

УДК 669.018: 539.216.2

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.250619.19.317

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРООХЛАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ Co – Be

БАШЕВ В. Ф.<sup>1\*</sup>, д. ф.-м. н., проф.,  
КУШНЕРОВ А. И.<sup>2</sup>, к. ф.-м. н., доц.,  
РЯБЦЕВ С. И.<sup>3</sup>, д. ф.-м. н., доц.

<sup>1\*</sup> Кафедра экспериментальной физики и физики металлов, Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, пр. Гагарина, 72, 49010, Днепро, Украина, тел. +38 (056) 776-58-86, e-mail: [bashev\\_vf@ukr.net](mailto:bashev_vf@ukr.net), ORCID ID: 0000-0002-3177-0935

<sup>2</sup> Кафедра экспериментальной физики и физики металлов, Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, пр. Гагарина, 72, 49010, Днепро, Украина, тел. +38 (056) 776-58-86, e-mail: [kushnriv@gmail.com](mailto:kushnriv@gmail.com), ORCID ID: 0000-0002-9683-2041

<sup>3</sup> Кафедра экспериментальной физики и физики металлов, Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, пр. Гагарина, 72, 49010, Днепро, Украина, тел. +38 (056) 776-58-86, e-mail: [siryabts@gmail.com](mailto:siryabts@gmail.com), ORCID ID: 0000-0002-2889-5278

**Аннотация. Постановка проблемы.** Работа посвящена исследованию влияния закалки из расплава на особенности формирования метастабильных состояний и физические свойства сплавов Co – 23 % Be и Co – 50 % Be (ат. %). **Методика.** Закалка из жидкого состояния проводилась по известной методике splat-охлаждения. Оцененные по толщине фольги скорости охлаждения расплава составляли  $\sim 10^6 \dots 10^7$  К/с. Литые образцы получали при помощи печи Таммана литьем расплава в медную изложницу с зазором  $D = 0,5$  мм. При этом оценочная скорость охлаждения составляла  $\sim (2 \dots 3) \cdot 10^3$  К/с. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на установке УРС-2.0 в фильтрованном кобальтовом  $K_{\alpha}$ -излучении и на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном медном излучении. Микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 г с точностью  $\pm 30 \dots 50$  МПа. Магнитные исследования проводились на вибрационном магнитометре с напряженностью магнитного поля до 500 кА/м путем сравнения сигнала от быстроохлажденного образца с образцом чистого никеля, для которого точно установлена удельная намагниченность. Точность определения периода кристаллической решетки сплава с учетом экстраполяции угла отражения на  $90^{\circ}$  составляла  $\pm 3 \cdot 10^{-4}$  нм. **Результаты.** Методом закалки из жидкого состояния (ЗЖС) в сплавах Co – Be обнаружено образование однородных сильнопересыщенных (до 23 ат. % Be) твердых растворов, имеющих состав исходной жидкости ( $C_0$ ). При максимально достигнутых ( $10^7$  К/с) скоростях охлаждения расплава, достаточных для формирования твердого аморфного состояния, не удается, однако, предотвратить процессы упорядочения в конгруэнтной эквивалентной фазе CoBe (тип CsCl). **Научная новизна.** Экспериментально подтверждено значительное при ЗЖС переохлаждение расплава ниже температуры распада фаз эвтектичного состава  $\beta_1$  в сплавах Co – Be. Показана положительная роль метода ЗЖС в повышении уровня механических и магнитоэлектрических характеристик быстроохлажденных пленок. **Практическая значимость.** Сплавы Co – Be с пониженной за счет бериллия плотностью в виде закаленных из расплава пленок могут найти применение в современных высокотехнологичных материалах микроэлектроники.

**Ключевые слова:** закалка из расплава; перитектическая и эвтектичная реакция; эквивалентная фаза; магнитные характеристики; сильнопересыщенный твердый раствор

## ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШВИДКООХОЛДЖЕНИХ СПЛАВІВ Co – Be

БАШЕВ В. Ф.<sup>1\*</sup>, д. ф.-м. н., проф.,  
КУШНЕРЬОВ О. І.<sup>2</sup>, к. ф.-м. н., доц.,  
РЯБЦЕВ С. І.<sup>3</sup>, д. ф.-м. н., доц.

<sup>1\*</sup> Кафедра експериментальної фізики та фізики металів, Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, пр. Гагаріна, 72, 49010, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 776-58-86, e-mail: [bashev\\_vf@ukr.net](mailto:bashev_vf@ukr.net), ORCID ID: 0000-0002-3177-0935

<sup>2</sup> Кафедра експериментальної фізики та фізики металів, Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, пр. Гагаріна, 72, 49010, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 776-58-86, e-mail: [kushnriv@gmail.com](mailto:kushnriv@gmail.com), ORCID ID: 0000-0002-9683-2041

<sup>3</sup> Кафедра експериментальної фізики та фізики металів, Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, пр. Гагаріна, 72, 49010, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 776-58-86, e-mail: [siryabts@gmail.com](mailto:siryabts@gmail.com), ORCID ID: 0000-0002-2889-5278

**Анотація. Постановка проблеми.** Робота присвячена дослідженню впливу гартування з розплаву на особливості формування метастабільних станів і фізичні властивості сплавів Co – 23 % Be і Co – 50 % Be (ат. %). **Методика.** Гартування з рідкого стану проводилося за відомою методикою splat-охолодження. Оцінені за товщиною фольги великі швидкості охолодження становили  $\sim 10^6 \dots 10^7$  К/с. Литі зразки сплавів були отримані за допомогою печі Таммана лиття розплаву у мідну виливницю із зазором  $D = 0,5$  мм. Оцінена швидкість охолодження становила  $\sim (2 \dots 3) \cdot 10^3$  К/с. Рентгеноструктурний аналіз (РСА) проводився на установці УРС–2.0 у фільтрованому кобальтовому  $K_\alpha$ -випромінюванні та на дифрактометрі ДРОН–2.0 у монохроматизованому мідному випромінюванні. Мікротвердість вимірювалася за допомогою мікротвердоміра ПМТ–3 за умови навантаження 50 г із точністю  $\pm 30 \dots 50$  МПа. Магнітні дослідження проводилися на вібраційному магнітометрі з напруженістю магнітного поля до 500 кА/м шляхом порівняння сигналу від швидкоохолодженого зразка із сигналом від зразка чистого нікелю, для якого точно встановлена питома намагніченість. Точність визначення періоду кристалічної решітки сплаву з урахуванням екстраполяції кута відображення на  $90^\circ$  становила  $\pm 3 \cdot 10^{-4}$  нм. **Результати.** Методом гартування з рідкого стану (ГРС) у сплавах Co – Be виявлено утворення однорідних сильнопересичених (до 23 ат. % Be) твердих розчинів, що мають склад вихідної рідини ( $C_0$ ). За максимально досягнутих ( $10^7$  К / с) швидкостей охолодження розплаву, що є достатніми для формування твердого аморфного стану, не вдається запобігти процесам упорядкування у конгруентній еквіатомній фазі CoBe (тип CsCl). **Наукова новизна.** Експериментально підтверджено значне за ГРС переохолодження розплаву нижче температури розпаду фаз евтектоїдного складу  $\beta_1$  в сплавах Co – Be. Показано позитивну роль методу ГРС у підвищенні рівня механічних і магнітожорстких характеристик швидкоохолоджених плівок. **Практична значимість.** Сплави Co – Be із зменшеною за рахунок берилію густиною у вигляді загартованих із розплаву плівок можуть знайти застосування в сучасних високотехнологічних матеріалах мікроелектроніки.

**Ключові слова:** гартування з розплаву; перитектична та евтектоїдна реакція; еквіатомная фаза; магнітні властивості; сильнопересичений твердий розчин

## PHASE COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF RAPIDLY SOLIDIFIED Co – Be ALLOYS

BASHEV V.F.<sup>1\*</sup>, *Dr. Sc. (Phys.), Prof.*,  
KUSHNEROV O.I.<sup>2</sup>, *Ph. D. (Phys.), Ass. Prof.*,  
RIABTSEV S.I.<sup>3</sup>, *Dr. Sc. (Phys.), Ass. Prof.*

<sup>1\*</sup> Department of Experimental Physics and Physics of Metals, Oles Honchar Dnipro National University, 72, Haharina ave., 49010, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (056) 776-58-86, e-mail: [bashev\\_vf@ukr.net](mailto:bashev_vf@ukr.net), ORCID ID: 0000-0002-3177-0935

<sup>2</sup> Department of Experimental Physics and Physics of Metals, Oles Honchar Dnipro National University, 72, Haharina ave., 49010, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (056) 776-58-86, e-mail: [kushnrv@gmail.com](mailto:kushnrv@gmail.com), ORCID ID: 0000-0002-9683-2041

<sup>3</sup> Department of Experimental Physics and Physics of Metals, Oles Honchar Dnipro National University, 72, Haharina ave., 49010, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (056) 776-58-86, e-mail: [siryabts@gmail.com](mailto:siryabts@gmail.com), ORCID ID: 0000-0002-2889-5278

**Abstract. Purpose.** This paper is devoted to the study of the effect of quenching from the melt on the features of the formation of metastable states and the physical properties of Co – 23 % Be and Co – 50 % Be alloys (at. %). **Methodology.** Quenching from a liquid state was carried out by a known technique of splat-quenching. Cooling rate estimated by foil thickness was  $\sim 10^6 \dots 10^7$  K/s. Cast alloy samples were obtained by Tamman furnace using a copper mold with a gap of  $D=0,5$  mm. In this case, the estimated cooling rate was  $\sim (2 \dots 3) \cdot 10^3$  K/s. The X-ray diffraction analysis was carried out with the use of the URS-2.0 X-ray equipment in filtered cobalt  $K_\alpha$ -radiation and by DRON-2.0 diffractometer in monochromatic copper radiation. Microhardness was measured on the PMT–3 microhardnessmeter at a load of 50 g with an accuracy of  $\pm 30 \dots 50$  MPa. Magnetic studies were carried out on a vibration sample magnetometer with a magnetic field of up to 500 kA/m by comparing the signal from a splat-quenched sample with a sample of pure nickel, for which the specific magnetization was precisely determined. The accuracy of determining the period of the crystal lattice of the alloy, taking into account the extrapolation of the reflection angle by  $90^\circ$ , was  $\pm 3 \cdot 10^{-4}$  nm. **Findings.** The formation of homogeneous highly supersaturated (up to 23 at. %) solid solutions having the composition of the initial liquid ( $C_0$ ) was revealed in Co – Be alloys by the method of quenching from the liquid state. At the maximum cooling rates ( $10^7$  K/s), which are sufficient to form a solid amorphous state, it is not possible to prevent ordering processes in the congruent equiatomic phase of Co – Be (type CsCl). **Originality.** It was experimentally confirmed that under the conditions of quenching from a liquid state a significant supercooling of the melt below the decay temperature of the phases of the eutectoid composition  $\beta_1$  in the Co – Be alloys. The positive role of the QLS method in increasing the level of mechanical and hard-magnetic characteristics in rapidly-quenched films is shown. **Practical value.** Co-Be alloys in the form of splat-quenched films can be used in modern high-tech materials of microelectronics.

**Keywords:** splat-quenching; peritectic and eutectoid reaction; equiatomic phase; magnetic characteristics; highly supersaturated solid solution

### Введение

Применение методики закалки из жидкого состояния (ЗЖС) со скоростями охлаждения

$10^6 \dots 10^7$  К/с позволяет получать в сплавах новые метастабильные состояния, включая сильно пересыщенные твердые растворы (СПТР), промежуточные метастабильные фазы, в частности,

твердое аморфное состояние, с улучшенными физикохимическими 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 Cu – Be (бериллиевые бронзы) и Cu – Be – Co [7; 8], в то же время сплавы системы Co – Be исследованы недостаточно. Поскольку сплавы Co – Be в виде пленок 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.

Выбор указанных составов обусловлен уточнением некоторых концентрационных интервалов диаграмм состояния и фазового состава, поскольку имеющиеся в литературе данные [4; 6; 7] разнятся как по виду диаграмм, так и по температурам фазовых превращений. В частности, на диаграмме Co – Be в ранних работах указывалось, что в сплаве Co – 23 % Be проходит эвтектическая реакция при 1 120 °C [4], в то время как на более поздних диаграммах [6; 7] в области концентраций 71...87 % Co в температурном интервале 1 020...1 260 °C существует фаза  $\beta$ 1-фаза с ОЦК-решеткой, непрерывно изменяющая свой состав по бериллию при переходе от одной перитектической реакции к другой (рис. 1), и которая в дальнейшем по эвтектоидной реакции при 1 020 °C распадается на смесь:  $\beta$ -фазы (тип CsCl) и  $\beta$ -Co (тип ГЦК).

### Материалы и методика

Высокие скорости охлаждения при ЗЖС достигались известной методикой splat-охлаждения путем размазывания капли расплава на внутренней поверхности быстро вращающегося теплопроводящего медного цилиндра. Оцененные по толщине фольги большие скорости охлаждения (б. с. о.) составляли  $\sim 10^6 \dots 10^7$  K/c [2; 5]. Литые образцы получали литьем расплава в медную изложницу с зазором в  $D = 0,5$  мм: для оценки скорости охлаждения в этом случае была использована аналитическая зависимость  $V_{\text{охл}} = 10,6 + 989/D$ , полученная в работе [3] обобщением теоретических и экспериментальных данных. Согласно указанной зависимости оценочная скорость охлаждения в данной работе составляла  $\sim (2 \dots 3) \cdot 10^3$  K/c.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на установке УРС–2.0 в отфильтрованном кобальтовом  $K_{\alpha}$ -излучении и на дифрактометре ДРОН–2.0 в монохроматизированном медном излучении. Микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ–3 при нагрузке 50 г с точностью  $\pm 30 \dots 50$  МПа. Магнитные исследования проводились на вибрационном магнитометре с напряженностью магнитного поля до 500 кА/м путем сравнения сигнала от быстроохлажденного (б. о.) образца с

образцом чистого никеля, для которого точно установлена удельная намагниченность. Точность определения периода кристаллической решетки сплава с учетом экстраполяции угла отражения на 90 ° составляла  $\pm 3 \cdot 10^{-4}$  нм.

### Результаты и их обсуждение

Согласно [4], в сплаве Co – 23 % Be при 1 120 °C наблюдается эвтектическая реакция  $\text{Ж} \rightarrow \beta + \beta - \text{Co}$ , в то же время в [6] указывается, что здесь имеет место превращение по перитектической реакции, соответственно, при температуре 1 270 ° ( $\text{Ж} + \beta - \text{Co} \rightarrow \beta 1$ ). При концентрациях бериллия, больших 26 %, проходит вторая перитектическая реакция при 1 230 ° ( $\text{Ж} + \beta \rightarrow \beta 1$ ), т. е. между возникшими перитектическими фазами существует непрерывный переход по концентрации бериллия в  $\beta 1$ -фазе. При 1 020 ° фаза  $\beta 1$  по эвтектоидной реакции распадается на двухфазную смесь:  $\beta 1 \rightarrow \beta + \beta - \text{Co}$ . Конгруэнтно плавящаяся  $\beta$ -фаза имеет упорядоченную решетку типа CsCl и остается такой вплоть до температуры плавления (рис. 1). В этой связи было интересно проследить влияние б. с. о. на степень ее упорядочения при супернеравновесной кристаллизации, поскольку известно, что упорядоченные при низких температурах фазы могут становиться неупорядоченными при высоких температурах.

Правомерно ожидать, что с увеличением скорости кристаллизации и последующем быстром охлаждении в твердом состоянии упорядоченные в равновесном состоянии фазы можно будет зафиксировать в неупорядоченном состоянии, следуя модели механизма кинетического фазового перехода, суть которого заключается в следующем: если кристаллы формируются ниже точки упорядочения Кюри, то параметр дальнего порядка упорядочения  $\eta$  с увеличением степени переохлаждения жидкой фазы будет уменьшаться, и при определенном 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  $\beta$ -фазе: т. е. все примененные в работе высокие скорости охлаждения не предотвращают образования упорядоченных связей в быстроохлажденной (б. о.) 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 фиксации твердого аморфного состояния. Более того, формирование конгруэнтной упорядоченной  $\beta$ -фазы имеет место и в случае закалки сплавов из парообразного состояния путем распыления статистически расположенных на поверхности распыления поверхностей чистых

элементов. Аналогичный результат был получен для конгруэнтной  $\beta$ -фазы (тип CsCl) при ЗЖС и в эквиатомном сплаве NiBe. Эти результаты можно объяснить вероятным наличием сильных связей уже в расплаве между разноименными 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.

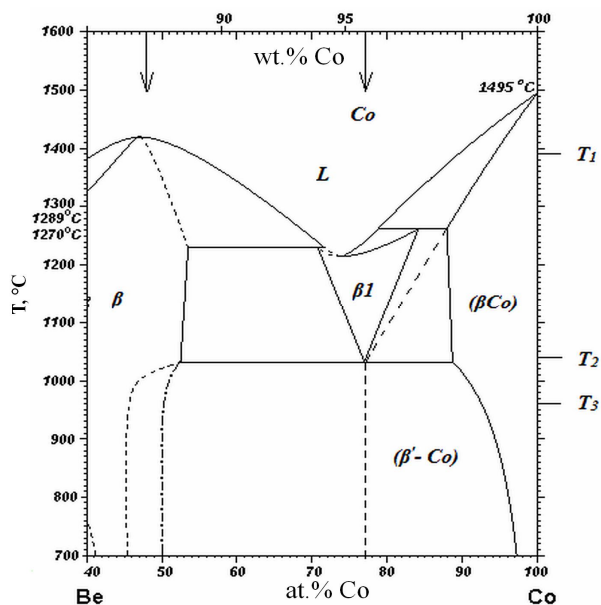


Рис. 1. Кобальтовый угол диаграммы состояния Co – Be / Fig. 1. The cobalt angle of the Co – Be state diagram

Различия в имеющихся видах диаграммы состояния Co – Be можно объяснить следующим образом: для осуществления перитектических реакций и образования при этом  $\beta 1$ -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 приведенных в таблицу 1 данных вытекает следующее:

1) распад сплава эвтектоидного состава Co – 23 % Be при скорости охлаждения  $(2...3) \cdot 10^3$  K/c сопровождается формированием смеси фаз:  $\alpha$  – Co (ГПУ) +  $\beta$  – Co (ГЦК) +  $\beta$ -фазы (CsCl), т. е. режим охлаждения в этом случае был достаточным и для перехода высокотемпературной  $\beta$ -Co модификации

кобальта в низкотемпературную во внутренних слоях образца с частичным прохождением эвтектоидной реакции. Период решетки полученной фазы  $\beta$ -Co ( $a = 0,3554$  нм) незначительно отличается от периода чистого  $\beta$  – Co ( $a = 0,3556$  нм), что может свидетельствовать о наличии в структуре образца слегка пересыщенного твердого раствора на основе  $\beta$  – Co, так как атомный радиус Be ( $r_{Be} = 0,113$  нм) отличается от атомного радиуса Co ( $r_{Co} = 0,126$  нм).

Интересные результаты по фазовому составу исследованного сплава получены в условиях более высоких скоростей охлаждения. Так, с увеличением скорости охлаждения до  $10^7$  K/c в структуре пленок фиксируется по данным РСА только однофазная структура на основе  $\beta$ -Co с минимально достигнутым периодом решетки  $a = 0,3544$  нм, свидетельствующая о формировании в этих условиях непосредственно из расплава сильно пересыщенного твердого раствора состава исходной жидкости ( $C_0$ ), в пользу которого говорит и характерный, очень четкий и точечный вид его линий на рентгенограммах.

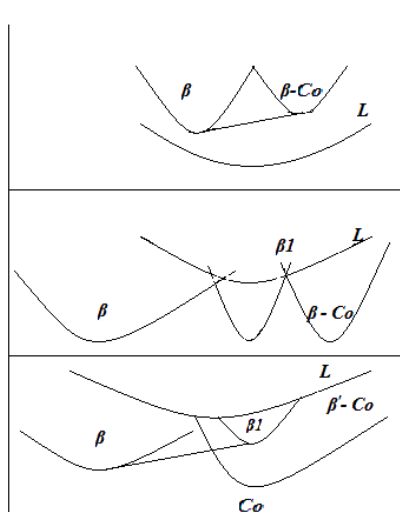
За подобный механизм кристаллизации ответственен коэффициент распределения компонентов на фронте кристаллизации. Причем скачкообразное изменение коэффициента распределения должно проходить в очень узком интервале скоростей охлаждения [2] и может свидетельствовать в данном случае о кристаллизации без перераспределения компонентов (бездиффузионной кристаллизации). Возможность прохождения процесса кристаллизации без перераспределения компонентов может реализовываться в случае достижения некоторого критического переохлаждения расплава, когда свободная энергия твердого раствора станет ниже свободной энергии жидкости аналогичного состава с соответствующим уменьшением свободной энергии.

Таким образом, можно утверждать, что при скорости охлаждения  $10^7$  K/c достигнуто сильное пересыщение твердого раствора на основе  $\beta$  – Co вплоть до содержания в нем 23 ат. % бериллия (пунктирные линии на рис. 1). Метод ЗЖС, как известно, сопровождается высокими переохлаждениями жидкого расплава, которые могут составлять несколько сотен градусов [2]. Этим и объясняется отсутствие на рентгенограммах линий промежуточной фазы  $\beta 1$  как вследствие трудности перитектического характера ее образования, так и легкостью прохождения при ЗЖС температурного интервала ( $1020...1260$  °C) существования  $\beta 1$ -фазы.

**Влияние состава и скорости охлаждения на фазовый состав сплавов Co – Be /  
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 %	$\alpha$ -Co ( $a = 0,2508$ нм; $c = 0,4040$ нм; $c/a = 1,611$ ) + $\beta$ -Co (ГЦК; $a = 0,3556$ нм) + $\beta$ (CoBe; $a = 0,2606$ нм)*	$\beta$ -Co ( $a = 0,3548$ нм) + $\alpha$ -Co	$\beta$ -Co ( $a = 0,3544$ нм)**	*слабые линии; **узкие, точечные
50 %	$\beta$ (CoBe; $a = 0,2606$ нм) + $\beta$ -Co ( $a = 0,3554$ нм)*	$\beta$ (CoBe; $a = 0,2614$ нм)** + $\beta$ -Co ( $a = 0,3548$ нм)*	$\beta$ (CoBe; $a = 0,2630$ нм)**	*слабые линии **узкие, точечные

На рисунке 2 приведено относительное расположение кривых свободной энергии фаз при различных температурах [6], из которых видно, что в условиях достигаемого при ЗЖС переохлаждения становится понятным фиксирование при комнатной температуре перитектической фазы  $\beta 1$ . Естественно, что при температурах существенно ниже  $1020^\circ\text{C}$  процессы эвтектоидного ее распада будут затруднены как из-за уменьшения величины коэффициента диффузии, так и различия в размерах атомов Co и Be; последнее должно приводить, как показано в представленной работе, к значительному возрастанию уровня механических напряжений в решетке твердого раствора  $\beta$ -Co и, соответственно, к увеличению величины микротвердости ( $H_\mu$ ) в б. о. пленках Co – 23 % Be до  $2670 \pm 30$  МПа (у чистого кобальта  $H_\mu$  не превышает  $1380$  МПа, у Be –  $260$  МПа). Уровень микронапряжений (напряжений 2-го рода) при этом достигает  $\Delta a/a = 1,98 \cdot 10^{-3}$ . Полученные результаты по  $H_\mu$  коррелируют с соответствующим уширением дифракционных максимумов на больших углах отражений, ответственных за наличие в структуре пленки микронапряжений.



*Рис. 2. Относительное расположение кривых свободной энергии фаз при температурах  $T_1, T_2, T_3$  /  
Fig. 2. Relative arrangement of the free phase energy curves at temperatures  $T_1, T_2, T_3$*

2) ЗЖС эквиатомных сплавов Co – Be показала, что в процессе увеличения б. с. о. при кристаллизации расплава наблюдается изменение периода решетки упорядоченной  $\beta$ -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 решетки  $\beta$ -фазы на уровне  $a = 0,2611$  нм. Зафиксированное увеличение периода решетки фазы до  $0,2630$  нм свидетельствует об увеличении области гомогенности упорядоченной  $\beta$ -фазы в сторону кобальта (штрихпунктирная линия на рис. 1). Уточнение обеих границ существования упорядоченной конгруэнтной  $\beta$ -фазы еще 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  $\beta$ -фазы из расплава. Можно предположить, что в эквиатомном расплаве уже существуют комплексы (кластеры) с близким к упорядоченному в ней расположению атомов компонентов Co и Be, что и облегчает кристаллизацию упорядоченной  $\beta$ -фазы даже в условиях сверхбыстрого охлаждения.

Величина микротвердости ( $H_\mu$ ) в эквиатомном ЗЖС-сплаве CoBe составляет  $6920 \pm 50$  МПа в результате повышенного (до  $50\%$ ) содержания в решетке упорядоченной фазы CoBe меньших по размерам атомов Be. Оцененная повышенная величина микронапряжений [1] в решетке ЗЖС-сплава эквиатомного состава достигает  $\sim \Delta a/a = 2,1 \cdot 10^{-3}$  и качественно коррелирует с высокими значениями микротвердости сплава. Отсюда вытекает, что метод ЗЖС является для системы Co – Be весьма привлекательным в плане повышения механических характеристик сплавов.

Представляют также научный и практический интерес полученные результаты по магнитоэлектрическим 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 ( $H_c$ ) пленок Co – Be.

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

Сплав, ат.% Be	Скорость охлаждения			
	10 <sup>3</sup> К/с		10 <sup>7</sup> К/с	
	I <sub>s</sub> , А·м <sup>2</sup> /кг	H <sub>c</sub> , кА/м	I <sub>s</sub> , А·м <sup>2</sup> /кг	H <sub>c</sub> , кА/м
23 %	141	14	160	2
50 %	0.6	5.6	40	24

Например, рост скорости охлаждения до 10<sup>7</sup> К/с привел к возрастанию величины H<sub>c</sub> в ~4,5 раза (до 24 кА/м) для эквиаомного сплава CoBe. В то же время для сплава Co – 23 % Be подобная скорость охлаждения не привела к росту величины H<sub>c</sub> (2 кА/м). Причиной высоких значений H<sub>c</sub> в ЗЖС-эквиаомном сплаве CoBe может быть как измельчение размеров ферромагнитных доменов Co, так и тормозящее влияние на процессы перемагничивания в упорядоченном сплаве CoBe диамагнитного бериллия Co-доменов. В любом случае зафиксированный рост величины коэрцитивной силы при увеличении скорости охлаждения до 10<sup>7</sup> К/с от 5,6 до 24 кА/м в сплаве CoBe может свидетельствовать о потенциальных возможностях метода ЗЖС в плане получения достаточно высоких магнито жестких характеристик в б. о. пленках.

### Выводы

Установлено, что в результате ЗЖС существенно расширяется спектр метастабильных состояний по сравнению с традиционной методикой получения сплавов. Определены интервалы концентраций бериллия, в пределах которых закаленный из

жидкого состояния однофазный сплав имеет состав исходной жидкости (C<sub>0</sub>), т. е область существования сильно пересыщенного твердого раствора при комнатной температуре для сплава Co – Be возрастает более чем в 7 раз (от 3 % до 23 ат. % Be).

Это приводит к существенному увеличению механических характеристик, в частности, микротвердости быстроохлажденных образцов. Показано, что при всех использованных в работе скоростях неравновесной кристаллизации расплава (вплоть до 10<sup>7</sup> К/с) не удастся подавить процессы упорядочения в конгруэнтной эквиаомной 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 быстроохлажденных фольг показана перспективность применения метода неравновесной кристаллизации из расплава для повышения уровня механических и магнито жестких характеристик в сплавах Co – Be в 4,5 раза.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : монография / [С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев]. – Москва : МИСИС, 2002. – 360 с.
2. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния : монография / И. С. Мирошниченко. – Москва : Metallurgia, 1982. – 168 с.
3. Носенко В. К. Формирование аморфного состояния в объёмных образцах многокомпонентных сплавов на основе железа / В. К. Носенко, А. Ю. Руденко, Т. Н. Моисеева, В. В. Максимов, М. С. Низамеев, А. И. Лимановский, А. М. Семирга, В. И. Ткач // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т. 37, № 12. – С. 1681–1701. – Режим доступа : <https://doi.org/10.15407/mfint.37.12.1681>
4. Структуры двойных сплавов / [М. Хансен, К. Андерко]. – Москва : Metallurgizdat, 1962. – 1488 с.
5. Bashev V. F., Kushnerov O. I. Structure and properties of cast and splat-quenched high-entropy Al–Cu–Fe–Ni–Si alloys / V. F. Bashev, O. I. Kushnerov // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – Vol. 118. – №. 1. – Pp. 39–47. – Режим доступа : <https://doi.org/10.1134/S0031918X16100033>
6. Binary Alloy Phase Diagrams / T. B. Massalski, edited by H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak // ASM International, Materials Park, Ohio, USA. – 1990. – 3589 p. – Режим доступа : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.19910031215>
7. Beryllium Chemistry and Processing / Kenneth A. Walsh. – ASM International : Materials Park, Ohio, USA, 2009. – 575 p. – Режим доступа : [https://www.asminternational.org/search/-/journal\\_content/56/10192/05223G/PUBLICATION](https://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/10192/05223G/PUBLICATION)
8. Zhou Y. Arc Erosion Behavior of Cu–0.23Be–0.84Co Alloy after Heat Treatment : An Experimental Study / Y. Zhou, K. Song, J. Xing, Z. Li, X. Guo // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2016. – Vol. 29, iss. 4. – Pp. 399–408. – Режим доступа : <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0403-4>

### REFERENCES

1. Gorelik S.S., Skakov Yu.A. and Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow :MISIS, 2002, 360 p. (in Russian).

2. Miroschnichenko I.S. *Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya* [Quenching from a liquid state]. Moscow : Metallurgiya Publ., 1982, 168 p. (in Russian).
3. Nosenko V.K., Rudenko O.Yu., Moiseeva T.N., Maksimov V.V., Nizameyev M.S., Limanovskii A.I., Semyrga O.M. and Tkatch V.I. *Formirovanie amorfnogo sostoyaniya v obyomnykh obrazcah mnogokomponentnykh splavov na osnove zheleza* [Formation of Amorphous State in Bulk Samples of the Iron-Based Multicomponent Alloys]. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* [Metal Physics and Latest Technologies]. 2015, vol. 37, no. 12, pp. 1681–1701. (in Russian).
4. Khansen M. and Anderko K. *Struktury dvoynykh splavov* [Structures of binary alloys]. Moscow : NTL, 1962, 1488 p. (in Russian).
5. Bashev V.F. and Kushnerov O.I. Structure and properties of cast and splat-quenched high-entropy Al–Cu–Fe–Ni–Si alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 2017, vol. 118, no. 1, pp. 39–47.
6. Massalski T.B. (Editor-in-Chief); Okamoto H., Subramanian P.R. and Kacprzak L. (Editors). *Binary Alloy Phase Diagrams – Second edition*, 3 vol., ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1990, 3589 p.
7. Walsh Kenneth A. *Beryllium Chemistry and Processing*. ASM International : Materials Park, Ohio, USA, 2009, 575 p.
8. Zhou Y., Song K., Xing J., Li Z. and Guo X. Arc Erosion Behavior of Cu–0.23Be–0.84Co Alloy after Heat Treatment : An Experimental Study. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2016, vol. 29, iss.4, pp. 399–408.

Поступила в редакцию 01.05.2019.