

АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACS numbers: 61.66.Dk, 62.20.Qr, 75.30.Kz, 81.05.Bx, 81.30.Bx, 81.40.Ef, 81.40.Rs

Влияние высоких скоростей охлаждения на фазовый состав и физические свойства сплавов Co–Be и Cu–Be

В. Ф. Башев, А. И. Кушнерёв, Е. В. Ильченко, С. И. Рябцев,
Н. А. Куцева, А. А. Костина

*Днепро́вский национальный университет имени Олеса Гончара,
ул. Научная, 13,
49050 Днепр, Украина*

Методом закалки из жидкого состояния (ЗЖС) в сплавах Co–Be и Cu–Be обнаружено образование однородных сильнопересыщенных (до 23 ат.% Be в сплаве Co–Be и до 31,4 ат.% Be в сплаве Cu–Be) твёрдых растворов, имеющих состав исходной жидкости (C_0). При максимально достигнутых (10^7 К/с) скоростях охлаждения расплава, достаточных для формирования твёрдого аморфного состояния, не удаётся, однако, предотвратить процессы упорядочения в конгруэнтной эквиатомной фазе Co–Be (тип CsCl). В то же время для сплава Cu–Be показано, что в условиях ЗЖС возможно формирование пересыщенного твёрдого раствора смешанного (внедрения–замещения) типа. Экспериментально подтверждено значительное при ЗЖС переохлаждение расплава ниже температуры распада фаз эвтектоидного состава — β_1 - и β -фазы, соответственно, в сплавах Co–Be и Cu–Be. Показана положительная роль метода ЗЖС в повышении уровня механических и магнитожёстких характеристик быстроохлаждённых плёнок.

Ключевые слова: закалка из расплава, перитектическая и эвтектоидная реакции, эквиатомная фаза, магнитные характеристики, сильнопересыщенный твёрдый раствор.

Методом гартування з рідкого стану (ГРС) у стопах Co–Be та Cu–Be вияв-

Corresponding author: Valerii Fedorovych Bashev
E-mail: bashev_vf@ukr.net

*Oles Honchar Dnipro National University,
13 Naukova Str., 49050 Dnipro, Ukraine*

Citation: V. F. Bashev, O. I. Kushnerov, Ye. V. Il'chenko, S. I. Ryabtsev, N. O. Kutseva, and A. A. Kostina, Influence of High Rates of Cooling on a Phase Composition and Physical Properties of the Co–Be and Cu–Be Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40, No. 9: 1231–1245 (2018) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.40.09.1231.

лено утворення однорідних сильнопересичених (до 23 ат.% Ве у стопі Со–Ве та до 31,4 ат.% Ве у стопі Су–Ве) твердих розчинів, що мають склад вихідної рідини (C_0). При максимально досягнутих (10^7 К/с) швидкостях охолодження розтопу, що є достатніми для формування твердого аморфного стану, не вдається запобігти процесам впорядкування у конгруентній еквіатомовій фазі Со–Ве (тип CsCl). У той же час для стопу Су–Ве показано, що в умовах ГРС можливе формування пересиченого твердого розчину змішаного (втілення–заміщення) типу. Експериментально підтверджено значне при ГРС переохолодження розтопу нижче температури розпаду фаз евтектоїдного складу — β_1 - і β -фази, відповідно, в стопах Со–Ве і Су–Ве. Показано позитивну роль методи ГРС у підвищенні рівня механічних і магнетоцупких характеристик швидкоохолоджених плівок.

Ключові слова: гартування з розтопу, перитектична й евтектоїдна реакції, еквіатомова фаза, магнетні властивості, сильнопересичений твердий розчин.

The formation of homogeneous highly supersaturated (up to 23 at.% Be and 31.4 at.% Be in a Co–Be alloy and a Cu–Be alloy, respectively) solid solutions having the same composition as the initial liquid (C_0) is revealed in the Co–Be and Cu–Be alloys by the method of quenching from the liquid state (QLS). At the maximum cooling rates (10^7 K/s) sufficient to form an amorphous solid state, it is not possible to prevent ordering processes in the congruent equiatomic phase of CsCl-type Co–Be. At the same time, for a Cu–Be alloy, it is shown that, under the QLS conditions, a hybrid interstitial–substitutional-type solid solution can be formed. As experimentally confirmed, under the QLS conditions, a significant supercooling of the melt below the decomposition temperature of the phases of the eutectoid composition, namely, β_1 and β in the Co–Be and Cu–Be alloys, respectively, is took place. The positive role of the QLS method in increasing of the level of the mechanical and hard-magnetic characteristics in rapid-quenched films is shown.

Key words: splat-quenching, peritectic and eutectoid reactions, equiatomic phase, magnetic characteristics, highly supersaturated solid solution.

(Получено 10 февраля 2018 г.; окончат. вариант — 7 августа 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение методики закалки из жидкого состояния (ЗЖС) со скоростями охлаждения 10^6 – 10^7 К/с позволяет получать в сплавах новые метастабильные состояния, включая сильно пересыщенные твёрдые растворы (СПТР), промежуточные метастабильные фазы, в частности, твёрдое аморфное состояние, с улучшенными физико-химическими характеристиками. Для прогнозируемого получения подобных характеристик в сплавах необходимо учитывать вид и фазовые превращения в установленных диаграммах состояния сплавов. До настоящего времени широко исследовались сплавы системы Су–Ве (бериллиевые бронзы) и Су–Ве–Со [1–5], в то же время

сплавы системы Co–Be исследованы недостаточно. Поскольку сплавы Cu–Be и Co–Be в виде плёнок могут найти применение в современных высокотехнологичных материалах микроэлектроники, в работе была поставлена цель: исследовать влияние закалки из расплава на особенности формирования метастабильных состояний и физические свойства сплавов (ат. %): Co–(23; 50%) Be; Cu–(20,0; 31,40%) Be. Выбор указанных составов обусловлен уточнением некоторых концентрационных интервалов диаграмм состояния и фазового состава, поскольку имеющиеся в литературе данные [5–7] разнятся как по виду диаграмм, так и по температурам фазовых превращений.

В частности, на диаграмме Co–Be в работе [6] показано, что в сплаве Co–23% Be проходит эвтектическая реакция при 1120°C, в то время как на более поздних диаграммах [5, 7] в области концентраций 71–87% Co в температурном интервале 1020–1260°C существует фаза β_1 -фаза с ОЦК-решёткой, непрерывно изменяющая свой состав по бериллию при переходе от одной перитектической реакции к другой (рис. 1, а), и которая в дальнейшем по эвтектоидной

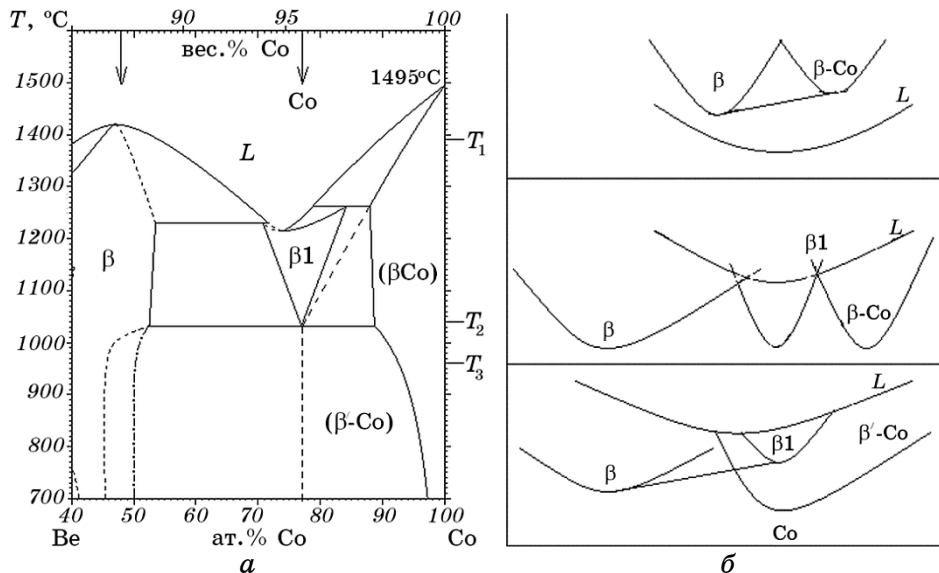


Рис. 1. Кобальтовый угол диаграммы состояния Co–Be (а). Относительное расположение кривых свободной энергии фаз при температурах T_1 , T_2 , T_3 (б) [7] (пунктирные линии отражают пределы существования метастабильного состояния).

Fig. 1. The cobalt angle of the Co–Be state diagram (а). Relative arrangement of the free phase energy curves at temperatures T_1 , T_2 , T_3 (б) [7] (dotted lines qualitatively correspond to metastable state).

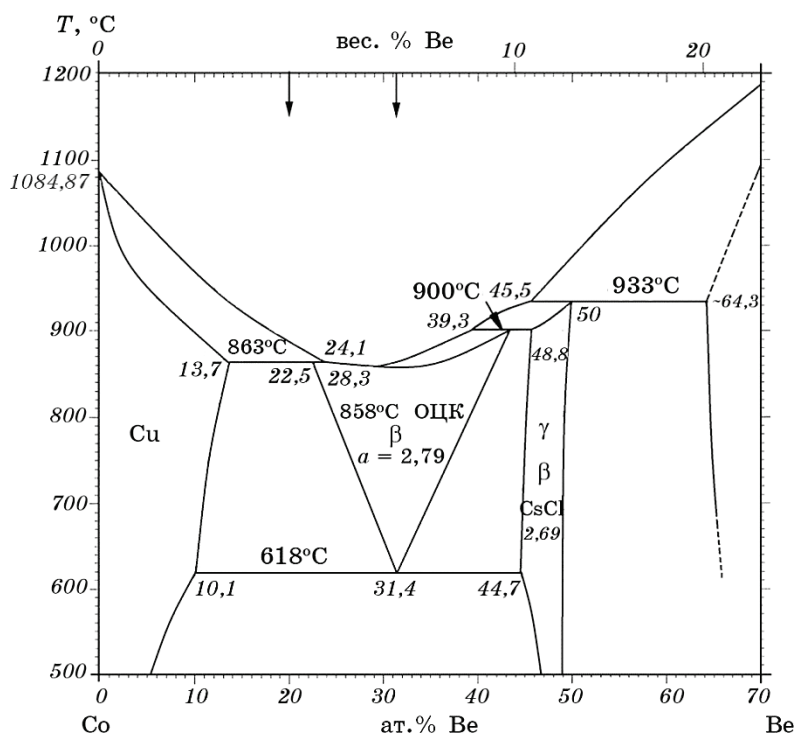


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния [7] и исследованные составы (указаны стрелками) сплава Cu–Be.

Fig. 2. A fragment of the phase diagram [7] and the investigated compositions (indicated by arrows) of the Cu–Be alloy.

реакции при 1020°C распадается на смесь: β -фазы (тип CsCl) и β -Cu (тип ГЦК).

На диаграмме Cu–Be в работе [2] показано, что в сплаве Cu–31,4% Be проходит эвтектоидная реакция при 618°C с распадом ОЦК β -фазы ($a = 0,279$ нм) на смесь фаз: твёрдого раствора на основе меди и упорядоченной (тип CsCl) γ -фазы ($a = 0,269$ нм). Следует отметить, что β -фаза непрерывно изменяет свой состав по бериллию при переходе от одной перитектической реакции к другой (рис. 2). Для широко используемой на практике бериллиевой бронзы ранее была точно установлена зависимость периода кристаллической решётки твёрдого раствора на основе меди от содержания бериллия [3].

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Высокие скорости охлаждения при ЗЖС достигались известной методикой splat-охлаждения путём размазывания капли расплава на

внутренней поверхности быстро вращающегося, теплопроводящего медного цилиндра. Оценённые по толщине фольги большие скорости охлаждения (б.с.о.) составляли $\sim 10^6\text{--}10^8$ К/с [8, 9]. Литые образцы получали литьём расплава в медную изложницу с зазором в $D = 0,5$ мм: для оценки скорости охлаждения в этом случае была использована аналитическая зависимость $V_{\text{охл}} = 10,6 + 989/D$ (где D — толщина образцов), полученная в работе [10] обобщением теоретических и экспериментальных данных. Согласно указанной зависимости оценочная скорость охлаждения в данной работе составляла $\cong (2\text{--}3)\cdot 10^3$ К/с.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на установке УРС-2.0 в отфильтрованном кобальтовом K_α -излучении и на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном медном излучении. Микротвёрдость измерялась на микротвёрдомере ПМТ-3 при нагрузке 50 г с точностью $\pm 30\text{--}50$ МПа. Магнитные исследования проводились на вибрационном магнитометре с напряжённостью магнитного поля до 500 кА/м путём сравнения сигнала от быстроохлаждённого (б.о.) образца с образцом чистого никеля, для которого точно установлена удельная намагничённость. Точность определения периода кристаллической решётки сплава с учётом экстраполяции угла отражения на 90° составляла $\pm 3\cdot 10^{-4}$ нм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Сплавы Co–Be

Согласно [6] в сплаве Co–23% Be при 1120°C наблюдается эвтектическая реакция $\text{Ж} \rightarrow \beta + \beta\text{-Co}$, в то же время в [7] указывается, что здесь имеет место превращение по перитектической реакции, соответственно, при температуре 1270°C ($\text{Ж} + \beta\text{-Co} \rightarrow \beta_1$). При концентрациях бериллия, больших 26%, проходит вторая перитектическая реакция при 1230°C ($\text{Ж} + \beta \rightarrow \beta_1$), т.е. между возникшими перитектическими фазами существует непрерывный переход по концентрации бериллия в β_1 -фазе. При 1020°C фаза β_1 по эвтектоидной реакции распадается на двухфазную смесь: $\beta_1 \rightarrow \beta + \beta\text{-Co}$. Конгруэнтно плавящаяся β -фаза имеет упорядоченную решётку типа CsCl и остаётся такой вплоть до температуры плавления (рис. 1, а, кобальтовый угол диаграммы состояния Co–Be). В этой связи было интересно проследить влияние б.с.о. на степень её упорядочения при супернеравновесной кристаллизации.

Согласно [11] упорядоченные при низких температурах фазы могут становиться неупорядоченными при высоких температурах. Правомерно ожидать, что с увеличением скорости кристаллизации и последующем быстрым охлаждением в твёрдом состоянии упорядоченные в равновесном состоянии фазы, можно будет зафиксиро-

вать в неупорядоченном состоянии, следуя модели механизма кинетического фазового перехода [11], суть которого заключается в следующем: если кристаллы формируются ниже точки упорядочения Кюри, то параметр дальнего порядка η с увеличением степени переохлаждения жидкой фазы будет уменьшаться, и при определённом значении может стать равным нулю. Этот кинетический переход является фазовым переходом 1-го рода. В настоящей работе установлено, что при всех скоростях охлаждения методом ЗЖС не зафиксировано подавления процессов упорядочения в конгруэнтной эквиатомной β -фазе, т.е. все применённые в работе высокие скорости охлаждения не предотвращают образования упорядоченных связей в быстроохлаждённой жидкости, и упорядоченная фаза образуется по механизму обычного фазового перехода 1-го рода. Следует также отметить, что упорядочение атомов на фронте кристаллизации эквиатомного расплава проходит даже при скоростях охлаждения, которые достаточны для фиксирования твёрдого аморфного состояния. Более того, как показано в работе [12], формирование конгруэнтной упорядоченной β -фазы имеет место и в случае закалки сплавов из парообразного состояния путём распыления статистически расположенных на поверхности распыления поверхностей чистых элементов. Аналогичный результат был получен для конгруэнтной β -фазы (тип CsCl) при ЗЖС и в эквиатомном сплаве NiBe. Эти результаты можно объяснить вероятным наличием сильных связей уже в расплаве между разноимёнными атомами и образованием вследствие этого атомных группировок (кластеров), близких по составу к этому соединению в жидком состоянии. Предотвратить поэтому упорядочение на фронте кристаллизации даже в условиях сверхбыстрой закалки из расплава практически очень трудно, поскольку для этого нужно подавить диффузию на расстояние, меньше межатомного.

Различия в имеющихся видах диаграммы состояния Co–Be можно объяснить следующим образом: для осуществления перитектических реакций и образования при этом β_1 -фазы необходимо время, которого даже в условиях литья в изложницу оказалось недостаточно. В таблице 1 приведены данные РСА образцов, полученных при различных скоростях охлаждения.

Из анализа приведённых в табл. 1 данных вытекает следующее.

1) Распад сплава эвтектоидного состава Co–23% Be при скорости охлаждения $(2-3) \cdot 10^3$ К/с сопровождается формированием смеси фаз: α -Co(ГПУ) + β -Co(ГЦК) + β -фазы(CsCl), т.е. режим охлаждения в этом случае был достаточным и для перехода высокотемпературной β -Co-модификации кобальта в низкотемпературную во внутренних слоях образца с частичным прохождением эвтектоидной реакции. Период решётки полученной фазы β -Co ($a = 0,3554$ нм) значительно отличается от периода чистого β -Co ($a = 0,3556$ нм), что

ТАБЛИЦА 1. Влияние состава и скорости охлаждения на фазовый состав сплавов Co–Be.**TABLE 1.** Effect of composition and cooling rate on the phase composition of Co–Be alloys.

Сплав, ат.% Be	Фазовый состав			Примечания
	Литой, $(2-3) \cdot 10^3$ К/с	10^6 К/с	10^8 К/с	
23%	α -Co ($a = 0,2508$ нм; $c = 0,4040$ нм; $c/a = 1,611$) + β -Co (ГЦК; $a = 0,3556$ нм) + β (CoBe; $a = 0,2606$ нм)*	β -Co ($a = 0,3548$ нм) + α -Co	β -Co ($a = 0,3544$ нм)**	*Слабые линии, **узкие, точечные
50%	β (CoBe; $a = 0,2606$ нм) + β -Co ($a = 0,3554$ нм)*	β (CoBe; $a = 0,2614$ нм)** + β -Co ($a = 0,3548$ нм)*	β (CoBe; $a = 0,2630$ нм)**	*Слабые линии, **узкие, точечные

может свидетельствовать о наличии в структуре образца слегка пересыщенного твёрдого раствора на основе β -Co, так как атомный радиус Be ($r_{\text{Be}} = 0,113$ нм) отличается от атомного радиуса Co ($r_{\text{Co}} = 0,126$ нм).

Интересные результаты по фазовому составу исследованного сплава получены в условиях более высоких скоростей охлаждения. Так, с увеличением скорости охлаждения до 10^8 К/с в структуре плёнок фиксируется по данным РСА только однофазная структура на основе β -Co с минимально достигнутым периодом решётки $a = 0,3544$ нм, свидетельствующая о формировании в этих условиях непосредственно из расплава сильно пересыщенного твёрдого раствора состава исходной жидкости (C_0), в пользу которого говорит и характерный, очень чёткий и точечный вид его линий на рентгенограммах. За подобный механизм кристаллизации ответственен коэффициент распределения компонентов на фронте кристаллизации. Причём, скачкообразное изменение коэффициента распределения, должно проходить в очень узком интервале скоростей охлаждения [9], и может свидетельствовать в данном случае о кристаллизации без перераспределения компонентов (бездиффузионной кристаллизации). Возможность прохождения процесса кристаллизации без перераспределения компонентов может реализовываться в случае достижения некоторого критического переохлаждения расплава, когда свободная энергия твёрдого раствора станет ниже свободной энергии жидкости аналогичного состава с соответствующим уменьшением свободной энергии. Таким образом, можно утверждать, что при скорости охлаждения 10^8 К/с достигнуто сильное пересыщение твёрдого раствора на основе β -Co вплоть до содержания в нем 23 ат.% бериллия (пунктирные линии на рис. 1, а).

Метод ЗЖС, как известно, сопровождается высокими переохлаждениями жидкого расплава, которые могут составлять несколько сотен градусов [9]. Этим и объясняется отсутствие на рентгенограммах линий промежуточной фазы β_1 как вследствие трудности перитектического характера её образования, так и лёгкостью прохождения при ЗЖС температурного интервала (1020–1260°C) существования β_1 -фазы. На рисунке 1, б приведено относительное расположение кривых свободной энергии фаз при различных температурах, из которых видно, что в условиях достигаемого при ЗЖС переохлаждения становится понятным фиксирование при комнатной температуре перитектической фазы β_1 . Естественно, что при температурах, существенно ниже 1020°C, процессы эвтектоидного её распада будут затруднены как из-за уменьшения величины коэффициента диффузии, так и различия в размерах атомов Со и Ве; последнее должно приводить, как показано в представленной работе, к значительному возрастанию уровня механических напряжений в решётке твёрдого раствора β -Со и, соответственно, к увеличению величины микротвёрдости (H_μ) в б.о.-плёнках Со–23% Ве до 2670 ± 30 МПа (у чистого кобальта H_μ не превышает 1380 МПа, у Ве — 260 МПа). Уровень микронапряжений (напряжений 2-го рода) при этом достигает $\Delta a/a = 1,95 \cdot 10^{-3}$. Полученные результаты по H_μ коррелируют с соответствующим уширением дифракционных максимумов на больших углах отражений, ответственных за наличие в структуре плёнки микронапряжений.

2) ЗЖС эквиатомных сплавов СоВе показала, что в процессе увеличения б.с.о. при кристаллизации расплава наблюдается изменение периода решётки упорядоченной β -фазы (тип CsCl) от 0,2606 до 0,2630 нм, что говорит о существовании широкой области гомогенности у этой фазы, поскольку в литературе приводятся данные по периоду решётки β -фазы на уровне $a = 0,2611$ нм. Зафиксированное увеличение периода решётки фазы до 0,2630 нм свидетельствует об увеличении области гомогенности упорядоченной β -фазы в сторону кобальта (штрихпунктирная линия на рис. 1, а). Уточнение обеих границ существования упорядоченной конгруэнтной β -фазы ещё требует дополнительных экспериментов. Важным для этого сплава представляется сохранение упорядочения при очень высоких скоростях охлаждения, т.е. даже в этих условиях степень упорядочения близка к 100%. Характер линий на рентгенограммах (очень узкий и точечный) говорит о непосредственной кристаллизации упорядоченной β -фазы из расплава. Можно предположить, что в эквиатомном расплаве уже существуют комплексы (кластеры) с близким к упорядоченному в ней расположению атомов компонентов Со и Ве, как и в случае сплава Си–Ве, что и облегчает кристаллизацию упорядоченной β -фазы даже в условиях сверхбыстрого охлаждения.

ТАБЛИЦА 2. Влияние состава и скорости охлаждения на магнитные свойства сплавов Co–Be.**TABLE 2.** Effect of composition and cooling rate on the magnetic properties of Co–Be alloys.

Состав сплава, ат. % Be	Скорость охлаждения			
	10^5 К/с		10^7 К/с	
	M_s , А·м ² /кг	H_c , кА/м	M_s , А·м ² /кг	H_c , кА/м
23%	141	14	160	2
50%	0,6	5,6	40	24

M_s — удельная намагниченность.

Величина микротвёрдости (H_μ) в эквиатомном ЗЖС-сплаве CoBe составляет 6920 ± 50 МПа в результате повышенного (до 50%) содержания в решётке упорядоченной фазы CoBe меньших по размерам атомов Be. Оценённая повышенная величина микронапряжений [17] в решётке ЗЖС-сплава эквиатомного состава достигает $\cong \Delta a/a = 2,1 \cdot 10^{-3}$ и качественно коррелирует с высокими значениями микротвёрдости сплава. Отсюда вытекает, что метод ЗЖС является для системы Co–Be весьма привлекательным в плане повышения механических характеристик сплавов. Представляют научный и практический интерес полученные результаты по магнитожёстким характеристикам б.о.-сплавов этой системы (табл. 2), из которых следует, что реализуемые при ЗЖС повышенные скорости охлаждения приводят к существенному увеличению величины коэрцитивной силы (H_c) плёнок Co–Be. Например, рост скорости охлаждения до 10^7 К/с привёл к возрастанию величины H_c в $\cong 4,5$ раза (до 24 кА/м) для эквиатомного сплава CoBe. В то же время для сплава Co–23% Be подобная скорость охлаждения не привела к росту величины H_c (2 кА/м). Причиной высоких значений H_c в ЗЖС-эквиатомном сплаве CoBe может быть как измельчение размеров ферромагнитных доменов Co, так и тормозящее влияние в упорядоченном сплаве CoBe диамагнитного бериллия на процессы перемагничивания Co-доменов. В любом случае зафиксированный рост величины коэрцитивной силы при увеличении скорости охлаждения до 10^7 К/с от 5,6 до 24 кА/м в сплаве CoBe может свидетельствовать о потенциальных возможностях метода ЗЖС в плане получения довольно высоких магнитожёстких характеристик в б.о.-плёнках.

3.2. СПЛАВЫ Cu–Be

Из диаграммы состояния Cu–Be (рис. 2) видно, что формирование ОЦК β -фазы проходит в температурном интервале $863\text{--}618^\circ\text{C}$ с по-

следующим её эвтектоидным распадом при 31,4% Be. Представляет интерес установить влияние б.с.о. на формирование метастабильных состояний, в частности, сильно пересыщенных твёрдых растворов (СПТР) на основе меди. В литом состоянии на рентгенограммах указанного сплава фиксируется смесь фаз: твёрдого раствора на основе меди и упорядоченной γ -фазы; при этом период решётки твёрдого раствора меди практически совпадает с равновесным его значением вследствие незначительной (< 1,3 ат.%) растворимости бериллия в меди при комнатной температуре.

Указанная в литературе [3, 13] зависимость периода решётки твёрдого раствора замещения на основе меди от содержания Be показывает его естественное уменьшение с увеличением содержания бериллия вследствие разницы в атомных размерах элементов (рис. 3, прямая 1). Б.с.о. приводят к неожиданным результатам, а именно: при скорости охлаждения $\sim 10^8$ К/с период решётки однофазного СПТР имеет тенденцию к значительному росту (рис. 3, прямая 2), достигая максимального значения при 31,4% Be.

Объяснение этому результату может быть следующим: из литературы по методике закалки из жидкого состояния [14, 15] известно о возможности формирования в неравновесных условиях кристаллизации метастабильного, смешанного типа твёрдых растворов внедрения–замещения. Известно, что в твёрдых растворах с отношением радиусов атомов до 0,75 формируются, как правило, твёр-

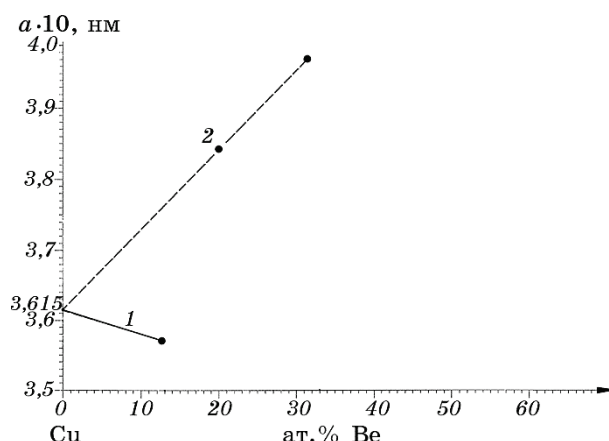


Рис. 3. Зависимости периода кристаллической решётки меди от содержания бериллия и метода охлаждения в сплаве Cu–Be (1 — литой сплав; 2 — ЗЖС).

Fig. 3. Dependences of the crystal lattice parameter of copper from the beryllium content and the cooling method in the Cu–Be alloy (1—as-cast alloy, 2—QLS).

дые раствора типа внедрения. При более высоких отношениях радиусов атомов появляется неопределённость в определении природы и типа неравновесных твёрдых растворов. Метод ЗЖС, позволяющий существенно расширить области существования твёрдых растворов, даёт экспериментальную возможность более точно определять их природу. При образовании растворов смешанного типа часть атомов занимает позиции внедрения, а другая часть — позиции замещения. Отношение атомных радиусов бериллия и меди составляет $\cong 0,9$, что однозначно свидетельствует о формировании в обычных условиях кристаллизации твёрдого раствора замещения. В данной работе период решётки полученного методом ЗЖС однофазного, пересыщенного ГЦК-медного твёрдого раствора изменяется согласно прямой 2 (рис. 3), достигая максимума ($a = 0,3985$ нм) при 31,4% Ве. Полученные зависимости периода кристаллических решёток СПТР от содержания Ве позволяют сделать вывод о преимущественном образовании в полученном пересыщенном смешанном твёрдом растворе твёрдого раствора типа внедрения. О метастабильном характере полученного СПТР свидетельствует возвращение к нормальной зависимости периода его решётки от содержания Ве после отжига при температуре 800°C (температура устойчивого существования β -фазы), в результате которого фазовый состав образца с 31,4% Ве представляет близкую к равновесной смесь фаз: твёрдого раствора (Cu) + γ -фаза. Аномальное поведение периода решётки СПТР при ЗЖС может свидетельствовать о формировании в этих условиях кристаллизации ГЦК-твёрдого раствора смешанного типа, причём, как показано в работе [16] для ГЦК-решётки соотношение атомов внедрения к атомам замещения в СПТР составляет примерно 3:1. Кроме этого в работе [9] экспериментально установлено, что при ЗЖС может изменяться электронное состояние атомов с образованием их ионов. Поскольку ионный радиус бериллия (Be^{+2}) [8] равен 0,34 нм, то установленная в работе зависимость периода решётки твёрдого раствора может свидетельствовать об образовании твёрдого раствора смешанного типа, где часть ионов бериллия образует преимущественно с медью раствор внедрения, следствием которого и является наблюдаемый рост периода решётки. Естественно, формирование такого типа твёрдого раствора должно сопровождаться возникновением очень напряжённого состояния кристаллической решётки, которое будет напрямую влиять и на некоторые механические характеристики быстроохлаждённых образцов, в частности, на величину микротвёрдости (H_μ) (рис. 4).

Если сравнить величину H_μ для промышленной бериллиевой бронзы с идентичным по составу б.о.-образцом, то величина микротвёрдости последнего превышает H_μ массивного образца в $\cong 1,45$ раза, т.е. метод ЗЖС открывает перспективы улучшения ряда меха-

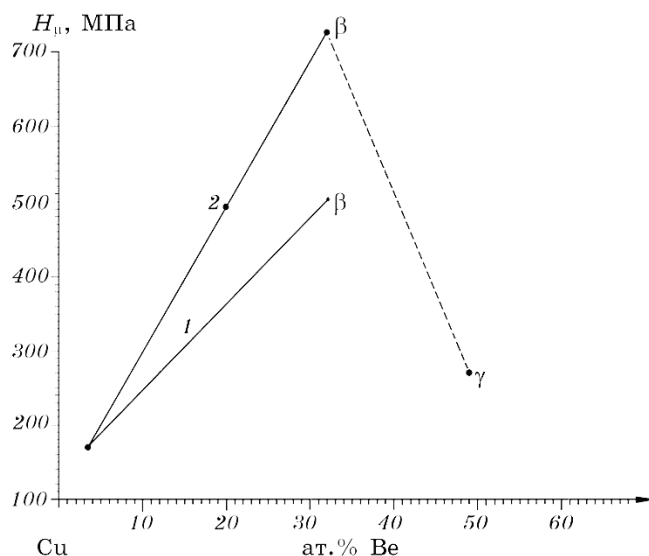


Рис. 4. Зависимость величины микротвёрдости H_{μ} от содержания бериллия и метода охлаждения в сплаве Cu–Be (1—литой сплав, 2—ЗЖС).

Fig. 4. Dependence of the microhardness H_{μ} on the beryllium content and the cooling method in the Cu–Be alloy (1—as-cast alloy, 2—QLS).

нических характеристик в б.о.-образцах (в частности, для промышленных образцов бериллиевой бронзы можно рекомендовать лазерную обработку поверхности бериллиевых бронз, которая сопровождается высокими (до 10^5 К/с) скоростями охлаждения и может привести к формированию в этих условиях на поверхности твёрдых растворов смешанного типа).

С увеличением скорости охлаждения до 10^8 К/с в структуре плёнок Cu–Be фиксируется по данным РСА только однофазная ГЦК-структура с максимально достигнутым периодом решётки $a = 0,3985$ нм (рис. 3), свидетельствующая о формировании в неравновесных условиях кристаллизации непосредственно из расплава сильно пересыщенного однородного твёрдого раствора состава исходной жидкости (C_0), в пользу которого говорит и характерный очень узкий и чёткий вид линий на рентгенограммах. За подобный механизм кристаллизации ответственен, как было сказано выше, коэффициент распределения компонентов на фронте кристаллизации. Таким образом, можно утверждать, что при скорости охлаждения 10^8 К/с достигнуто максимальное пересыщение твёрдого раствора на основе меди вплоть до содержания в нем 31,4 ат.% бериллия. ЗЖС сопровождается, как сказано выше, реализацией высоких переохлаждений жидкого расплава, которые могут достигать нескольких сотен (до 400°C) градусов [9]. Этим и объясняется отсут-

ствии на рентгенограммах линий ОЦК β -фазы как за счёт трудностей прохождения во времени перитектического характера её образования, так и лёгкостью реализации переохлаждения при ЗЖС температурного интервала (618–863°C) равновесного существования β -фазы. Естественно, что при температурах, ниже 618°C, процессы эвтектоидного распада β -фазы будут затруднены в первую очередь вследствие уменьшения величины коэффициента диффузии атомов и ионов компонентов сплава. Последнее должно приводить, как показано в данной работе, к значительному возрастанию уровня механических напряжений в решётке Cu и, соответственно, увеличению величины микротвёрдости (H_{μ}) в б.о.-плёнках Cu–31,4% Be до 725 ± 30 МПа (у равновесной бериллиевой бронзы микротвёрдость не превышает 200 МПа) [3]. Уровень микронапряжений (напряжений 2-го рода) при этом достигает высоких значений $(2-2,1) \cdot 10^{-3}$. Полученные результаты по микротвёрдости коррелируют с соответствующим уширением дифракционных максимумов на больших углах отражения от плоскости (422), по которым методом аппроксимации был оценён уровень микронапряжений, т.е. искажений в объёме кристаллической решётки $\Delta a/a$ [17].

4. ВЫВОДЫ

Установлено, что в результате закалки из жидкого состояния (ЗЖС) существенно расширяется спектр метастабильных состояний по сравнению с традиционной методикой получения сплавов. Определены интервалы концентраций бериллия, в пределах которых закалённый из жидкого состояния однофазный сплав имеет состав исходной жидкости (C_0), т.е. область существования сильно пересыщенного твёрдого раствора при комнатной температуре возрастает более чем в 7 раз (от 3% до 23 ат.% Be) для сплава Co–Be и в $\cong 20$ раз (от 5% до 31,4 ат.% Be) — для сплава Cu–Be. Последнее приводит к существенному увеличению механических характеристик, в частности, микротвёрдости быстроохлаждённых образцов. Показано, что при всех использованных в работе скоростях неравновесной кристаллизации расплава (вплоть до 10^8 К/с) не удаётся подавить процессы упорядочения в конгруэнтной эквивалентной фазе CoBe (тип CsCl). Установлена причина изменения фазового состава ЗЖС-сплава, заключающаяся в реализации высоких степеней переохлаждения расплава и стабилизации в обычных температурных условиях метастабильной для этого температурно-концентрационного интервала пересыщенной фазы β' -Co. На примере быстроохлаждённых фольг показана перспективность применения метода неравновесной кристаллизации из расплава для повышения уровня механических и магнитожёстких характеристик в сплавах Cu–Be и Co–Be в 1,5 и 4,5 раза соответственно.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Коршунов, А. В. Корзников, Н. Л. Черненко, *Физика металлов и металловедение*, **111**, № 4: 413 (2011).
2. Y. Zhou, K. Song, J. Xing, Z. Li, and X. Guo, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, **29**, Iss. 4: 399 (2016).
3. R. Monzen, T. Hosoda, Y. Takagawa, and C. Watanabe, *J. Mater. Sci.*, **46**, Iss. 12: 4284 (2011).
4. M. P. Ahmed, H. S. Jailani, S. R. Mohideen, and A. Rajadurai, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, **5**, Iss. 6: 528 (2016).
5. K. A. Walsh, *Beryllium Chemistry and Processing* (Materials Park, Ohio, USA: ASM International: 2009).
6. М. Хансен, К. Андерко, *Структуры двойных сплавов* (Москва: Изд-во НТЛ: 1962).
7. Т. В. Массальский, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park, Ohio, USA: ASM International: 1990).
8. В. Ф. Башев, А. И. Кушнерев, *Физика металлов и металловедение*, **118**, № 1: 42 (2017).
9. И. С. Мирошниченко, *Закалка из жидкого состояния* (Москва: Металлургия: 1982).
10. В. К. Носенко, А. Ю. Руденко, Т. Н. Моисеева, В. В. Максимов, М. С. Низамеев, А. И. Лимановский, А. М. Семирга, В. И. Ткач, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 12: 1681 (2015).
11. А. А. Чернов, *Успехи физических наук*, **100**, № 2: 317 (1970).
12. В. Ф. Башев, Ф. Ф. Доценко, И. С. Мирошниченко, А. В. Тесля, *Металлы*, № 5: 120 (1990).
13. W. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (London: Pergamon Press: 1958).
14. Г. М. Воробьев, В. Ф. Башев, В. И. Большаков, *Доповіди НАН України*, № 8: 115 (1998).
15. R. Roy and R. Hasegawa, *Solid State Communications*, **27**, No. 4: 471 (1978).
16. R. Ray, M. Segnini, and B. C. Giessen, *Solid State Communications*, **10**, No. 1: 163 (1972).
17. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСИС: 2002).

REFERENCES

1. L. G. Korshunov, A. V. Korznikov, and N. L. Chernenko, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **111**, No. 4: 395 (2011) (in Russian).
2. Y. Zhou, K. Song, J. Xing, Z. Li, and X. Guo, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, **29**, Iss. 4: 399 (2016).
3. R. Monzen, T. Hosoda, Y. Takagawa, and C. Watanabe, *J. Mater. Sci.*, **46**, Iss. 12: 4284 (2011).
4. M. P. Ahmed, H. S. Jailani, S. R. Mohideen, and A. Rajadurai, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, **5**, Iss. 6: 528 (2016).
5. Kenneth A. Walsh, *Beryllium Chemistry and Processing* (Materials Park, Ohio, USA: ASM International: 2009).

6. M. Hansen and K. Anderko, *Struktury Dvoynykh Splavov* [Structures of Binary Alloys] (Moscow: Izdatel'stvo NTL: 1962) (in Russian).
7. T. B. Massalskii, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park, Ohio, USA: ASM International: 1990).
8. V. F. Bashev and O. I. Kushnerov, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **118**, No. 1: 39 (2017) (in Russian).
9. I. S. Miroshnichenko, *Zakalka iz Zhidkogo Sostoyaniya* [Quenching from a Liquid State] (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
10. V. K. Nosenko, O. Yu. Rudenko, T. N. Moiseeva, V. V. Maksimov, M. S. Nizameyev, A. I. Limanovskii, O. M. Semyrga, and V. I. Tkatch, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 12: 1681 (2015) (in Russian).
11. A. A. Chernov, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **100**, No. 2: 317 (1970) (in Russian).
12. V. F. Bashev, F. F. Dotsenko, I. S. Miroshnichenko, and A. V. Teslya, *Metally*, No. 5: 120 (1990) (in Russian).
13. W. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (London: Pergamon Press: 1958).
14. G. M. Vorob'ev, V. F. Bashev, and V. I. Bol'shakov, *Dopov. Nac. Akad. Nauk Ukr.*, No. 8: 115 (1998) (in Russian).
15. R. Roy and R. Hasegawa, *Solid State Communications*, **27**, No. 4: 471 (1978).
16. R. Ray, M. Segnini, and B. C. Giessen, *Solid State Communications*, **10**, No. 1: 163 (1972).
17. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz* [X-Ray and Electrooptical Analysis] (Moscow: MISiS: 2002) (in Russian).