

PACS: 81.40.Vw

В.Н. Варюхин, Т.Т. Мороз, В.С. Абрамов,
В.Г. Сынков, В.П. Кравченко

ОБРАБОТКА ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ПРОЦЕСС НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА Co-ОСНОВЕ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 18 октября 2002 года

Методами резистометрии и рентгеновской дифракции изучено влияние предварительной обработки гидростатическим давлением (ОД) на электросопротивление R , термическую устойчивость и структуру аморфных сплавов (АС) $Co_{70}Fe_5Si_{10}B_{15}$ (А) и $Co_{67}Cr_7Fe_4Si_8B_{14}$ (В) при непрерывном нагреве с постоянной скоростью. ОД выполнено в повторно-статическом режиме с разным числом n циклов нагружения при давлении $P = 0.8-1.0$ ГПа. Установлено, что после ОД с ростом n термическая устойчивость сплава А повышается, а сплава В – понижается. Механизм нанокристаллизации, последовательность выделения и фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяются. При этом отмечается тенденция к измельчению частиц равновесных кристаллических фаз. Наблюдаемые после ОД изменения в тонкой структуре исходного состояния и в поведении R при нагреве изучаемых АС объясняются в рамках микроскопической модели структурной релаксации в аморфных сплавах.

Одним из способов получения материалов с нанокристаллической структурой является контролируемая кристаллизация из аморфного состояния при нормальном и высоком давлениях [1]. Среди возможных путей реализации этого способа наиболее изучен тот, при котором нанокристаллическое состояние достигается путем соответствующей термообработки исходного АС. Ярким представителем таких материалов является сплав $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, впервые полученный японскими исследователями и названный ими FINEMET [2]. Сплавы такого типа приобретают уникальные магнитно-мягкие свойства после отжига при температурах $T = 773-873$ К в атмосфере азота. При этом они находятся в двухфазном аморфно-нанокристаллическом состоянии. Кристаллическая фаза, представляющая собой твердый раствор атомов Si в ОЦК-Fe, имеет структуру типа DO_3 с размером зерна $\sim 10-15$ nm, ее объемная доля составляет от 50 до 80% в зависимости от условий отжига [2,3]. Формирование данной ультрадисперсной структуры объясняется низкой растворимостью атомов Cu и Nb в железе и их тенденцией к сегрегации. Это способствует образованию областей, обога-

щенных, с одной стороны, атомами Fe и Si, а с другой – атомами Cu и Nb. При этом атомы Cu способствуют процессу зарождения кристаллов ОЦК-Fe(Si), а атомы Nb препятствуют их росту. Основным механизмом, объясняющим уникальные магнитно-мягкие свойства сплавов типа FINEMET, состоит в том, что при размере зерна (< 15 nm), меньшем масштаба, на котором действуют силы обменного взаимодействия, при намагничивании происходит усреднение локальной магнитокристаллической анизотропии и одновременно снижение ее величины. Кроме того, сочетание высокого ($\approx 130 \cdot 10^{-8}$ Ω) удельного электросопротивления и малой (≈ 20 μm) толщины обеспечивает благоприятную частотную зависимость магнитной проницаемости и низкие потери на токи Фуко до частот 100 kHz и выше.

Влияние высоких давлений на процесс кристаллизации, в частности нанокристаллизации, АС сводится в основном к изменению температуры начала кристаллизации T_s и последовательности выделения кристаллических фаз, способствуя формированию структур с более плотной упаковкой атомов. Большая часть литературных данных [4–6] свидетельствует о том, что при нагреве АС под давлением значение T_s с ростом давления повышается. Общепринятое объяснение состоит в следующем. Поскольку процесс кристаллизации АС протекает по механизму зарождения и роста, являясь диффузионно-контролируемым процессом, прикладываемое давление может привести к снижению диффузионной подвижности атомов и к затруднению процесса кристаллизации сплава, т.е. к повышению T_s . Однако для некоторых аморфных сплавов ($\text{Ti}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$) T_s снижается с ростом давления, а для аморфных сплавов $\text{Co}_{76.7}\text{Fe}_2\text{Nb}_{14.3}\text{B}_7$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ и $\text{Co}_{81}\text{Zr}_{19}$ не обнаружено влияние давления на коэффициент диффузии атомов Co и Fe [7]. Авторы этой работы считают, что при изучении процесса кристаллизации АС под давлением необходимо учитывать не только влияние давления на процесс диффузии атомов. Кроме того, при переходе сплава из аморфного в кристаллическое состояние следует принимать во внимание общее изменение объема, деформационные эффекты и важную роль (особенно на ранних стадиях кристаллизации) формирования поверхности раздела между аморфной и зарождающейся кристаллической фазами. Последнему фактору авторы уделяют особое внимание в предлагаемой термодинамической модели, с помощью которой описывают процесс зародышеобразования при кристаллизации под давлением. Расчеты, выполненные в рамках модели, объясняют как повышение (на примере аморфных Se и $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$), так и понижение (для $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$) термической устойчивости АС под давлением.

Мы не располагаем данными о влиянии предварительной обработки гидростатическим давлением на поведение АС при последующем нагреве. В работе [8] высказывается мнение, что деформация, за которой следует термическая обработка, не оказывает влияния на процесс кристаллизации АС, поскольку структурные изменения, вызванные деформацией, устраняются при температурах ниже T_s . Однако, например, в работе [9] показано, что в результате предварительной деформации (в виде холодной прокатки до 6% по удлинению) и последующего отжига при 813 K в течение 1 h АС $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ переходит в нанокристаллическое состояние с размером

зерна в 1.5 раза меньшим по сравнению с таковым для сплава, не подвергнутого деформации. Авторы [9] полагают, что предварительная деформация может вызвать дополнительные дефекты и тем самым оказать влияние на дальнейший ход кристаллизации.

Несомненный интерес представляет поведение некоторых АС системы Co–Fe–Cr–Si–B в процессе их кристаллизации. Так, в работе [10] при изучении процесса кристаллизации АС систем Fe–M–B–Si (M = Co, Cr, Mn, Ni) обнаружена особая структура, состоящая, по мнению авторов, из нанокристаллов диаметром 1–3 нм. Образование этой структуры связано с большим экзотермическим эффектом и аномальным поведением электросопротивления в соответствующей области температур.

Цель настоящей работы – изучить влияние предварительной обработки гидростатическим давлением на электросопротивление, термическую устойчивость и структуру аморфных сплавов на Co-основе в процессе их кристаллизации при непрерывном нагреве с постоянной скоростью.

Материал и методика эксперимента

Материалом исследования служили аморфные сплавы составов $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (обозначим его как сплав *A*) и $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (сплав *B*), полученные методом спиннингования расплава в виде ленты шириной 12 мм при толщине 0.03 мм.

ОД выполняли при комнатной температуре в повторно-статическом режиме с разным числом циклов нагружения ($n = 1, 3$ и 5) при давлениях $P = 0.8$ и 1.0 ГПа для образцов соответственно сплавов *A* и *B*. Для этого исследуемые образцы размером $0.03 \times 1.5 \times 25$ мм устанавливали в держатель обтюлятора вдоль оси камеры высокого давления, полость камеры заполняли перфтороктаном, опускали плунжер с уплотнениями и фиксирующей его гайкой. Нагружение камеры осуществляли с помощью ручного пресса с последующей фиксацией плунжера гайкой и замыканием осевого усилия корпусом камеры. Скорость набора давления составляла 15 МПа/с, скорость разгрузки – 6 МПа/с, выдержка при давлении 0.8–1.0 ГПа – 180 с, негидростатичность вдоль столба жидкости при $P = 1.0$ ГПа – $4 \cdot 10^{-3}$ ГПа/мм.

В работе использованы методы резистометрии и рентгеновской дифракции. Электросопротивление R (с погрешностью $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ Ω) образцов измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе. Падение напряжения на образце (пропорциональное ΔR) и температуру (с точностью ± 1.5 К) при нагреве записывали с помощью 6-канального потенциометра постоянного тока КСП-4. Скорость нагрева образцов поддерживалась постоянной и равной 0.25 К/с. Полученные политермы R исследуемых образцов представлены для анализа в виде зависимостей $R(T)$, нормированных на величину R_0 электросопротивления, измеренного при комнатной температуре перед нагревом каждого образца.

За меру термической устойчивости аморфного состояния исследуемых сплавов принята температура T_s , соответствующая температуре начала резкого падения R на кривых $R(T)/R_0$ и совпадающая с температурой начала кристаллизации.

Рентгеновские данные получены на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении (для образцов сплава *A*) и фотометодом на установке УРС-55 в камере РКУ в $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении (для образцов сплава *B*). Рентгеноструктурный анализ (РСА) использован для изучения структурных превращений, сопровождающих процесс кристаллизации исследуемых сплавов, оценки объемной доли и эффективного размера частиц выделяющихся кристаллических фаз. Размер частицы L кристаллической фазы определен по полуширине β дифракционной линии соответствующей фазы с использованием формулы Шеррера–Селякова [11]: $\beta = \kappa\lambda / (L_{hkl} \cos \theta)$, где λ – длина волны рентгеновского излучения; L_{hkl} – средний размер частицы в направлении, перпендикулярном отражающей (под углом $90^\circ - \theta$) плоскости (hkl); κ – коэффициент, учитывающий форму частицы и индексы отражения ($\kappa = 0.98-1.39$). Принимая во внимание экспериментальные погрешности определения β ($\pm 0.05^\circ$), величину κ можно принять за 1. Объемная доля δ выделяющейся кристаллической фазы найдена по формуле: $\delta = I_{\text{cr}} / (I_{\text{cr}} + I_{\text{halo}})$, где I_{cr} , I_{halo} – интегральные интенсивности кристаллической и аморфной фаз.

Результаты и их обсуждение

РСА-данные (рис. 1 и 2) указывают, что исходное состояние изучаемых сплавов рентгеноаморфное: дифрактограммы и микрофотограммы образцов представляют собой широкое диффузное гало; пики, соответствующие кристаллическим фазам, отсутствуют.

После предварительной ОД аморфное состояние сохраняется, однако такие характеристики гало, как полуширина β и относительная интегральная интенсивность $\zeta = I_{\text{halo}} / (I_{\text{halo}} + I_{\text{incoh}})$ (где I_{halo} и I_{incoh} – интегральные интенсивности гало и некогерентного рассеяния), претерпевают заметные изменения.

На рис. 3,а,в представлены кривые изменения величины относительного электросопротивления R/R_0 образцов изучаемых сплавов (в отсутствие и после ОД) в зависимости от температуры в процессе непрерывного нагрева с постоянной скоростью. Анализируя конкретный вид этих кривых, отметим следующие особенности.

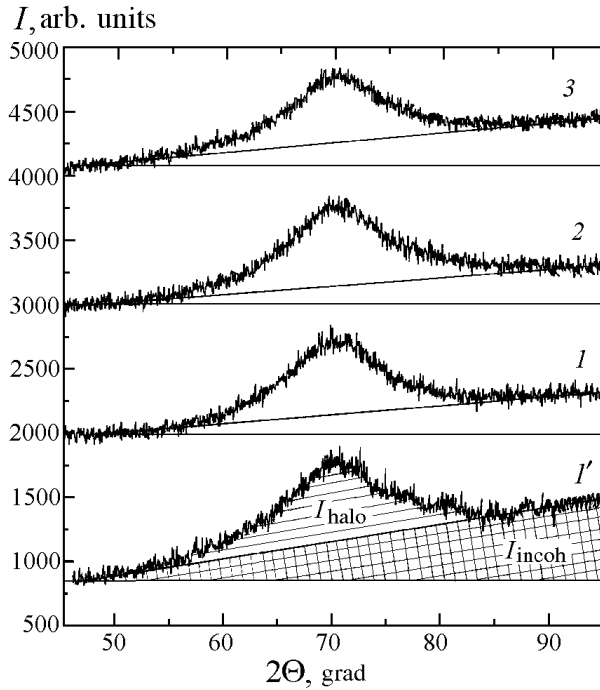


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные для образцов сплава $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ без ОД (кривая $1'$ – $\xi = 0.3$, $\beta = 10.9^\circ$) и после ОД: $1 - n = 1$, $\xi = 0.4$, $\beta = 10.5^\circ$; $2 - n = 3$, $\xi = 0.5$, $\beta = 10.2^\circ$; $3 - n = 5$, $\xi = 0.4$, $\beta = 11.0^\circ$

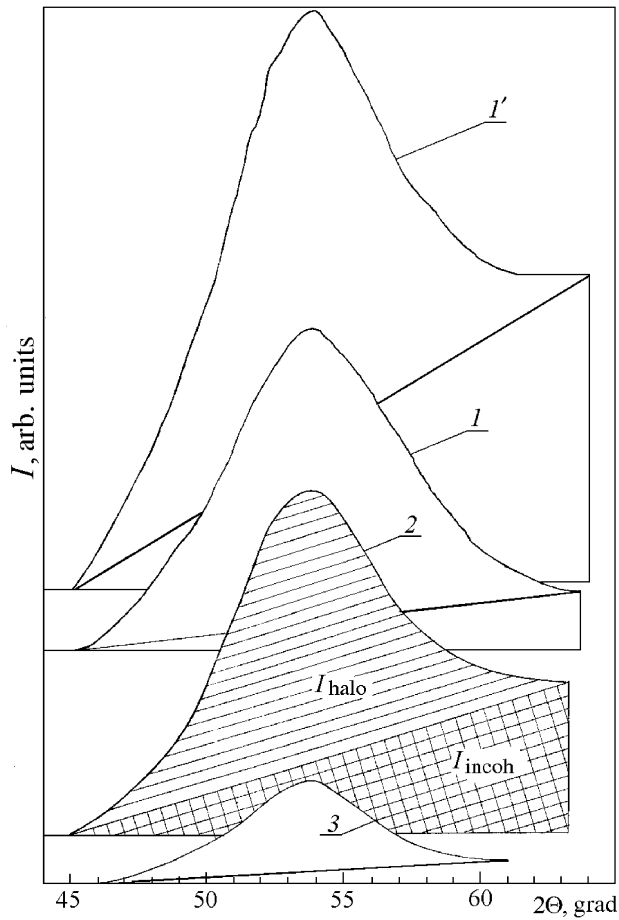


Рис. 2. Микрофотометрические кривые, полученные для образцов сплава $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ без ОД (кривая $1'$ – $\xi = 0.5$, $\beta = 8.0^\circ$) и после ОД: $1 - n = 1$, $\xi = 0.8$, $\beta = 7.2^\circ$; $2 - n = 3$, $\xi = 0.6$, $\beta = 7.4^\circ$; $3 - n = 5$

Сплав $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Рассмотрим сначала кривую R/R_0 (рис. 3, *a*, кривая I') для образцов, не подвергнутых ОД. Вид этой кривой свидетельствует о металлическом характере проводимости изучаемого сплава в аморфном состоянии. Резкое падение R при нагреве образцов выше $T_{s1} = 748$ К и $T_{s2} = 843$ К связано с развитием процесса кристаллизации сплава. Для выяснения природы структурных изменений, происходящих при нагреве сплава, использован метод закалки. Образцы сплава нагревали (со скоростью 0.25 К/с) до интересующих температур, закаливали в воде и проводили рентгеновские исследования.

Из данных РСА (рис. 4) следует, что процесс перехода сплава из аморфного в кристаллическое состояние протекает в две стадии. Указанные выше

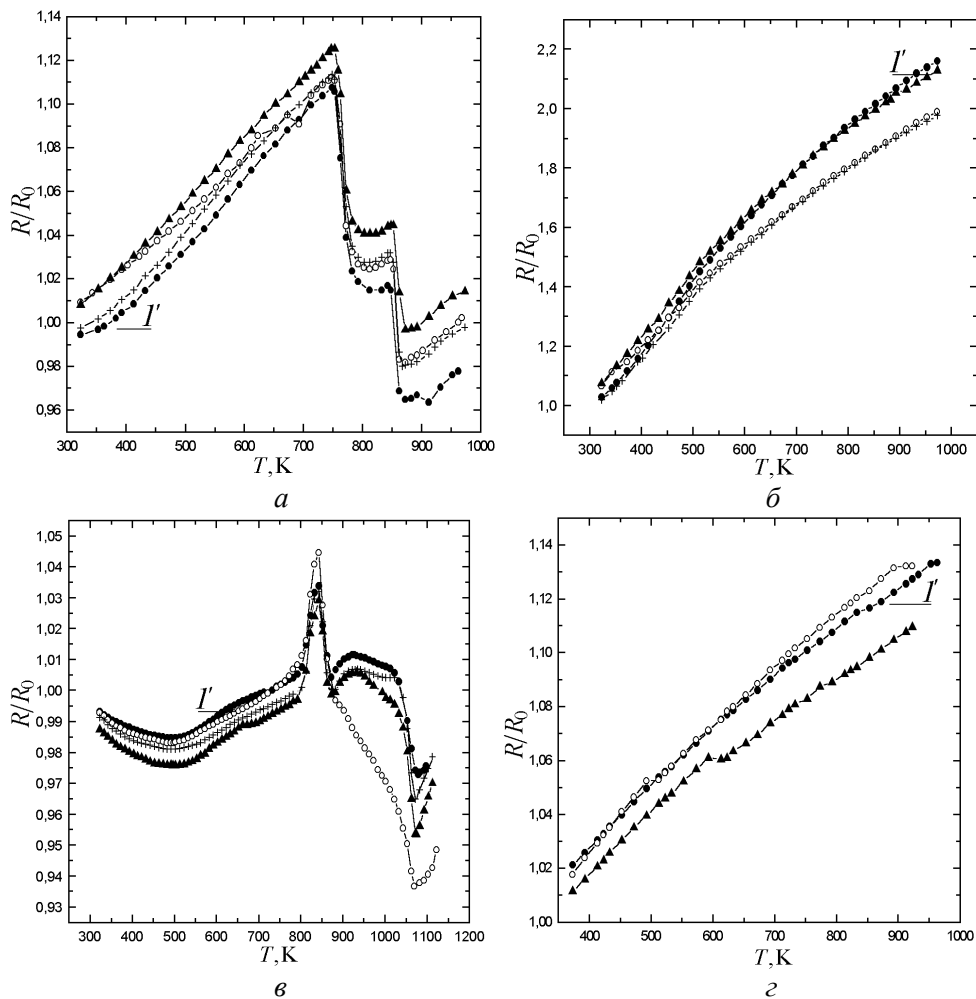


Рис. 3. Температурные зависимости относительного электросопротивления R/R_0 для образцов сплавов $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (*a*, *b*) и $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (*v*, *z*) без (кривые I' , \bullet) и после ОД при $n = 1$ (○); 3 (+); 5 (•) в аморфном (*a*, *v*) и закристаллизованном (*b*, *z*) состояниях

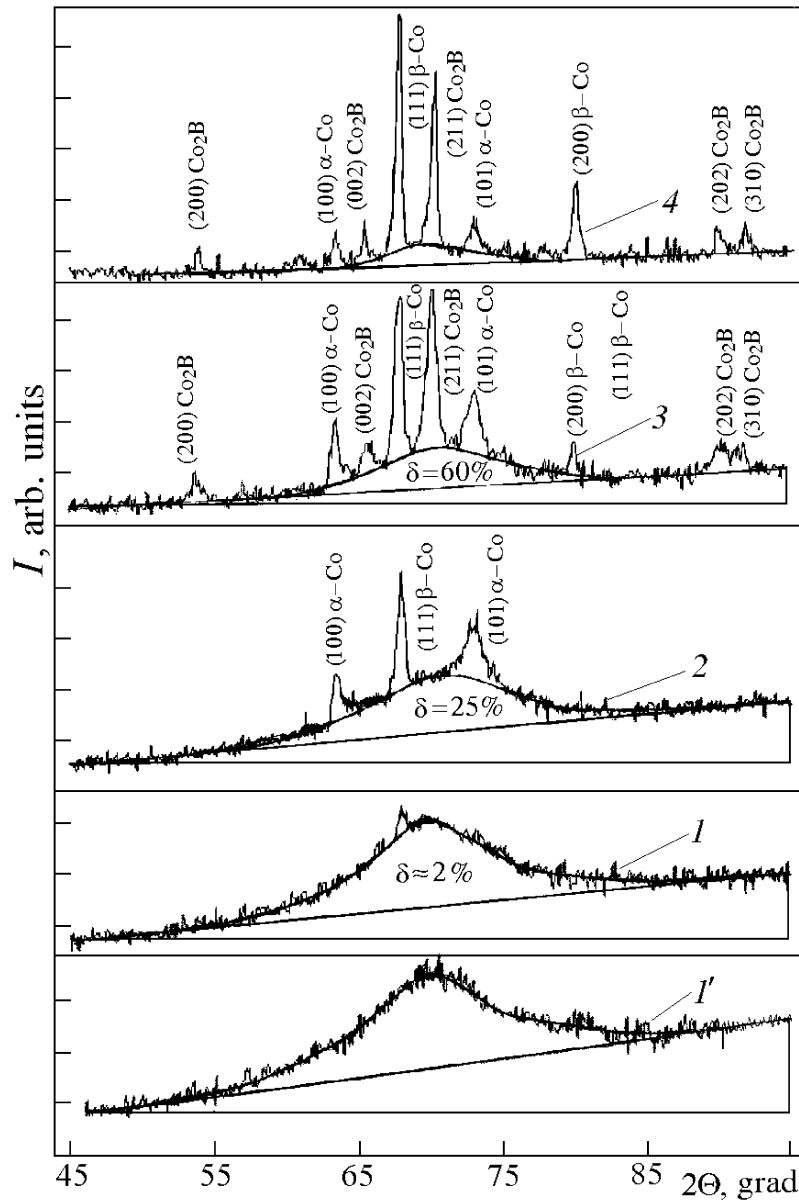


Рис. 4. Дифрактограммы образцов сплава $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ в исходном состоянии (кривая I') и после нагрева и заделки в воду: 1 – нагрев до 758 К, 2 – 811, 3 – 883, 4 – 973

температуры соответствуют температурам начала I и II стадий кристаллизации. I стадия представляет собой первичную кристаллизацию с выделением кристаллов двух твердых растворов на основе α -Co (ГПУ) и β -Co (ГЦК). Размеры частиц этих фаз, полученные для образцов, закаленных от $T_{e1} = 811$ К, соответствующей концу I стадии кристаллизации, составляют $L \approx 9$ и 23 нм соответственно для α -Co и β -Co. Конечный продукт кристаллизации представляет собой смесь твердых растворов на основе трех фаз: α -Co (ГПУ),

β -Со (ГЦК) и тетрагонального ОЦ-борида Co_2B . Размеры частиц фаз в образцах, закаленных от температуры конца II стадии кристаллизации $T_{e2} = 883$ К, составляют $L \approx 14, 28$ и 20 nm соответственно для α -Со, β -Со и Co_2B , т.е., как и после I стадии, относятся к наноразмерному масштабу.

Кривые $R(T)/R_0$, полученные для образцов после ОД, по виду аналогичны кривой I' . Отличительная особенность их, однако, состоит в том, что чем больше число циклов ОД, тем выше располагается соответствующая им кривая относительно кривой I' . Кроме того, с повышением n просматривается явная тенденция к росту T_{s1} и T_{s2} . Так, для $n = 5$ температура T_{s1} увеличивается на 5 К, а T_{s2} – на 10 К по сравнению с кривой I' . Таким образом, можно отметить, что предварительная ОД повышает термическую устойчивость аморфного состояния обсуждаемого сплава. При этом, как следует из данных РСА, механизм кристаллизации, последовательность выделения фаз, фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяются.

Поведение R в процессе повторного нагрева до $T = 973$ К показано на рис. 3,б. Основная особенность, вытекающая из анализа этих кривых, состоит в том, что сплав (без и после ОД) в полностью закристаллизованном состоянии характеризуется по крайней мере двумя температурами Кюри T_{c1} и T_{c2} , что подтверждается изменением угла наклона касательных к кривой $R(T)$ при переходе через эти точки. Такое поведение R связывается с изменением механизма рассеяния носителей заряда в области магнитного фазового перехода типа ферромагнетик–парамагнетик. При этом с ростом числа циклов обработки значения указанных температур уменьшаются. Так, для сплава без ОД значения $T_{c1} \approx 573$ К и $T_{c2} \approx 833$ К, а после ОД для $n = 5$ получено $T_{c1} \approx 533$ К и $T_{c2} \approx 773$ К.

Сплав $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Полученная для образцов (без ОД) зависимость $R(T)/R_0$ (см. рис. 3,в) имеет довольно сложный вид; на ней можно выделить четыре температурных интервала, К: 300–773; 773–873; 873–1000 и 1000–1123. В первом интервале обращает на себя внимание плавный переход от отрицательного к положительному значениям температурного коэффициента сопротивления с минимумом R при $T_m = 497$ К. Во втором интервале наблюдается резкий рост R с максимумом в окрестности $T_s = 843$ К, сменяемый столь же резким падением R . Для третьего интервала характерно немотонное изменение R с локальным максимумом при $T = 927$ К, а для четвертого – резкое снижение R с минимумом при 1080 К. После этого при повторном нагреве образцов отмеченные особенности отсутствуют (см. рис. 3,г).

Минимум R при температуре $T_m = 497$ К мы связываем со структурным фазовым переходом исходного аморфного состояния в процессе нагрева сплава. Подобная температурная зависимость наблюдается для ряда АС и, как правило, связывается с изменением механизма рассеяния носителей заряда на структурных флуктуациях и сопровождается эффектом Кондо или туннельным эффектом по Андерсону. Если структурные элементы аморфного состояния являются магнитными, то температура структурного фазового перехода может совпадать с температурой магнитного фазового перехода

[12]. Так, в работе [13] из температурной зависимости магнитной восприимчивости АС $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{3.9}\text{Cr}_{6.9}\text{Si}_{7.6}\text{B}_{15}$, близкого по составу к изучаемому нами сплаву, получено значение температуры магнитного фазового перехода $T_c = 493$ К, которое практически совпадает с температурой наблюдаемого нами структурного фазового перехода при $T_m = 497$ К.

Что касается максимума R при $T_s = 843$ К, то, как следует из рентгеновских данных, после закалки образцов от данной температуры на соответствующей микрофотограмме на фоне гало видны слабые размытые линии (рис. 5). Указанная температура принята за температуру начала кристаллизации сплава. При этом доля кристаллической фазы составляет $\delta \approx 3\%$. Резкое повышение R на кривой $R(T)/R_0$ в окрестности T_s , наблюдаемое для ряда АС на Со-, Ni-, Zr-основах [10,14,15], объясняется в основном двумя причинами. Во-первых, процессом нанокристаллизации, который, по мнению авторов работы [10], протекает гомогенно, в одно и то же время путем концентрационных флуктуаций с длиной волны 10–30 Å. Это вызывает рост R , аналогичный наблюдаемому при старении кристаллических сплавов из-за образования зон Гинье–Престона. Однако в образцах, закаленных от T_s , методом электронной микроскопии кристаллическая фаза не обнаружена, а на электронограммах наблюдалось диффузное гало.

В работе [15] в качестве второй причины выдвинуто предположение об изменении механизма рассеяния электронов проводимости вблизи T_s , считая, что в этом температурном интервале АС существует не в твердом стеклообразном состоянии, а в состоянии переохлажденной жидкости (речь идет об АС $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$, $\Delta T = T_s - T_g = 70$ К, T_g – температура стеклования). Мы также придерживаемся мнения, что в АС с температурой T_g , существенно отличающейся от T_s , возможно повышение R при «размягчении» стеклообразного состояния в интервале $T_g - T_s$. Этому процессу на кривых ДТА соответствует эндотермический эффект и, как показано в работе [15], наблюдается изменение хода кривой $R(T)$. Для изучаемого нами сплава за температуру стеклования принята величина $T_g \approx 800$ К [16], и резкий рост R в интервале 800–843 К на рис. 3,б (кривая I'), по нашему мнению, в основном обусловлен превращением сплава из аморфного в состояние переохлажденной жидкости ($R_{843}/R_{800} \approx 1.03$ и близко к скачку сопротивления при температуре плавления чистого Со, равному 1.05). Температура максимума R (при $T = 843$ К) совпадает с температурой начала кристаллизации T_s изучаемого сплава.

Структурные изменения, происходящие при нагреве исследуемого сплава, подробно изучены нами в цитируемой ранее работе [16]. На основании РСА-данных установлено, что процесс кристаллизации сплава протекает по

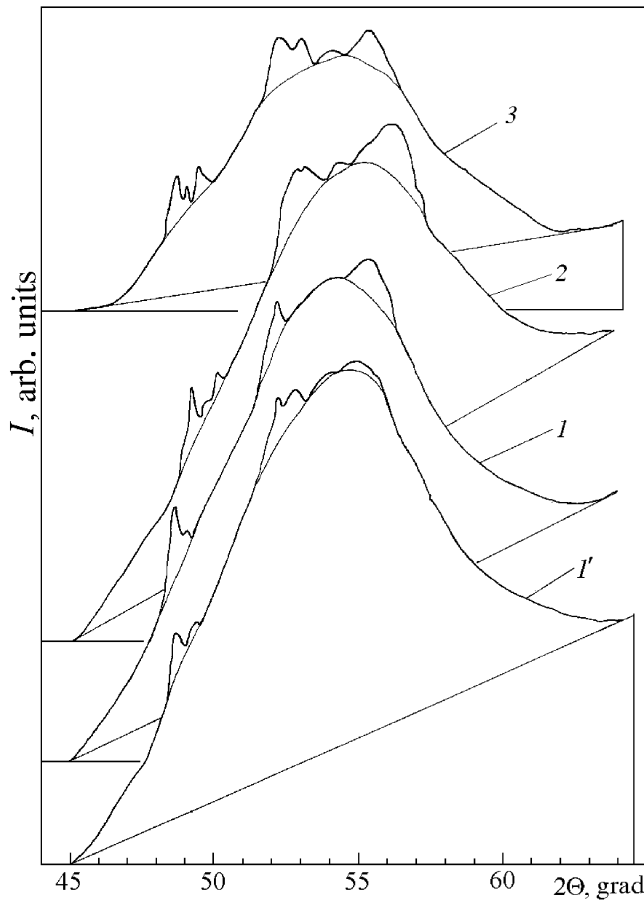


Рис. 5. Микрофотометрические кривые образцов сплава $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ после нагрева до 843 К и последующей закалки в воду: без ОД (кривая 1', $\delta \approx 2.8\%$) и после ОД при $n = 1$, $\delta \approx 2.9\%$ (кривая 1); $n = 3$, $\delta \approx 6.2\%$ (2); $n = 5$, $\delta \approx 6.7\%$ (3)

эвтектическому механизму. Так, после закалки образцов от 873 К (рис. 6, кривая 1) на фоне гало видны четкие линии твердых растворов на основе трех фаз: α -Co (ГПУ), β -Co (ГЦК) и метастабильного орторомбического борида Co_3B (доля кристаллической фазы $\delta \approx 47\%$). Эффективный размер частиц кристаллических фаз, рассчитанный по линиям (101) для α -Co, (200) – β -Co и (113) – Co_3B , составляет $L \approx 8$; 20 и 24 nm соответственно. Это смешанное аморфно-нанокристаллическое состояние сохраняется до 970 К. Температурный интервал 1000–1083 К отвечает процессу рекристаллизации сплава: метастабильный борид Co_3B превращается в равновесный ОЦТ Co_2B (рис. 6, кривая 2). Конечный продукт кристаллизации (кривая 3) представляет собой смесь твердых растворов на основе трех фаз: α -Co (ГПУ), β -Co (ГЦК) и Co_2B (ОЦТ). Размер частиц соответствующих кристаллических фаз в образцах, закаленных от $T_e = 1083$ К, составляет $L \approx 20$; 30 и 35 nm, т.е. в процессе кристаллизации изучаемого сплава реализуется нанокристаллическая структура.

Чем больше число n циклов ОД, тем ниже относительно кривой 1' располагаются соответствующие кривые R/R_0 для образцов исследуемого спла-

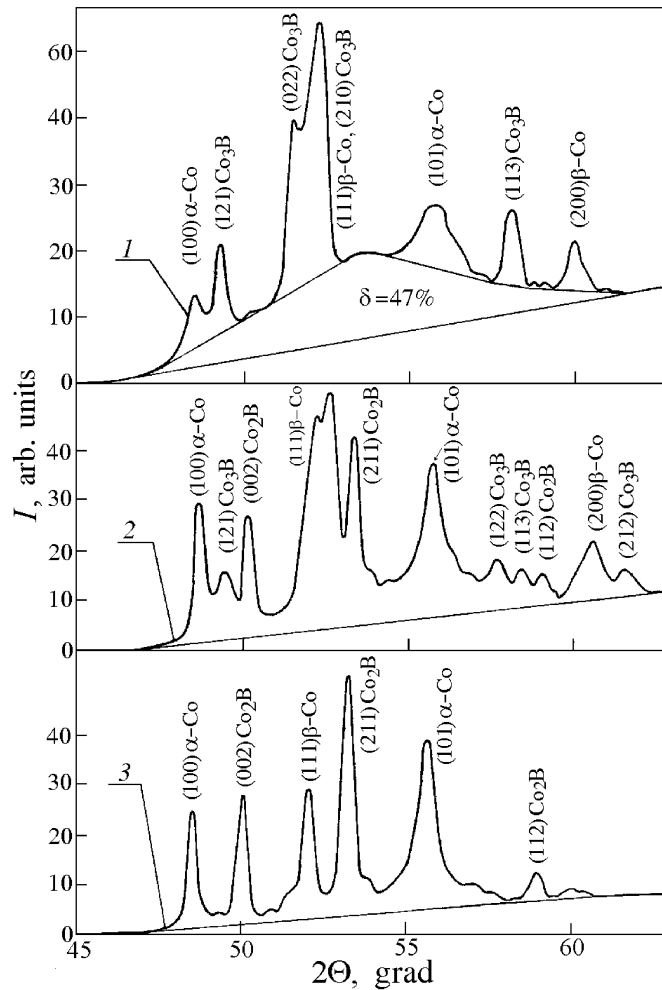


Рис. 6. Микрофотометрические кривые образцов сплава $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ без ОД после нагрева и последующей закалки в воду: 1 – нагрев до 873 К, 2 – 1053, 3 – 1083

ва. При этом T_s , по данным резистометрии, практически не изменяется. Однако, сравнивая микрофотограммы (см. рис. 5), полученные для образцов после их закалки от $T_s = 843$ К, видно, что при $n = 3$ и 5 доля δ кристаллической фазы в соответствующих образцах в два раза больше по сравнению с образцами без ОД и после ОД при $n = 1$. Это дает основание предполагать, что после ОД ($n = 3$ и 5) термическая устойчивость сплава понижается.

Температура $T_m = 497$ К минимума R изменяется незначительно: для $n = 1$ и 3 $T_m = 497$ К, а для $n = 5$ минимум R растягивается в плато в интервале 497–503 К. Температура рекристаллизации $T_R = 1000$ К изменяется немонотонно: для $n = 3$ $T_R = 1020$ К, а для $n = 5$ $T_R = 1010$ К, т.е. по сравнению с образцами сплава без ОД расширяется температурный интервал существования метастабильного борида Co_3B . Политермы R/R_0 (без ОД и после ОД) в полностью закристаллизованном состоянии приведены на

рис. 3,з. Отличительная особенность этих кривых, как и в случае образцов сплава *A*, – наличие двух изломов при T_{c1} и T_{c2} . Так, для $n = 5$ $T_{c1} = 533$ К, $T_{c2} = 733$ К, тогда как для образцов без ОД $T_{c1} = 613$ К, а $T_{c2} = 823$ К.

На рис. 7 представлены размеры частиц равновесных фаз в образцах изучаемых сплавов в зависимости от числа циклов ОД. Видна явная тенденция к уменьшению величины L с повышением числа n .

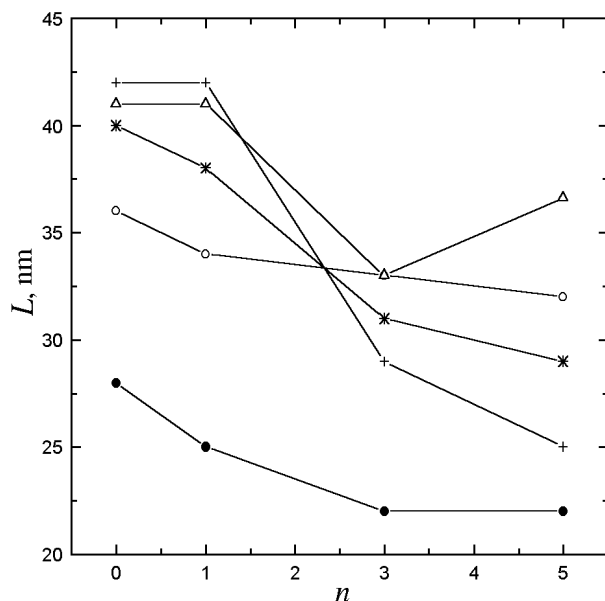


Рис. 7. Эффективный размер L частиц равновесных фаз в образцах в зависимости от числа n циклов ОД: o – β -Co, Δ – Co_2B (сплав $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$); + – β -Co, * – Co_2B , • – α -Co (сплав $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$)

Обобщая полученные данные, мы отмечаем, что после предварительной ОД ($P = 0.8\text{--}1.0$ GPa): 1) аморфное состояние исследуемых сплавов сохраняется, но в дифракционных картинах соответствующих образцов наблюдаются существенные изменения; 2) вид политерм R/R_0 качественно подобен соответствующим кривым I' для образцов без ОД, но чем больше число n , тем выше располагаются упомянутые кривые для образцов сплава *A* и тем ниже – для сплава *B* относительно соответствующих кривых I' ; 3) повышается термическая устойчивость сплава *A* (без Cr) и понижается – для сплава с Cr; 4) с повышением числа n понижается температура Кюри для образцов изучаемых сплавов в полностью закristализованном состоянии; 5) не изменяется механизм кристаллизации, последовательность выделения и фазовый состав конечных продуктов кристаллизации. При этом наблюдается тенденция к измельчению частиц равновесных кристаллических фаз.

Аморфное состояние металлических сплавов термодинамически неустойчивое, поэтому любое внешнее воздействие, в том числе давление, по нашему мнению, будет способствовать развитию процесса структурной релаксации. Результаты рентгеновских исследований показывают, что после ОД в исходной аморфной структуре изучаемых сплавов произошли необратимые изменения: с ростом числа n (до $n = 3$) полуширина β гало уменьшается, при этом величина ξ , являющаяся мерой степени упорядочения аморфной структуры, растет. Если подойти к описанию структуры АС с позиции кластерной

модели, то ее можно представить в виде ансамбля (скопления) кластеров – областей с упорядоченным расположением атомов, удерживаемых более или менее жесткими связями, и межкластерной прослойки. Тогда наблюдаемая дифракционная картина от образцов АС представляет собой результат совместного рассеяния рентгеновских лучей от этих структурных составляющих. При этом межкластерная прослойка дает основной вклад в некогерентное рассеяние.

Чтобы проследить за эволюцией дифракционных картин, полученных от образцов изучаемых сплавов без и после ОД, мы выполнили следующую процедуру. Вычитая из интенсивности $I(2\theta)$ рассеяния рентгеновских лучей, соответствующей углу скольжения 2θ , интенсивность $I_{\text{incoh}}(2\theta)$ некогерентного рассеяния для того же угла 2θ конкретной дифракционной картины, построили кривые $I_1(2\theta) = I(2\theta) - I_{\text{incoh}}(2\theta)$. Полученные кривые $I_1(2\theta)$ в той или иной степени асимметричны. В таблице приведены значения полуширины β_1 и β_2 соответственно для каждой кривой $I_1(2\theta)$ и выделенной из нее симметричной кривой $I_2(2\theta)$. Здесь же указаны значения ξ для изучаемых сплавов.

Таблица

Влияние ОД на тонкую структуру гало изучаемых сплавов

Число циклов ОД	Co ₇₀ Fe ₅ Si ₁₀ B ₁₅			Co ₆₇ Cr ₇ Fe ₄ Si ₈ B ₁₄		
	β_1 , grad	β_2 , grad	ξ	β_1 , grad	β_2 , grad	ξ
Без ОД	10.9	10.0	0.3	8.0	6.4	0.5
$n = 1$	10.5	9.8	0.4	7.2	–	0.8
$n = 3$	10.2	9.6	0.5	7.4	6.3	0.6
$n = 5$	11.0	9.8	0.4	–	–	–

Анализ полученных данных приводит к выводу о том, что после предварительной ОД (до $n = 3$) β_1 уменьшается, а β_2 практически не изменяется. При этом степень упорядочения ξ растет, свидетельствуя о протекании процесса упорядочения в исходной аморфной структуре изучаемых сплавов. Уменьшение величины β_1 (часто используемой для оценки размера областей когерентного рассеяния) в данном конкретном случае, по нашему мнению, нельзя связать непосредственно с изменением размера областей когерентного рассеяния после ОД. Кажется более вероятным трактовать это уменьшение β_1 (до $n = 3$) как следствие протекания в основном процесса аннигиляции структурных дефектов в рамках микроскопической модели структурной релаксации [17]. После ОД при $n = 5$ преобладают процессы рекомбинации дефектов: β_1 растет, уменьшается и степень ξ упорядочения аморфной структуры.

Мы придерживаемся мнения о том, что необратимая структурная релаксация – процесс, который в основном связан с изменением топологического ближнего порядка атомов в АС и протекает путем рекомбинации или анни-

гиляции дефектов *p*- и *n*-типов. Дефекты *n*-типа подобны диспергированным элементам «свободного» объема. Дефекты *p*-типа представляют собой центры положительных локальных флуктуаций плотности структуры и рассматриваются как антисвободный объем. При нагреве АС перемещение атомов может происходить путем диффузии этих дефектов (эти дефекты участвуют в массопереносе), поэтому рекомбинация их может привести к снижению коэффициента диффузии и тем самым повысить термическую устойчивость сплава (как в случае сплава без Cr).

С другой стороны, рассматривая структурную релаксацию как процесс, при котором структурные дефекты превращаются и перераспределяются в низкоэнергетические конфигурации и потому, вероятнее всего, расщепляются на более мелкие и более стабильные, можно ожидать повышение электросопротивления с ростом температуры для сплавов, в которых основными носителями тока являются свободные электроны (как в случае сплавов без Cr). Напротив, для сплавов, в которых основными носителями тока являются термически возбуждаемые электроны (или заряженные комплексы) – как в случае сплава $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$, – следует ожидать понижение *R* с ростом температуры из-за снижения энергетических барьеров. Кроме того, ОД может способствовать образованию дополнительных дефектов, которые могут влиять на процесс зародышеобразования при последующем нагреве АС и ускорять процесс кристаллизации (как это имеет место для вышеупомянутого сплава).

Выводы

1. Методами резистометрии и рентгеновской дифракции изучены особенности процесса кристаллизации аморфных сплавов $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (сплав *A*) и $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (сплав *B*). Установлено, что процесс кристаллизации сплава *A* протекает в две стадии. Первая стадия – первичная кристаллизация с выделением кристаллов твердых растворов на основе α -Co (ГПУ) и β -Co (ГЦК) с размером частиц 9 и 23 nm соответственно. Конечный продукт кристаллизации представляет собой смесь твердых растворов на основе трех фаз: α -Co, β -Co и ОЦТ-борида Co_2B с размерами частиц 14; 28 и 20 nm соответственно.

Показано, что процесс перехода сплава *B* из аморфного в кристаллическое состояние протекает по эвтектическому механизму с одновременным выделением трех твердых растворов на основе α -Co (ГПУ), β -Co (ГЦК) и орторомбического борида Co_3B с последующим его превращением в равновесный ОЦТ-борид Co_3B . При этом размер частиц соответствующих фаз составляет 20; 30 и 35 nm.

2. Предполагается, что аномалии, обнаруженные на политермах относительного электросопротивления R/R_0 образцов сплава *B* в аморфном состоянии (минимум *R* в окрестности $T = 497$ К и аномальный рост его в интервале 800–843 К), связаны, по-видимому, со структурными фазовыми переходами. Аномалии (типа излома) на политермах R/R_0 образцов в закристаллизованном состоянии при 613 и 823 К обусловлены магнитными фазовыми переходами.

3. Показано, что после предварительной обработки гидростатическим давлением термическая устойчивость сплава *A* повышается, а сплава *B* – понижается.

4. Установлено, что после ОД механизм кристаллизации, последовательность выделения фаз и фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяются. При этом отмечена тенденция к измельчению частиц равновесных кристаллических фаз.

1. *P.A. Андриевский, А.М. Глезер*, ФММ **88**, № 1, 50 (1999).
2. *Y.Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi*, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
3. *G. Herzer*, J. Magn. Magn. Mater. **112**, 258 (1992).
4. *W.K. Wang, H. Iwasaki, C. Suryanarayana, T. Masumoto, K. Fukamichi, Y. Syono, T. Goto*, in: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 663.
5. *Y. Ogama, K. Nunogaki, S. Endo, M. Kiritani, F. Fujita*, in: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 675.
6. *B. Vagra, A. Lovas, F. Ye, X.J. Gu, K. Lu*, J. Mater. Sci. **A286**, 193 (2000).
7. *F. Ye, K. Lu*, Phys. Rev. **B60**, 7018 (1999).
8. *Аморфные металлические сплавы*, Ф.Е. Люборский (ред.), Металлургия, Москва (1987).
9. *Н.И. Носкова, Е.Г. Пономарева, А.А. Глазер, В.А. Лукишина, А.П. Потанов*, ФММ **76**, вып. 5, 171 (1993).
10. *A. Cziraki, B. Fogarassy, I. Szabo, B. Albert*, in: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 691.
11. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Рассторгуев*, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
12. *К. Хандрих, С. Кобе*, Аморфные ферро- и ферримагнетики, Мир, Москва (1982).
13. *J. Degro, P. Vojtanik, J. Filipensky, P. Duhaj*, J. Magn. Magn. Mater. **117**, 251 (1992).
14. *K. Fukamichi, H.M. Kimura, T. Masumoto*, J. Appl. Phys. **52**, 2872 (1981).
15. *O. Naruyama, H.M. Kimura, A. Inoue*, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 209 (1997).
16. *Т.Т. Мороз, В.С. Абрамов, Г.К. Волкова*, Неорганические материалы **38**, 1335 (2002).
17. *T. Egami, V. Vitek, D. Srolovitz*, in: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 517.

V.N. Varyukhin, T.T. Moroz, V.S. Abramov, V.G. Synkov, V.P. Kravchenko

HYDROSTATIC PRESSURE TREATMENT AND NANOCRYSTALLIZATION OF Co-BASED AMORPHOUS ALLOYS

The effect of pressure treatment (PT) by means of cycle regime for varied $n = 1-5$ on the electrical resistance, thermal stabilities and structure of the amorphous $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (*A*) and $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (*B*) alloys during constant-rate heating were studied using the resistance measurement and X-ray diffraction. It is found that after PT, with an increase in n , the thermal stability of the *A*-alloy is enhanced, but that of the *B*-alloy is decreased. PT does not alter the crystallization mechanism, the sequence of the crystalline phase formation, and the phase composition of the crystallization products. However, there is a tendency to reducing the crystal dimensions of the stable crystalline phases. After PT the observed variations in the fine structure and the resistance behaviour of

the investigated amorphous alloys during heating are interpreted in terms of the microscopic model of structural relaxation in amorphous alloys.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the investigated $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ alloy without PT (curve I' – $\xi = 0.3$, $\beta = 10.9^\circ$) and after PT: $1 - n = 1$, $\xi = 0.4$, $\beta = 10.5^\circ$; $2 - n = 3$, $\xi = 0.5$, $\beta = 10.2^\circ$; $3 - n = 5$, $\xi = 0.4$, $\beta = 11.0^\circ$

Fig. 2. Microphotograms of the investigated alloy $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ without PT (curve I' – $\xi = 0.5$, $\beta = 8.0^\circ$) and after PT: $1 - n = 1$, $\xi = 0.8$, $\beta = 7.2^\circ$; $2 - n = 3$, $\xi = 0.6$, $\beta = 7.4^\circ$; $3 - n = 5$

Fig. 3. Temperature dependences of the relative electrical resistance R/R_0 for investigated $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (a , δ) and $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (e , ε) alloys in amorphous (a , e) and crystallized (δ , ε) states without (curves I' , \bullet) and after PT for $n = 1$ (O); 3 (+); 5 (\blacklozenge)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns for $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ alloy in the initial state (curve I') and after heating to 758 K (1), 811 K (2), 883 K (3), and 973 K (4) followed by water quenching

Fig. 5. Microphotograms from $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ alloy after heating to 843 K followed by water quenching: without PT (curve I' , $\delta \approx 2.8\%$) and after PT for $n = 1$, $\delta \approx 2.9\%$ (curve 1); $n = 3$, $\delta \approx 6.2\%$ (2); $n = 5$, $\delta \approx 6.7\%$ (3)

Fig. 6. Microphotograms from $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ alloy without PT after heating followed by water quenching: 1 – heating to 873 K, 2 – 1053, 3 – 1083

Fig. 7. Dimension L of the stable (α -Co, β -Co and Co_2B) phase crystals as a function of PT cycles quantity n for investigated alloys: O – β -Co, Δ – Co_2B ($\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$); + – β -Co, * – Co_2B , \bullet – α -Co ($\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$)