуют обобщенному закону Кюри-Вейсса. Для этих объектов была проведена оценка некоторых параметров электронной структуры путем аппроксимации температурных зависимостей $\chi(T)$ известным уравнением (1) по методу наименьших квадратов в интервале температур $T = 20-630^\circ \text{C}$.

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}, \quad (1)$$

где C – постоянная Кюри, Θ – парамагнитная температура Кюри, χ_0 – температурно-независимый вклад в магнитную восприимчивость, определяемый только плотностью состояний вблизи уровня Ферми.

Плотность состояний на уровне Ферми находилась из следующего уравнения, определяющего парамагнетизм коллективизированных электронов:

$$\chi_0 \cong 2N_A M^{-1} \mu_B^2 N(E_F) \xi, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро, M – молярная масса сплава, $N(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми, ξ – фактор обменного усиления.

Магнитные свойства исследованных сплавов определяются, в основном, легирующими 3d- и 4f- элементами. В тоже время магнитные состояния этих металлов в данных сплавах неизвестны, а последние, в свою очередь, обладают сложным фазовым составом [1-4], включающим бинарные и тройные соединения. Таким образом, расчет значений эффективных магнитных моментов на всех примесных атомах становится затруднительным. Поэтому для всех сплавов была проведена оценка только т.н. средних магнитных моментов $\mu_{эфф}$ приходящихся на атом в сплаве и μ – эффективных магнитных моментов приходящихся на совокупность атомов 3d- и 4f- металлов по следующим формулам:

$$\mu_{эфф} = \sqrt{\frac{3kCM}{N_A(\mu_B)^2}}; \quad \mu = \sqrt{\frac{3kCM}{\alpha N_A(\mu_B)^2}} \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, μ_B – магнетон Бора, M , α – молярная масса сплава и атомная доля 3d- и 4f- элементов в сплаве соответственно.

Результаты расчета электронных характеристик для всех сплавов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Параметры электронной структуры сплавов Al-Ni-Co-PЗМ.

Состав сплава	$\chi_0 \cdot 10^6$, эме/г	$C \cdot 10^4$, эме·К/г	Θ , К	M , г/моль	$N(E_F)$, эВ ⁻¹	$\mu_{эфф}$, μ_B	μ , μ_B
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Gd ₄ Tb ₂	2,47	127,30	10	37,37	0,953	1,952	5,217
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Gd ₄ Y ₂	1,96	76,50	15	35,97	0,726	1,485	3,967

Как следует из полученных результатов, значение парамагнитной температуры Θ для всех изученных сплавов имеет малые значения, что свидетельствует о незначительном влиянии внутрикристаллического поля и слабом взаимодействии магнитных моментов ионов легирующих атомов между собой.

Плотность электронных состояний $N(E_F)$ вблизи уровня Ферми для всех изученных сплавов имеет низкие значения. Можно предположить, что для изученных сплавов уровень Ферми лежит в локальном минимуме кривой плотности состояний, при этом f -зоны не перекрываются с полосой проводимости алюминия.

В жидком состоянии исследования магнитной восприимчивости сплавов Al-Ni-Co-РЗМ выявили важный факт: для всех этих объектов наблюдается аномальное поведение свойства выше температур $\sim 1400-1450^\circ\text{C}$, соответствующим точкам плавления соединения $\text{Al}_2\text{РЗМ}$. Установленный факт не связан с взаимодействием материала тигля и расплава, а также с процессами релаксации, о чем свидетельствует отсутствие гистерезиса и релаксации свойства при длительных временных выдержках. Наличие указанной аномалии на всех исследованных сплавах подтверждает факт микронеоднородного строения металлического расплава и продолжающихся в нем структурных превращениях, даже при столь высоких перегревах над ликвидусом. Что и отражается на гистерезисе температурных зависимостей вязкости, как свойства наиболее чувствительного к атомному масштабу [5,6].

Механизм увеличения абсолютных значений магнитной восприимчивости для исследованных сплавов Al-Ni-Co-РЗМ выше температур $\sim 1400-1450^\circ\text{C}$ может быть объяснен в рамках модели сформулированной авторами ранее в работах по исследованию сплавов Al-РЗМ [7]. Согласно предложенной концепции атомы редкоземельных элементов находятся не в состоянии свободных ионов РЗМ^{3+} , как это считалось ранее [8,9], а образуют направленные (ковалентные) связи с алюминием. В формировании направленных связей участвуют $4f$ - электроны. Этим можно объяснить меньшую величину эффективного магнитного момента, приходящегося на атом редкоземельного элемента в сплавах с алюминием, чем характерные значения для свободных ионов РЗМ^{3+} . Образующиеся направленные связи между атомами алюминия и редкоземельного металла формируют ассоциаты $\text{Al}_2\text{РЗМ}$, которые в свою очередь в расплаве образуют микрогруппировки. Перегрев выше точки плавления интерметаллического соединения $\text{Al}_2\text{РЗМ}$ приводит к разрушению этих кластеров и соответственно направленных связей. Это приводит возрастанию магнитного момента на атоме РЗМ и увеличению магнитной восприимчивости всего сплава, что и наблюдается в эксперименте (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00469-а).

1. Wang Y., Shek C.H. et al. // Journal of Alloys and Compounds, v. 434–435 (2007) pp.167–170.
2. Golumbskie W.J., Prins S.N. et al. // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, v. 33 (2009) pp.124–135.
3. Song K., Bian X. et al. // Materials Science and Engineering A, v. 506 (2009) pp.87–93.
4. Zhang S.D., Wang Z.M. et al //, Corrosion Science, v. 53 (2011) pp. 3007–3015
5. Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г., Ладьянов В.И., Маслов В.В. // Вестник Удмуртского Университета, Физика, 2005, № 4, с.135–140.
6. Lad'anov V.I. Bel'tyukov A.L., Men'shikova S.G., et. al. // Physics and Chemistry of Liquids, 2008, v. 46, № 1, p. 71–77.
7. Sidorov V., Gornov O., Bykov V. et al. Physical Properties of Al-R Melts // Mat. Sci. Eng. A. 2007. V. 449–451. P. 586.
8. Taylor K. // Adv. Phys. 1971. V. 20. p. 551.
9. Кувандиков О.К., Шакаров Х.О. // Изв. вузов. Физика. 2004. № 3. с. 78.