

PACS numbers: 61.43.Dg, 68.37.Hk, 72.15.Cz, 75.50.Kj, 81.40.Ef, 81.40.Rs, 81.70.Pg

## Особливості кристалізації аморфних стопів на основі кобальту

М. Г. Бабич, М. І. Захаренко, М. П. Семенько, Ю. А. Куницький\*,  
Д. С. Леонов\*

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,  
фізичний факультет,  
вул. Володимирська, 64,  
01033 Київ, Україна  
\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
03070 Київ, Україна*

Методом ДТА встановлено, що процес кристалізації аморфних металевих стопів  $\text{Co}(\text{Cr}, \text{Fe})_{72(71)}(\text{Si}, \text{B})_{28(29)}$  відбувається у три стадії. Методами електронної мікроскопії, Рентгенової дифракції, резистометрії та магнетометрії виконано детальне дослідження виявлених перетворень. Встановлені особливості на температурних залежностях електроопору та магнетної сприйнятливості, що відповідають кожній із стадій. Експериментальні факти свідчать, що причиною додаткового перетворення є нанокристалізація, яка передує виявленим раніше етапам кристалізації.

As revealed by the DTA method, the crystallization process in  $\text{Co}(\text{Cr}, \text{Fe})_{72(71)}(\text{Si}, \text{B})_{28(29)}$  amorphous metallic alloys consists of three stages. The comprehensive studies of the revealed transformations are carried out using electron microscopy, x-ray diffraction, electric and magnetic measurements. The peculiarities are revealed on the temperature dependences of the resistivity and magnetic susceptibility, which correspond to each stage of the crystallization. The experimental data indicate that the most possible reason for the occurrence of additional stage of the transformation is nanocrystallization, which precedes other stages of the crystallization process.

Методом ДТА виявлено, що процесс кристаллизации аморфных металлических сплавов  $\text{Co}(\text{Cr}, \text{Fe})_{72(71)}(\text{Si}, \text{B})_{28(29)}$  проходит в три стадии. Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, резистометрии и магнитометрии проведено детальное исследование структурных превращений. Выявлены особенности на температурных зависимостях электросопротивления и магнитной восприимчивости, которые соответствуют каждой из стадий. Экспериментальные факты свидетельствуют, что причиной

виявленого дополнительного превращения является нанокристаллизация, которая предшествует выявленным ранее этапам кристаллизации.

**Ключові слова:** аморфні металеві стопи, кристалізація, нанокристалізація, структурні перетворення.

(Отримано 30 жовтня 2007 р.)

## 1. ВСТУП

Завдяки комплексу унікальних механічних, електричних, а особливо магнетом'яких властивостей аморфні металеві стопи (АМС) на основі  $3d$ -елементів знайшли широке застосування в якості елементів магнетних кіл, сенсорів, екрануючих засобів тощо [1, 2]. Серед таких матеріалів особливу увагу заслуговують АМС на основі системи  $\text{Co-Si-B}$ , які крім низьких втрат на перемагнетування та високу намагнетованість насичення, мають ще й практично нульову магнетострикцію та унікальні частотні характеристики [2–5]. Однак, АМС цієї системи є метастабільні і переходять у кристалічний стан при високих температурах або тривалому старінні. Тому процеси кристалізації АМС досліджувались багатьма дослідниками [6–8] з тим, щоб визначити основні параметри, що визначають термочасову стабільність АМС. Певний інтерес викликає також вивчення впливу кристалізації на властивості АМС. Відомо [9], що властивості АМС, в тому числі і системи  $\text{Co-Si-B}$ , в більшості випадків погіршуються при кристалізації, однак нанокристалізація може призвести і до покращення експлуатаційних параметрів. Досягнення цієї мети, зокрема створення оптимальної мікроструктури, можливо лише при повному розумінні процесів, які відбуваються у цьому випадку.

Дослідження [10–12] електричних та магнетних властивостей АМС  $\text{Co}_{72(71)}(\text{Si,B})_{28(29)}$  як базового складу, так і легьованих  $\text{Cr}$  та  $\text{Fe}$ , виявили, що температурна залежність їх магнетної сприйнятливості  $\chi(T)$  зумовлена існуванням кластерних магнетних неоднорідностей [10], а на температурних залежностях електричного опору  $R(T)$  має місце мінімум при температурах вище кімнатної [11]. Враховуючи особливості, які виявляються на залежностях  $\chi(T)$  і  $R(T)$  при  $T > 800$  К, та результати Рентгенових досліджень, можна стверджувати, що процес кристалізації даних стопів є двостадійним [12]. Згідно з результатами Рентгенової дифракції, на першій стадії формується фаза  $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$ , а на другій —  $\beta\text{-Co}_2\text{Si}$  та спотворена фаза  $(\text{Co, Me})_3\text{B}$ . Однак додаткові дослідження методом диференціального термічного аналізу (ДТА) виявили, що в процесі перетворення аморфної структури кристалічну на залежностях ДТА проявляються три чіткі екзотермічні піки. Тому метою даної роботи є комплексні дослідження процесів перетворень даних АМС при кристалізації з урахуванням цих нових експериментальних фактів.

**ТАБЛИЦЯ.** Склад досліджених АМС, температури максимумів піків  $T_{xi}$  на ДТА-залежностях при однаковій швидкості нагріву  $q$  АМС ( $q = 20$  К/хв.) та енергії активації  $E_i$  (кДж/моль) процесів перетворень АМС, визначені за методом Кісінджера.

№	Стой	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$T_{x1}, K$	$T_{x2}, K$	$T_{x3}, K$
1	$Co_{72}Fe_0Cr_0Si_{18}B_{10}$	361(21)	305(21)	325(23)	804	833	852
2	$Co_{68.5}Fe_{3.5}Cr_0Si_{18}B_{10}$	518(17)	414(25)	342(14)	815	845	860
3	$Co_{65.5}Fe_{6.5}Cr_0Si_{18}B_{10}$	387(37)	471(29)	368(23)	808	841	873
4	$Co_{69}Fe_0Cr_3Si_{18}B_{10}$	495(32)	498(49)	342(09)	833	853	898
5	$Co_{65.5}Fe_0Cr_{6.5}Si_{18}B_{10}$	653(48)	346(16)	295(20)	844	861	885
6	$Co_{65.5}Fe_{3.5}Cr_3Si_{18}B_{10}$	495(35)	556(42)	363(25)	828	862	881
7	$Co_{65}Fe_3Cr_3Si_{19}B_{10}$	519(20)	490(11)	345(13)	831	850	877
8	$Co_{65}Fe_{3.2}Cr_{2.8}Si_{19}B_{10}$	605(32)	419(16)	386(10)	840	858	880
9	$Co_{65}Fe_{3.8}Cr_{2.2}Si_{17.5}B_{11.5}$	668(44)	848(39)	484(17)	841	855	876
10	$Co_{66}Fe_{3.8}Cr_{1.2}Si_{17}B_{12}$	583(26)	527(51)	533(19)	840	850	873

## 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

АМС на основі системи Co–Si–B, леговані залізом та хромом (до 6,5 ат. %), були виготовлені методом спіннігування з розтопу у вигляді стрічок товщиною 20–30 мкм та шириною 6–12 мм. Склади досліджених стопів приведені в таблиці. Електричний опір АМС вимірювали стандартною чотирозондовою методикою. Для дослідження теплових ефектів перетворень використовували установку ДТА, в якій диференціальна термопара була виготовлена у вигляді плоских (товщиною ~ 50 мкм) хромель-алюмельових стопів. Робочий спай слугував одночасно і датчиком температури. Попередньо установка градуювалась за точками топлення чистих Pb, Sn та Al. В якості еталону використовувалось срібло, яке не має фазових перетворень в досліджуваній області температур (300–950 К). Використання плоских і досить тонких термопар дозволяло чітко фіксувати теплові ефекти при кристалізації АМС при досить малому розмірі зразків (приблизно 3×5 мм).

Рентгенові дифракційні дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН 4.0 з використанням  $CoK_{\alpha}$ -випромінення. Електронно-мікроскопічні дослідження проводили на мікроскопі EM-1000СХІІ. Термічну обробку зразків здійснювали шляхом їх нагрівання з контрольованою швидкістю у вимірювальній блоці установки ДТА до бажаної температури з наступним швидким охолодженням.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено залежності ДТА для досліджуваних стопів

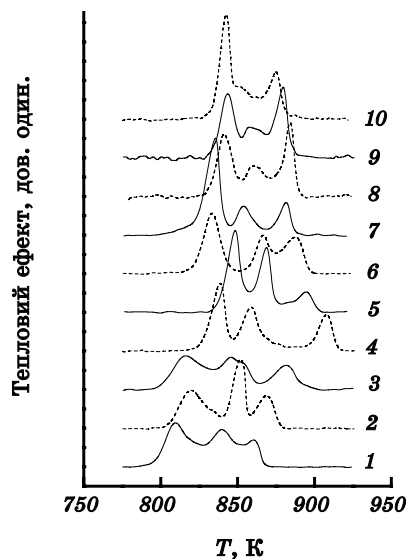


Рис. 1. ДТА-залежності досліджених АМС. Номери на залежностях відповідають номеру стопу в таблиці.

(табл.). Видно, що перший пік на кривих ДТА має найбільшу площу порівняно з двома іншими, особливо у випадку АМС, які містять Сг (стопи № 4–10). Положення всіх трьох піків на кривих ДТА залежить від швидкості нагріву. Залежності положення максимумів піку  $T_{x1}$ ,  $T_{x2}$  та  $T_{x3}$  від швидкості нагріву  $q$  для деяких досліджених стопів наведено на рис. 2. Характерно, що значення температур  $T_{x1}$ ,  $T_{x2}$  та  $T_{x3}$  монотонно зростають зі збільшенням  $q$ . В цьому випадку різниця між значеннями температур  $T_{x3}$  та  $T_{x1}$  змінюється незначно, що дає можливість порівнювати та зіставляти значення температур  $T_{x1}$ ,  $T_{x2}$  та  $T_{x3}$ , визначені не тільки методом ДТА, а й з резистометричних та магнетометричних досліджень.

Така залежність температур виявлених перетворень від швидкості нагріву дозволила нам використати метод Кісінджера [13] для визначення їх енергій активації. На рисунку 3, як приклад, наведено графік залежності  $\ln(q/T_x^2)$  від  $1/T_x$  (графіки Кісінджера) всіх трьох піків базового (без легувальних компонентів) АМС № 1. Дані залежності є прямими лініями для всіх трьох перетворень, за тангенсом кута нахилу яких визначали середнє значення енергії активації при кристалізації.

Для першого з перетворень значення енергії активації  $E_{a1}$  складає величину 500–600 кДж/моль (за винятком АМС № 1 та 3). Енергія активації другого процесу перетворень є близькою, а в деяких випадках дещо нижчою (з урахуванням похибок) по відношенню до  $E_{a1}$ . Третя стадія перетворень характеризується найнижчою енергією ак-

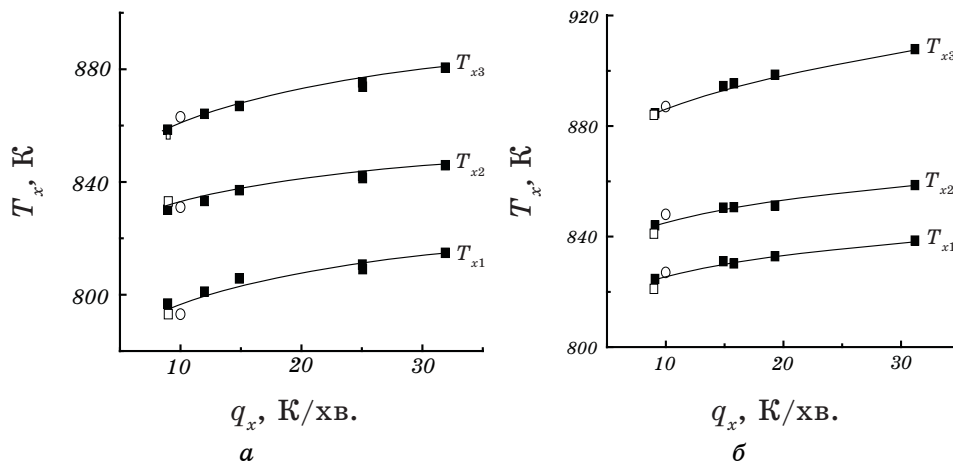


Рис. 2. Залежності температур перетворень  $T_{x1}$ ,  $T_{x2}$  та  $T_{x3}$  від швидкості нагріву  $q$  для АМС № 3 (а) та 4 (б), визначені методами ДТА (■), резистометрії (◻) та магнетометрії  $\chi$  (○).

тивації, яка для АМС (за винятком № 9 та 10) має значення від 300 до 380 кДж/моль. Для АМС № 9 та 10 значення  $E_{a3}$  є дещо вищим.

Зазначимо, що типові значення енергій активації процесу кристалізації АМС складають декілька сот кДж/моль [14–17].

Тристадійний процес перетворень з аморфного стану в кристалічний зустрічається досить рідко. Так, в [18] для АМС  $\text{Co}_{84}\text{Fe}_{5,3}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{2,2}$  на кривих ДСК спостерігали три екзотермічні піки з максимумами при температурах 649, 800 та 838 К. Однак суттєва відмінність між значеннями температури максимуму першого з них, порівняно з двома іншими, та його форма, ймовірно, не пов'язані з кристалізаційними процесами. На залежностях ДСК АМС  $\text{Fe}_{67}\text{Cr}_{18-x}\text{V}_x\text{B}_{15}$  перед основним піком спостерігається в [19–20] два порівняно слабших екзотермічних піки. Перший пік згідно електронно-мікроскопічних та дифракційних досліджень ніяк не може бути пов'язаний з формуванням в аморфній матриці кристалічних фаз.

Ці експериментальні результати дають підставу вважати, що в нашому випадку мають місце процеси, які є подібні процесам перетворень аморфний стан–кристал, тобто такі перетворення супроводжуються процесами зародження, росту та наступною трансформацією певних фаз.

Для з'ясування природи таких перетворень були проведені додаткові дифракційні та електронно-мікроскопічні дослідження. Складність таких досліджень полягає в тому, що піки на залежностях ДТА розміщені порівняно близько один від другого, а їх ширина є значною. Тобто досить складно виділити відокремлено структурний стан, який відповідає за певний виявлений тип перетворен-

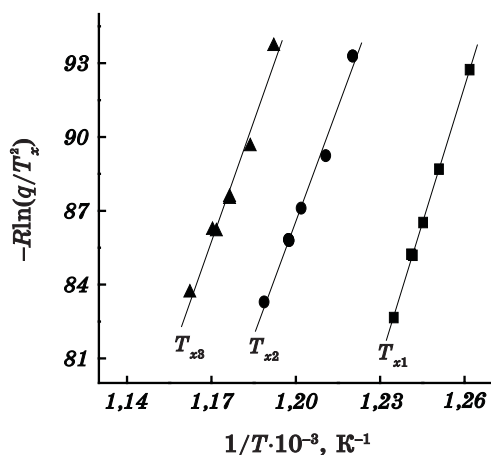


Рис. 3. Графіки Кісінджера, одержані з результатів ДТА-досліджень для трьох виявлених перетворень.

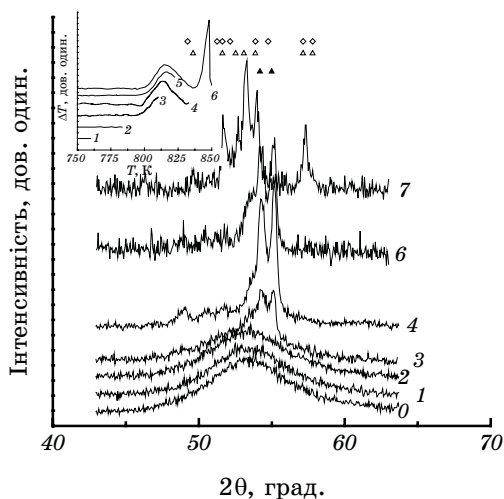
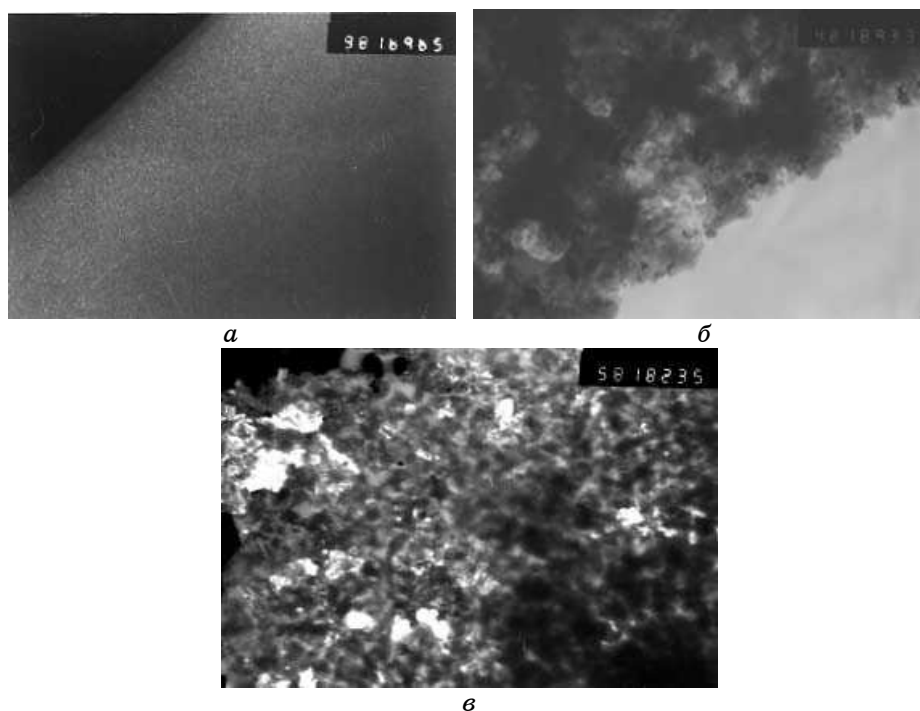


Рис. 4. Фрагменти рентгенограм, одержані від вихідного (0), відпалених до температур 760 (1), 785 (2), 811 (3), 833 (4) К, 853 К (6) та повністю закристилізованого АМС № 2 (номери відповідають ДТА залежностям на вставці, вгорі наведено положення дифракційних максимумів фаз  $(\text{Co, Me})_3\text{V}$  ( $\diamond$ ),  $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$  ( $\blacktriangle$ ) та  $\beta\text{-Co}_2\text{Si}$  ( $\triangle$ )).

ня. Для досліджень вибрано стоп № 2, у якого порівняно з іншими стопами відмінність між  $T_{x1}$  та  $T_{x2}$  виявилась найбільшою (біля 25 К). Для цього безпосередньо в блоці ДТА проводився відпал зразків шляхом нагріву зі швидкістю 30 К/хв. контрольного зразка та зразка для дифракційних досліджень.

Використання контрольного зразка дозволяло фіксувати ДТА сигнал, за яким можна було контролювати наявність та ступінь перетворення. Після нагріву до відповідної температури, блок зі зразком швидко охолоджувався. Одержані фрагменти ДТА-залежностей наведено на вставці до рис. 4. Порівняно мала теплова інерційність даного блоку дозволяла досить швидко охолоджувати зразки. Проведений аналіз кривих нагріву–охолодження, дифракційні та електронно-мікроскопічні дослідження зразків після термообробки, свідчать, що теплова інертність блоку ДТА є достатньою щоб зразок досяг структурного стану, який відповідає дещо вищій температурі ніж та температура, до якої проводилось нагрівання.

Рентгенограми, одержані для вихідного АМС № 2 та після відпалів до температур 760, 785, 811 і 833 К (ДТА залежності 1–4 на вставці), наведено на рис. 4. Як видно з рисунка, дифракційні картини для вихідного АМС та АМС, термооброблених до 760 та 785 К, являють собою гало, що є типовим для АМС з рентгеноаморфною структурою. Ширина гало  $\Delta(2\theta)$  складає  $(6,36\pm 0,11)^\circ$ ,  $(6,07\pm 0,10)^\circ$  та  $(6,03\pm 0,10)^\circ$  для вихідного та відпалених до 760 та 785 К зразків, а положення  $2\theta$  максимуму гало спостерігається при  $53,41^\circ$ ,  $53,51^\circ$  та  $53,44^\circ$ , відповідно. Подальше підвищення температури відпалів спричинює появу та ріст інтенсивності дифракційних рефлексів, що відповідають кристалічній фазі  $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$ . Однак в цьому випадку існує ще і значний вміст аморфної матриці, оскільки рентгенограми відпалених зразків являють собою суперпозицію чітких дифракційних максимумів та розширеного гало. Відмітимо ще ту обставину, що Рентгенова дифракційна картина для зразка, який відпалювався до 853 К, подібна до дифракційної картини зразка відпаленого до 833 К, незважаючи на те, що за даними ДТА при цих відпалах проходять різні етапи структурних перетворень (залежності 4 та 6 на вставці). Однак при вищій температурі відпалу зменшується інтенсивність піків фази  $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$  та гало, і з'являється особливість, яка може свідчити про початок останнього етапу трансформації, в результаті якого формується фаза  $\beta\text{-Co}_2\text{Si}$  та спотворена  $(\text{Co},\text{Me})_3\text{V}$  (дифрактограма 7 на рис. 4). В той же час за даними ДТА в цьому випадку третя стадія перетворень ще не почалася. На нашу думку це зумовлено тепловою інертністю блоку ДТА. Додатковим підтвердженням цього може бути дифрактограма 3 на рис. 4, де виявляються лише слабкі рефлекси фази  $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$ . В той же час за даними ДТА перетворення в цьому випадку досягає майже максимальної швидкості, яка згідно [13] відповідає приблизно 63% утвореної кристалічної фази. Однак цей факт не узгоджується з результатами дифракційних досліджень. Врахування цієї обставини дає підставу вважати, що перший етап структурної трансформації проходить зі збереженням рентгеноаморфної структури АМС, а на другому — виділяється кристалічна фаза  $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$ .

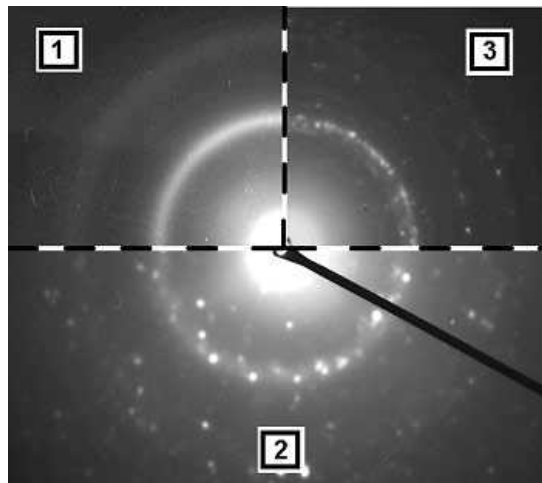


**Рис. 5.** Фрагменти електронно-мікроскопічних зображень, одержаних при однаковому збільшенні, вихідного АМС № 2 (а) та цього ж АМС відпаленого до 823 (б) та 853 К (в).

Електронно-мікроскопічні дослідження були проведені для вихідного зразка АМС № 2 та зразків, відпалених до 823 та 853 К (залежності 5 та 6 на вставці). Отже, при відпалі до 823 К слід очікувати структурний стан, що відповідає першому з вище відмічених переходів, а до 853 К — другому.

Фрагменти електронно-мікроскопічних зображень цих зразків для ілюстрації наведено на рис. 5. Як видно з рис. 5, а, для вихідного АМС електронно-мікроскопічне зображення є досить рівномірним, що однозначно зумовлено аморфною структурою. Однак, після відпалів картина різко змінюється. Відпал призводить до формування досить рихлої структури зразків та утворення неоднорідностей. Розмір цих неоднорідностей є більшим для АМС відпаленого при нижчій температурі. Незважаючи на те, що Рентгенові дослідження свідчать про наявність кристалічних фаз, особливо після відпалу при 853 К, на електронно-мікроскопічному зображенні, включення з правильною огранкою не спостерігаються. Це може свідчити лише про те, що кристалічна фаза оточена аморфною матрицею, присутність якої підтверджується і Рентгеновими дослідженнями.





**Рис. 6.** Фрагменти електронограм, одержані в результаті дифракції електронів від вихідного (1) та відпалених АМС до  $T = 823$  (2) та  $853$  К (3).

Результати електронної дифракції від вихідного зразка та відпалених зразків представлено на рис. 6. Електронограма вихідного АМС являє собою суцільне гало (фрагмент 1 на рис. 6), що однозначно свідчить про його аморфну структуру і підтверджує результати одержані при Рентгеновій дифракції. У випадку зразка, відпаленого при  $853$  К, електронограма являє собою слабе гало від аморфної фази та кільце, утворене великою кількістю точкових рефлексів малого розміру (фрагмент 3 на рис. 6). Положення даного кільця зсунуте відносно середини гало в сторону більших кутів дифракції. Подібного роду кільця, але значно меншої інтенсивності, спостерігаються і при більших кутах. Такий же зсув найбільш інтенсивних рефлексів фази  $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$  відносно максимуму гало спостерігається і у випадку Рентгенової дифракції (див. рис. 4, дифрактограма 5).

У випадку відпалу до  $823$  К електронограма має досить складний вигляд (фрагмент 2 на рис. 6). На ній спостерігається гало, яке утворюється від аморфної фази та ряд окремих рефлексів досить значної ширини. Положення частини з них співпадає з положенням кілець на фрагменті 3 цього ж рисунку. Однак інша частина рефлексів, розміщених як у середині кільця, так і поза ним, характерна лише для АМС, відпаленого до даної температури. Ці рефлекси зникають при вищій температурі відпалу. Це свідчить про те, що під час першого перетворення виникають кристалічні включення, які, судячи з розміру рефлексів на електронограмі, мають досить малий розмір. Однак природу таких включень з проведених досліджень встановити не вдалось. Це потребує проведення додаткових досліджень.

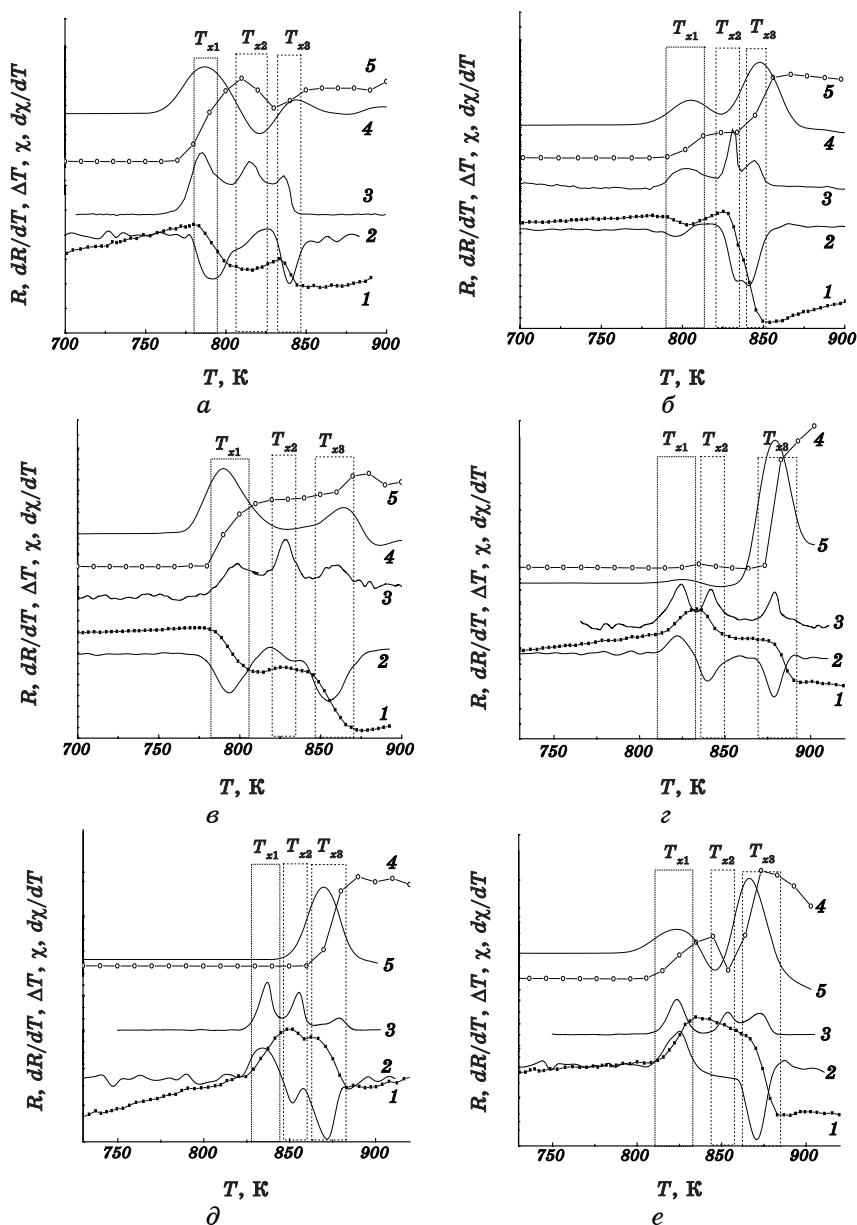


Рис. 7. Температурні залежності електроопору  $R$  (1),  $dR/dT$  (2), теплового ефекту перетворення  $\Delta T$  (3),  $\chi$  (4), та  $d\chi/dT$  (5) для АМС № 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (з), 5 (д) та 6 (е) (всі залежності наведено у відносних одиницях).

Зазвичай кристалізація АМС призводить до зменшення електроопору  $R$  [1], що зумовлено більш впорядкованою структурою криста-

лічних фаз, а визначення температури кристалізації з резистометричних досліджень досить часто проводиться шляхом визначення положення максимуму  $dR/dT$ . У випадку досліджень температурної залежності магнетної сприйнятливості кристалізація фіксується досить чітко, якщо кристалічна фаза має температуру Кюрі  $T_C$  вищу, ніж аморфна фаза. Особливості поведінки  $R(T)$  та  $\chi(T)$  досліджуваних АМС аналізувались в [10–12]. Однак чіткого прояву тристадійного процесу перетворень при кристалізації нами не виявлено. Більше того, на залежності  $\chi(T)$  в деяких випадках фіксується лише одна стадія кристалізації. Тому, для більш детального визначення впливу кожної з цих стадій на характер поведінки  $R(T)$  та  $\chi(T)$ , нами було проведено порівняння залежностей ДТА,  $R(T)$  та  $\chi(T)$ .

На рисунку 7 показано температурні залежності  $R$ ,  $\chi$  й  $\Delta T$ , а також  $dR/dT$  і  $d\chi/dT$  для АМС № 1–6. Порівняння експериментальних залежностей дає можливість зробити наступні висновки.

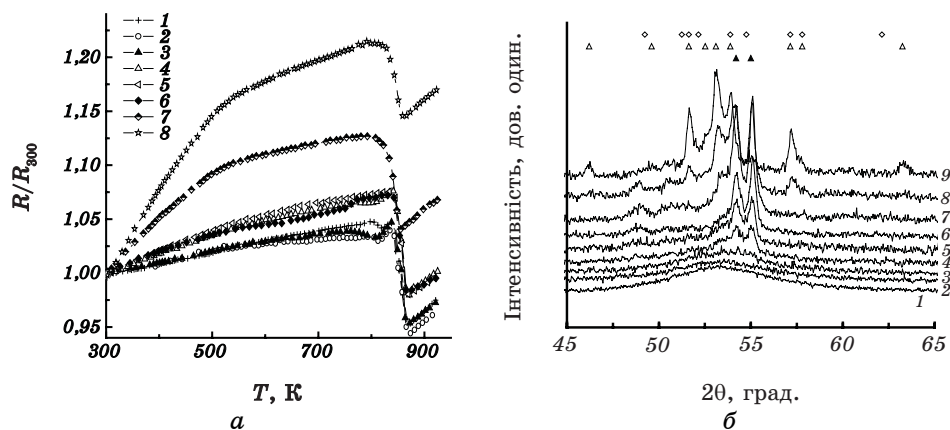
— Перетворення на першому етапі базового АМС (№ 1) та АМС, що містять в якості легувального компонента лише залізо, призводить до зменшення електричного опору, в результаті чого на залежності  $R(T)$  утворюється незначний мінімум. Магнетна сприйнятливість у цьому випадку зростає. Однак у АМС, що містять лише Cr та Fe з Cr, спостерігається збільшення електричного опору. Зростання  $\chi$  на цьому етапі пригнічується з ростом в зразках вмісту хрому. Так для АМС № 4, що містить 3 ат.% Cr, це зростання слабо помітне, а при вмісті 6,5 ат.% Cr (зразок № 5) — воно зникає зовсім. В той же час  $\chi$  зростає у АМС № 6, що містить одночасно Fe та Cr.

— На другому етапі перетворень для всіх АМС спостерігається зменшення електричного опору  $R$ . Однак величина зменшення  $R$  не корелює зі складом легувальних компонентів. Так, воно є досить малим для АМС № 1, дещо більшим в АМС № 2 і практично не проявляється у АМС № 3. У всіх хромовмісних АМС це зменшення спостерігається досить чітко. Для цього етапу перетворень характерним є зменшення  $\chi$  для АМС № 1 та 6 та практично не змінне, або нульове його значення для АМС № 2–5.

— Третій етап перетворень для всіх АМС характеризується чітким та типовим для АМС подібного складу зменшенням  $R$  та збільшенням  $\chi$  не залежно від типу легувальної домішки.

Одержані результати дали можливість знайти відповідність між трьома перетвореннями, які чітко проявляються на ДТА залежностях, та характером температурних залежностей  $R$  та  $\chi$ . Значення температур  $T_{x1}$ ,  $T_{x2}$  та  $T_{x3}$ , одержаних з положення екстремумів швидкості зміни  $R(T)$  та  $\chi(T)$  та аномалій на цих залежностях, нанесені на рис. 2 окремими значками з урахуванням реальних швидкостей нагріву. Видно, що існує досить добре узгодження між температурами  $T_x$ , визначеними кожним з методів.

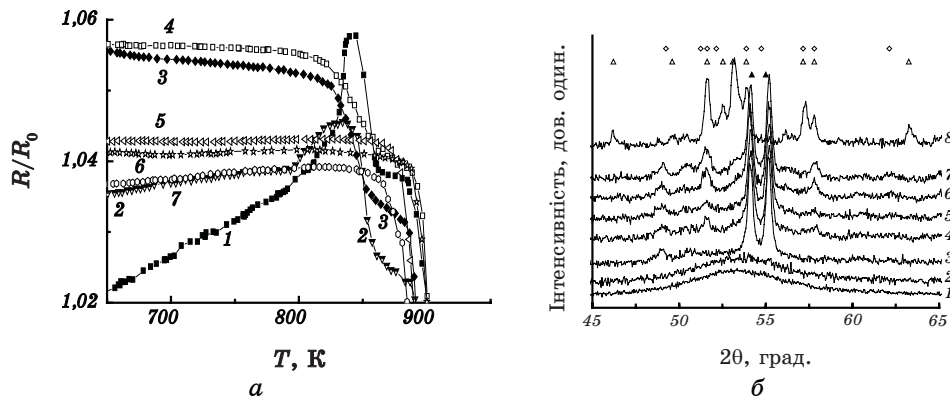
Для АМС № 2, 4 та 6 були проведені додаткові дослідження, які



**Рис. 8.** Температурні залежності  $R/R_{300}$  ( $R_{300}$  — електроопір відпаленого зразка при  $T = 300$  К) від  $T$  (а) та дифрактограми (б), одержані для вихідного АМС № 2 (1) та після його відпалів до 788 (2), 805 (3), 818 (4), 827 (5), 842 (6), 854 (7), 860 (8) та 868 К (9) (вгорі наведено положення дифракційних максимумів фаз  $(\text{Co, Me})_3\text{B}$  ( $\diamond$ ),  $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$  ( $\blacktriangle$ ) та  $\beta\text{-Co}_2\text{Si}$  ( $\triangle$ )).

полягали у відпалі зразків з постійною швидкістю до певної температури з наступним швидким охолодженням. Відпалені зразки досліджувались методом Рентгенової дифракції та для них проводилось вимірювання температурних залежностей електричного опору.

На рисунку 8 наведено залежності  $R(T)$  (рис. 8, а) та дифрактограми (рис. 8, б) АМС № 2 після зазначених вище відпалів. Для зручності



**Рис. 9.** Температурні залежності  $R/R_0$  ( $R_0$  — електроопір зразка при  $T = 300$  К) (а) та дифрактограми (б), одержані для вихідного АМС № 4 (1) та після його відпалів до 838 (2), 849 (3), 860 (4), 871 (5), 882 (6), 893 (7), 925 (8) (вгорі наведено положення дифракційних максимумів фаз  $(\text{Co, Me})_3\text{B}$  ( $\diamond$ ),  $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$  ( $\blacktriangle$ ) та  $\beta\text{-Co}_2\text{Si}$  ( $\triangle$ )).

ті залежності  $R(T)$  нормовано на їх значення при  $T = 300$  К після відпалу. Як видно з рис. 8, б, відпал АМС до 805 К залишає його в рентгеноаморфнім стані. Профільний аналіз одержаних гало показує, що його ширина зменшується та відбувається не монотонний зсув його центра ваги. Крім цього, особливість, віднесена нами до першого перетворення (рис. 7, б), а саме, мінімум на залежності  $R(T)$ , стає більш чітко вираженим і розміщений при нижчих  $T$ . Однак відпал при 818 К призводить до зникнення даного мінімуму та появи на фоні дифракційного гало рефлексів, які відповідають кристалічній фазі  $\alpha$ - $\text{Co}_2\text{Si}$ . Вміст даної фази зростає при збільшенні температури відпалу до 854 К, що видно з росту інтенсивності дифракційних рефлексів на дифрактограмах 4–6. Залежності  $R(T)/R_0$  в цьому випадку майже співпадають, однак виявлене зменшення  $R_{300}$  з ростом  $T$  означає, що реальна зміна  $R$  при перетворенні також зменшується.

Подальше підвищення температури відпалу призводить до появи нових дифракційних рефлексів, які відповідають третій стадії перетворень, а, відповідно, і до зміни характеру залежності  $R(T)$ .

Аналогічні залежності для АМС № 4 представлені на рис. 9, однак, на відміну від залежностей  $R(T)$  на рис. 8, а, для більш чіткого виявлення впливу відпалів залежності  $R(T)$  даного АМС нормували на  $R$  зразка при  $T = 300$  К до відпалу.

Як видно з рис. 9, а, на залежності  $R(T)$  даного АМС особливість типу «зуба» зберігається при відпалах до 838 К, однак величина його є меншою, порівняно з вихідним АМС. З рисунку 9, б видно, що в цьому випадку зберігається і рентгеноаморфний стан відпаленого АМС (дифрактограма 2). Однак збільшення  $T$  до 849 К призводить до появи на дифрактограмах рефлексів, що відповідають кристалічній фазі  $\alpha$ - $\text{Co}_2\text{Si}$  та до повного зникнення відміченої вище особливості на кривій  $R(T)$ . При подальшому збільшенні температури відпалу до 871 К інтенсивність дифракційних рефлексів зростає, а  $R$  зменшується. При цьому характер зміни  $R(T)$  в області температур структурних перетворень залишається двохступінчатим. Наступне збільшення  $T$  призводить до одноступінчатого характеру змін  $R(T)$  та до виникнення додаткових рефлексів, що проявляються на кінцевому етапі кристалізації АМС. Подальше збільшення  $T$  відпалу спричинює ріст інтенсивності цих максимумів та зменшення максимумів, які відповідають фазі  $\alpha$ - $\text{Co}_2\text{Si}$ , а також до подальшого зменшення електричного опору. Подібний характер поведінки після відпалів спостерігався нами і для АМС № 6, який в якості легувальних компонентів містить як залізо, так і хром, що дає підставу вважати, що такі ж особливості мають спостерігатися і для інших досліджених АМС.

#### 4. ВИСНОВКИ

В результаті виконаних експериментальних досліджень уточнено

схему перетворень від аморфного до кристалічного стану в стопах  $\text{Co}_{72(71)}(\text{Si},\text{B})_{28(29)}$ , легованих Fe та Cr. Показано, що на ДТА-кривих цих стопів спостерігаються три екзотермічні піки, що свідчить про тристадійний процес перетворення для всіх досліджених АМС. Перша з цих стадій відбувається у межах існування рентгеноаморфного стану і супроводжується зменшенням електричного опору для АМС базового складу та легованих лише залізом і його зростанням для АМС, що містять хром. Сукупність одержаних експериментальних даних по магнетометрії, резистометрії та електронній дифракції дозволяє припустити, що на першій стадії проходять процеси нанокристалізації, а не розшарування стопу на дві аморфні фази. Друга стадія відповідає утворенню фази  $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$ , а третя — формуванню фази  $\beta\text{-Co}_2\text{Si}$  та спотвореної фази  $(\text{Co}, \text{Me})_3\text{B}$ .

### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Аморфные металлические сплавы* (Ред. Ф. Е. Люборский) (Москва: Металлургия: 1987).
2. H. Zhang, Y. Zhao, S. Yang, and H. Li, *Sensors Actuators*, **A69**: 121 (1998).
3. G. E. Fish, *Proc. IEEE*, **78**: 947 (1990).
4. L. Henderson, R. C. O'Handley, and B. L. Averbach, *J. Magn. Magn. Mater.*, **87**: 142 (1990).
5. C. S. Tsai, W. J. Yang, M. S. Leu, and C. S. Lin., *J. Appl. Phys.*, **70**: 5946 (1991).
6. R. Pratap, K. G. Raval, A. Gupta, and S. K. Kulkarni, *Bull. Mater. Sci.*, **23**: 185 (2000).
7. W. J. Botta, D. Negri, and A. R. Yavari, *J. Noncryst. Solids*, **247**: 19 (1999).
8. Y. Takahara and H. Matsuda, *Mater. Trans. JIM*, **36**: 903 (1995).
9. M. E. Mchenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.*, **44**: 291 (1999).
10. M. Babich, M. Semen'ko, G. Yeremenko, and M. Zakharenko, *J. Magn. Magn. Mater.*, **304**: 525 (2006).
11. М. Г. Бабич, Н. И. Захаренко, Г. В. Еременко, М. П. Семенько, *ФММ*, **102**, вып. 3: 273 (2006).
12. М. Г. Бабич, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, М. П. Semen'ko, and М. І. Zakharenko, *Сб. трудов XVIII Междунар. школы-семинара НМММ-2002* (Москва: 2002), с. 725.
13. H. E. Kissinger, *Analytical Chem.*, **29**: 1702 (1957).
14. I. C. Roh, C. S. Yoon, C. K. Kim et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **316** : 289(2003).
15. I. C. Roh, C. S. Yoon, C. K. Kim et al., *Mater. Sci. Eng. B*, **96**: 48 (2002).
16. E. Nunes, J. C. C. Freitas, R. D. Pereira et al., *J. Alloys Comp.*, **369**, Iss. 1–2: 131 (2004).
17. S. R. Djukić, R. Lj. Simeunović, and A. M. Maričić, *Science of Sintering*, **37**: 231 (2005).
18. Д. Л. Дьяконов, Н. Б. Дьяконов, И. В. Лясоцкий, *ФММ*, **80**, вып. 4: 119 (1995).
19. N. B. Dyakonova, I. V. Lyasotskii, E. N. Vlasova et al., *Adv. Performance Materials*, No. 4: 199 (1997).