

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

на правах рукопису

ІЩАКА ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ

УДК 539.213:620.18

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В
МЕТАЛІЧНИХ ШКІЛЬЦЯХ, ДО СКЛАДУ ЯКИХ ВХОДЯТЬ ЗАЛІЗО,
КОБАЛЬТ І БОР, ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОЇ І РАДІАЦІЙНОЇ ОБРОБОК

01.04.13 – фізика металів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на одбуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Київ-1996

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00761453 (Q)

Дисертація є рукописом.
Робота виконана в Інституті
Національної Академії Наук і
Вищої Школи України

Науковий керівник: *М.М. Вищенко*

Офіційні опоненти:

- доктор фізико-математичних наук
М.М. Вищенко

- кандидат фізико-математичних наук,
доцент М.І. Захаренко

Провідна організація:

- Інститут ядерних досліджень НАН України

Захист відбудеться *"22" листопада* 1995 р. о *14* год. на
осіданні спеціалізованої ради Д 01.75.01 при Інституті металофізики
НАН України за адресою: 252680 Київ-142, бульв. акад. Вернадського,
36, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту
металофізики НАН України.

Автореферат розіслано *"20" жовтня* 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
доктор фізико-математичних наук

В.К. Пицак

В.К. Пицак

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Сьогодні за допомогою сучасних методів можна виробити дешеві аморфні металічні сплави в достатній кількості, а також хімічно конструювати їх властивості шляхом додавання різних компонентів. Однак, на фоні "технологічної революції" в матеріалознавстві, яка пов'язана з впровадженням "високих технологій", виникає необхідність в адекватному описі структури аморфних металічних сплавів.

Для розуміння фізики даного питання, необхідні відомості про аморфні скляні на молекулярному рівні. На цьому шляху великі можливості зв'язані з поєднанням даних, отриманих за допомогою локальних методів, таких як мессбаурівська спектроскопія, ЯМР, позитронна ангілографія і інші. Все це дозволяє провести розпізнання елементів структури ближнього порядку (БП), і робить можливими впровадження різних структурних моделей.

В даній роботі в якості аморфних об'єктів були обрані металічні шкільця, які містять залізо, добулат і бор. Такий вибір був зроблений з ряду причин. Серед головних можна назвати ту обставину, що в Інституті металофізики металічними шкільцями займався з самого початку неюбада їх активного вивчення.

Для в'ясування особливостей структурної своєрідності після різного виду обробок металічних шкільць, в випадку вистосування мессбаурівської спектроскопії і ЯМР, рооумно провести вивчення матеріалів, вивінуючих резонансні ізотони ^{57}Fe і ^{13}C . До таких сплавів відносяться металічні шкільця типу Fe-Co-B.

З технічної точки зору шкільця даного типу на основі заліза, які мають високу роботу величину індукції насичення і низькі втрати на перемігнення, можна використовувати для виготовлення високоякісних трансформаторів в аерокосмічній промисловості, де проблема маси і розміру устрою є критичною. Тим часом, поєднання великого електричного опору і підвищення індукції насичення таких матеріалів, а також мала товщина аморфної стрічки (~ 20 мкм), - відкривають широкі можливості їх вистосування в імпульсних пристроях, починаючи від лазерних модуляторів і до прискорювачів елементарних частинок. В зв'язку з цим, корисно провести вивчення змін локальної структури і властивостей даних матеріалів після радіаційної обробки

високоенергетичними γ -квантами і електронами.

Вважається, що γ -кванти в енергію ~ 1 Мев особливо ефективно втрачають її ю-ом не пружних вітхень о електронами мішені, але, досі не існує експериментальних даних, котрі відносились би до ролі електронних обуджень в механізмах радіаційного омінени структура таких металічних шкільць. Тільки оосім недавно було експериментально показано, що оавдяки радіаційно-стимульованим електронним обудженням виникають помітні структурні оміни в металах і сплавах о значною щільністю *d*-електронів.

Таким чином, можна очікувати, що в металічних шкільцях типу Fe-Co-B, оа рахунок ефектняної перекачки енергії γ -квантів в електронну підсистему мішені, підвищується імо чірність оаресструвати оміни локальної структури, котрі в свою чергу можуть вплинути на властивості матеріала.

Наукове оавдання роботи. Методами мессбауерівської спектроскопії, ЯМР, термомагнітного аналіоа, електронно-ооонтронної анігіляції і рентгенівської дифракції, а також роорахунків, реставруючих функції респоділу надтонких полів на резонансних ядрах-оондах, досліджувати основні особливості структурних перетворень після термічної і ра іаційної обробки металічних шкільць системи FeCoB і деяких інших, з амістом Ni, Cr і Si.

Вивчати вплив атомів деяких перехідних металів на радіаційну стабільність локальних атомних конфігурацій і структурні особливості еозодції боромістких металічних шкільць на основі Fe і Co.

Наукова повинна. Вверхе отримані, математично оброблені і проаналізовані спектри мессбауерівської спектроскопії, ЯМР, кутової кореляції анігіляційних фотонів (ККАФ) для металічних шкільць на основі Fe-Co-B в початковому стані і після γ -опромінювання.

По сукувності отриманих локальних даних і результатам термомагнітного аналіоа встановлено, що після γ -опромінювання в оразках відбувається оміна БП.

Виявлено вплив γ -опромінення і дію високоенергетичних електронів на процес кристалізації, пов'язану з обільшенням температури кристалізації після радіаційної обробки, що є наслідком оміни ступеня і типу БП в досліджуваних сплавах.

Вперше вивчені методом швидкісної рентгенівської дифракції особливості структурної еволюції при кристалізації металічних шківців. Створена ідентифікаційно-виділяючись кристалічних фаз.

В припущенні прямої пропорційності частоти ЯМР кількості $\text{Co}(\text{Fe})$ в першій координаційній сфері і розташування атомів в позиціях озаміщення запропонована модель розшифровки спектрів ЯМР і визначені конфігурації атомів Co , Fe , B в найближчому оточенні, відповідуючі резонансним пікам спектрів ЯМР.

Наукова та практична цінність. Результати даної роботи дають можливість пояснити особливості структурної еволюції, викликані опроміненням чи нагрівом у металічних шківцях (з вмістом Fe , Co , B) і можуть бути використані для розвитку теорії, яка відноситься до структури АМС.

Запропоновані методи експериментального визначення основних характеристик мессбауерівських і ЯМР спектрів для досліджених сплавів можуть бути використані, наприклад, при дослідженні фізичних властивостей твердих розчинів, до складу яких входять Fe і Co .

Випробовані комбінації експериментальних методик може бути використані і надалі для вивчення структурних перетворень в магнітоупорядкованих металевих шківцях.

Результати дослідження впливу γ -опромінення на магнітні властивості і стабільність сплавів типу $\text{Fe}_{95-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$ можуть бути застосовані при створенні нових матеріалів чи виробів, котрі намагаються використовувати для роботи в умовах радіаційного впливу.

Особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист:

- Отримані, математично оброблені і проаналізовані спектри ефекта Мессбауера, ЯМР, ККАФ і рентгенівської дифракції, а також проведено термомігнітний аналіз і виміряно магнітні характеристики для металічних шківців $\text{Fe}_{95-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$ ($x=0, 1, 12, 15, 17, 21, 25$ ат.%) в початковому стані і після γ -опромінення.

- Встановлено вплив γ -опромінення на процеси кристалізації в металічних шківцях

$Fe_{82-x}Co_xB_{15}$ ($x = 0, 1, 12, 15, 17, 21, 25$) и $Co_{70,382}Ni_{12,6}Fe_{9,1}B_{4,6}Si_{8,3}Co_{0,18}$.

— Вперше вивчені методи швидкісної рентгенівської дифракції особливості структурної еволюції при кристалізації металічних шкільців на основі Fe-Co-B. Проведена ідентифікація кристалічних фаз, отриманих після термічної обробки.

По підсумкам роботи на захист виносяться наступні основні положення і результати:

1. γ -Опромінення впливає на процеси кристалізації металічних шкільців $Fe_{82-x}Co_xB_{15}$, що пов'язано зі зміною типу ($Z=12 \rightarrow Z=8$) та ступеню БП в кластерах, які є зародками центрів початку кристалізації. Радіаційна стабільність металічних шкільців на локальному рівні відображена в величині параметрів, характеруючих розподіл надтонких магнітних полів на ядрах атомів ^{57}Fe и ^{60}Co .

2. Нестабільними конфігураціями в металічних шкільцях $CoFeMSiB$ (де $M=Cr, Ni$) є кластери в БП, який відповідає мінімальній кількості В в місцевості Со.

3. Після кристалізації в металічних шкільцях типу $Fe_{82-x}Co_xB_{15}$ присутня ОЦК-фаза $Fe_{80}Co_{20}$.

Апробация работ. Основні результати роботи були представлені на:

Всесоюзному симпозіуму з фізики аморфних магнетиків (Росія, Красноярськ, 2-6 липня, 1989); VIII Міжнародній конференції по надтонким волюмодам (Прага, Чехія, 14-19 серпня, 1989); IV Міжнародній нараді по ядерно-спектроскопічним дослідженням надтонких волюмодів (Ужгород, Україна, 26-28 липня, 1991), XIX Всесоюзній конференції з фізики магнітних явищ (Ташкент, Узбекистан, 24-27 вересня, 1991); III Міжнародній конференції по аморфним металічним матеріалам (Братіслава, Словачія, 7-11 вересня 1992); XXX Міжнародній школі Енріко Фермі по анігіляції позитронів в твердих тілах (Варенна, Італія, 6-16 червня 1993); IATO-ASI по сплавам втілення для зменшення енерговикористання і забруднення навколишнього середовища (Іль' Чіово, Італія, 12-24 червня 1994).

Публікації. Основний зміст роботи викладено в 11-ти публікаціях.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, в заключенні приведені основні результати і висновки, далі представлені

ний список цитованої літератури із 119-ти найменувань. Робота викладена на 133 сторінках, включаючи 40 рисунків і 4 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Во вступі обґрунтована актуальність роботи, її мета і викладені положення, які виносяться на об'єкт.

В першому розділі зроблено огляд літератури по темі дисертації і суміжним питанням.

В першому розділі описані процеси структурних перетворень в металічних шкільцях. Далі (підрозділ 1.2) обговорюється вплив γ -опромінення на металічні системи, а також використання позитронної ангіляції (підрозділ 1.3) для дослідження аморфних сплавів.

В підрозділі 1.4 з'явлені особливості надтонких взаємодій металічних систем і деякі теоритичні підходи для дослідження електронної структури і пов'язаних з нею надтонких взаємодій в металічних шкільцях. Далі розглядаються випадки використання месбаурівської спектроскопії (підрозділ 1.5) і ЛМР розподілень надтонкого поля (підрозділ 1.6) для дослідження локальної аморфної структури.

В кінці розділу сформульовані завдання наукового дослідження.

В другому розділі описана методика виготовлення образків, методи і апаратура для дослідження.

Як об'єкти дослідження були образці металічні шкільця $Fe_{25-x}Co_xB_{15}$ ($x = 0, 1, 12, 15, 17, 21, 25$), $Co_{70}Fe_5Si_{15}B_{10}$, $Co_{89}Fe_{15}Cr_2Si_{2.5}B_{22}$, $Co_{24}Ni_{14}Fe_6Si_{15}B_{10}$ и $Co_{70,2}Ni_{12,5}Fe_{2,1}B_{9,8}Si_{5,1}C_{0,018}$, виготовлені в вигляді стрічок товщиною ~ 30 мкм, ширинкою ~ 10 мм, методом обгартування нієсового струменя.

Радіаційна обробка проводилась при температурі $\lesssim 60^\circ C$, γ -квантами з енергією $E=1.2$ МеВ, дозою $2,58 \cdot 10^8$ Кл/кг (10^8 Р).

γ -Опромінення проводилась на установці К-100000 ІФ НАНУ, в якій джерелом γ -опромінення були ізотопи ^{60}Co з енергією γ -квантів 1,2 МеВ.

Інтенсивність випромінювання - до 3400 р/с, що еквівалентне інтенсивності потоку

$7 \cdot 10^{12} \text{ } \gamma\text{-кв/см}^2 \text{ с}$. Сплав CoNiFeSiBC опромінювався в початковому стані також і на змінному прискорювачі з енергією електронів 4,3 Мев при температурі опромінення не вище 80° С. Інтегральний потік електронів складав 10^{17} см^{-2} .

Зразки перевірялись на "аморфність" за допомогою рентгенівського дифрактометра для швидкісного нагріву.

В представлений роботі мессбауерівські виміри проводилися при кімнатній температурі на спектрометрі ЛГРС-4, призначеному для отримання спектрів гамма-резонансного поглинання в умовах дослідницьких і виводських лабораторій. Прилад використовувався в режимі постійних швидкостей. Ширина ліній в мессбауерівському спектрі, виміряна на поглиначі із нітропруссіда натрію товщиною 0,1 мг/см по Fe з джерелом ^{57}Co в матриці Cr при нормальних умовах, не більше 0,3 мм/с.

Дослідження синювого відлуння ЯМР-сигналів при температурі 4,2 К проводилися на експериментальній установці, виготовлений в Інституті металофізики. Сигнал по ораока знімався з частотним інтервалом в 1 МГц. Для обудження сигналів відлуння використовували імпульси тривалістю близько 1 мкс з часовим інтервалом порядку 10 мкс.

Для вимірів по нейтронній азмігяції використовувалась автоматизована установка УЛ-64, призначена для вивчення кутового розподілення двухвалтової азмігяції нейтронів в твердих тілах в лабораторних умовах. Джерелом нейтронів служив радіоактивний іотоп ^{22}Na . Зразок знаходився в спеціальному держаку при кімнатній температурі. Геометрична кутова відкритість складала 0,5 мрад.

Використаний для магнітних досліджень вібромагнітометр, призначений для вивчення магнітних властивостей і фазових перетворень в сплавах в широкому інтервалі температур (77 К-1200 К) та швидкостей і . ріву. Прилад дозволяє вимірювати температурну залежність питомої намагніченості насичення. Дослідження магнітних властивостей проводилися також при кімнатній температурі за допомогою балістичного метода.

Використовувалась також і автоматизована рентгенотелевізійна установка для швидкісного рентгенографування при швидкому нагріванні зразків.

В третьому розділі викладені результати дослідження локальної структури металічних шкелець типу $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ в залежності від складу Co і обробки анізоенергетичними γ -квантами. В поєднанні з аналізом дальніх мессбауерівської спектроскопії і нейтронної анігіляції запропонована методика інтерпретації характеру ближнього оточення.

Перший підрозділ присвячено особливостям відновлення функції розподілення (на прикладі відновлення функції розподілення надтонких магнітних полів - $P(H)$). Розглянуто один із найбільш часто вживаних способів реставрації функції щільності розподілення - метод квазірізень (а саме - метод підбору), який увійшов в практику мессбауерівської спектроскопії як метод Вільду.

В другому і третьому підрозділах розглядаються особливості локальної структури металічних шкелець $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ ($x = 0, 1, 12, 15, 17, 21, 25$).

Для математичної обробки мессбауерівських і ЯМР спектрів застосовувався метод реставрації функцій щільностей розподілення, який об'єднується за змістом з методом Вільду. На основі даного методу отримані функції розподілення надтонких магнітних полів на ядрах ^{57}Fe із мессбауерівських спектрів для металічних шкелець з $x = 0, 12, 15, 17, 21, 25$ (рис. 3), а також положення ліній ЯМР, котрі характеризують різні атомні конфігурації навколо атомів Co , що лягло в основу моделі для розшифрування ЯМР спектрів. В вимоченій моделі скористались наступними положеннями (табл. 4):

1. Частоти ЯМР прямо пропорційні змісту Fe (або Co) в першій координаційній сфері.

2. Атоми боря знаходяться в позиціях заміщення, їх кількість в першій координаційній сфері (1 КС) для даної концентрації $C_B = 0,15$ може складати 1, 2 чи 3 атома, найбільш вірогідне число $n_B = 2$ для координаційного числа $Z = 12$ і $n_B = 1$ для $Z = 8$.

Відповідно запропонованої моделі, ЯМР-спектри на рис. 2 свідчать про те, що два типи ближнього порядку можуть існувати в металічних шкелецях типу $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ - з $Z = 8$ и $Z = 12$.

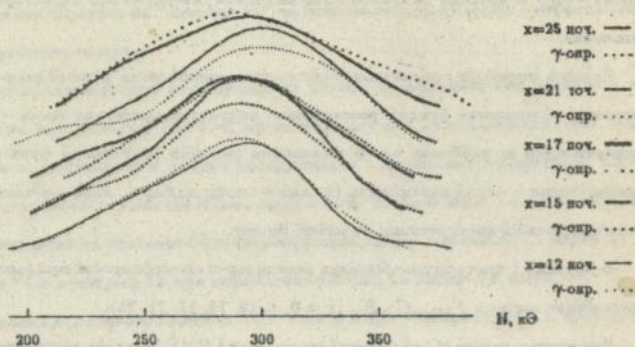


Рис. 1. Функції розподілення $P(H)$ для $Fe_{35-x}Co_xV_{15}$ при 300 К в початковому стані і після γ -опромієння.

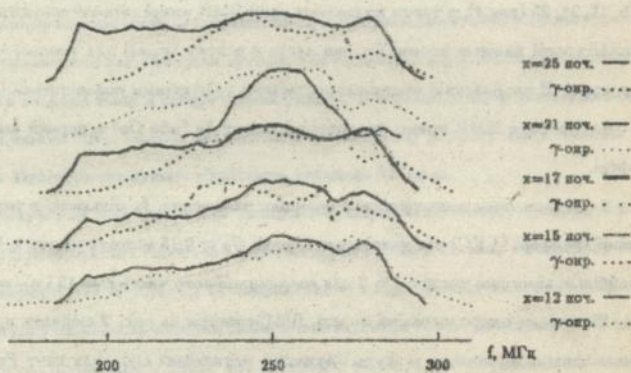


Рис. 2. ЯМР-спектри $Fe_{35-x}Co_xV_{15}S$ при 4,2 К в початковому стані і після γ -опромієння.

Як видно із рис. 2 і табл. 1, для вихідного складу з $x = 21$ присутні лише кластери з координаційним числом 12, тоді як, в випадку всієї решітки силіцидів, до і після γ -опромінення має місце і координаційне число 8. Також слід зазначити що після γ -опромінення посилюється сигнал, відповідальний $Z = 8$, тобто конфігурації з найменшим середнім вмістом бора.

Відповідно рис. 3 поведінка D на ядрах ^{59}Co повністю корелює з поведінкою величини D_H/H . Досить несподіваним є той факт, що після опромінення величини D на ядрах ^{59}Co і D_H/H приймають значення, базисні від вихідних одиниць. Спосіб ритасмі вимірювання для $x = 12, 17, 25$ в рамках запропонованої моделі після опромінення повинні відповідати переважно кластерам з координаційним числом 12, оскільки вони ближчі по величині до значення для вихідного стану силіцидів з $x = 21$, де присутні кластери тільки з $Z = 12$.

Таблиця 1. Нормовані піки ЯМР для двох типів ближнього порядку в $\text{Fe}_{21-x}\text{Co}_x\text{B}_{16}$.

Z	12				12				12				8									
B	1				2				3				1									
Fe	6	7	8	9	10	11	5	6	7	8	9	10	5	6	7	8	9	3	4	5	6	7
Co	5	4	3	2	1	0	5	4	3	2	1	0	4	3	2	1	0	4	3	2	1	0
I	206				237				211				181									
МГд	273				245				220				192									
	280				253				229				205									
	287				261				238				214									
	294				269				247				22									
	301				277																	
Δ ,																						
МГд	7				8				9				11									

На рис.3 об'єдвана концентраційна залежність напівширини b спектрів кутової кореляції аннігіляційних фотонів в дослідних сплавах до і після γ -опромінення. В аморфних металах позитрони захоплюються дефектами вільного об'єму, котрий заморожується після швидкого загартування ріднини. Такі дефекти вакаанцієподібні і їх концентрація для аморфних сплавів типу перехідний метал-металоїд близька до 1 %, що забезпечує повне захоплення позитронів дефектами такого роду.

Складу з 15 % Со відносна мінімальне значення b , що вказує, в припущенні при наслідуючому захопленні позитронів вакаанцієподібними дефектами в усіх досліджуваних сплавах, на максимальний середній розмір центрів захоплення позитронів в даному сплаві. З другого боку, для цього складу має місце різке зростання напівширини спектра ККАФ після γ -опромінення по відношенню до її меншим змінами для інших сполук.

Можна припустити, що області вільного об'єму аморфного сплаву з 15 % Со є найбільш чутливими до радіаційного впливу, в результаті якого середній розмір вакаанцієподібних дефектів в ньому зменшується.

Збільшення після опромінення параметрів \bar{N} на ядрах ^{57}Fe і b (в випадку ККАФ) відображає тенденцію до зменшення після опромінення числа кластерів з низькою середньою іонною щільністю ($Z = 8$).

Особливо слід підкреслити ту обставину, що, з другого боку, зміни значень величин після опромінення для $x = 21$ мають зворотній характер в порівнянні до аналогічних для $x = 12, 17, 25$. Така особливість теж вкладається в рамки розглянутої моделі БП, виводячи нову після радіаційної обробки в металічному шкільці з $x = 21$ більшого числа кластерів з координаційним числом 8.

Таким чином, аналіз середніх значень мессби тривісних $P(N)$ і ЯМР спектрів дає інформацію про розподілення атомів металоїда навколо Fe і Со, а стандартне відхилення D_H одержить головним чином від зміни зв'язків Fe-B. Такі функції надтонкого поля на Fe можна використовувати для оцінки флукуацій в сигналі міжатомних відстаней - r_{Fe-B} .

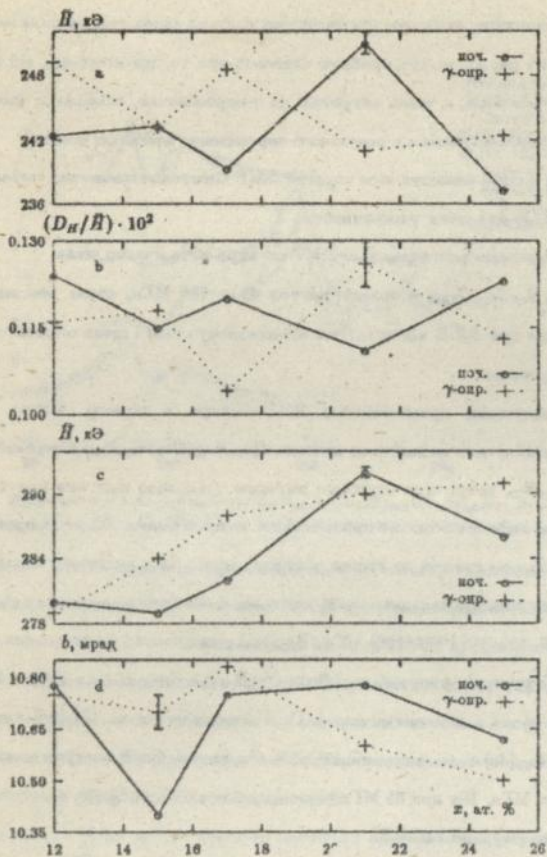


Рис. 3. Концентраційні ознакості: а- H на ядрах ^{59}Co ; б- (D_H/H) ; с- H на ядрах ^{57}Fe ; д- налішчиря спектрів ККАФ (б).

Аналізуючи розподілення надтонких магнітних полів на ядрах резонансних ізотопів ^{57}Fe і ^{59}Co (рис.1 і рис.2), можна зробити висновок про те, що кластери, які мають менше число атомів бора, є менш витривалі до γ -опромінення, оскільки в високопольових частинах розподілу зміни в результаті опромінення найбільш помітні.

В четвертому розділі аналізуються спектри ЯМР багатоконпонентних металічних шкільців на основі Co до і після γ -опромінення.

В першому підрозділі розглядаються ЯМР-спектри металічного сплаву $\text{Co}_{70,342}\text{Ni}_{12,8}\text{Fe}_{6,1}\text{B}_{4,8}\text{Si}_{4,3}\text{C}_{0,018}$ в області частот $40 \div 140$ МГц, отримані методом спинового відхилення при 4,2 К від зразків в початковому стані і після опромінення γ -квантами і електронами.

У другому підрозділі проаналізовані ЯМР-спектри в області частот $70 \div 210$ МГц ($\pm 0,5$ МГц) для металічних шкільців $\text{Co}_{88}\text{Fe}_{4,8}\text{Cr}_2\text{Si}_{2,8}\text{B}_{2,2}$, $\text{Co}_{70}\text{Fe}_8\text{Si}_{11}\text{B}_{10}$ і $\text{Co}_{85}\text{Fe}_8\text{Ni}_{11}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$, котрі були отримані методом спинового відхилення при 4,2 К в початковому стані і потім на тих же зразках після γ -опромінення. На рис.4 наведені ЯМР-спектри вказаних сплавів до і після γ -опромінення. Як в вихідному стані, так і після опромінення, спектри складаються із декількох виділяючихся основних піків при частотах (85, 110, 145-148 і 184-186) МГц. Варіації резонансних частот обумовлені від складу сплаву. Структури орторомбічної фази Co_2B відповідають піки 112,5-114 і 138 МГц, пов'язані з двома положеннями атомів Co в різному оточенні: $\text{Co}_I(8d)$ в конфігурації 11Co3B і $\text{Co}_{II}(4c)$ в конфігурації 12Co2B. Структури Co_2B можуть належати і лінії при 121 і 126 МГц. Пік при 85 МГц відповідає ближньому порядку в кристалічній фазі Co_2B при конфігурації 11Co4B.

Як видно із рис.4, найбільш означають впливу випромінювання сплавів CoFeSiB і CoFeNiSiB . Для сплаву CoFeCrSiB , до складу якого входить Cr, ЯМР-спектр після опромінення практично не змінюється, що корелює з літературними результатами, котрі вказують на те, що домішки Cr стабілізують структуру аморфних сплавів.

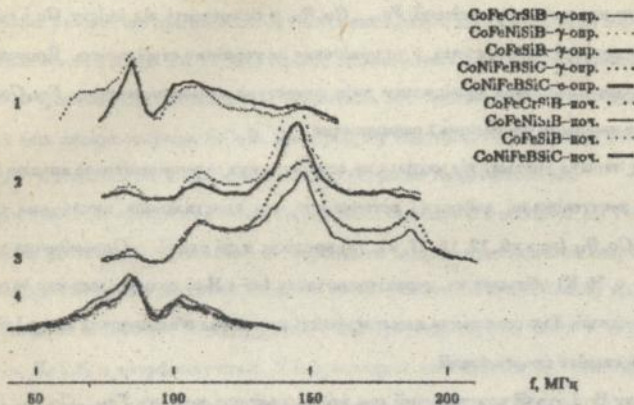


Рис. 4. ЯМР-спектри 1- $Co_{25}Fe_8Ni_{14}Si_{18}B_{10}$, 2- $Co_{49}Fe_{4,4}Cr_2Si_{2,5}B_{23}$, 3- $Co_0Fe_8Si_{18}B_{10}$ і 4- $Co_{70,342}Ni_{12,8}Fe_{6,1}B_{8,8}Si_{18,3}C_{2,018}$ при 4,2 К в початковому стані і після γ -опромінення.

В сплаві $CoFeSiB$ після γ -опромінення на ЯМР-спектр виявляється в помітному зниженні інтенсивності ліній на частоті 140 МГц, а для сплаву $CoFeNiSiB$ - на частоті 125 МГц. Частота біля 140 МГц близька до частоти 138 МГц, відповідної конфігурації $Co_{II}(4c)$ в близьким оточенням типу $12Co2B$. Тому можна говорити, що ці позиції менш стійкі при опроміненні по відношенню до положення атомів в конфігураціях $Co_I(8)$ при оточенні $11Co3B$. Отриманий висновок добре узгоджується з фактом підвищення стійкості от'яку $Co-B$ при збільшенні вмісту B .

Для сплаву з Ni не можна зробити настільки однозначного висновку. Але якщо припустити, наприклад, що частота 125 МГц відповідає конфігурації $9Co1Si2Ni$, тобто не утримує B , то її стійкість буде знижена порівнюючи з другими конфігураціями БП.

Таким чином, виходячи з обговорення отриманих результатів, можна зробити загальний висновок, що зміни ЯМР-спектрів після опромінення металічних шківців вимовчаються меншою стійкістю деяких конфігурацій БП. Недостатньо стабільними конфігураціями в сплавах $CoFeMSiB$ є кластери в ближнім порядком, для якого в найближчому оточенні відсутні атоми B або їх кількість відносно мала, ніж в інших

Магнітні характеристики $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ (питома намагніченість насичення σ_s , коерцитивна сила H_C , проникливість μ , залишкова намагніченість B_r) дані в табл. 2.

З табл. 2 видно, що при зміні вмісту кобальта в сплаві від 12 до 25 % σ_s змінюється максимумно на 5 % при $x = 17$, що свідчить про незначні зміни ферромагнітної складової. При кристалізації і опроміненні γ -квантами спостерігається незначне збільшення σ_s для всіх сподук системи FeCoB. Ймовірно, σ_s слабо чутлива до змін локального порядку і є вимірною загальною кількістю ферромагнітних кластерів.

Кристалізація аморфних сплавів FeCoB різко зменшує μ і збільшує H_C і B_r . Такі металічні шматки при кристалізації переходять в дрібнокристалічний сплав, якому притаманні магнітотверді властивості. Обробка γ -квантами даних сплавів практично не впливає на їх магнітні характеристики після кристалізації, але помітно впливає на зміну μ , H_C і B_r в аморфному стані. У всіх випадках зменшується H_C і збільшується μ і B_r , тобто γ -опромінення даних металічних шматків змінює їх магнітотверді характеристики, роблячи сплави "більш однорідними".

Значний ефект впливу опромінення проявився для металічного шквля $Co_{70,322}Ni_{12,8}Fe_{8,1}B_{4,8}Si_{4,3}Co_{0,018}$ в тенденції зниження точки Кюрі (на 5-7 К), і підвищенні температури кристалізації на 25 К (від 888 до 913 К) після опромінення γ -квантами і на 30 К (до 918 К) після опромінення електронами.

Таким чином, сукупність отриманих локальних даних і результати термомагнітного аналізу вказують на те, що після γ -опромінення в ораках проходить зміна ближнього порядку. Вивчаємо вплив γ -опромінення на процеси кристалізації, пов'язані з зміною ступеня і типу ближнього порядку в досліджуваних сплавах.

Основні результати і висновки

1. Аналіз мессбауерівських, ЯМР- і ККАФ-спектрів дозволяє прогнозувати радіаційно-стимульовану еволюцію локальної структури металічних шматків, з вмістом оксиду, кобальта і бора.

2. Радіаційно-стимульована зміна величин відносної ширини функцій розподілення надтонких магнітних полів на ддрах ^{57}Fe для металічних шматків $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ (де $x =$

12, 15, 17, 21, 25) відбувається в залежності від їх розташування відносно деякого порогового значення $\approx 0,117 \pm 0,002$. Відносні ширини, розташовані вище і нижче даного порога поводять себе протилежно таким чином у відповідь на опромінення. Аналогічну поведінку для даних шкільців демонструють і середні величини надтонких магнітних полів на ядрах ^{59}Co .

3. Область пониженої йонної щільності металічного шкла $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{15}\text{B}_{15}$, в характерним підвищенням структурним безпорядком іо-ва обгащення оалієм, є найбільш сирійнятими до γ -опромінення.

4. γ -Опромінення металічних шкільців $\text{Fe}_{x-2}\text{Co}_2\text{B}_{18}$ (де $x = 12, 15, 17, 21, 25$) практично не впливає на їх магнітні характеристики після кристалізації, але помітно впливає на величини магнітної проникливості, коерцитивної сили і остаточної намагніченості в аморфному стані. В усіх випадках зменшується коерцитивна сила, а магнітна проникливість і остаточна намагніченість збільшуються, що робить дані сплави ще більш магнітом'якими.

5. В досліджуваних "рентгеноаморфних" металічних шкільцях FeCoB присутні кристали з розміром порядку п'яти періодів решітки, так як ЯМР-спектри вміщують лінії 255-300 МГц, відносна БП і в кристалічному стані.

6. На підставі даних термомагнітного аналізу і швидкісної рентгенівської дифракції встановлено, що кристалізація металічних шкільців $\text{Fe}_{x-2}\text{Co}_2\text{B}_{18}$ (де $x = 12, 15, 17, 21, 25$) протікає в дві стадії. γ -Опромінення помітно (на $10 + 30$ К) збільшує температуру початку I-шої і II-гої стадії і ширину інтервалів кристалізації. Відносні зміни намагніченості насичення збільшуються як на I-ій, так і на II-гій стадіях кристалізації.

7. Після II-гої стадії кристалізації для всіх металічних шкільців $\text{Fe}_{x-2}\text{Co}_2\text{B}_{18}$ (де $x = 12, 15, 17, 21, 25$) виявляється дві кристалічні фази: 1) ОЦГ- $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ в точкою Кюрі $\sim 820^\circ\text{C}$ і 2) боридна фаза типу $(\text{FeCo})_2\text{B}$ в точкою Кюрі $\sim 550^\circ\text{C}$.

8. Нестабільними до впливу γ -опромінення в досліджуваних металічних шкільцях типу CoFeMSiB (де $M=\text{Ni,Cr}$) виявляються конфігурації кластерів, які містять меншу кількість атомів бора.

9. Значний ефект впливу опромінення проявився для металічного шкла

$Co_{70,382}Ni_{12,6}Fe_{6,1}B_{4,6}Si_{4,3}Co_{0,018}$ у тенденції зниження точки Кюрі (на 5-7 К), і у підвищенні температури кристалізації на 25 К (від 888 до 913 К) після опромінення γ -квантами і на 30 К (до 918 К) після опромінення електронами.

Перелік робіт, в яких опубліковані основні наукові результати, викладені в дисертації

1. Котов В.В., Половник В.В., Шалаєв А.М., Шкапа В.М. Структурні змінення аморфного сплаву $CoNiFeSiBC$ після впливу іонізуючого випромінювання // *Металлофізика*. - 1989. - 11, No 1. - с. 122 - 124.
2. Kotov V.V., Polotnjuk V.V., Shalaev A.M., Shkapa V.M. NMR studies of electron and gamma irradiated $CoFeNiSiBC$ amorphous alloy // *Hyperfine Interactions*. - 59. - 1990. - p. 305 - 308.
3. Половник В.В., Шалаєв А.М., Котов В.В., Ефимова Т.В., Власак Г., Шкапа В.М. Змінення локальної структури аморфних сплавів $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ в залежності от содержания Co и облучения γ -квантами // *Металлофізика*. - 1991. - 13, No 7. - с. 96 - 102.
4. Шкапа В.М., Половник В.В., Шалаєв А.М., Лихторович С.П., Власак Г. Свертонекая структура аморфних сплавів $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ после облучения γ -квантами // *Металлофізика*. - 1991. - 13, No 8. - с. 75 - 80.
5. Половник В.В., Ефимова Т.В., Шалаєв А.М., Шкапа В.М. Змінення магнітних свойств сплавів $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ после нагрета и γ -облучения // *Металлофізика*. - 1992. - 13, No 11. - с. 123 - 125.
6. Половник В.В., Шалаєв А.М., Шкапа В.М., Котов В.В., Юрченко Ю.Ф., Ефимова Т.В., Власак Г. Влияние отжига на локальную структуру аморфних сплавів $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ после γ -облучения // *Металлофізика*. - 1992. - 14, No 1. - с. 104 - 110.
7. Бесобах В.Д., Шкапа В.М., Шалаєв А.М., Половник В.В. Змінення структури аморфного сплаву $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ в процесі кристалізації при быстром нагрете // *ФММ*. - No 12. - 1992. - с. 106 - 108.

8. Shkara V.M., Shalshov A.M., Polotsnjuk V.V., Likhatorovich S.P., Nemoshkalesko V.V., Kotov V.V. Positron, Mössbauer and NMR studies of γ irradiated FeCoB metallic glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. - 1993. - 155. - p.90 - 94.

9. Полютич В.В., Котов В.В., Шалашев А.М., Шкала В.М. ЯМР-спектры ^{59}Co в сплаве $\text{Fe}_{24}\text{Co}_{16}\text{B}_{16}$ до и после γ -облучения // *Металлофизика*. - 15, No 12. - 1993. - с.67 - 71.

10. Sh'ara V.M., Shalshov A.M., Polotsnjuk V.V., Likhatorovich S.P., Kotov V.V., Vlasak G. Positron, Mössbauer and NMR studies of γ irradiated FeCoB metallic glasses // *Key Engineering Materials*. - 1993. - 81 & 82. - p.343 - 350.

11. Полютич В.В., Шкала В.М., Шалашев В.М., Котов В.В. Влияние γ -облучения на ЯМР-спектры в аморфных сплавах CoFeM_{2}B ($M = \text{Cr}, \text{Ni}$) // *Металлофизика и новейшие технологии*. - 1994. - 16, No 4. - с. 74 - 77.

В.М. Шкала. Особенности структурных превращений в металлических стеклах, содержащих железо, кобальт и бор, после термической и радиационной обработки.

Рукопись диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.13 - физика металлов, Институт металлофизики НАН Укра. им, 1995 г.

Защищается 11 научных работ, в которых проанализированы и математически обработаны спектры эффекта Мессбауэра, ЯМР, угловой корреляции аннигиляционных фотонов (УКАФ) и рентгеновской дифракции, а также проведено сопоставление с результатами термомагнитного анализа для металлических стекол на основе Fe-Co-B после их облучения и нагрева. Наблюдается эффект различного влияния γ -облучения на области, где молярная плотность выше и ниже средней. Характеристики мессбауэровских, ЯМР и УКАФ спектров, отражая радиационную и термическую стабильность, делают возможным наблюдение и предсказание изменений ближнего порядка в металлических стеклах.

Лит. по В. Шкала
НАН Укра. им

V.M. Shkapa. Features of structural transformations in (Fe-Co-B)-based metallic glasses after thermal and radiation exposure.

Thesis for the degree of Candidate of Science (Physics & Mathematics) is presented as manuscript specialized in physics of metals - 01.04.13, Institute for Metal Physics (NASU), Kiev, 1995.

This thesis is based on 11 publications dealing with Mössbauer, NMR, Angular Correlation of the Annihilation Radiation (ACAR), x-ray diffraction and magnetic studies of (Fe-Co-B)-based metglasses after heating and irradiation. The influence of γ irradiation on the number of clusters which are associated with a definite type of atomic short-range order was investigated. The effect of γ irradiation on regions of lower and higher than average ionic density differed. The characteristics of Mössbauer, NMR and ACAR spectra are sensitive to the influence of thermal and radiation exposures, enable us to observe and predict changes in the short-range order in metglasses.

Ключові слова: металічні шкільця, мессбаурівська спектроскопія, ЯМР, позитронна анігіляція, бажній порядок, γ -опромінення, термомагнітний аналіз

448027

AB 33.372