

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ЧЁРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ИМ. И.П. БАРДИНА»

*На правах рукописи*



**Пермякова Инга Евгеньевна**

**ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ  
И АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Москва – 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

Список условных сокращений и аббревиатур.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
<u>ГЛАВА 1</u> СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ОТКЛИК СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ.....	31
1.1 Постановка вопроса и методические аспекты.....	31
1.2 Эволюция структуры и механическое поведение аморфных сплавов $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{V}_{17.2}$ и $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{V}_{20.2}$ при отжиге.....	38
1.3 Явление охрупчивания .....	48
1.4 Упрочняющие эффекты при кристаллизации аморфных сплавов.....	56
1.5 Явление пластификации.....	64
1.6 Магнитные свойства аморфных сплавов при отжиге.....	69
1.7 Коррозионная стойкость аморфных сплавов при отжиге.....	76
1.8 Морфология деформации и разрушения отожжённых лент аморфных сплавов при индентировании.....	79
1.9 Выводы.....	83
<u>ГЛАВА 2</u> ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ.....	87
2.1 Современное состояние проблемы.....	87
2.2 Численный расчёт тепловых полей в аморфных сплавах при лазерном облучении.....	95
2.3 Морфологические особенности изменения поверхности аморфных сплавов после лазерного воздействия.....	105
2.4 Структурные превращения и механическое поведение аморфных сплавов после лазерной обработки.....	110
2.5 Магнитное поведение аморфных сплавов при лазерном воздействии.....	123
2.6 Аморфно-нанокристаллические композиты, полученные при избирательном лазерном облучении поверхности аморфных сплавов.....	125
2.7 Вероятностная оценка склонности к образованию трещин аморфных сплавов, подвергнутых лазерной обработке.....	132
2.8 Выводы.....	138

ГЛАВА 3 МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АМОΡФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Co-Fe-Cr-Si-V ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ.....	142
3.1 Современное состояние проблемы.....	142
3.2 Методические аспекты.....	146
3.3 Морфологические особенности деформации и разрушения аморфного сплава $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7V_{18}$ , подвергнутого кручению под высоким давлением.....	148
3.4 Эффекты травления поверхности и декорирования полос сдвига в аморфных сплавах.....	152
3.5 Структурные превращения в аморфном сплаве $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7V_{18}$ при кручении под высоким давлением.....	159
3.6 Отклик свойств аморфного сплава $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7V_{18}$ при кручении под высоким давлением.....	161
3.7 Выводы.....	167
ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ, ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ АМОΡФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ.....	169
4.1 Постановка вопроса и методические аспекты.....	169
4.2 Аморфно-нанокристаллические композиты, консолидированные из разных по составу аморфных сплавов кручением под высоким давлением. Изучение их структурных превращений и свойств.....	178
4.3 Аморфно-нанокристаллические композиты, полученные при кручении под высоким давлением наноламинатов на основе Cu-Nb. Закономерности трансформации их структуры и механического поведения.....	198
4.4 Выводы.....	214
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	216
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	223

## Список условных сокращений и аббревиатур

АС	аморфный сплав
АНК	аморфно-нанокристаллический композит
ГПУ	гексагональная плотноупакованная (решётка)
ГЦК	гранцентрированная кубическая (решётка)
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ИПД	интенсивная пластическая деформация
КВД	кручение под высоким давлением
КПД	коэффициент полезного действия
ЛИ	лазерное излучение
МПП	многократная пакетная прокатка
МЭМС	микроэлектромеханические системы
ОЦК	объёмно-центрированная кубическая (решётка)
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ПС	полоса сдвига
РКУП	равноканальное угловое прессование
РСА	рентгеноструктурный анализ
СПЭМ	сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
СР	структурная релаксация
СП	светлопольное (изображение)
ТП	тёмнопольное (изображение)
УФ	ультрафиолетовое (излучение)
ЭПФ	эффект памяти формы
ЭДС	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure – протяжённая тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей (спектроскопия)
FFT	Fast Fourier Transform – быстрое преобразование Фурье

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время к функциональным и конструкционным материалам предъявляются высокие требования по отношению к регламентированным свойствам. В особенности их многофункциональность становится важным критерием качества в современной промышленности и технике. Активно ведутся поиски путей создания новых материалов наряду с совершенствованием существующих за счёт многообразия передовых технологий обработки. Успех в этом неразрывно связан с проведением фундаментальных исследований по изучению процессов, обуславливающих специфику формирования той или иной структуры, а также установлению корреляции структуры и определяемых ею свойств.

В современном материаловедении наблюдается устойчивая тенденция к накоплению знаний об определяющем влиянии наноструктуры на свойства материалов. Кроме того, происходит прогрессивная разработка технологий получения и использования материалов с нанокристаллическими составляющими. Закалка из расплава с последующей прецизионной термической обработкой, интенсивная пластическая деформация (ИПД), реализуемая при равноканальном угловом прессовании (РКУП) или кручении под высоким давлением (КВД), лазерная инженерия короткими импульсами – наиболее многообещающие и востребованные способы наноструктурирования металлов и сплавов на сегодняшний день [1–7].

Аморфные сплавы (АС), сформированные сверхскоростной закалкой из расплава ( $10^5$ – $10^9$  К/с), обладая исходно неупорядоченной структурой и удивительным сочетанием механических, магнитных, электрических и коррозионных свойств [8–10], заслуживают пристального внимания исследователей в качестве перспективных объектов для создания на их основе нанокомпозитов. Перевод аморфной структуры в кристаллическую с помощью управляемого поверхностного и объёмного модифицирования АС внешними экстремальными воздействиями является актуальным направлением при

разработке технологических процессов получения и исследования нанофазных структур в конструкционных металлических материалах [1, 11–13].

Уникальность механических свойств АС заключается в их высокой прочности, близкой к теоретически возможному пределу для твёрдого тела, и одновременно достаточной пластичности. В связи с этим они успешно могут конкурировать с неорганическими стёклами, конструкционными высокопрочными сталями и сплавами. Хрупкие при растяжении АС обнаруживают большую остаточную деформацию при сжатии, изгибе, прокатке. Пластическая деформация в АС реализуется по бездислокационному механизму благодаря формированию и распространению сильнолокализованных полос сдвига (ПС) при отсутствии эффектов деформационного упрочнения [14], что обуславливает катастрофический характер разрушения [15, 16]. В зависимости от состава АС на основе Fe и Co характеризуются высокими значениями намагниченности насыщения и магнитной проницаемости, низкой коэрцитивной силой, низкими потерями на перемагничивание. Широкое промышленное применение АС ограничено из-за узкого интервала их термической стабильности, явления охрупчивания при повышенных температурах эксплуатации [17–19]. Улучшить механические свойства, повысить магнитные характеристики АС можно непосредственно при их получении за счёт введения легирующих элементов (Cu, Nb, Zr и других), и/или трансформируя аморфную структуру в квазиаморфную, в частично нанокристаллическую [10, 20, 21]. Получить композитную структуру, состоящую из нанокристаллов, случайно распределённых в аморфной матрице, возможно при отжиге, как в случае АС Finemet [22]. Оба процесса (закалку из расплава, термическую обработку) необходимо осуществлять под контролем и при условиях, когда образуется значительное число зародышей кристаллизации, их рост идёт медленно, а конечные размеры хотя бы частично не превосходят наноуровень. Влияние наноструктурных составляющих может быть очень существенным. Морфология, форма и масштаб дисперсий второй фазы будут иметь решающее значение для возможной делокализации полос сдвига. Например, повышение механической

прочности и пластичности нанокompозита  $Al_{94.5}Cr_3Ce_1Co_{1.5}$  возможно достигнуть за счёт гомогенного диспергирования наноразмерных частиц Al в аморфной фазе и образования смешанной структуры, состоящей из наноразмерных икосаэдрических частиц, окружённых фазой Al. В то же время, хорошие магнитомягкие свойства будут обеспечены благодаря образованию наноразмерных ОЦК-зёрен, окружённых остаточной аморфной фазой [23].

Короткоимпульсное облучение лазером – перспективный высокопроизводительный метод формирования наноразмерных структурированных и функциональных поверхностей – супергидрофобных [24], антибактериальных [25], антиотражающих [26], структурно окрашенных [27], он успешно применяется и для получения диэлектрических оптических метаповерхностных элементов с различными функциями [28]. Лазерная обработка имеет огромный потенциал применительно к АС, пополняя арсенал способов изготовления нанокompозитных материалов путём кристаллизации сплавов, находящихся в твёрдом аморфном состоянии [29]. Данный метод позволяет контролировать процесс формирования нанокристаллов при изменении энергии лазерного излучения, длительности импульсов, их частоты. При использовании лазерного облучения, задавая закон распределения температур по объёму материала, можно получить композиты с необходимым составом структурных единиц и структурных параметров.

Наконец, применение больших пластических деформаций также способствует формированию аморфно-нанокристаллических композитов. Реализовать это возможно по двум сценариям, используя исключительные возможности КВД в камере Бриджмена: 1) осуществить частичную нанокристаллизацию АС; 2) «обратным» путём, т.е. через частичную аморфизацию кристаллического состояния материала [30]. В поддержку второго сценария следует отметить, что при переходе в область ИПД происходят кардинальные структурные перестройки за счёт дополнительных каналов диссипации упругой энергии – динамической рекристаллизации, выделения скрытой теплоты деформационного происхождения и фазовых превращений

(включая переход в аморфное состояние) [4, 8, 31, 32]. В частности, независимыми исследователями зафиксирована аморфизация в никелиде титана после КВД, а также после холодной прокатки [33–38]. Переход «кристалл-аморфное состояние» наблюдался при определённых степенях деформации КВД в исходно кристаллических сплавах систем  $R$ -Fe-B, ( $R$  – Nb или Pr) [39, 40], а также в  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  [41, 42]. В работе [43] продемонстрирована цикличность такого перехода при осуществлении весьма близких с ИПД процессов механоактивации порошка интерметаллида  $Co_{75}Ti_{25}$ . В контексте этого, наноламинаты на основе Cu-Nb, предварительно полученные многократной пакетной прокаткой, представляют большой научный интерес для осуществления процесса аморфизации их наноструктурного состояния и последующего изучения особенностей изменения свойств. Необходимо отметить, что система Cu-Nb характеризуется ограниченной растворимостью компонентов друг в друге. Матрица из меди фактически свободна от примесей, что гарантирует высокую электропроводность материалу. В свою очередь, при достаточной дисперсности второй фазы композиты Cu-Nb отличаются превосходной прочностью [44, 45]. Оптимальная дисперсность структуры может быть реализована при больших пластических деформациях.

Таким образом, сосуществование в структуре двух разных фазовых составляющих – аморфной (т.е. неупорядоченной, лишь с ближним порядком в расположении атомов) и кристаллической (с регулярным расположением атомов, в соответствии с трансляционной симметрией на дальние расстояния) способно привести к ряду необычных эффектов в материале, особенно если кристаллическая фаза имеет нанокристаллические масштабы ( $< 100$  нм) [46–49].

Если условно выделить два крайних случая формирования объёмных композиционных структур: 1) нанокристаллы (объёмная доля  $< 0.3$ – $0.4$ ), однородно распределённые в аморфной матрице, не контактирующие между собой; 2) нанокристаллы, фактически полностью заполняющие объём и разделённые тонкими аморфными межкристаллитными прослойками, то между этими случаями может образоваться разнообразие аморфно-



нанокристаллических структур, поведение которых мало исследовано. Актуальными и дискуссионными остаются вопросы, связанные с механизмами пластической деформации и разрушения широкого спектра АС и аморфно-нанокристаллических материалов, а также с закономерностями формирования их свойств.

Комбинирование аморфной и кристаллической составляющих в объёме, по сечению, формирование градиентных структур даст новый импульс к созданию так называемых "интеллектуальных" материалов, функционирующих с соответствующей реакцией на изменение внешних условий.

**Степень разработанности темы исследования.** В 1960 г. проф. П. Дювез (P. Duwez) с сотрудниками Калифорнийского технологического института впервые наблюдали аморфное состояние в быстрозакалённом из расплава сплаве Au-Si [50, 51]. После того как были разработаны различные технологические способы получения огромного количества АС разного химического состава, в 70-х годах прошлого столетия начался невероятный научный ажиотаж: по всему миру проводились регулярные тематические симпозиумы и конференции, издавались книги, посвящённые АС, публиковались многочисленные статьи и патенты [52–54]. Далее на практике были реализованы идеи создания не только плёночных / ленточных АС, но и монолитных объёмных образцов в виде стержней, проволок [55, 56]. Таким образом, АС нашли более широкое применение в промышленности и технике. С новым интересом к АС учёные и технологи обратились, когда в научном мире заговорили о наноструктурных материалах и возможностях их формирования [4, 57–60]. Аморфное состояние следует рассматривать как прекурсор для образования нанокристаллических фаз. Таким образом, аморфные сплавы, как перспективный класс материалов, на протяжении последних десятилетий продолжают удерживать лидирующие позиции и являются интереснейшими объектами для фундаментальных, приоритетных исследований.

Изучение структуры, свойств, разработка и совершенствование технологий получения АС – обширная область современного материаловедения,

создаваемая усилиями представителей разных научных школ в России и за рубежом. Значительный вклад в расширение знаний по физике неупорядоченных систем в твёрдом состоянии был сделан следующими учёными с акцентом на определённое научное направление исследований: механическое поведение и структурные превращения в АС (Молотилов Б.В., Глезер А.М., Алёхин В.П., Лузгин Д.В., Inoue A., Masumoto T., Kimura H.); особенности кристаллизации АС от исходно аморфного до полностью кристаллического состояния (Аронин А.С., Абросимова Г.Е., Плотников В.С., Köster U., Herold U., Scott M.G.); процессы структурной релаксации в АС (Золотухин И.В., Хоник В.А., Кекало И.Б., Granato A.V., Van den Beukel A., Chen H.S.); экспериментальное и теоретическое изучение закономерностей диффузии в АС (Бокштейн Б.С., Luborsky F.E., Cantor B., Cahn R.W., Faupel F.); моделирование аморфного состояния и теоретические представления о структуре АС (Бакай А.С., Белашенко Д.К., Полухин В.А., Finney J.P., Egami T., Gaskell P.H., Suzuki K.); термическая стабильность и способы её повышения (Зайченко С.Г., Chen H.S., Scott M.G., Naka M.); магнитное поведение АС (Гаврилюк А.А., Исхаков Р.С., Скулкина Н.А., Перов Н.С., Luborsky F.E., Fujimori H.); особенности и механизмы пластической деформации и разрушения АС (Поздняков В.А., Greer A.L., Spaepen F.A., Taub A.I., Argon A.S.); влияние облучения и лазерного воздействия на АС (Иевлев В.М., Гиржон В.В., Хмелевская В.С.); разработка составов, технологий получения, оборудования для создания объёмных АС (Ковнеристый Ю.К., Молоканов В.В., Лузгин Д.В.).

Парадоксально, но к настоящему времени нет ни одного АС, о котором можно с уверенностью сказать, что его структура полностью известна; нет структурной модели, которая находилась бы в безупречном соответствии со всей совокупностью накопленных экспериментальных результатов; отсутствует какой-то один всеобъемлющий критерий, опираясь на который можно было бы гарантировано спрогнозировать с учётом состава и термодинамических характеристик термическую стабильность АС при тех или иных скоростях закалки. Проблема, касающаяся повышения термической стабильности,

безусловно, является важной для исследователей [18, 61–64]. Открытыми остаются вопросы о механизмах деформационного поведения АС, структурных особенностях в полосах сдвига. Существует недостаток знаний о природе пластичности, охрупчивания, упрочнения АС.

Механизмы структурной релаксации (СР) в АС являются открытой темой изучения, поскольку до сих пор нет единой и однозначной их интерпретации. Это связано с трудностями в методологии исследования структуры аморфных твёрдых тел. Даже EXAFS-спектроскопия и высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) не могут дать исчерпывающую информацию о расположении атомов, смене их позиций при релаксации. Однако существует альтернативная возможность – изучение структурно-чувствительного отклика свойств (магнитных, механических, электрических, химических), что позволяет анализировать процессы СР [65–70].

Понимание поведения структурно-чувствительных свойств различных АС в широком интервале температур и особенно в предкристаллизационной области крайне важно. Эти изменения могут быть весьма значительными и предопределять термическую стабильность АС, морфологию выделяющихся метастабильных фаз, а также всю последующую цепочку фазовых превращений вплоть до формирования равновесных фаз.

Изучение вопросов, связанных с влиянием процессов СР и кристаллизации на магнитные свойства АС, имеет большую научную и прикладную значимость [65, 71, 72], поскольку АС находят применение в качестве электромагнитных экранов, магнитопроводов в сердечниках трансформаторов тока и высокочувствительных магнитных датчиках [52, 53].

Исследования эволюции коррозионных свойств АС необходимы, поскольку там, где они эксплуатируются, протекают коррозионные процессы, приводящие к модификации структуры и состава поверхностных слоёв и, как следствие, к деградации свойств и ускоренным процессам естественного старения [73–75].

С помощью различных видов обработок можно существенно варьировать свойства АС в пределах аморфного состояния и сформировать композитный материал с аморфно-нанокристаллической структурой [76]. Если о влиянии самого простого способа, т.е. отжига, на взаимосвязь «структура-свойства» информации относительно АС накоплено за годы много и в бóльшей степени необходима её систематизации, анализ и осмысление, то о лазерном воздействии и ИПД – результатов гораздо меньше, данные достаточно разрозненные, требуют углублённых исследований и уточнений.

В настоящее время важно развивать концепции по эффективному использованию лазерных технологии для создания композиционных материалов на базе АС. В немногочисленных научных работах по изучению влияния лазерного облучения на АС отсутствует физическое обоснование выбора характеристик той или иной лазерной установки. Нерешённой остаётся проблема оптимизации параметров лазерного воздействия для получения необходимых свойств. Отсутствует комплексный подход, заключающийся в проведении предварительных расчётов температурных полей, инициированных лазером, для корректировок и установления востребованных рабочих диапазонов лазерного излучения, а далее, на их основании, реализации более целенаправленной и контролируемой модификации структуры АС для создания слоистых «сэндвичных», градиентных аморфно-нанокристаллических материалов.

Введение научных принципов ИПД было заложено в работах американского физика П.У. Бриджмена (P.W. Bridgman) в 30-е годы прошлого века [77]. Далее велась разработка многообразия технологических маршрутов / схем, совершенствовались режимы ИПД, наряду с аттестацией структуры и свойств материалов. Большой вклад в развитие тематики объёмных наноструктурных материалов, полученных ИПД, и в изучение природы больших пластических деформаций внесли: Сегал В.М., Рыбин В.В., Валиев Р.З., Жияев А.П., Мулюков Р.Р., Гундеров Д.В., Рааб Г.И., Глезер А.М., Страумал Б.Б., Павлов В.А., Метлов Л.С., Langdon T.G., Estrin Y., Beygelzimer Y. и др. Накопленный мировой опыт учёных по наноструктурированию металлов и

сплавов методами ИПД мотивирует использовать инновационный потенциал ИПД, в частности кручение под высоким квазигидростатическим давлением, для создания аморфно-нанокристаллических композитов с комплексом необычных свойств. Данный метод прост и реализуется при комнатной температуре, для консолидации не требуется большого количества исследуемого материала, т.к. получаемые образцы имеют малые размеры в виде дисков диаметром  $< 1$  см.

Необходимо отметить, что возможность получить слоистый композит обсуждалась давно, в частности, в работе теоретик Дж.С. Кёлер (J.S. Koehler) [78] рекомендовал последовательно, путём эпитаксиального роста кристаллов чередовать тонкие кристаллические слои двух разных материалов с похожими параметрами решёток, но отличающимися друг от друга упругими модулями. Позже идея была реализована при синтезе гетероструктур, состоящих из разных металлов [79, 80] и нитридов переходных металлов [81]. Последующие исследования показали, что повышения механических характеристик можно достичь если многослойные системы будут состоять из аморфных и кристаллических материалов [82–87]. В данном контексте КВД весьма привлекателен для объединения слоёв, дизайна интересных сочетаний как структурных состояний, так и свойств, недостижимых для других методов обработки. Научные работы по применению КВД с целью консолидации слоёв из разных АС и изучению полученных композитов весьма немногочисленны [88–90], а результаты дискуссионны.

Важным стремлением при разработке новых материалов является поиск компромиссной комбинации между их фундаментальными характеристиками – прочностью и пластичностью [91]. До относительно недавнего времени существовало устойчивое убеждение, что при высокой прочности утрачиваются пластические свойства материала. Однако применение оригинальных подходов с использованием ИПД заставило эту точку зрения пересмотреть [92–94] в связи с формированием особых структурных состояний, которые могут включать ультрамелкие зёрна / высокодисперсные частицы / зернограничные сегрегации / нанодвойники / тонкие аморфные прослойки [4, 94–98]. Полученные при

определённых режимах и параметрах ИПД структуры способны обеспечить одновременно как высокую прочность, так и хорошую пластичность. Дальнейшее развитие такой стратегии повышения механических свойств и разработка физико-механических принципов наноструктурирования чрезвычайно важны и интересны для последующего успешного внедрения полученных наноматериалов и аморфно-нанокристаллических композитов для широкого спектра конструкционных и функциональных применений.

Несмотря на многообещающий потенциал КВД при синтезе гетероструктурированных гибридов металлов для инженерно-промышленных приложений в настоящее время есть пробелы в знаниях, которые необходимо заполнить, и проблемы, требующие решения прежде чем такие материалы смогут привлечь коммерческий интерес. Глубокое понимание фундаментальных аспектов, управляющих структурными преобразованиями при КВД (формирование фаз *in situ*, переходы «кристалл ↔ аморфное состояние»), требуется для лучшего контроля над формирующимися гибридными структурами. Дальнейший прогресс в расширении текущих знаний в этой области может стать результатом междисциплинарного сотрудничества между экспериментальными и теоретическими группами экспертов в области материаловедения, физики и химии. Стандартизация механических испытаний образцов, обработанных КВД, является ещё одним актуальным вопросом для рассмотрения. На сегодняшний день исследователи оценивают механические свойства, используя различные методы испытаний, из разных мест в образце после КВД. Это исключает сравнение свойств между различными исследованиями, учитывая неоднородность присущую процедуре КВД. Другим аспектом, препятствующим внедрению КВД в промышленное применение, является ограниченный размер образцов, что связано с огромными давлениями, необходимыми для получения такого уровня пластической деформации. Однако значительные успехи в расширении масштаба процедуры КВД за последние годы вполне могут сделать их привлекательными кандидатами для конкретных коммерческих применений.

Таким образом, с учётом всего вышеизложенного, **цель исследования:** установление физических закономерностей формирования свойств, структурных превращений в АС при внешних воздействиях (термической обработке, лазерном облучении, КВД) и разработка принципов создания аморфно-нанокристаллических композитов (АНК) с улучшенным комплексом физико-механических характеристик.

**Задачи исследования:**

1. Получить аморфно-нанокристаллические образцы в ходе частичной кристаллизации АС при вакуумном отжиге в печи при подобранных температурно-временных режимах (I тип АНК).

2. Получить композитные образцы при вариациях пространственно распределённых зон лазерного воздействия по поверхности и по сечению лент АС, а также подбором параметров лазерного облучения (II тип АНК).

3. Получить опытные консолидированные композитные образцы путём "пакетного" чередования слоёв аморфных лент разных по составу и свойствам и их последующего КВД в камере Бриджмена (III тип АНК).

4. Получить композиты, осуществляя частичную аморфизацию кристаллических наноламинатов Cu-Nb при КВД в камере Бриджмена, сформированных предварительно аккумуляющей прокаткой (IV тип АНК).

5. Методами механических испытаний, магнитометрии, электрохимии оценить характер влияния печного отжига, лазерного облучения и КВД на механические свойства (пластичность, твёрдость, трещиностойкость, упругий модуль), магнитные свойства (коэрцитивную силу, намагниченность насыщения), сопротивление к коррозии и особенности деформации, разрушения АС и композитов на их основе.

6. Методами структурных исследований изучить эволюцию структуры и фазовые превращения в АС при изменении: длительности и температуры отжига, величины деформации при КВД, параметров импульсного режима лазерного облучения. Провести сопоставление трансформаций структуры с откликом свойств исследованных АС и АНК при данных воздействиях.

7. Детально изучить структурные изменения и механическое поведение нанокompозитов Cu-Nb в зависимости от степени деформации в условиях КВД.

8. Провести сравнительный анализ и выявить оптимальные режимы обработок (КВД, лазерное воздействие, отжиг), приводящие к наилучшему сочетанию структурных состояний и физико-механических свойств, полученных композитных материалов.

**Объекты исследования.** Изучены восемь составов АС из группы «металл-металлоид»:  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_1$ ,  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ ,  $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ ,  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$ ,  $\text{Fe}_{53.9}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ ,  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$ ,  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (ат.%). Данные сплавы получены в ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» закалкой из расплава (одновалковым методом спиннингования) в виде лент шириной 5-20 мм, толщиной 20-35 мкм.

Аморфные сплавы на основе Fe-T-B (T – атом переходного элемента, например, Ni, Cr) являются основой магнитомягких, магнитотвёрдых материалов и защитных покрытий, некоторые составы которых нашли широкое применение для радиотехники, электроники. Использование лент АС с высоким содержанием Fe в силовых трансформаторах является перспективным. Однако для этого требуется изменение технологии их изготовления: намотка ленты на катушки трансформаторов, отжиг в магнитном поле и в инертной среде, особые условия герметизации и пропитки сердечников. Железоникелевые сплавы характеризуются высокой магнитной проницаемостью, малой коэрцитивной силой и высокой прямоугольностью петли гистерезиса. По индукции насыщения они сравнимы с металлическими магнитными сплавами и ферритами. Всё это позволяет потенциально использовать их для изготовления трансформаторов и электромагнитных устройств, работающих на повышенных частотах.

Трёхкомпонентные аморфные сплавы системы Fe-Ni-B (например,  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$ ,  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ ,  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$ ) являются модельными сплавами, в которых образующая нанокристаллическая фаза при внешних воздействиях имеет различную кристаллическую решётку (ОЦК или ГЦК) в зависимости от соотношения концентрации железа и никеля. Это даёт возможность установить



влияние типа кристаллической решётки нанокристаллов на механическое поведение материалов с аморфно-нанокристаллической структурой. Кроме того, частичная их кристаллизация может способствовать изменению магнитомягких характеристик.

Finemet  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  (5БДСР его отечественный аналог) – АС на основе железа впервые изобретён в 1988 г. японскими учёными Ё. Ёсидзавой (Y. Yoshizawa) и др. [99] добавлением меди и ниобия в традиционные сплавы FeSiB. Медь выступает в качестве центра зарождения нанокристаллов  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ , в то время как ниобий предотвращает рост его зёрен в процессе кристаллизации [100]. Сплав обладает превосходными магнитомягкими свойствами – высокой магнитной проницаемостью и индукцией насыщения, низкой коэрцитивной силой и низкими потерями в сердечнике [101]. Finemet полезен и перспективен в различных отраслях промышленности: для изготовления трансформаторов, электромагнитных компонентов в электронике, в системах безопасности (сердечники, катушки, датчики). В зависимости от условий и режимов термической обработки, а также от изменения химического состава сплавы Finemet способны демонстрировать широкое разнообразие магнитных свойств [100–103].

АС системы Co-Fe-Cr-Si-B относятся к коррозионностойким материалам из-за наличия в составе хрома. Эти сплавы обладают ударопрочностью и вибростойкостью, высоким удельным электрическим сопротивлением, низкой коэрцитивной силой и низкими потерями на перемагничивание в широком диапазоне частот. АС с высоким содержанием кобальта характеризуются почти нулевой магнитострикцией насыщения и очень высокой магнитной проницаемостью. По этой причине они перспективны в качестве материалов для магнитных экранов. Кроме того, высокопроницаемые железокобальтовые АС могут заменить пермаллой с высокой индукцией в радиоэлектронной аппаратуре, поскольку по некоторым свойствам и технологичности они превосходят их. Ленты из АС на основе кобальта применяются в сердечниках малогабаритных высокочастотных трансформаторов различного назначения.

Кроме того, они используются в детекторах утечки тока; для магнитных головок чтения/записи; в качестве термочувствительных датчиков и высокочувствительных модулирующих магнитных преобразователей.

Сплавы на базе Cu-Nb – это новый класс композиционных материалов с нанометрическим уровнем дисперсности структуры. Из них в промышленных масштабах изготавливают электротехнические наноструктурированные провода с аномально высокими прочностью и электропроводностью, способные успешно функционировать в экстремальных условиях (высокие механические нагрузки, сильные импульсные магнитные поля) [44, 45]. Область их применения в электротехнике и электронике широка: устройства резонансной передачи электроэнергии, фольга для гибких печатных плат и проводов, крупные магнитные системы (до 100 Тл), синхронизаторы промышленной частоты, индукторы для магнитоимпульсной штамповки и сварки.

Исходные опытные образцы слоистых композитов Cu-Nb (наноламинатов) для проведения исследований трансформации их структуры и особенностей механического поведения при разных степенях деформации после КВД были предварительно сформированы многократной пакетной прокаткой до наноразмерных толщин отдельных слоёв, и любезно предоставлены сотрудниками лаборатории материаловедения ИФТТ РАН.

**Методология и методы исследования.** Экспериментальные исследования проводились с использованием комплекса современного научно-исследовательского оборудования.

Химические составы АС уточнялись с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре ZSX Primus (Rigaku).

Дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на анализаторах SETSYS Evolution-1750 (SETERAM Instr.) и DSC 8271 (Rigaku).

Термическая обработка АС осуществлялась в камерной электропечи SNOL 8.2/1100 при варьировании времени и температуры отжига.

Облучение АС проводилось эксимерным ультрафиолетовым (УФ) KrF лазером серии CL-7100 (OptoSystems) и оптическим квантовым генератором «КВАНТ-15».

ИПД осуществлялась при кручении под квазигидростатическим давлением  $P = 4-6$  ГПа в камере Бриджмена с изменением числа оборотов  $N$  подвижной наковальни, вращающейся со скоростью  $v = 1$  об/мин.

Морфология поверхности материалов и фрактография изучалась с привлечением оптической и растровой электронной микроскопии на установках JSM 35C (JEOL), Versa 3D (FEI), Phenom XL (Thermo Scientific). Рельеф поверхности исследовали на оптическом интерференционном профилометре NewView 7300 (Zygo), а также D-300 (KLA-Tencor Corp.).

Механические характеристики (пластичность, микро- и нанотвёрдость, модуль Юнга, трещиностойкость) определялись с использованием арсенала механических испытаний (микро- и наноиндентирование, изгиб, одноосное растяжение), частично адаптированных для тонких ленточных образцов на специализированном оборудовании: электромеханическая универсальная испытательная машина (INSTRON-5565), микротвердомер ПМТ-3М (ЛОМО), динамический ультрамикротвердомер DУН-211S (Shimadzu), нанотвердомер G200 (MTS NanoInstruments).

Аттестация структурных изменений исследованных материалов после внешних воздействий, идентификация аморфных и кристаллических фаз осуществлялась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах JEM 2100 и JEM 1400 (JEOL). Кроме того, проводился рентгеноструктурный анализ (РСА) на многофункциональном дифрактометре ULTIMA IV (Rigaku).

Анализ химического состава и распределения элементов в исследуемых образцах после КВД проводился с применением светлопольной и тёмнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СП-СПЭМ/ТП-СПЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

(ЭДС) на микроскопе JEM ARM-200F (JEOL) с ЭДС-детектором CENTURIO EDX E-Max (JEOL).

Химическая неоднородность на поверхности, в объёме исследуемых материалов изучалась методом времяпролётной масс-спектрометрии на установке TOF SIMS5-100 (IONTOF) и с привлечением Оже-спектрометра JAMP-9500F (JEOL). Обработка данных масс-спектрометрии для определения атомных и массовых концентраций элементов проводилась с помощью программы SurfaceLab 7 (IONTOF).

Магнитные свойства определялись на вибромагнетометрах VSM 250 (Xiamen Dexing Magnet Tech. Co., Ltd.) и VSM 7407 (LakeShore Cryotronics, Inc.).

Хронопотенциометрические и поляризационные кривые для исследования стойкости АС к коррозии регистрировались с помощью потенциостата IPC-Pro 3A. Электрохимические испытания проводились в трёхэлектродной ячейке в нейтральном электролите.

Расчёт тепловых полей при лазерном облучении поверхности АС осуществлялся в среде Mathcad (Parametric Technology Corp.).

Построение и обработка научных графиков, а также численный анализ экспериментальных результатов с использованием методов статистической обработки проводились в программе OriginPro (OriginLab Corp.).

#### **Научная новизна:**

– Впервые установлен синергический эффект упрочнения гибридного АНК, сформированного с помощью технологии КВД из чередующихся слоёв АС  $\text{Fe}_{53.9}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  и  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ , при  $4 < N < 9$  (т.е. усреднённое значение микротвёрдости композита превосходит значение микротвёрдости его отдельных составляющих – аморфных сплавов, из которых он образован на определённом этапе деформации).

– Впервые для АНК, образованного из АС  $\text{Fe}_{53.9}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  и  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ , с помощью ПЭМ, РСА и времяпролётной масс-спектрометрии установлены три стадии эволюции его структурно-фазового состояния. На первой стадии сплавы, деформируются достаточно независимо

друг от друга, обеспечивая лишь механическое “сцепление” соседних слоёв. На второй стадии реализуется межфазное взаимодействие в тонких приграничных областях с образованием боридных фаз, которое ответственно за эффект неаддитивного (синергического) упрочнения. Наблюдается частичное вихревое перемешивание, фрагменты слоистой структуры всё ещё сохраняются. На третьей стадии по мере увеличения числа оборотов переносимые вихревые потоки вещества коагулируют вплоть до полного перемешивания и образования нового гибридного гомогенного многокомпонентного сплава. По существу, это приводит к “исчезновению” исходного композита.

– Впервые для наноламинатов Cu-Nb, полученных многократной пакетной прокаткой, установлено, что постепенное измельчение их нанокристаллической структуры в ходе КВД сопровождается локальной аморфизацией с сохранением общей ориентации составляющих структуры и увеличением прочности в три раза. Структурными методами в наноламинатах Cu-Nb экспериментально обнаружено образование областей с аморфной структурой, непосредственно связанных с межфазными границами раздела после высокой степени деформации при КВД ( $N = 4$ ).

– Впервые для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$  изучен эффект неоднородного травления: рассмотрена связь дефектов атомного уровня локализации с неоднородной пластической деформацией. Установлено, что интенсивное химическое травление сильнолокализованных полос сдвига, сформировавшихся при пластической деформации АС, обусловлено сегрегацией атомов металлоидов (бора и кремния) на неконтактной поверхности ленты, полученной методом спиннингования.

– Впервые, применительно к АС был реализован двухэтапный методический подход к лазерной обработке по принципу «численное моделирование для определения необходимых параметров лазерного воздействия → опытная реализация лазерного облучения по рассчитанным параметрам». Использование расчётных моделей тепловых полей в процессе облучения УФ эксимерным лазером позволило эффективно и целенаправленно

модифицировать поверхность и объём АС в зависимости от энергетических параметров лазерной установки и теплофизических свойств исходных материалов: достигать односторонней их кристаллизации, формировать двухслойные и "сэндвичевые" структуры типа "кристаллическое-аморфное-кристаллическое", плавно регулировать толщину кристаллического слоя и частично его фазовый состав, создавать АНК представляющих собой аморфную матрицу, армированную кристаллическими областями, которые сформированы в строго заданных технологических позициях.

– Впервые на основании детального анализа электронно-микроскопических изображений проведена систематизация актов взаимодействия между наночастицами кристаллических фаз и полосами сдвига в АНК, полученных при отжиге АС, и предложена их классификация: поглощение, огибание, перерезание, торможение, первичная и вторичная аккомодация. Выявлено, что приоритетной причиной смены механизмов является размер наночастиц.

– Впервые обнаружен пластифицирующий эффект (возрастание параметра трещиностойкости) в области температур перехода в аморфно-нанокристаллическое состояния для ряда АС на основе железа и кобальта. Проведён анализ структурных параметров, соответствующих данному явлению, и предложен оригинальный механизм торможения развивающихся квазихрупких трещин в окрестности наночастиц, обогащённой атомами металлоидов.

– Впервые установлено, что явление охрупчивания в АС имеет две структурные причины, связанные между собой: резкий спад сопротивления развитию магистральных квазихрупких трещин и снижение склонности к пластическому течению в аморфной матрице. Двухстадийное снижение микропластичности (т.е. уменьшение поверхностной плотности полос сдвига и их длины) предшествует макроскопическому вязко-хрупкому переходу отожжённых лент АС.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные в диссертационной работе результаты и сформулированные выводы дополняют и расширяют знания о физике неравновесных систем, т.е. вносят существенный вклад в понимание базовых закономерностей эволюции структуры в АС от исходного аморфного к частично кристаллическому и полностью нанокристаллическому состоянию. Фундаментальные представления об особенностях структурных и фазовых превращений в исследуемых сплавах помогут прогнозировать и контролировать их поведение при определённых условиях эксплуатации, создавая предпосылки для более эффективного применения.

Разработанные методы управляемой кристаллизации посредством лазерного дизайна и КВД способствуют получению новых композитных материалов с необычным комплексом свойств, дополняют арсенал традиционных способов обработки. Лазерная модификация поверхности АС эксимерным лазером при малых дозах облучения может улучшать качество поверхности АС, снимать внутренние напряжения, воздействовать на доменную структуру, снижая магнитные потери при эксплуатации. Полученные в работе результаты по лазерному воздействию могут быть использованы для разработки и совершенствования технологии лазерного отжига с целью создания быстродействующих устройств, планарных механизмов, например, для создания исполнительных механизмов в микроэлектромеханических системах (МЭМС) на основе кристаллизации сканирующим лазером аморфных тонких плёнок с памятью формы TiNi. Преимущество этого метода заключается в том, что свойства памяти формы могут быть пространственно распределены в соответствии с заданными требованиями.

Результаты, касающиеся модификаций в камере Бриджмена АС и наноламинатов Cu-Nb и формирования на их основе аморфно-нанокристаллических композитов, демонстрируют убедительные доказательства уникальных возможностей технологий ИПД для получения наилучших свойств материалов и создания в них необычных структурных состояний, недостижимых

для иных видов обработок. Кроме того, эти результаты вносят определённый вклад в создание единой структурной картины процессов при сверхвысоких пластических деформациях, способной непротиворечиво объяснить совокупность накопленных к настоящему времени в научном сообществе экспериментальных данных в этой бурно развивающейся области физики прочности и пластичности.

Полученные в диссертации экспериментальные данные и их трактовка нашли своё отражение в учебном пособии «Перспективные материалы» [13], а также в образовательных курсах «Наноматериалы и нанотехнологии», «Объёмные наноматериалы, полученные закалкой из расплава и интенсивной пластической деформацией» для студентов РТУ МИРЭА (г. Москва), обучающихся по направлениям 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» и 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности эффектов охрупчивания, упрочнения, пластификации в АС на основе переходных металлов при отжиге и их взаимосвязь с химическим составом и особенностями структурных превращений при переходе из аморфного в нанокристаллическое состояние.

2. Установленные на основе ПЭМ-исследований механизмы взаимодействия полос сдвига с нанокристаллическими частицами в АНК, полученных при термической обработке АС, и размерный эффект их реализации.

3. Закономерности формирования микрокартин пластической деформации и трещинообразования АС, подвергнутых отжигу в широком интервале температур, при индентировании на эластичной подложке.

4. Результаты численного моделирования температурных полей в быстрозакалённых лентах АС систем Co-Fe-Cr-Si-B, Fe-Ni-B, Ti-Ni-Cu при облучении эксимерным УФ лазером.

5. Результаты лазерного дизайна АС, а именно морфологические особенности модификации поверхности, закономерности эволюции структуры и отклик свойств после импульсной лазерной обработки АС в соответствии с



выбранными параметрами облучения и вариантами пространственного распределения зон лазерного воздействия.

6. Эффект неоднородного травления быстрозакалённых лент  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$  с учётом рассмотренной связи дефектов атомного уровня локализации с неоднородной пластической деформацией. Интенсивное химическое травление сильнолокализованных полос сдвига обусловлено сегрегацией атомов металлоидов (бора и кремния) на неконтактной поверхности ленты.

7. Экспериментальные данные трансформации структуры АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$ , подвергнутого КВД в камере Бриджмена. Сравнительный анализ степени проявления и природы эффектов упрочнения, изменения коррозионной стойкости и магнитных характеристик АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$  при различных видах внешних воздействия (КВД, отжиг, лазерное облучение) в сопоставлении со структурными превращениями.

8. Полученные с помощью времяпролётной масс-спектрометрии, РСА и ПЭМ-исследований результаты трёхстадийной эволюции структуры многослойных АНК, консолидированных из разных АС ( $\text{Fe}_{53.9}\text{Ni}_{26.5}\text{V}_{20.2}$  и  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{V}_{17.2}$ ) в процессе КВД и синергичный эффект их упрочнения (твёрдость композита выше твёрдости его отдельных составляющих).

9. Обнаруженное методами ПЭМ высокого разрешения и РСА явление аморфизации после КВД в приграничных областях межфазных границ в нанолaminaх Cu-Nb и их существенное упрочнение в процессе КВД (троекратное увеличение микротвёрдости):  $HV_{\text{Init}} = 2.28$  ГПа до обработки ( $N = 0$ ),  $HV_{\text{SPD}} = 6.84$  ГПа (после  $N = 4$  оборотов).

10. Разработанные методические подходы и режимы получения АНК с улучшенными свойствами, основанные на возможности создания уникальных структурных состояний путём экстремальных внешних воздействий на твёрдое тело (закалка из расплава, отжиг, большие пластические деформации, лазерного облучения).

**Степень обоснованности научных положений и достоверности полученных результатов** определяется всесторонним анализом выполненных ранее работ на тему исследования, использованием современных методов исследования, применением сертифицированного аналитического и прецизионного научно-исследовательского оборудования, проведением статистической обработки экспериментальных данных, воспроизводимостью и апробацией результатов исследований. Предложенные решения научной проблемы, выводы не противоречат известным положениям и принципам физики конденсированного состояния и материаловедения.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на более чем 80 российских и международных конференциях и семинарах, среди которых International Conference «MELTS» (2021, Ekaterinburg, Russia); International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (2002-2005, St. Petersburg, Russia, 2006, Olsztyn, Poland); XII International Conference on Nanostructured Materials NANO (2014, Moscow, Russia); Russian-Chinese Symposium «New Materials and Technologies» (2007, Astrakhan, 2015, Kazan, Russia); International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (2020, Sevastopol, Russia); Петербургские чтения по проблемам прочности (2005, 2006, 2014, 2016, 2018, Санкт-Петербург); Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (2006, 2012, 2014, 2016, 2018, 2021, Москва); Национальная конференция по росту кристаллов (2006, Москва); Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (2006, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020, 2022, Черногловка); Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (2005-2007, 2010, 2011, 2013, 2014, 2016-2022, Вологда, Белгород, Харьков, Екатеринбург, Севастополь, Пермь, Тольятти, Витебск); Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии» (2011, 2013, 2015, 2017, Санкт-Петербург); Международная конференция «Деформация и разрушение

материалов» (2011, 2015, 2017, 2019, Москва); Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (2014, 2016, Санкт-Петербург); Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (2006, 2016, Тольятти); Международная школа «Физическое материаловедение» (2006, 2007, 2011, 2016, 2017, 2019, 2021, Тольятти); Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (2007, 2011, Тамбов); Всероссийская конференция по наноматериалам (2007, 2011, 2013, 2016, 2020, Новосибирск, Звенигород, Москва); Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (2013, 2015, 2017, 2019, 2021, Москва); Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (2015, 2017, 2019, 2021, Витебск, Брест, Минск – Беларусь); Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» (2006, 2015, Самара); Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (2011, 2022, Москва); Всероссийская конференция студентов-физиков и молодых учёных (2006, Новосибирск); II Международная научная конференция «Инновационная деятельность предприятий по исследованию, обработке и получению современных материалов и сплавов» (2011, Орск); Российская школа-конференция молодых учёных и преподавателей «Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия медицинского назначения» (2006, Белгород); Российская научно-техническая конференция «Физические свойства металлов и сплавов» (2005, Екатеринбург); 4-ая Международная научная конференция «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование» (2005, Алма-Ата, Казахстан); семинар «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий» (2005, Обнинск); Международная научно-практическая конференция «Проблемы прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий» (2021, Новокузнецк); II Международная конференция «Физика конденсированных состояний» (2021,

Черноголовка); Международная конференция «Физика и технологии перспективных материалов» (2021, Уфа); IX Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (2021, Воронеж); Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (2022, Улан-Удэ); Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (2022, Уфа).

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» (отрасль науки – физико-математические): п.1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления; п.3. Теоретическое и экспериментальное изучение свойств конденсированных веществ в экстремальном состоянии (сильное сжатие, ударные воздействия, сильные магнитные поля, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовых диаграмм состояния; п.4. Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ; п.6. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

**Связь работы с научными программами и темами.** Актуальность работы подтверждена конкурсной поддержкой Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научно-исследовательских проектов, в том числе: РНФ № 14-12-00170 (2014-2018 гг.), РФФИ № 20-08-00341 «а» (2020-2022 гг.), № 17-02-00402 «а» (2017-2019 гг.), № 14-02-00075 «а» (2014-2016 гг.), № 12-02-31600 «мол\_а» (2012-2013 гг.),

№ 12-02-00748 «а» (2012-2014 гг.), № 11-02-12063 «офи-м-2011» (2011-2012 гг.), № 09-02-91348 «ННИО\_а» (2009-2010 гг.), № 06-02-17075 «а» (2006-2008 гг.), № 05-01-00215 «а» (2005-2007 гг.), № 01-01-00403 «а» (2001-2003 гг.), а также издание книги «Нанокристаллы, закалённые из расплава» – грант РФФИ № 11-02-07016 «д» (2011-2012 гг.).

Автор награждена почётной грамотой Министерства промышленности и торговли Российской Федерации № 65 п от 16.04.2019 г.

**Публикации.** Автором опубликовано по теме диссертации в открытой печати 51 работа. Основное содержание диссертации изложено в главах 5 монографий и 46 статьях журналов из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, или входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования Web of Science / Scopus.

**Личный вклад автора** заключается в формулировке проблемы и постановке общей задачи исследования, выборе объектов исследования, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе экспериментальных данных, теоретической интерпретации и формулировании основных выводов, описании и представлении результатов в публикациях, где вклад автора определяющий. Обсуждение результатов исследований проводилось совместно с соавторами публикаций.

Работа выполнена в лабораториях ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина».

Автор выражает свою глубокую признательность за практическую помощь и поддержку коллегам из ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», ИФТТ РАН, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, НИТУ «МИСиС», НИЯУ «МИФИ», ТГУ им. Г.Р. Державина, без которых данная работа не могла состояться: д.ф.-м.н. Глезеру А.А., к.ф.-м.н. Шурыгиной Н.А., к.ф.-м.н. Блиновой Е.Н., к.ф.-м.н. Томчуку А.А., м.н.с. Манаенкову С.Е., м.н.с. Черетаевой А.О. к.ф.-м.н. Вахрушеву В.О., к.т.н. Ковалёву А.И., к.т.н. Внукову В.И., чл.-корр. РАН, д.т.н. Карпову М.М., акад. РАН, д.т.н. Григоровичу К.В.,

к.т.н. Черногоровой О.П., к.т.н. Чуевой Т.Р., д.ф.-м.н. Штанскому Д.В., к.ф.-м.н. Савченко Е.С., к.т.н. Щетинину И.В., к.т.н. Горшенкову М.В., Железному М.В., к.ф.-м.н. Иванову А.А., к.ф.-м.н. Шелякову А.В., д.ф.-м.н. Фёдорову В.А., к.ф.-м.н. Плужниковой Т.Н., д.ф.-м.н. Дмитриевскому А.А.

**Объём и структура диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 393 наименований и списка условных сокращений и аббревиатур. Работа изложена на 267 страницах, включая 114 рисунков, 20 таблиц.

# **ГЛАВА 1 СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ОТКЛИК СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

## **1.1 Постановка вопроса и методические аспекты**

Аморфные сплавы (АС) обладают уникальными и важными практическими свойствами за счёт необычного структурного состояния с преобладанием ближнего порядка в расположении атомов и отсутствием трансляционной симметрии на дальние расстояния [10, 104, 105]. Одной из главных проблем широкого применения этого класса материалов является ограниченный интервал термической стабильности [18, 19]. При внешних воздействиях (в частности, при нагреве) степень структурной неупорядоченности АС снижается: возможны перестройки как в пределах аморфного состояния на стадии структурной релаксации, так и с выделением нанокристаллических фаз на этапе кристаллизации [46, 106-108]. В свою очередь, это ведёт к существенным изменениям свойств АС. В настоящее время остаются актуальными и дискуссионными вопросы, касающиеся вязко-хрупкого перехода АС, их деформационного поведения при переходе из аморфного в нанокристаллическое состояние [8, 46-48, 109]. Пластическая деформация в АС происходит за счёт образования и развития полос сдвига при отсутствии эффектов деформационного упрочнения [14], что обуславливает катастрофический характер разрушения [15, 16, 105]. Повысить прочность и пластичность таких сплавов можно, трансформируя аморфную структуру в квазиаморфную или в частично нанокристаллическую, например, в процессе термической обработки АС [10, 20, 21, 110, 111]. Необычность аморфно-нанокристаллических структур заключается в том, что фазовые составляющие такой системы кардинально отличаются по характеру атомной структуры: кристаллическая составляющая с регулярным расположением атомов и аморфная – с неупорядоченным их расположением в пространстве. Это приводит к ряду эффектов, отражающихся на механическом поведении материалов [46-49]. Ситуация усугубляется, если кристаллическая фаза в аморфно-кристаллическом состоянии имеет наномасштабы. В процессе контролируемого

отжига при заданных температурно-временных интервалах переход из аморфного в кристаллическое состояние будет осуществляться путём образования в аморфной матрице нанокристаллов, что способно привести по существу к образованию естественных аморфно-нанокристаллических композитов с лучшим сочетанием свойств [112-114].

Если представить два крайних случая реализации аморфно-нанокристаллических структур [8, 115]:

- 1) на начальной стадии кристаллизации нанокристаллы с объёмной долей менее 0.3-0.4 однородно распределены в аморфной матрице и не соприкасаются друг с другом;
- 2) на конечной стадии нанокристаллизации нанокристаллы, фактически полностью заполняющие объём и разделены тончайшими аморфными межкристаллитными прослойками

то, между этими предельными случаями может образоваться многообразие аморфно-нанокристаллических структур, механическое поведение которых мало изучено.

В табл. 1.1 приведены геометрические параметры исследованных быстрозакалённых лент АС, использованные диапазоны температур и продолжительности отжига для формирования аморфно-нанокристаллической структуры [116].

**Таблица 1.1** Параметры лент АС и температурно-временные интервалы термической обработки.

Состав, ат. %	Толщина $h$ , мкм	Ширина $b$ , мм	Температурный диапазон отжига $T_{an}$ , К	Диапазон времени выдержки $t_{выд}$ , мин – час
$Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$	30	20	323-898	10-30 мин
$Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$	25	10	373-973	10-30 мин
$Fe_{60.8}Co_{20.2}B_{14}Si_5$	20	10	323-923	10-30 мин
$Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$	25	10	373-798	10-30 мин
$Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$	20	10	523-723	30 мин – 2 ч
$Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$	20	10	523-723	30 мин – 2 ч
$Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$	35	5	713-793	30 мин – 2 ч
$Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$	25	15	723-883	30 мин – 2 ч



В большом числе экспериментов эволюцию свойств и структурные изменения исследовали на одних и тех же образцах АС. Выбор аморфных сплавов проводился исходя из следующих соображений [116]:

- для изучения общих закономерностей кристаллизации наряду с простыми «модельными» системами (типа Fe-Ni-B), в которых выделялись две, три фазы (что упрощало интерпретацию результатов), были выбраны и многокомпонентные сплавы, при кристаллизации которых формируются сложные структуры. Основными химическими элементами АС являлись кобальт, железо, никель, а в роли дополнительных (металлов и металлоидов) использовались элементы, отличающиеся растворимостью в кристаллической решётке базового металлического компонента сплава;
- составы сплавов подобраны так, чтобы можно было ожидать реализацию разных механизмов кристаллизации (эвтектическую или первичную);
- важно было выяснить, являются ли обнаруженные явления типичными или они свойственны только для конкретной системы.

Изучение структурно-чувствительных свойств АС позволит анализировать процессы их СР и кристаллизации [65, 70, 117-120]. Изучение магнитных характеристик особо важно, поскольку АС используются в электромагнитных экранах, в сердечниках трансформаторов, в магнитных датчиках [65, 121, 122]. Явление потери пластичности АС вызывает серьёзный научный интерес, так как ограничивает диапазоны допустимых температурных режимов обработок и эксплуатации, при которых сохраняется уникальный комплекс физико-механических свойств [123-127]. Исследование сопротивления к коррозии АС также актуальны для возможности прогнозирования поведения поверхностных слоёв в естественных или агрессивных средах и предотвращения преждевременной утраты свойств [128-130].

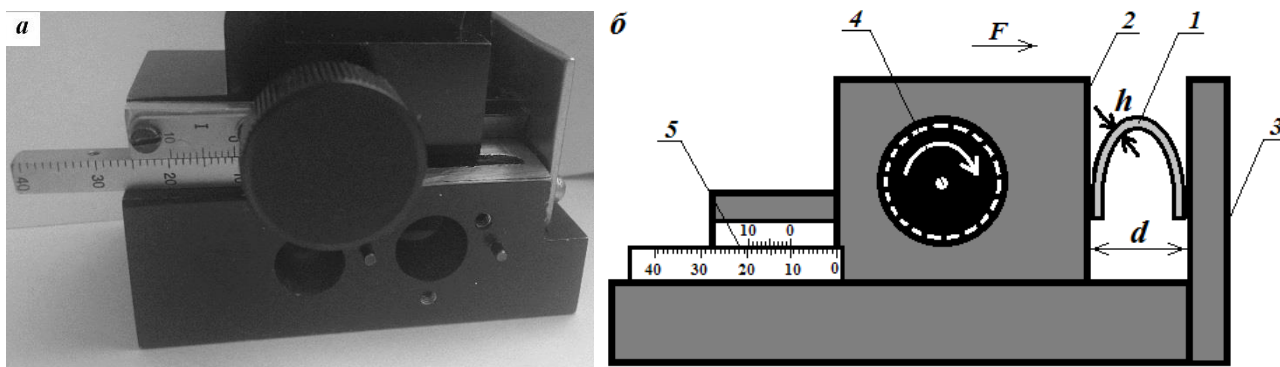
С учётом вышеизложенного целью данного раздела работы являлось детальное изучение трансформации структуры и изменения комплекса свойств для группы АС на основе кобальта и железа после отжига, а также выявление необходимых условий термической обработки АС для получения аморфно-

кристаллических композитов, обладающих оптимальным сочетанием физико-химических свойств.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на модульном термическом анализаторе SETSYS Evolution-1750 (SETARAM Instrumentation, Франция).

Кривые растяжения ленточных образцов АС длиной 65 мм снимали на электромеханической машине для статических испытаний Instron-5565 (Instron, ITW Ltd., США) со скоростью 0.1 мм/мин.

Характерной чертой АС, полученных методом спиннингования, является наличие отпускной хрупкости, т.е. резкого снижения пластичности материала при достижении определённой температуры  $T_f$  в пределах устойчивости аморфного состояния [18, 63]. Традиционной и стандартной методикой для оценки пластичности АС является метод на изгиб ( $U$ -метод) [127, 131-135]. В данном методе с помощью специально созданного измерительного устройства (рис. 1.1а) определялась величина деформации изгибом, при которой происходит хрупкое разрушение АС. Для этого образец 1 помещается между двумя плоскопараллельными пластинами 2 и 3 устройства (рис. 1.1б).



**Рис. 1.1** Фото (а) и схема устройства для  $U$ -метода (б): 1 – образец АС, 2 – подвижная пластина, 3 – неподвижная пластина, 4 – микрометрический винт, 5 – линейка с нониусом.

При сближении пластин с постоянной скоростью определяется расстояние  $d$  между ними, при котором изогнутый образец разрушается. За меру пластичности  $\varepsilon_f$  принимается отношение [131, 136-138]:

$$\varepsilon_f = h/(d - h) \quad (1.1)$$

где  $h$  – толщина ленты.

Температура вязко-хрупкого перехода  $T_f$  вычисляется как средняя температура от  $T_1$  и  $T_2$ , где  $T_1$  – наибольшая температура отжига, при которой ещё  $\varepsilon_f = 1$ ,  $T_2$  – наиболее низкая фиксируемая температура, при которой происходит резкий спад пластичности ( $\varepsilon_f \rightarrow 0$ ).

Микротвёрдость образцов АС измеряли при индентировании пирамидой Виккерса с использованием микротвердомера ПМТ-3М (ЛОМО, Россия) при нагрузке на индентор не более 0.4 Н.

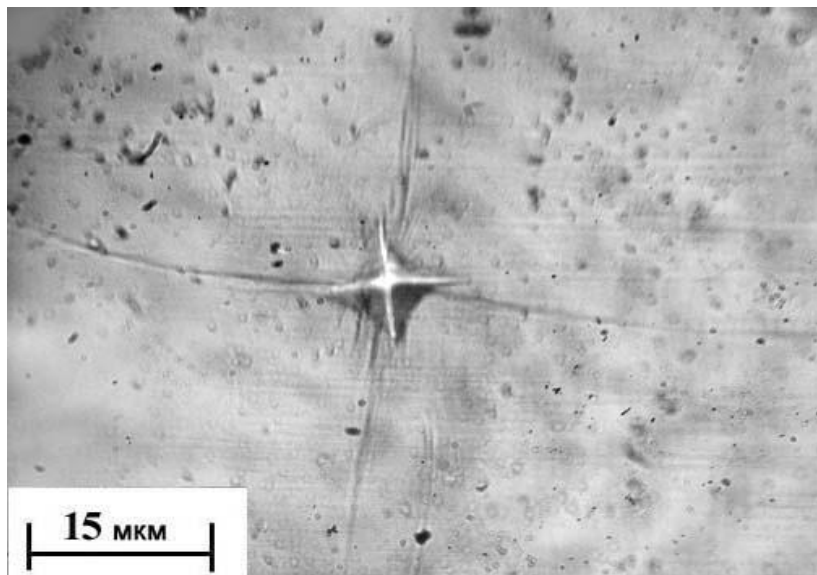
Для традиционных методов определения параметра трещиностойкости  $K_{1c}$  – трёх- или четырёхточечный изгиб с надрезом, внецентренное растяжение, двойное кручение и прочие [139] необходимо проведение трудоемких, поэтапных стадий механической обработки, наличия специального испытательного оборудования, большого количества экспериментальных образцов заданной формы (с надрезами, вырезанными отверстиями, слоями). К ленточным АС обычные методы оценки вязкости разрушения неприемлемы. В связи с этим, индентирование является достаточно перспективным методом механических испытаний, который позволяет осуществлять исследования  $K_{1c}$  без катастрофического макроразрушения тонких образцов АС с их ограниченными размерами [131, 140-143].

Известны обоснованные рядом исследований формулы, связывающие  $K_{1c}$  материала образца с критической нагрузкой для стадии зарождения трещины и с размерами трещины для стадии её распространения, которые используются при микроиспытаниях на трещиностойкость хрупких материалов [144-149].

В данной работе локальным нагружением АС удалось оценить важный количественный критерий вязкости разрушения АС в ранее недоступном для других методов температурном интервале от отпускной хрупкости (в области существования аморфного состояния) до стадии нанокристаллизации, используя полуэмпирическое соотношение [131, 146, 150-152]:

$$K_{1c} = A \cdot \left( \frac{E}{HV} \right)^{1/2} \cdot \frac{P}{C^{3/2}}, \quad (1.2)$$

где  $A = 0.016$  – подобранный эмпирически калибровочный коэффициент пропорциональности для тонких лент АС;  $E$  – модуль Юнга, измеренный динамическим методом индентирования на установке NanoIndenter G200 (MTS NanoInstruments, США);  $HV$  – микротвёрдость по Виккерсу;  $P$  – критическая нагрузка появления радиальных трещин в процессе локального нагружения АС;  $C$  – средняя длина трещин (рис. 1.2).



**Рис. 1.2** Характерный отпечаток на поверхности АС для измерения длин трещин после индентирования.

С учётом незначительных уточнений и вариаций [148, 153-155] формула (1.2) применяется для разных материалов и демонстрирует удовлетворительное согласие с данными разрушающих макроиспытаний.

Магнитных свойства были исследованы при комнатной температуре на вибромагнетометрах VSM 250 (Xiamen Dexing Magnet Tech. Co., Китай) и VSM 7407 (LakeShore Cryotronics, Inc.). В результате измерений были получены петли гистерезиса, из которых определялись удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ) и коэрцитивная сила по намагниченности ( $H_c$ ).

Электрохимические испытания для изучения коррозионной стойкости проводили в трёхэлектродной ячейке с разделёнными пространствами в нейтральном электролите  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 моль/л). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридом калия хлорид-серебряный электрод.

Хронопотенциометрические и поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата IPC-Pro 3A со скоростью развертки  $V_E = 1$  мВ/с. Для определения потенциала свободной коррозии ( $E_{cor}$ ) образцы выдерживали в коррозионной среде без поляризации в течение 1 часа.

Морфологию поверхности АС изучали на оптическом (МИМ-7, Россия) и сканирующем электронном микроскопе Phenom XL (Thermo Scientific, США).

Аморфную и кристаллическую фазы в сплавах идентифицировали с помощью ПЭМ-исследований на микроскопе JEM 1400 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 120 кВ и рентгеновской съёмки на многофункциональном дифрактометре ULTIMA IV (Rigaku, Япония).

Для определения структурных параметров (среднего размера, объёмной плотности и объёмной доли) кристаллической фазы, выделяющейся в аморфной матрице при внешних воздействиях, тщательно изучены многочисленные ПЭМ-изображения структуры АС с применением программы ImageJ. Оценка линейных размеров нанокристаллов осуществлялся методом секущих. Расчёт степени кристалличности (объёмной плотности  $N_V$  и объёмной доли  $V_V$  кристаллических частиц) осуществлялась по следующим формулам:

$$N_V = \frac{N_A}{h + \frac{\pi \cdot d}{2}}, \quad (1.3)$$

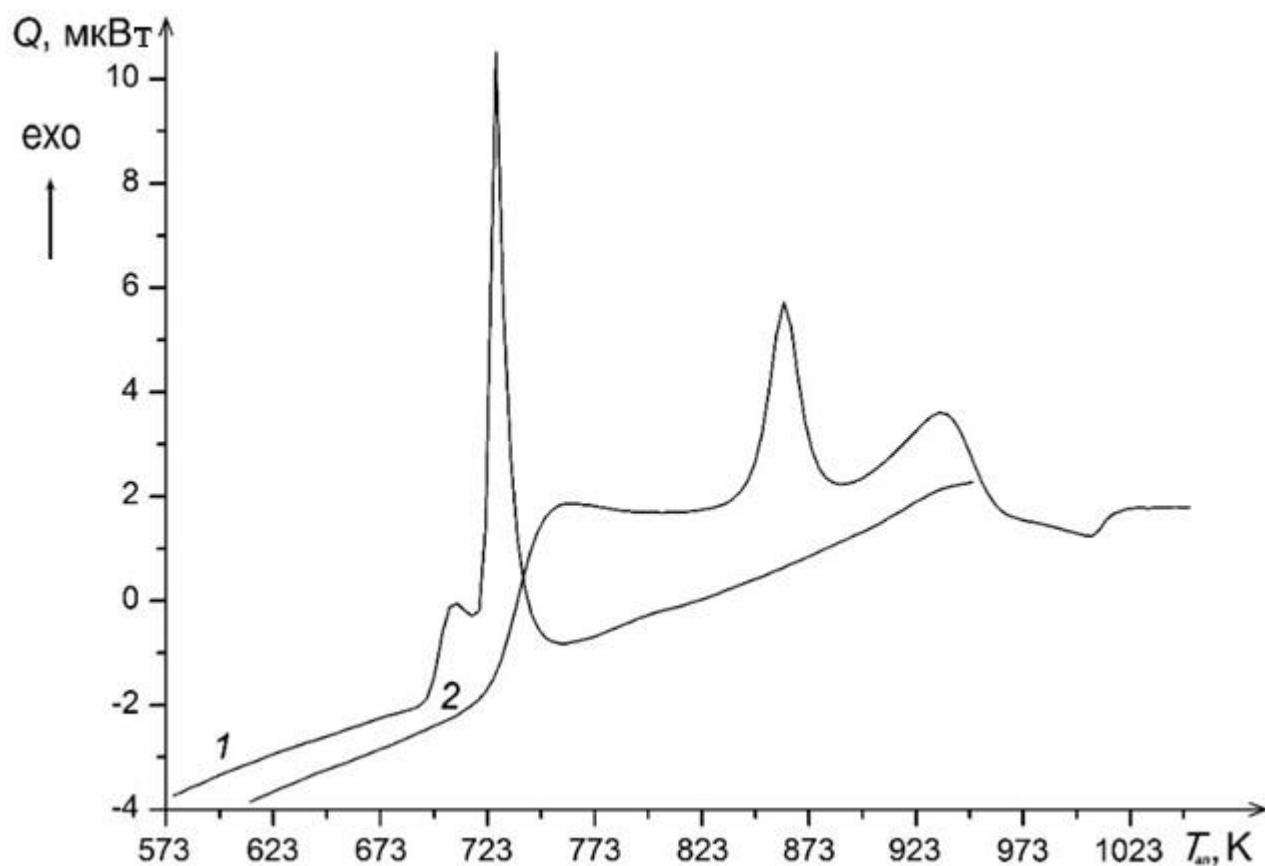
$$V_V = \frac{\pi \cdot D^3 \cdot N_V}{6}, \quad (1.4)$$

где  $N_A$  – поверхностная плотность, т.е. число частиц на просмотренной площади,  $h$  – толщина фольги для ПЭМ-исследований,  $d$  – средний размер частиц на плоскости,  $D$  – реальный средний размер частиц (в объёме) [156].

Таким образом, комплексно анализируя ПЭМ-изображения и рентгенограммы, можно достаточно точно оценить степень кристалличности локально, и в пределах одного исследуемого образца отследить как объёмная доля нанокристаллов меняется при переходе от аморфного состояния к нанокристаллическому.

## 1.2 Эволюция структуры и механическое поведение аморфных сплавов $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ и $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ при отжиге

По данным ДСК, характер кристаллизации исследуемых АС систем Co-Fe-Cr-Si-B и Fe-Ni-B существенно различается. Так, переход АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  в кристаллическое состояние происходит в две стадии: при  $T_{\text{crys1}} = 707$  К,  $T_{\text{crys2}} = 726$  К. Для АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  эффект кристаллизации достаточно протяжённый и состоит из трёх стадий:  $T_{\text{crys1}} = 756$  К,  $T_{\text{crys2}} = 861$  К,  $T_{\text{crys3}} = 933$  К (рис. 1.3).



**Рис. 1.3** Результаты ДСК со скоростью нагрева 10 К/мин:  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  (1) и  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  (2).

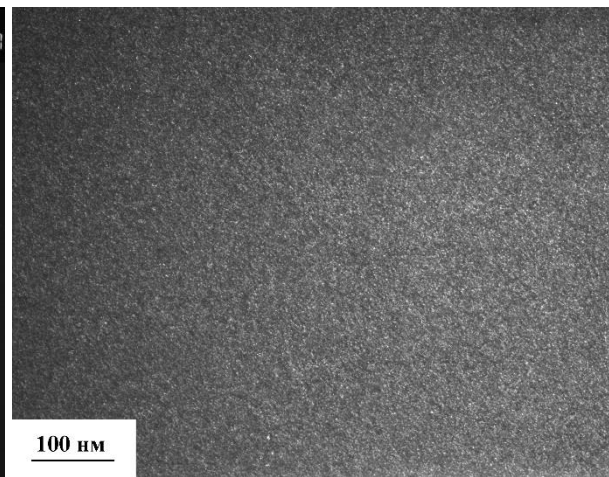
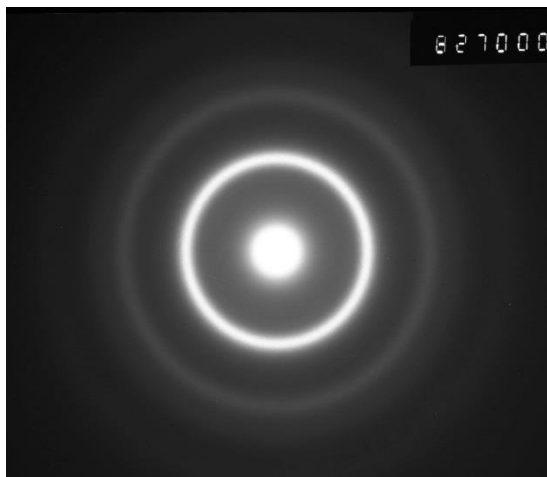
Последовательность структурных превращений в АС после термической обработки представлена в табл. 1.2 на основании детальных исследований с привлечением ПЭМ (рис. 1.4 и рис. 1.5) [157].

**Таблица 1.2** Фазовые превращения в АС после отжига.

Сплав	Температурный диапазон	Фазовый состав
$\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$	$296 \text{ K} \leq T < 723 \text{ K}$	A
	$723 \text{ K} \leq T < 773 \text{ K}$	A + $\alpha$ -Fe
	$773 \text{ K} \leq T < 798 \text{ K}$	A + $\alpha$ -Fe + $\alpha$ -Co
	$798 \text{ K} \leq T \leq 973 \text{ K}$	$\alpha$ -Fe + $\alpha$ -Co + + $\beta$ -Co + $\text{Co}_2\text{B}$ + $\text{Fe}_2\text{B}$
$\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$	$296 \text{ K} \leq T \leq 698 \text{ K}$	A
	$698 \text{ K} < T < 713 \text{ K}$	A + $\alpha$ -Fe
	$713 \text{ K} \leq T < 723 \text{ K}$	A + $\alpha$ -Fe + $\gamma$ -Fe
	$723 \text{ K} \leq T \leq 773 \text{ K}$	$\alpha$ -Fe + $\gamma$ -Fe + FeB + $\text{Fe}_2\text{B}$
<i>Примечание:</i> А – аморфная фаза		

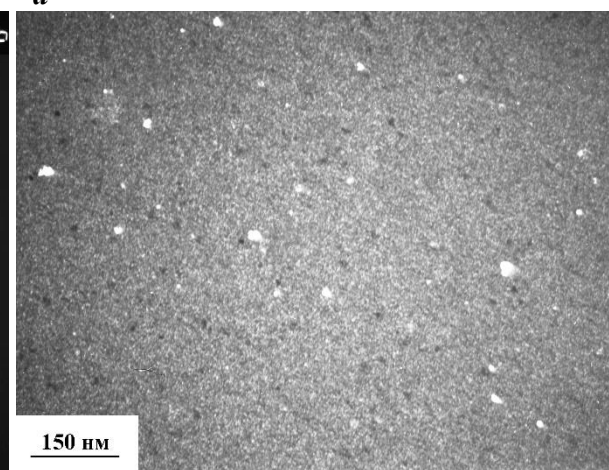
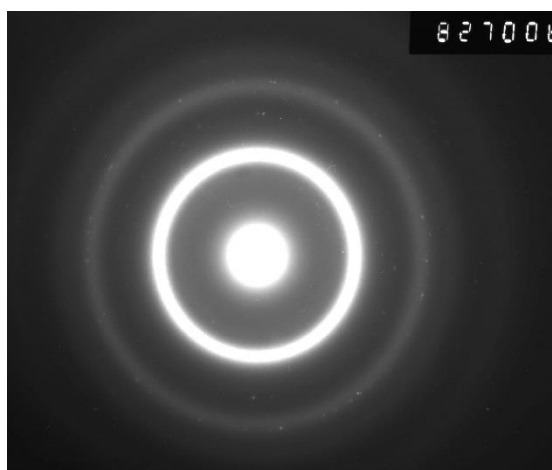
Сплав  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  остаётся аморфным до 723 К (рис. 1.4 а). Далее в аморфной матрице обнаружены первые признаки кристаллизации – нанокристаллы  $\alpha$ -Fe (рис. 1.4 б) с характерным размером от 5 до 25 нм. При отжиге 773 К помимо кристаллической фазы  $\alpha$ -Fe также выделяется  $\alpha$ -Co (рис. 1.4 в) с размером нанокристаллов 5-40 нм. Свыше 798 К в структуре появляются протяжённые участки боридов  $\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ , а также  $\beta$ -Co, АС полностью переходит в нанокристаллическое состояние (рис. 1.4 г). В интервале температур от 873 К до 923 К наблюдается заметное увеличение размера зёрен сплава (рис. 1.4 д).

В процессе контролируемого нагрева быстрозакалённого сплава  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  установлено, что его структура аморфна вплоть до 698 К (рис. 1.5 а). Однако, надо отметить, что при приближении температуры отжига к 698 К на электронно-микроскопических изображениях заметны изменения в аморфной матрице. Она становится менее гомогенна, происходит её некоторое "расслоение" (рис. 1.5 б).



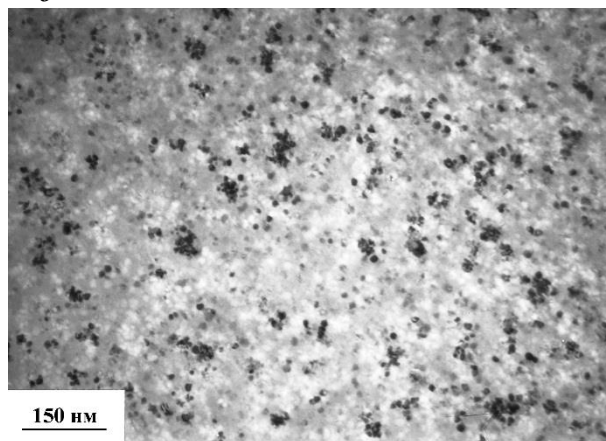
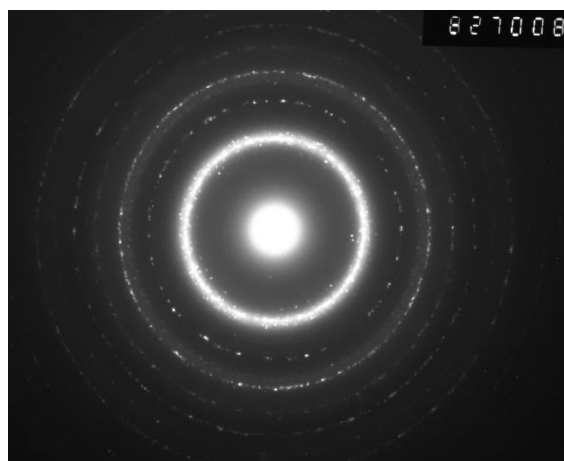
100 nm

*a*

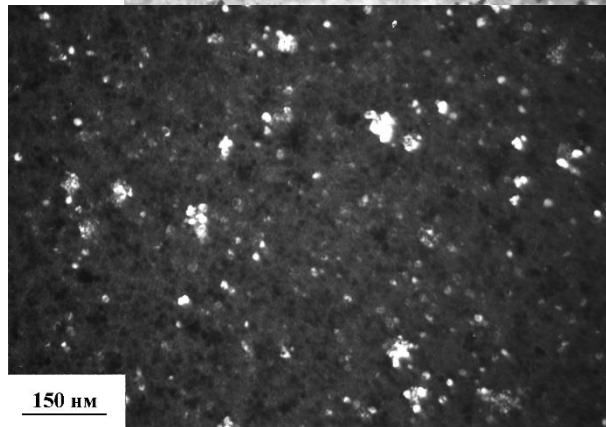


150 nm

*b*



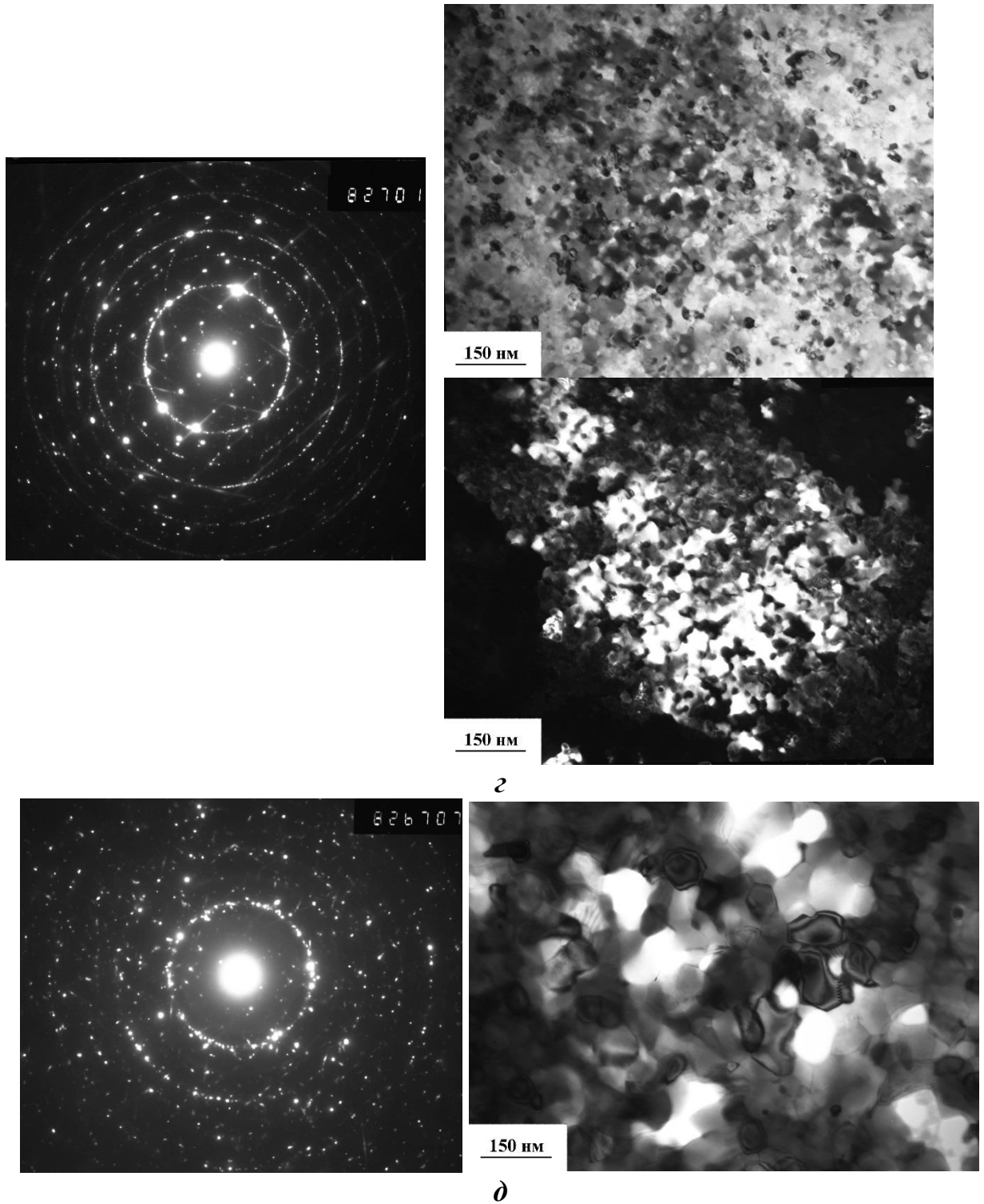
150 nm



150 nm

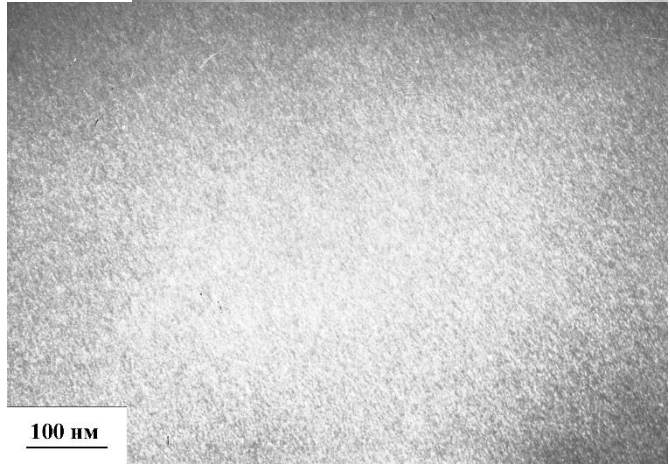
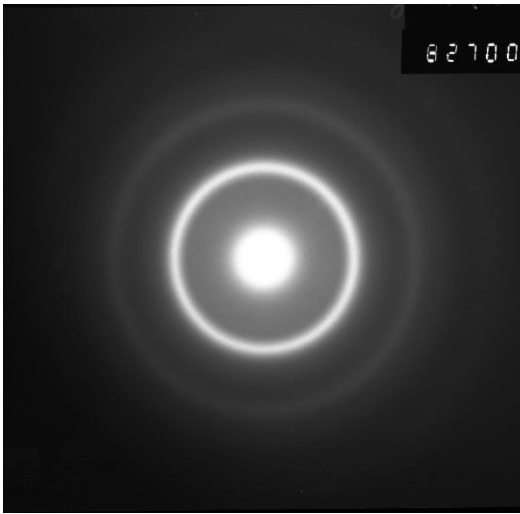
*b*



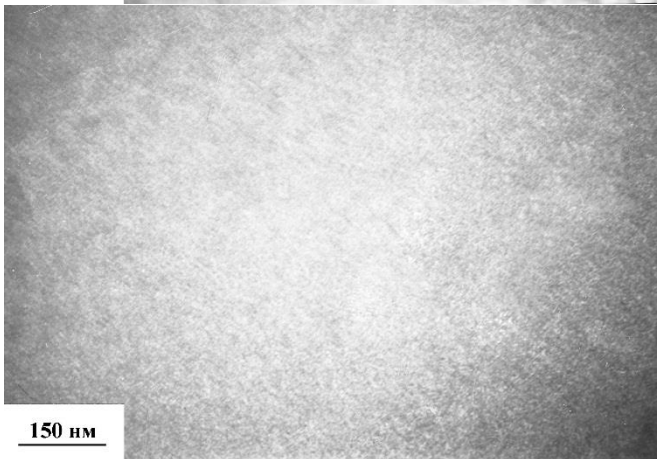
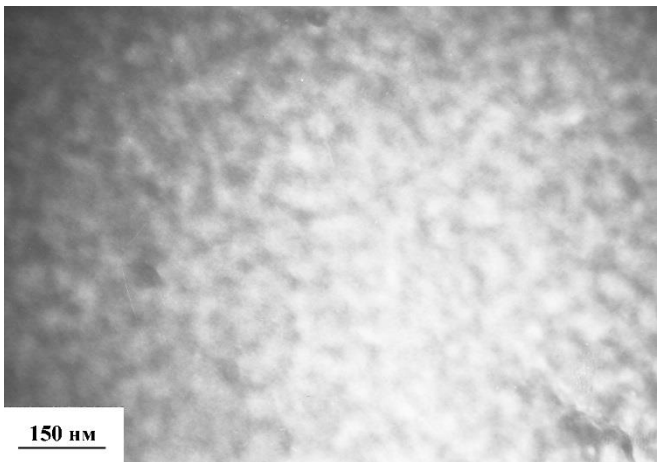
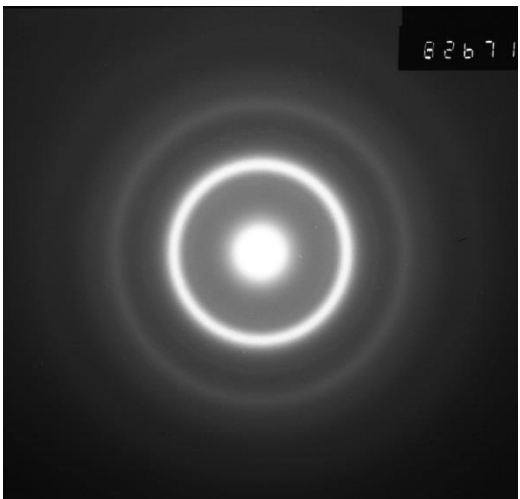


**Рис. 1.4** ПЭМ-изображения изменения структуры АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  после отжига:

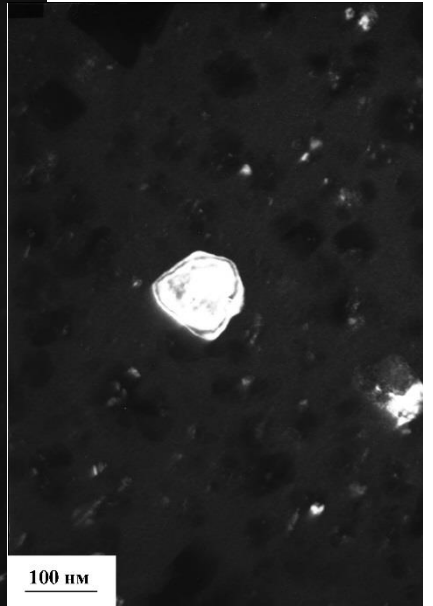
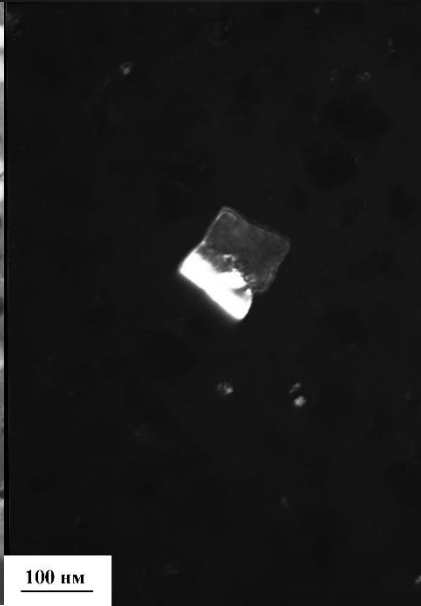
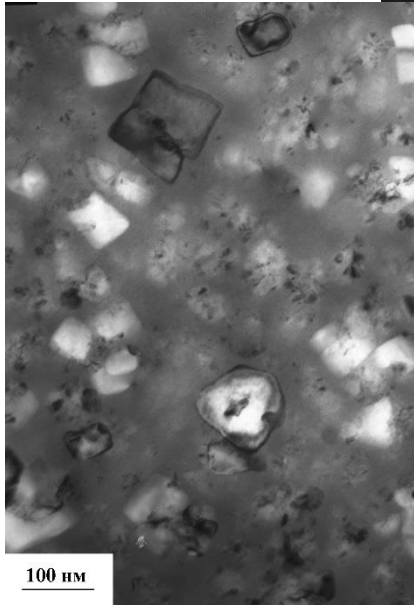
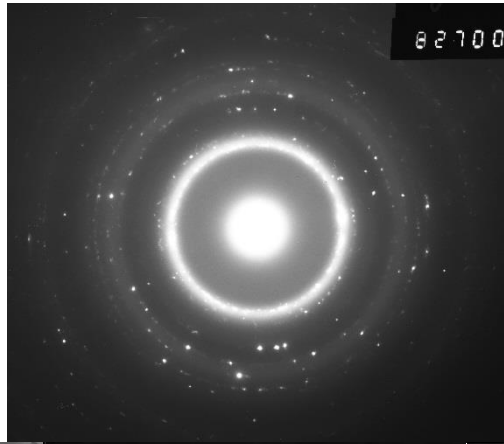
- a* – 623 К (дифракции, тёмное поле);
- б* – 723 К (дифракция, тёмное поле,  $\alpha$ -Fe);
- в* – 773 К (дифракция, светлое и тёмное поле,  $\alpha$ -Co);
- г* – 823 К (дифракция, светлое и тёмное поле, бориды);
- д* – 923 К (дифракция, светлое поле).



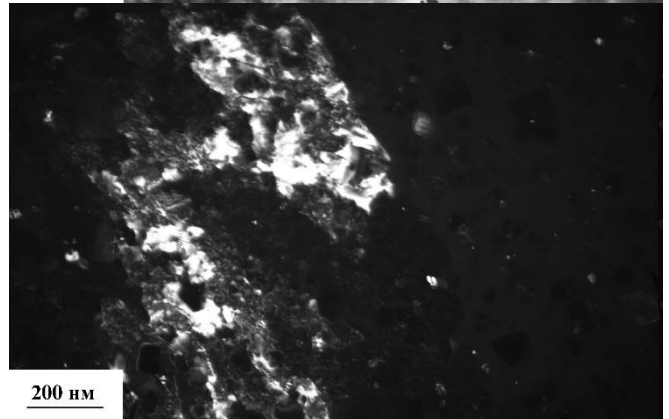
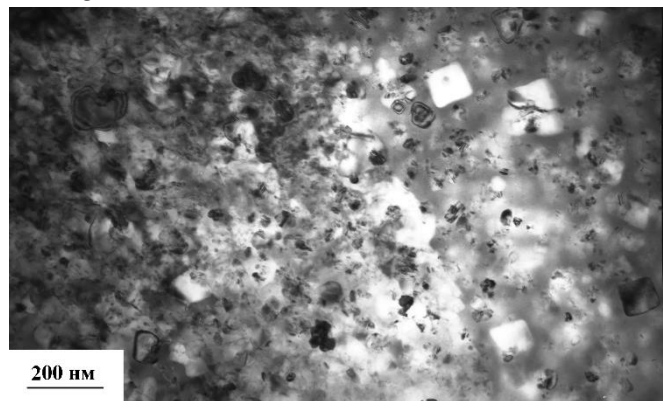
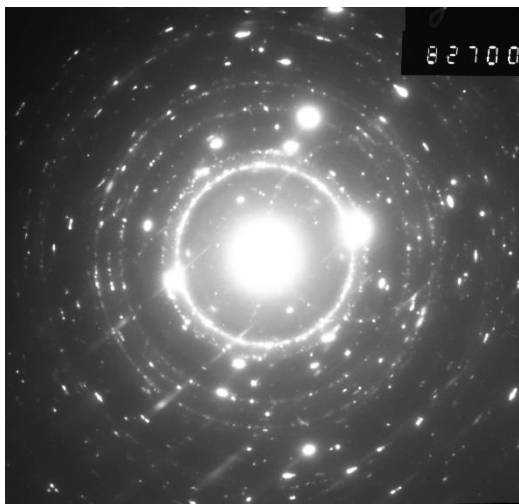
*a*



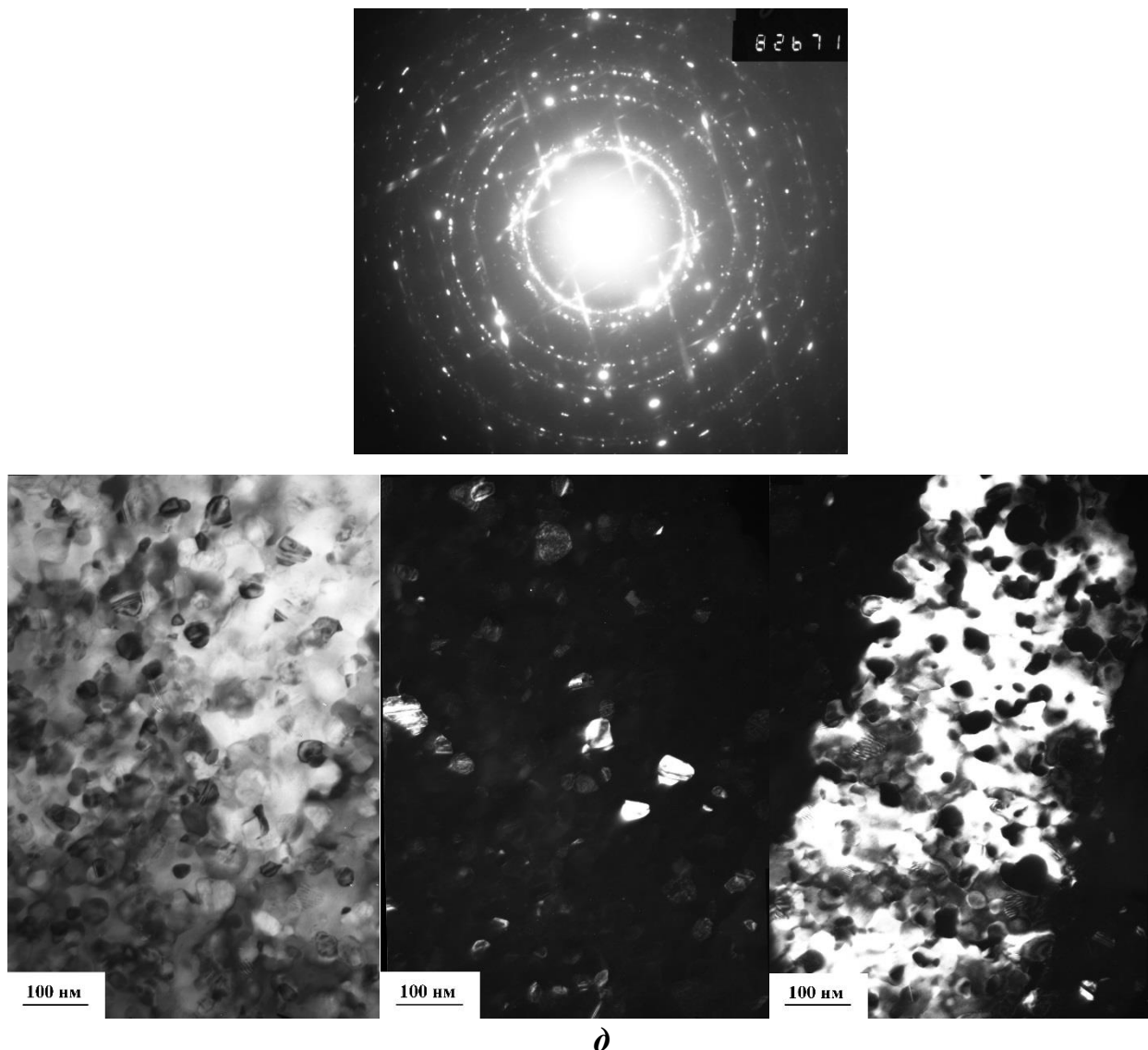
*b*



6



2



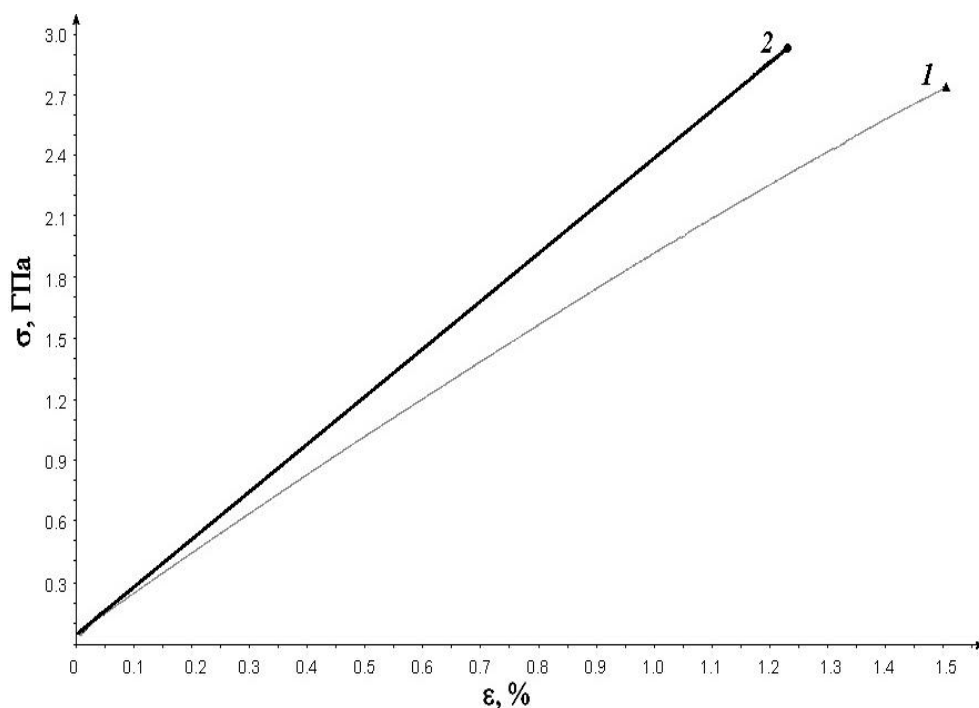
**Рис. 1.5** ПЭМ-изображения изменения структуры АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  после отжига:

- a* – 523 К (дифракция, светлое и тёмное поле);
- б* – 698 К (дифракция, светлое и тёмное поле);
- в* – 713 К (дифракция, светлое и тёмное поле,  $\alpha$ -Fe от точечных рефлексов на линии (200) и  $\gamma$ -Fe на линии (111) соответственно);
- г* – 723 К (дифракция, светлое и тёмное поле, бориды);
- д* – 773 К (дифракция, светлое поле и тёмные поля,  $\gamma$ -Fe от линии (111) и бориды соответственно).

Как и в случае АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17}$ , сплав  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  кристаллизуется по механизму первичной кристаллизации. Первой кристаллической фазой, выявленной при 703 К, является  $\alpha$ -Fe с ОЦК-решёткой, затем обнаружены и нанокристаллы  $\gamma$ -Fe с ГЦК-решёткой (рис. 1.5 в). Частицы  $\alpha$ -фазы имеют на ранних стадиях кристаллизации размер от 30 нм до 120 нм и кубическую форму с чёткими гранями, ориентированными по кристаллографическим плоскостям  $\{100\}$ . В свою очередь частицы  $\gamma$ -фазы, имеющие те же размеры, характеризуются приблизительно равноосной формой. Свыше 723 К в структуре появляются бориды FeB,  $\text{Fe}_2\text{B}$  (рис. 1.5 з, д) и сплав переходит в полностью кристаллическое состояние. При  $T \geq 773$  К доля боридов заметно увеличивается (рис. 1.5 д).

Арсеналом методов механических испытаний, адаптированных для тонких лент изучен комплекс свойств АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  и  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  [116, 157].

На основании проведенных исследований по растяжению (рис. 1.6) и индентированию исходных ленточных образцов АС при комнатной температуре установлены значения их механических характеристик (табл. 1.3).

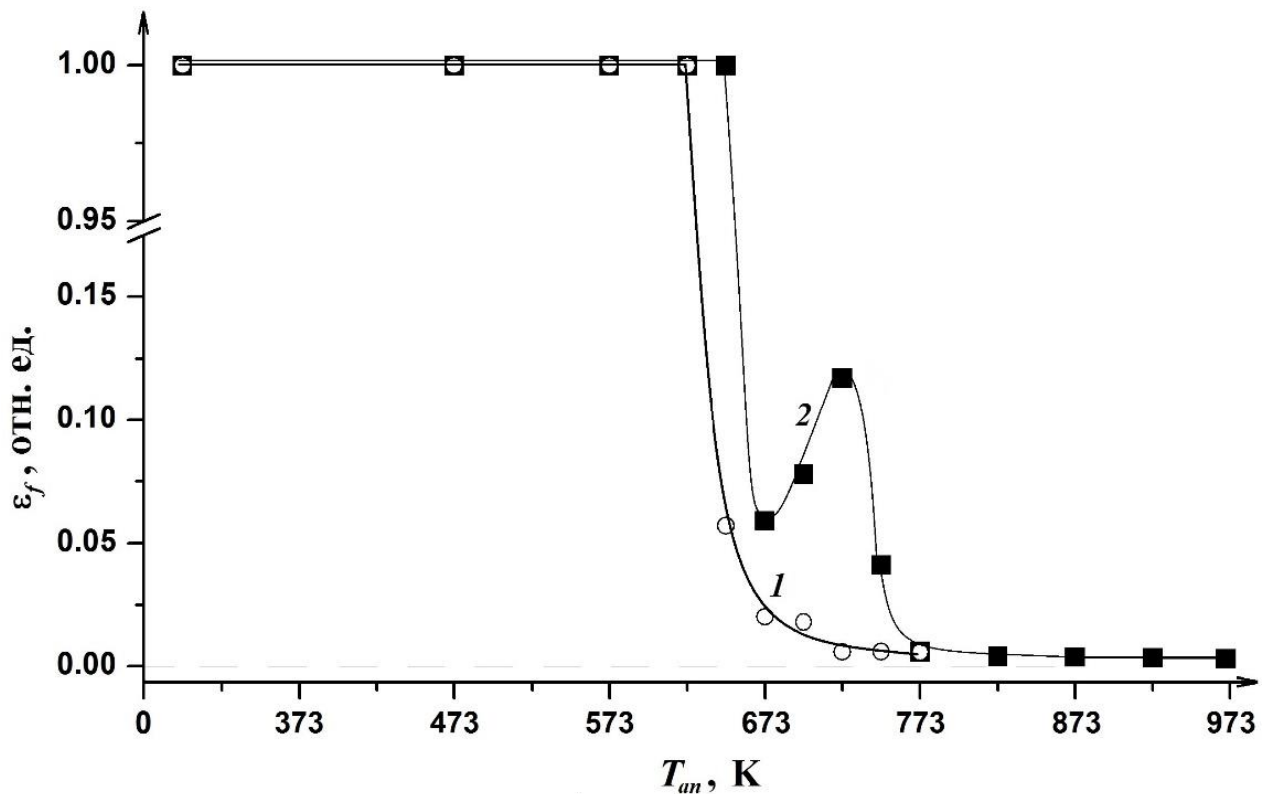


**Рис. 1.6** Кривая "напряжение-деформация" для АС: 1 –  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ ; 2 –  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ .

**Таблица 1.3** Механические свойства АС (без обработки).

Состав	$\sigma_r$ , ГПа	$E$ , ГПа	$HV$ , ГПа
$Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$	2.74	181	8.5
$Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$	2.94	239	9.1

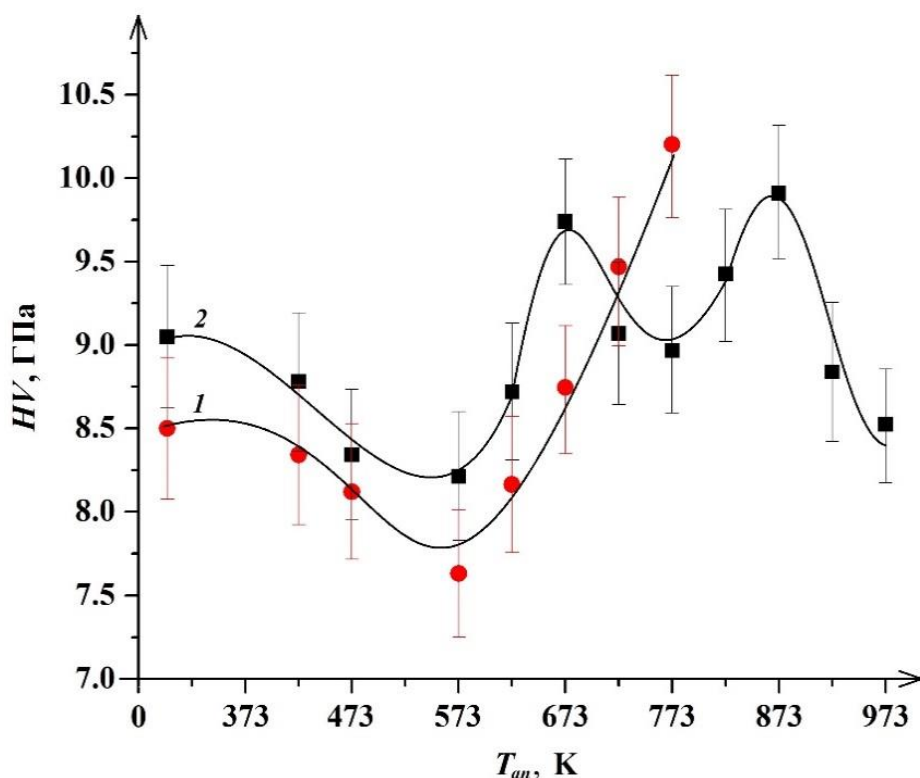
Охрупчивание. Исходя из данных, представленных на рис. 1.7, оба АС испытывают вязко-хрупкий переход при следующих температурах:  $T_{f1} \approx 636$  К – для  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$ ,  $T_{f2} \approx 661$  К – для  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ .



**Рис. 1.7** Влияние термообработки на пластичность АС: 1 –  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$ ; 2 –  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ .

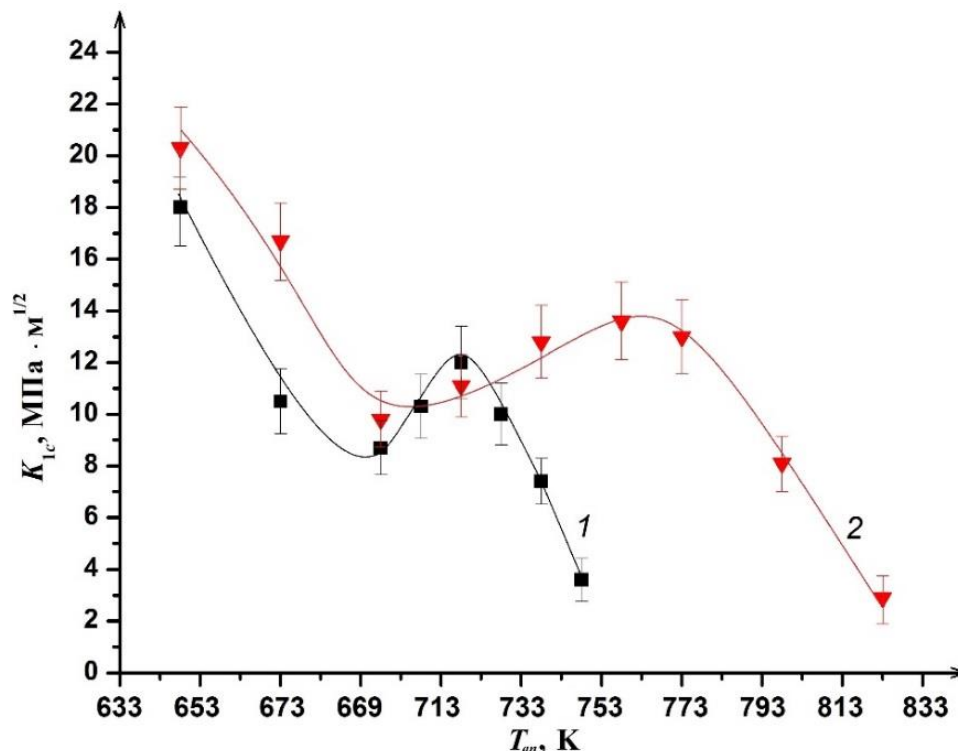
В сопоставлении с результатами калориметрии (рис. 1.3) видно, что сплавы охрупчиваются в процессе структурной релаксации, при температурах ниже  $T_{crys}$ . Потеря пластичности АС системы Fe-Ni-B проходит одностадийно, в отличие от АС системы Co-Fe-Cr-Si-B, в котором установлены две стадии спада с некоторым возрастанием параметра  $\epsilon_f$  в докристаллизационном интервале температур от 673 К до 723 К (рис. 1.7).

Упрочнение. Изменение микротвёрдости имеет немонотонный характер для обоих сплавов (рис. 1.8). До 573 К поведение их  $HV$  схоже, т.е. наблюдается снижение данной характеристики на 9-10 % относительно исходных значений. Выше 573 К для АС  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  отмечается рост микротвёрдости вплоть до полной кристаллизации. Для сплава  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$  дальнейшее повышение температуры приводит к двум максимумам  $HV$  (первый пик – при 673 К, второй – при 873 К), а этапы разупрочнения соответствуют интервалам  $673\text{ К} < T_{an} < 773\text{ К}$  и  $873\text{ К} < T_{an} < 973\text{ К}$ .



**Рис. 1.8** Влияние термообработки на микротвёрдость АС: 1 –  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$ , 2 –  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ .

Пластификация. Исследования АС после термической обработки показали, что для них присущ пластифицирующий эффект – рост параметра  $K_{1c}$  в диапазонах температур от 698 К до 718 К – для  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  и от 698 К до 758 К – для  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$  (рис. 1.9). Последующее за пластификацией снижение трещиностойкости с увеличением температуры обусловлено появлением в структуре боридов (табл. 1.2, рис. 1.4 з, рис. 1.5 з), оказывающих активное охрупчивающее воздействие на оба сплавы.



**Рис. 1.9** Температурная зависимость трещиностойкости АС: 1 –  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ , 2 –  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17}$ .

Остановимся более подробно на каждом из трёх наблюдаемых явлений (отпускной хрупкости, упрочнении и пластификации) при термической обработке различных АС.

### 1.3 Явление охрупчивания

Явление охрупчивания, т.е. потеря способности к пластической деформации на макроскопическом уровне после отжига в пределах существования аморфного состояния, хорошо известно для АС типа металл-металлоид [8, 63, 158, 159]. По мнению Кимуры и Масумото [160] резкое снижение вязкости разрушения обусловлено структурными перестройками в аморфной матрице. Они ведут к интенсивному падению так называемого «напряжения микроразрушения», иными словами, к резкому уменьшению внешнего напряжения, при котором начинают самопроизвольно развиваться квазихрупкие трещины. При этом согласно авторам работы [160], склонность к образованию полос сдвига, т.е. склонность к пластическому течению, в аморфной матрице не снижается.



Разница между сплавами (рис. 1.7) относительно хода зависимостей  $\epsilon_f(T)$  связана с различной скоростью закалки в процессе их получения – более высокая скорость  $2.6 \times 10^6$  К/с (для АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ ) приводит к одноэтапному снижению пластичности, а более низкая  $1.0 \times 10^6$  К/с (для АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ ) – к двум стадиям спада  $\epsilon_f$ .

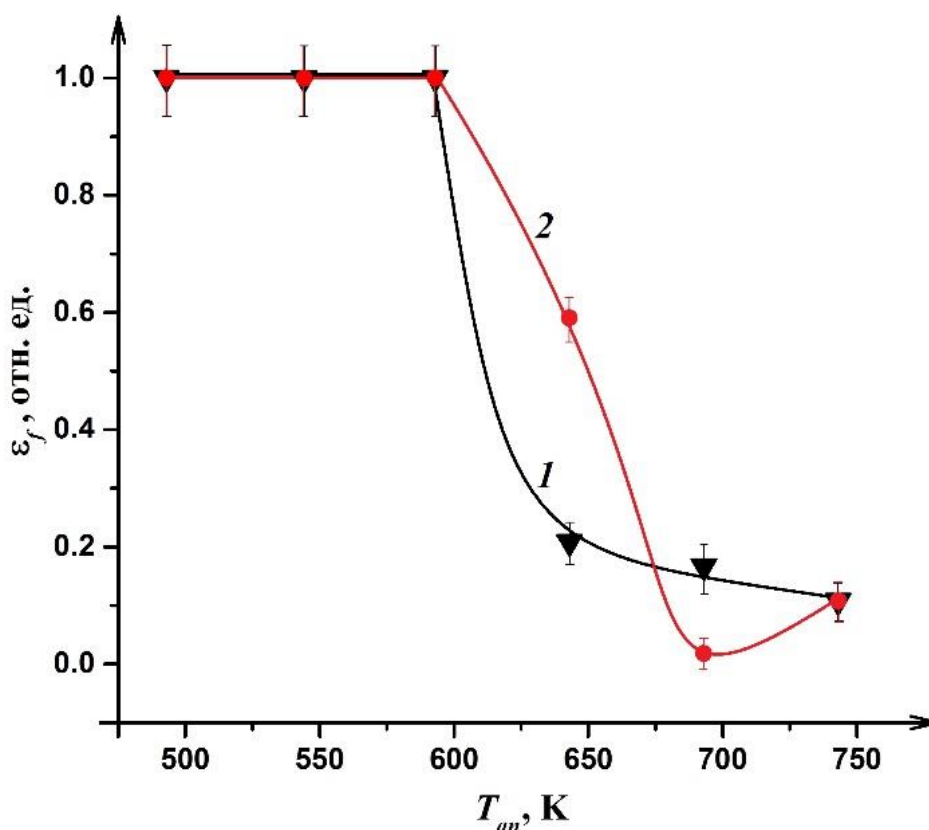
В целом, природа хрупкости АС достаточно сложна и обусловлена рядом причин: составом сплава, скоростью закалки, условиями отжига [161-164]. В свою очередь скорость закалки также связана с максимальной толщиной АС, получаемых на специальном оборудовании. Это позволяет оценить способность сплавов к аморфизации [165].

Существенный вклад в процесс охрупчивания вносят атомы неметаллов. Они, благодаря своей способности к быстрой диффузии, в результате отжига могут образовывать скопления, вызывающие локальные напряжения на границе с аморфной матрицей, что стимулирует снижение пластичности областей сегрегаций. Важную роль оказывают и те элементы, которые составляют основу АС. Известно, что кристаллические переходные металлы с ОЦК решёткой более склонны к охрупчиванию чем металлы с ГЦК решёткой. В АС координационное число  $Z \approx 12$ , что соответствует ГЦК / ГПУ структурам. При старении, вызванным отжигом, происходит изменение ближнего порядка, и, соответственно,  $Z$  АС меняется на  $Z$  кристаллического элемента (для сплавов на основе железа одна из первых выделяющихся фаз  $\alpha\text{-Fe}$  с ОЦК решёткой  $Z = 8$ ). При термической обработке в ходе установления порядка, характеризующего ОЦК решётку, в АС могут возникать внутренние напряжения, усиливающие вязко-хрупкий переход.

Кроме того, существуют экспериментальные доказательства, что направление намагничивания изменяется от поперечного к продольному у отожжённых (хрупких) лент [166-168]. Повышение растягивающего напряжения может быть связано с положительными (в объёме) значениями магнитострикции. В связи с этим охрупчивание АС Fe-Ni-B можно объяснить, если предположить наличие областей ОЦК-типа с локальным ближним порядком, включенных в

аморфную матрицу на базе Fe-Ni с инвар-эффектом. Данная матрица имеет маленькое тепловое расширение, тогда как упорядоченные области обладают тепловым расширением, подобным ОЦК-Fe. Такое различие в тепловом расширении способно привести к тепловым напряжениям в АС во время их охлаждения после отжига. АС утратят пластичность, когда тепловое напряжение станет выше, чем критическое напряжение разрушения.

Таким образом, ключевым фактором для охрупчивания аморфных лент после термической обработки могут являться напряжения, вызванные структурным, композиционным или магнитным видом неоднородности [116, 157].



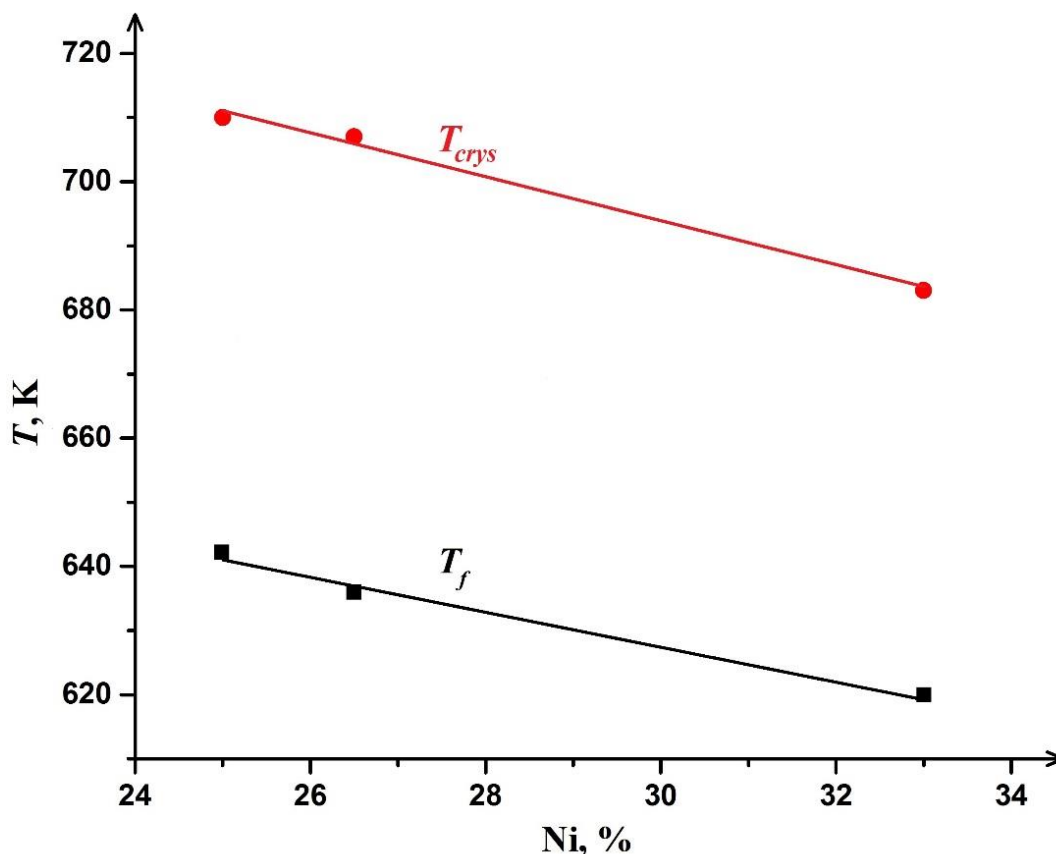
**Рис. 1.10** Поведение пластичности при термической обработке АС: 1 – Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub>, 2 – Fe<sub>58</sub>Ni<sub>25</sub>B<sub>17</sub>.

Анализируя графики  $\epsilon_f(T)$  на рис. 1.7 (кривая 1) и рис. 1.10, можно заключить, что при увеличении содержания никеля в сплавах системы Fe-Ni-B температура вязко-хрупкого перехода линейно снижается наряду с уменьшением

температуры их кристаллизации (табл. 1.4) с коэффициентом корреляции  $r = -0.99$  (рис. 1.11).

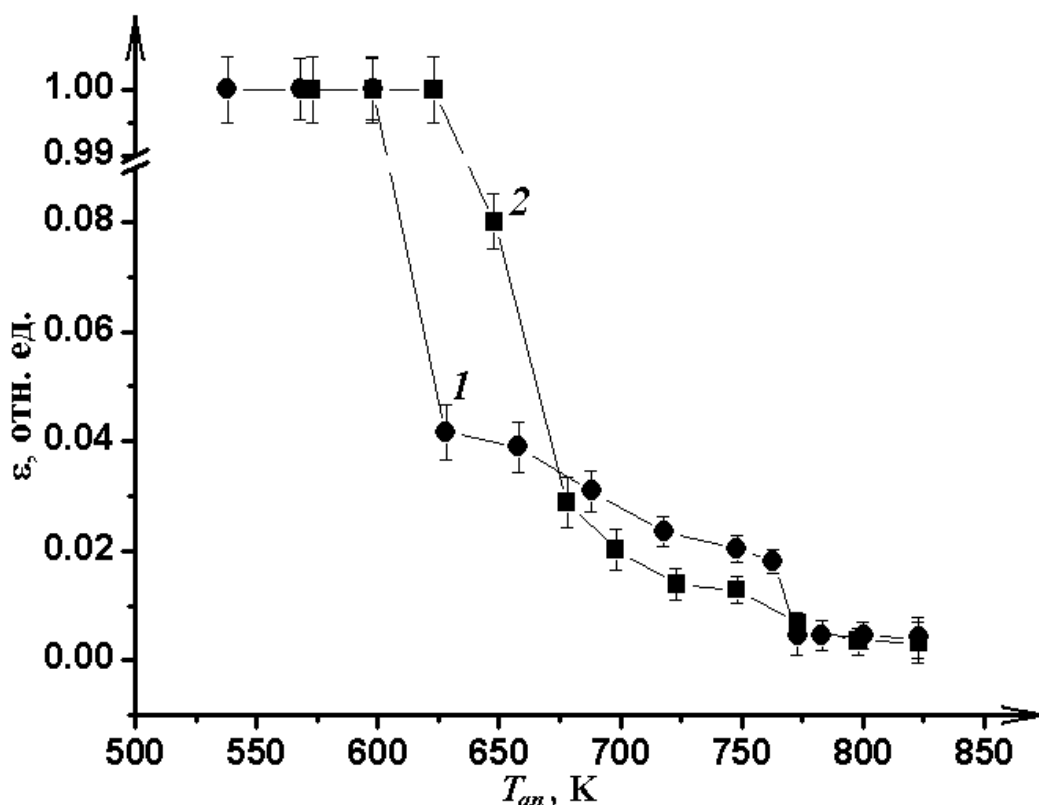
**Таблица 1.4** Температура охрупчивания и кристаллизации АС на основе кобальта и железа.

Сплав, ат. %	$T_f$ , К	$T_{crys}$ , К
$Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$	620	683
$Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$	636	707
$Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$	643	710
$Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$	613	803
$Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$	661	756
$Fe_{60.8}Co_{20.2}B_{14}Si_5$	635	793
$Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$	593	799



**Рис. 1.11** Зависимости температуры вязко-хрупкого перехода ( $T_f$ ) и температуры кристаллизации ( $T_{crys}$ ) от концентрации никеля в сплавах Fe-Ni-B.

Утрата пластичности также наблюдалась нами в АС с содержанием кобальта  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  и  $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$  (рис. 1.12) [116, 151, 169, 170].

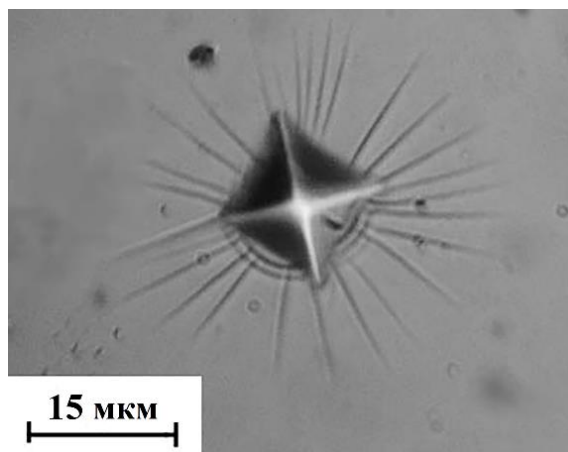


**Рис. 1.12** Поведение пластичности АС при термической обработке: 1 –  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , 2 –  $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$ .

Показано, что оба АС переходят в хрупкое состояние в два этапа: первое существенное снижение  $\epsilon_f$  (от 1.0 до 0.04-0.08) наблюдается при температурах 625 К и 650 К, а второе, менее резкое (от 0.04 – для первого сплава, от 0.08 – для второго сплава и практически до нуля) растягивается на интервал термической обработки 625-775 К и 650-775 К соответственно.

Присутствие в АС нескольких металлоидов при приблизительно равном соотношении железа и кобальта (или минимальной разнице между Fe и Co) приводит к максимальному значению температуры охрупчивания, как в случае  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$   $T_f = 661$  К (рис. 1.7 и табл. 1.4).

Детальный анализ микроотпечатков после индентирования с окружающими их зонами пластической деформации в виде многочисленных расходящихся «лучей» полос сдвига (ПС) (рис. 1.13) позволяет оценить степень локальной пластичности АС.

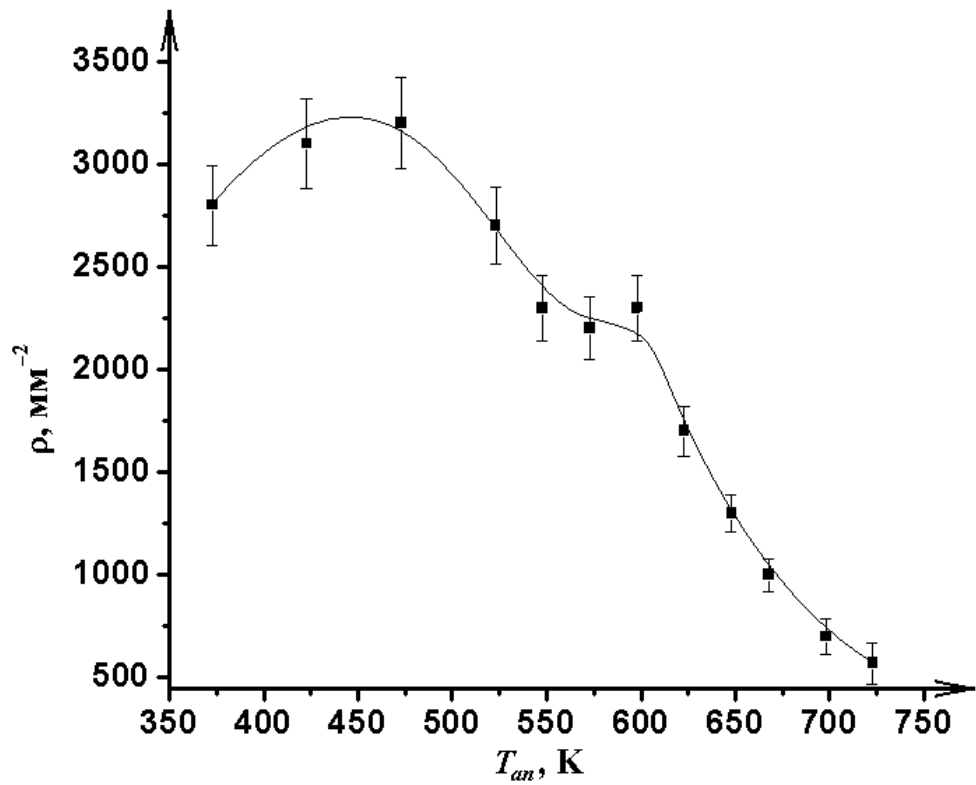


**Рис. 1.13** Характерная микрокартина пластической деформации АС после индентирования по Виккерсу.

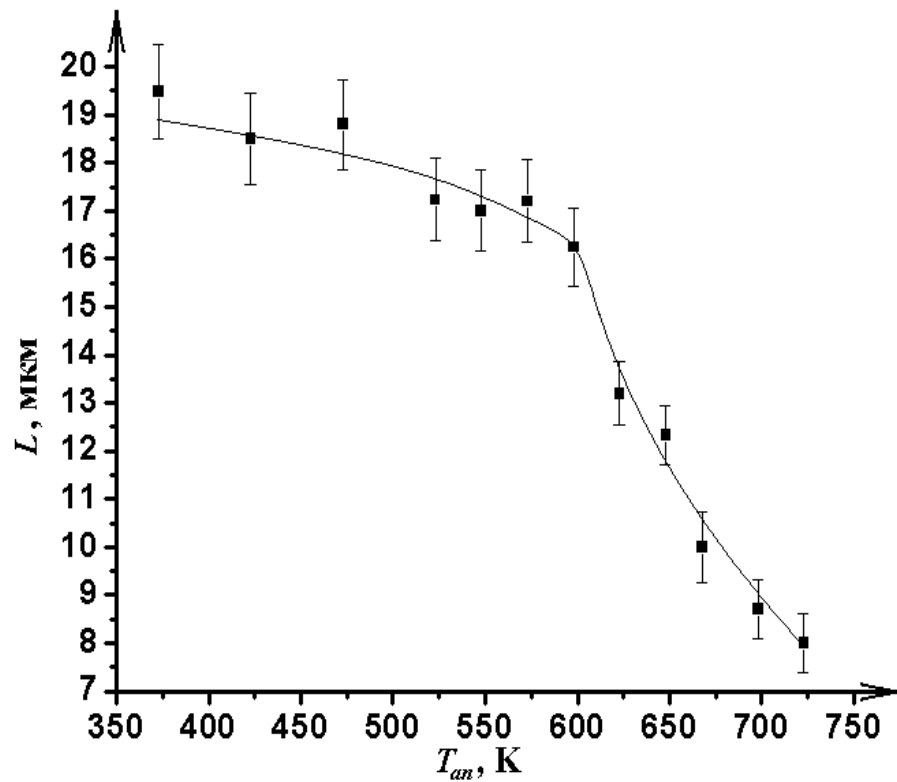
В качестве критерия результирующей степени микродеформации, изменяющейся при нагреве, можно использовать число ПС, приведённое к единице площади – поверхностную плотность зон пластической деформации ( $\rho$ ). Параметр  $\rho$  определяли как  $\rho = N_{\text{ср}}/S$ , где  $N_{\text{ср}}$  – среднее число полос сдвига от 20 отпечатков на каждом отожжённом образце при выбранной  $T_{\text{ан}}$ ,  $S$  – площадь фотографии  $S = 100 \text{ мкм} \times 100 \text{ мкм} = 0.01 \text{ мм}^2 = \text{const}$ .

Кроме того, как параметр локальной пластичности можно использовать и среднюю длину ПС ( $L$ ), образовавшихся вокруг отпечатка (рис. 1.13). Нам интересно было проследить за изменением параметров  $\rho$  и  $L$  после термической обработки АС и сравнить их с изменением (падением) макроскопической пластичности  $\varepsilon_f$  на стадии вязко-хрупкого перехода [116, 151, 152, 169].

Обратимся к рис. 1.14, где на примере АС  $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$  продемонстрировано поведение  $\rho$  (рис 1.14 а) и  $L$  (рис. 1.14 б) в зависимости от температуры отжига. Установлено, что обе характеристики заметно снижаются по величине после термической обработки (при 725 К –  $\rho$  в 5 раз и  $L$  в 2.5 раза относительно исходных значений). При этом вариации параметров пластичности проходят в две стадии: до отжига при 600 К обе характеристики уменьшаются незначительно, а параметр  $\rho$  на ранних этапах термообработки даже возрастает (рис. 1.14 а). При отжиге выше 600 К наблюдается резкий спад локальной пластичности.



*a*



*б*

**Рис. 1.14** Изменение локальной пластичности АС  $Fe_{60.8}Co_{20.2}B_{14}Si_5$  от температуры отжига: *a* – поверхностная плотность зон пластической деформации, *б* – длина полос сдвига.

Уменьшение пластичности, безусловно, можно объяснить возрастанием при отжиге АС параметров топологического и/или композиционного ближнего порядка наряду со снижением доли избыточного свободного объема [8, 171]. При этом следует принять во внимание, что спад пластичности может оказаться кажущимся. Действительно, рост степени ближнего порядка мог бы привести к более сильной локализации скольжения и, как следствие, к дальнейшему возрастанию усреднённой степени пластической деформации в полосе сдвига, равной отношению высоты ступеньки скольжения к толщине полосы. Однако увеличение такой «мощности» ПС, не способно скомпенсировать значительное снижение их плотности и длины в суммарной степени деформации, реализуемой полосами сдвига.

Падение склонности к пластическому течению на микромасштабе (рис.1.14) начинается при существенно более низких температурах отжига (для АС  $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{V}_{14}\text{Si}_5$  вблизи 500 К), чем макроскопический вязко-хрупкий переход ( $T_f \sim 635$  К), установленный макроиспытанием на изгиб (рис. 1.12). Полное исчезновение картин пластической деформации происходит лишь при начале процессов активной кристаллизации с поверхности ( $> 750$  К) и распространяющейся вглубь образцов. Сопоставление графиков на рис. 1.12 и рис. 1.14 показывает, что собственно охрупчивание наступает тогда, когда снижение плотности и длины ПС находится уже на второй стадии стремительного падения. Эти данные кардинально расходятся с выводами, сделанными Кимура и Масумото [160]. По их мнению, способность к формированию ПС не претерпевает сколько-нибудь заметного изменения (снижения) в температурном интервале макроскопического вязко-хрупкого перехода. По результатам наших исследований явление охрупчивания имеет две структурные причины, которые связаны между собой: снижение склонности к пластическому течению в аморфной матрице и резкий спад сопротивления развитию магистральных квазихрупких трещин.

## 1.4 Упрочняющие эффекты при кристаллизации аморфных сплавов

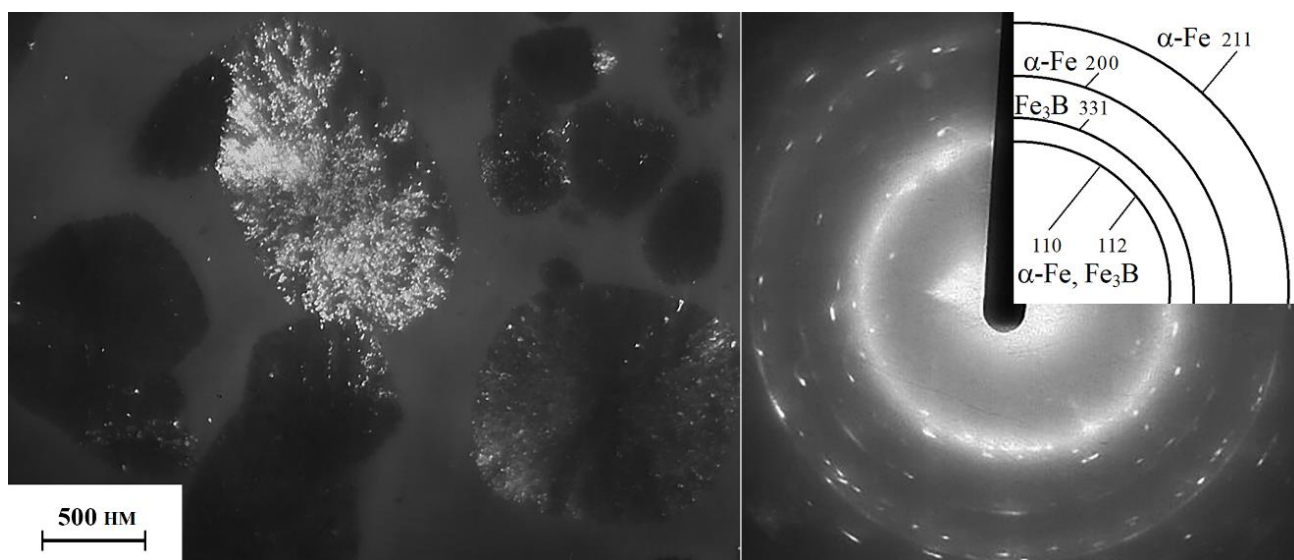
Основными причинами упрочнения АС при термической обработке на начальных стадиях кристаллизации ( $V_v \leq 0.5$ ) являются:

1) *различие между модулями упругости выделяющейся кристаллической фазы и аморфной матрицы* [8, 116, 172]:

$$HV = HV_A \left[ 1 + V_v \left( \frac{E_K}{E_A} - 1 \right) \right], \quad (1.5)$$

где  $E_A$  и  $E_K$  – модули Юнга аморфной и кристаллической фаз,  $HV_A$  – микротвёрдость аморфной матрицы,  $V_v$  – объёмная доля кристаллических фаз.

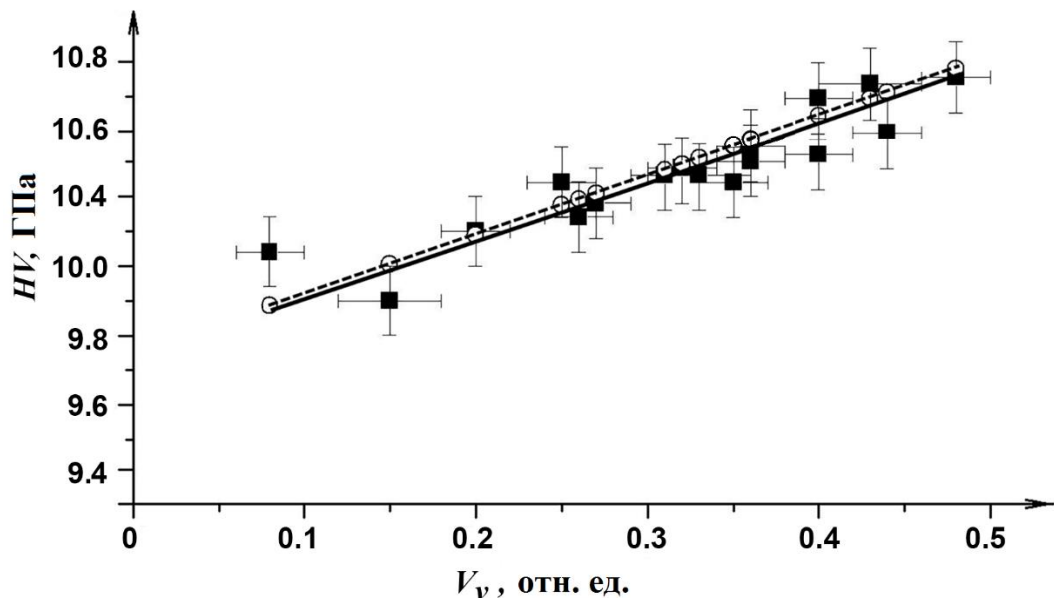
Примером реализации модульного фактора является АС  $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ , в котором протекает эвтектический механизм кристаллизации в интервале температур 733-783 К [172]. Формирующиеся кристаллы с эвтектической фазой представляют собой бочкообразные глобулы, состоящие из чередующихся нанопластин толщиной 44 нм и 28 нм соответственно борида железа  $Fe_3B$  и  $\alpha$ (ОЦК)-твёрдого раствора Fe-Cr (рис. 1.15).



**Рис. 1.15** Тёмнопольное ПЭМ-изображение эвтектических колоний Fe(Cr)-(Fe,Cr)<sub>3</sub>B в аморфной матрице сплава  $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ , отожжённого при  $T_{an} = 743$  К в течение 1 ч и соответствующая дифракция.

На рис. 1.16 представлена рассчитанная на основании уравнения (1.5) линейная зависимость  $HV(V_v)$  на стадии кристаллизации АС  $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ .





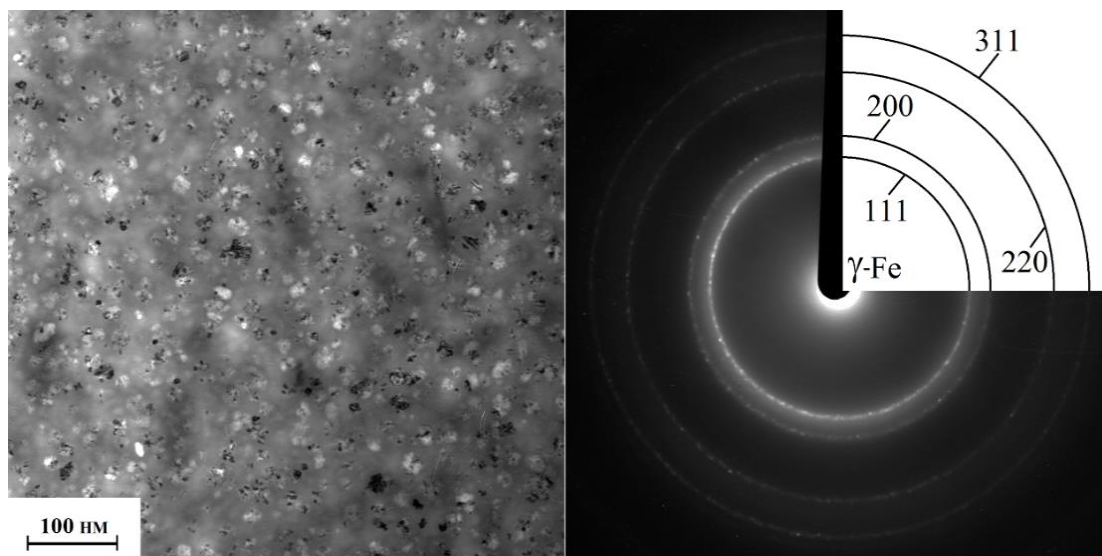
**Рис. 1.16** Поведение микротвёрдости от объёмной доли кристаллической фазы при отжиге АС  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{V}_{15}$ : ○ – рассчитанные по формуле (1.5) значения, ■ – экспериментальные значения.

Как видно, экспериментальные точки удовлетворительно соответствуют теоретической зависимости. Это означает, что в данном случае упрочнение связано с более высокими значениями упругих модулей частиц кристаллической фазы ( $E_K = 240$  ГПа), выделяющихся в аморфной матрице, модуль Юнга которой составляет  $E_A = 190$  ГПа [8, 116, 172].

2) *взаимодействие частиц нанокристаллической фазы с деформационными полосами сдвига, распространяющимися в аморфной матрице* [8, 116, 173, 174].

Примером реализации структурного фактора является АС  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{V}_{17}$ . С помощью проведённых исследований с привлечением ПЭМ установлено, что после отжига нанокристаллические частицы  $\gamma$ -фазы (ГЦК) в сплаве  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{V}_{17}$ , имеют форму, близкую к равноосной, и их размер не меняется ( $\approx 20$  нм) при любых температурно-временных параметрах термической обработки  $T_{an} = 523 - 723$  К,  $t = 30$  мин – 2 ч (рис. 1.17) [173, 174]. Стабилизацию размера нанокристаллов можно объяснить в рамках структурной модели, предложенной авторами [175]: вокруг множественных  $\gamma$ -Fe-Ni частиц формируется обогащённая легирующим элементом (бором) барьерная область, которая

сдерживает рост нанокристаллов, и, в свою очередь, повышает термическую стабильность аморфной матрицы [176].



**Рис. 1.17** Светлопольное ПЭМ-изображение структуры сплава  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$  после отжига при  $T_{an} = 643$  К в течение 1 ч и соответствующая дифракция.

Для данного сплава значения  $E_A$  и  $E_K$  приблизительно равны. Характер микротвёрдости от объёмной доли наночастиц описывается зависимостью ( $K$  – коэффициент пропорциональности)

$$HV \sim K(V_v)^{1/3}, \quad (1.6)$$

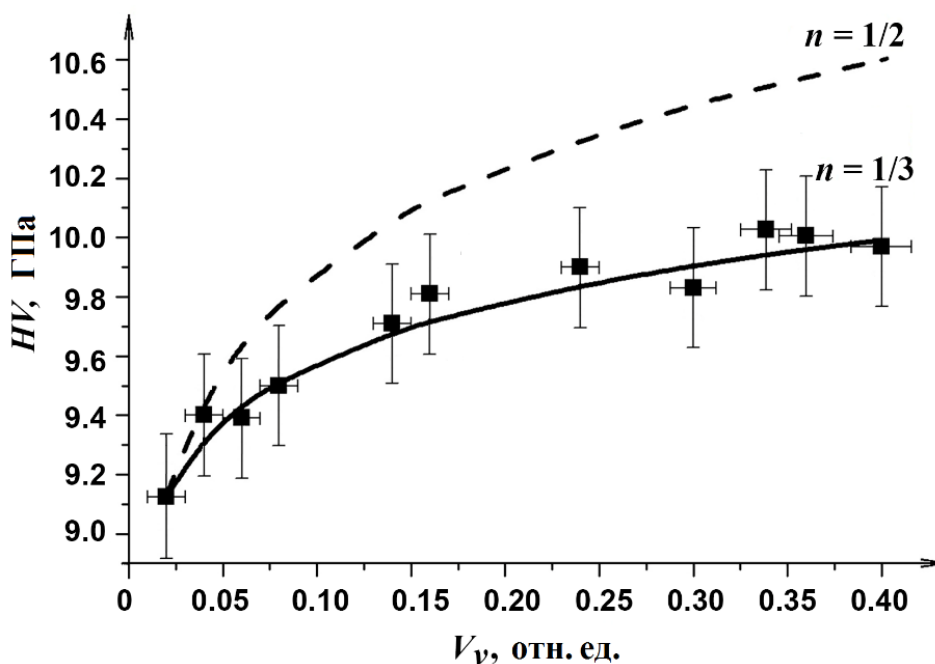
близкой к зависимости Орована (1.7), когда движущиеся дислокации взаимодействуют с некогерентными частицами второй фазы:

$$\sigma = \sigma_0 + cG\varepsilon \left( \frac{V_v b}{D} \right)^{1/2}, \quad (1.7)$$

где  $\sigma$  – деформационное напряжение,  $\sigma_0$  – деформационное напряжение в матричном материале (кристалле), в случае отсутствия упрочняющих частиц,  $c$  – константа, равная 0.1–0.6,  $G$  – модуль сдвига,  $V_v$  – объёмная доля частиц,  $b$  – вектор Бюргера движущейся дислокации,  $D$  – размер частиц,  $\varepsilon$  – степень пластической деформации.

Как видно на рис. 1.18, наблюдается заметное сходство между влиянием объёмной доли частиц на упрочнение в кристаллах и в АС. Различие заключается в том, что значение показателя степени  $n$  в кристаллах составляет  $\frac{1}{2}$  (уравнение 1.7), а в АС –  $\frac{1}{3}$  (уравнение 1.6). Подобная аналогия не является

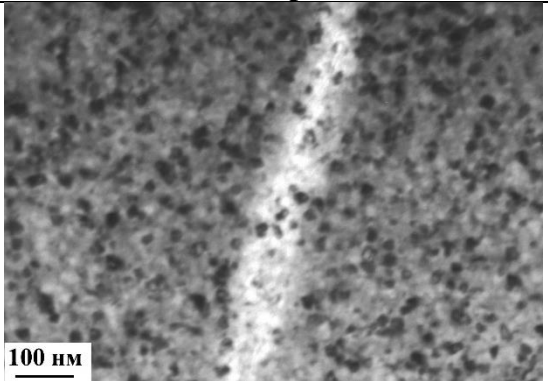


неожиданной, поскольку полосы сдвига, реализующие пластическую деформацию в аморфном состоянии, являются на мезоуровне по существу эффективными дислокациями, вектор Бюргера которых точно не определён. При этом степень сдвиговой деформации в такой полосе составляет тысячи процентов. Более низкое значение  $n$  свидетельствует о том, что возможно торможение полос сдвига частицами в АС менее эффективно, нежели в кристаллах по механизму Орована [8, 116].

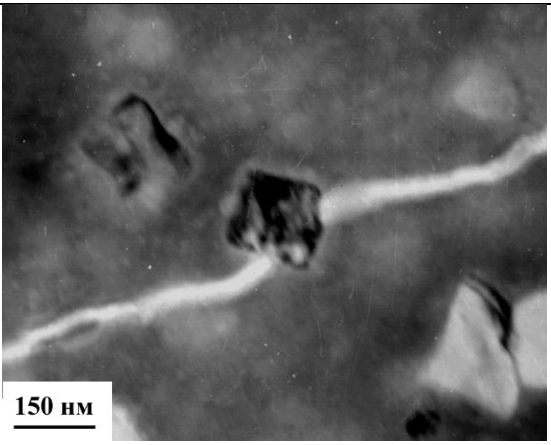
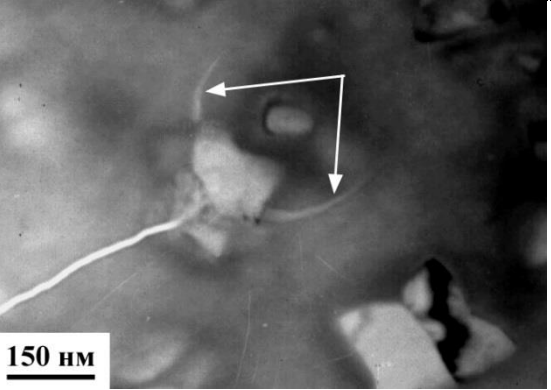
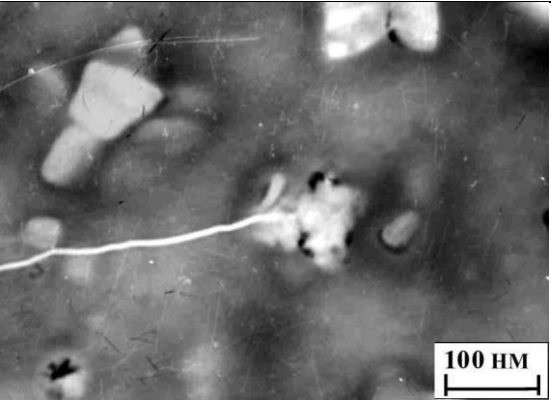


**Рис. 1.18** Зависимость микротвёрдости от объёмной доли кристаллической фазы при отжиге АС  $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$  и зависимость Орована для кристаллов (пунктирная линия).

С помощью ПЭМ детально изучено поведение полос сдвига (ПС) с наночастицами в аморфно-нанокристаллических композитах, полученных при отжиге АС на основе железа и кобальта [8, 116, 177-179]. Деформационные полосы создавались в ходе индентирования фольги при нагрузке 0.01-0.02 Н, непосредственно перед проведением ПЭМ. Затем, на основании анализа полученных электронно-микроскопических изображений структур, удалось систематизировать и классифицировать множественные акты взаимодействия полос сдвига с нанокристаллами (табл. 1.5).

**Таблица 1.5** Классификация актов взаимодействия полос сдвига с наночастицами в отожжённых АС [116].

№	Название	Описание механизма	ПЭМ-изображение
1	Поглощение	<p>ПС игнорирует нанокристаллы особо малого размера. Она проходит через них, «вбирая» их скопления, и не изменяет траектории своего движения.</p>	
2	Огибание	<p>ПС огибает встречную на своём пути продвижения наночастицу, отклоняясь от первоначальной траектории движения в аморфной матрице. Её движение напоминает процесс двойного поперечного скольжения дислокации, преодолевающей жёсткий барьер.</p>	
3	Перерезание	<p>ПС проходит сквозь наночастицу, «перерезая» её. Случай реализуется если ПС может стимулировать дислокационное течение в наночастице.</p>	

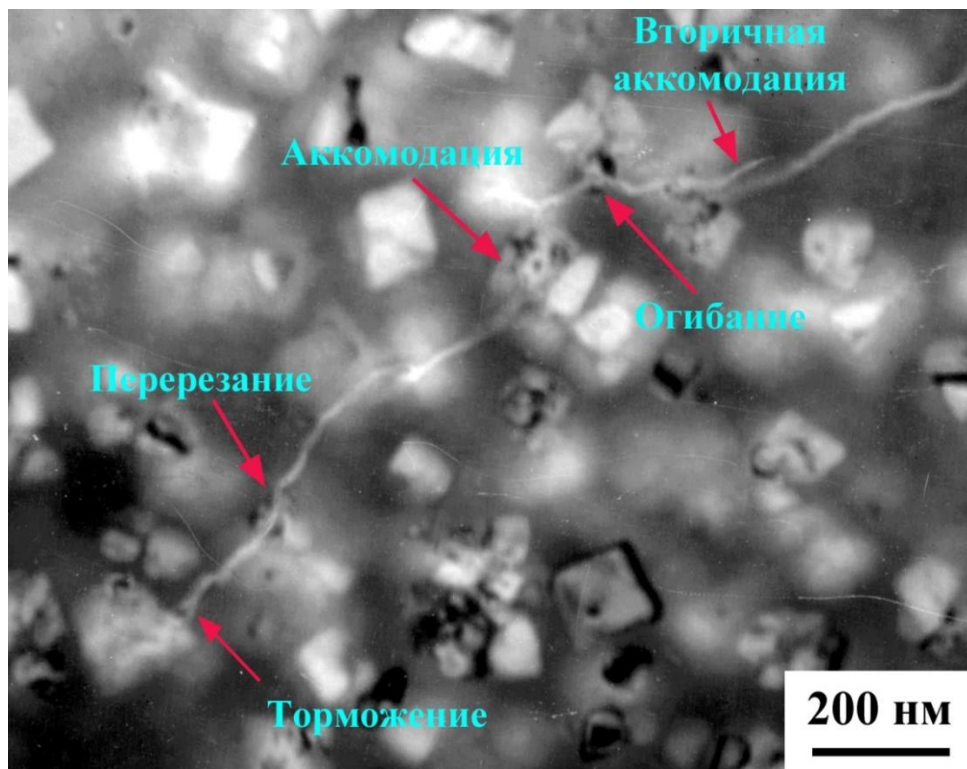
4	Аккомодация	<p><u>Первичная</u></p> <p>ПС, упираясь в наночастицу, вызывает в ней большие упругие искажения, которые, в свою очередь, инициируют ПС в аморфной матрице по другую сторону от наночастицы. Как правило, траектория движения аккомодационной полосы совпадает с траекторией исходной ПС.</p>	 <p>150 нм</p>
		<p><u>Вторичная</u></p> <p>Упруго-напряжённая наночастица испускает от своей границы несколько новых вторичных ПС в аморфную матрицу (указаны стрелками).</p>	 <p>150 нм</p>
5	Торможение	<p>ПС "застревает" внутри нанокристалла или вблизи межфазной границы.</p>	 <p>100 нм</p>

В результате анализа актов взаимодействия наночастиц с ПС удалось проследить как меняется морфология ПС при их движении через нанокристаллы или в непосредственной близости от них. Было важно однозначно проидентифицировать ПС на ПЭМ-снимках. Участок фольги при ПЭМ-исследованиях, соответствующий ступеньке сдвига, имеет другую эффективную толщину при сопоставлении с областью окружающей недеформированной матрицы. В связи с этим, контраст от полос сдвига на ПЭМ-изображениях имеет абсорбционную природу. Если угол  $\theta$  между направлением падающего пучка электронов и эффективного сдвига, реализуемого полосой, составляет  $< 180^\circ$ , то полоса сдвига наблюдается в виде светлой полосы на тёмном фоне, а если  $\theta > 180^\circ$ , то – в виде тёмной полосы на светлом фоне [8].

ПЭМ-изображения в тёмном поле структуры АС после деформирования позволяют выявить ряд морфологических особенностей полос сдвига:

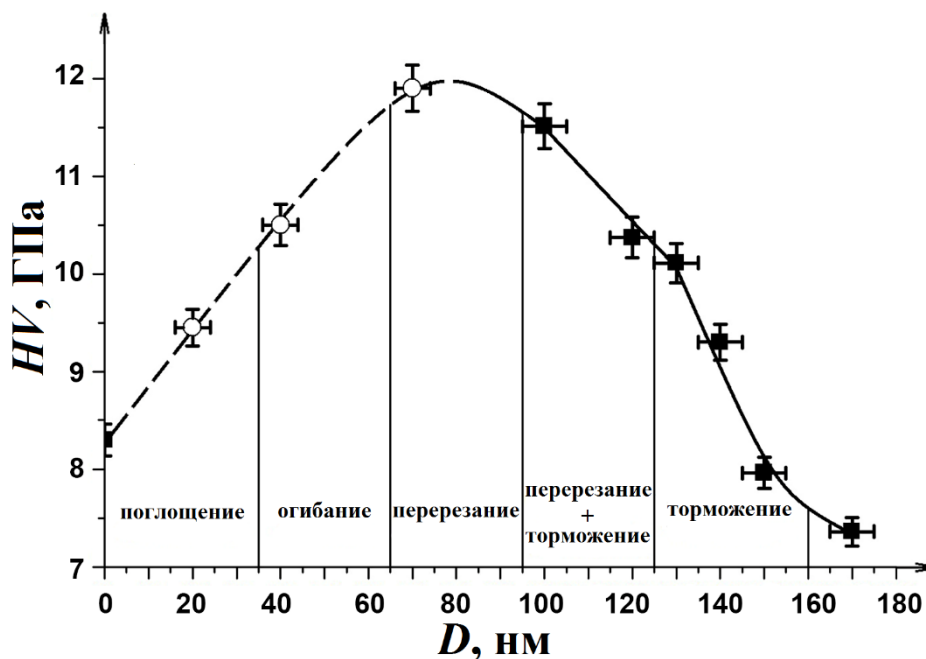
- а) они способны изменять локальную плоскость своей ориентации и имеют точки ветвления;
- б) ПС с плавно меняющейся ориентацией при переходе в некоторых точках через положение, соответствующее углу  $\theta$ , равному 0 или  $180^\circ$ , будет наблюдаться на ПЭМ-снимках в виде области светлого контраста, переходящего в области тёмного контраста или наоборот.

На рис. 1.19 продемонстрирован пример, когда при распространении одной полосы сдвига в аморфно-нанокристаллическом сплаве могут наблюдаться разнообразные механизмы взаимодействия с нанокристаллами. Среди факторов, которые могут повлиять на это взаимодействие следует выделить: длительность отжига, тип кристаллической решётки нанокристаллов, с которыми встречаются полосы сдвига, скорость движения полос сдвига, их взаимная ориентация с наночастицами, химический состав выделяющихся фаз.



**Рис. 1.19** ПЭМ-изображение реализации разных механизмов взаимодействия полосы сдвига с нанокристаллами.

На примере АС  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$  установлено, что определяющим фактором смены механизма взаимодействия ПС с наночастицами является размер нанокристаллов (рис. 1.20) [8, 116, 173].



**Рис. 1.20** Зависимость микротвёрдости от среднего размера наночастиц для отожжённого АС  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$ .

Зависимость  $HV = f(D)$  представляет собой кривую с максимумом. На сплошной линии обозначены значения микротвёрдости, соответствующие всем реализованным двухфазным состояниям, полученным после отжигов в температурно-временных диапазонах  $t_{\text{выд}} = 30$  мин-2 ч,  $T_{\text{ан}} = 643-673$  К, а на пунктирной линии – значения  $HV$  при кратковременных отжигах на самых ранних стадиях нанокристаллизации АС ( $t_{\text{выд}} = 3-10$  мин,  $T_{\text{ан}} = 643-673$  К).

В диапазоне  $D > 80-170$  нм для АНК установлен «нормальный» ход зависимости  $HV = f(D)$ , подобно закону Холла-Петча в поликристаллических материалах [91]:

$$\sigma_y(HV) = \sigma_0(HV_0) + k_y D^{-1/2}, \quad (1.8)$$

при уменьшении размера наночастиц наблюдается существенный рост микротвёрдости. Однако, при  $D \leq 80$  нм зафиксирована «аномальная» зависимость  $HV = f(D)$ , т.е. последующее уменьшение размера нанокристаллов приводит к резкому спаду  $HV$ . За «нормальное» соотношение  $HV = f(D)$  отвечают акты торможения и перерезания, а за «аномальное» – акты поглощения и огибания.

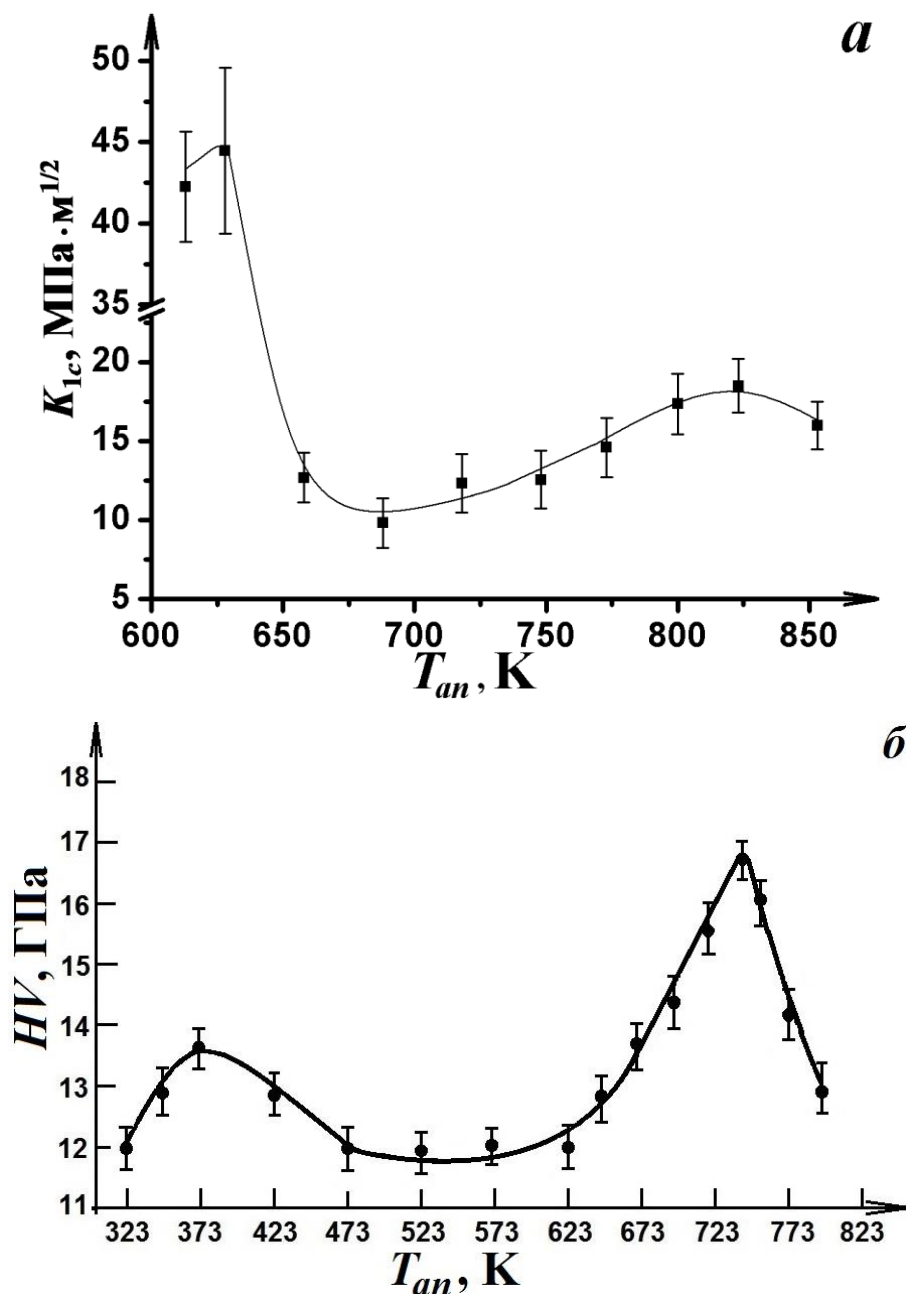
### 1.5 Явление пластификации

На пути практического использования АНК стоит проблема низкой термической стабильности, а также весьма узкого температурного интервала реализации оптимального сочетания аморфной и кристаллической фаз. В отношении поведения пластичности до недавнего времени бытовало общее мнение, что если высокую прочность ещё можно было получить, то пластичность при самых малых размерах нанокристаллов или зёрен всегда была нулевой [91]. Проблема придания пластичности наноматериалам, АС, композитам на их основе стоит остро и имеет пути решения [46, 92-98, 107, 181]. В настоящее время появились доказательства, демонстрирующие у данных материалов как хорошую прочность, так и удовлетворительную пластичность [8, 116, 182-184]. Это является следствием



более совершенных технологий производства и применения дополнительных, а иногда и комбинированных последующих воздействий на материалы.

Впервые эффект пластификации (некоторый рост  $K_{Ic}$ ) мы обнаружили в АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$  в определённом диапазоне температур отжига (рис. 1.21). Аналогичный, но более выраженный пластифицирующий эффект наблюдается в АС  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$ ,  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17}$  (рис. 1.9), а также в  $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$  (максимум при температуре 653 К) (рис. 1.22) [116, 182].



**Рис. 1.21** Поведение трещиностойкости (а) и микротвёрдости (б) АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$  при термической обработке.

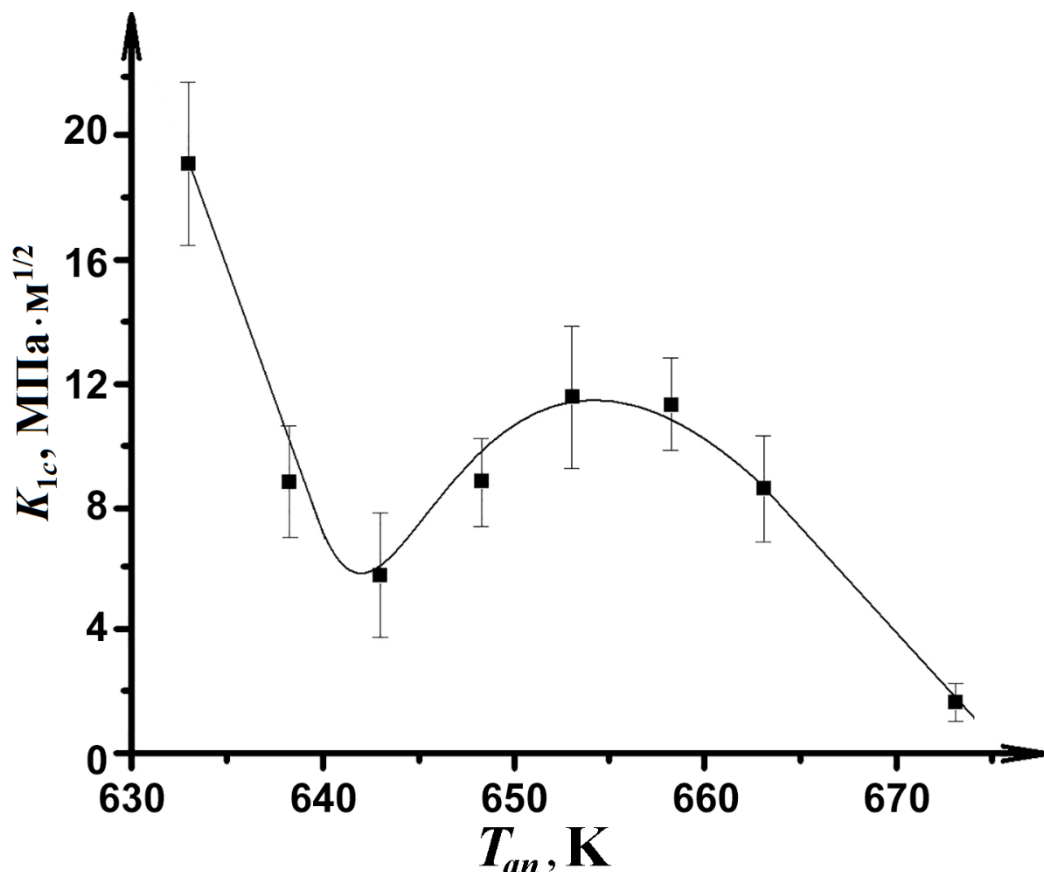
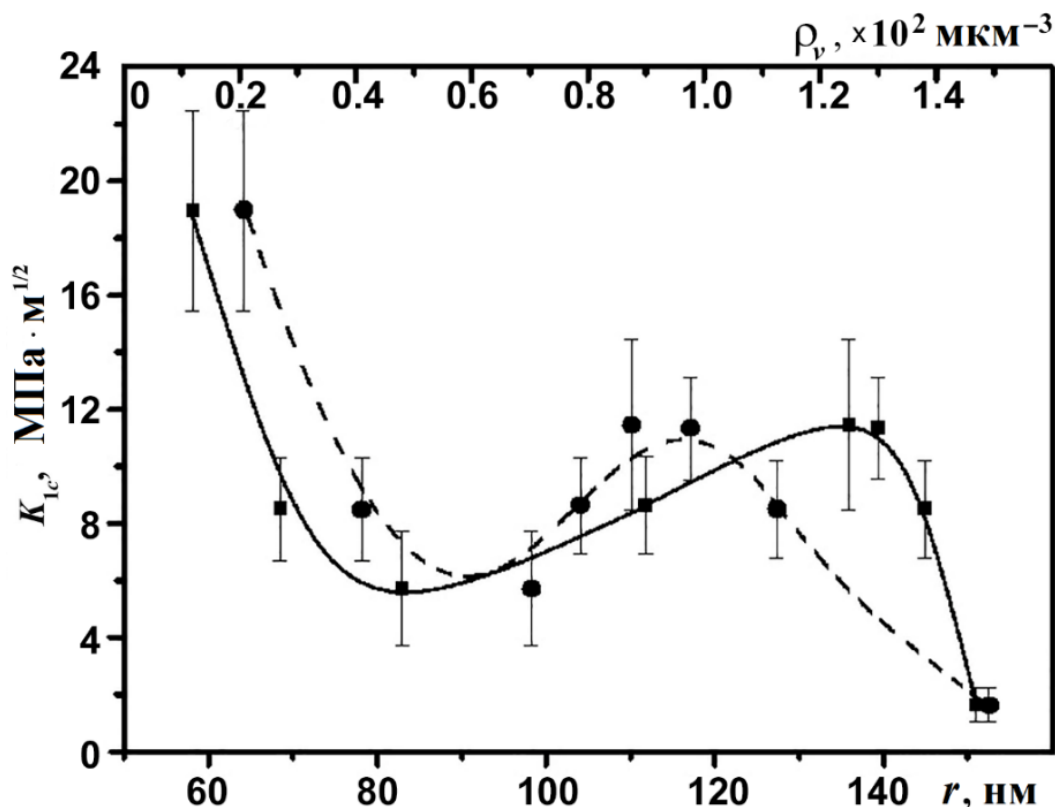


Рис. 1.22 Изменение трещиностойкости АС Fe<sub>58</sub>Ni<sub>25</sub>V<sub>17</sub> после отжига.

Детально обсудим природу данного явления. На рис. 1.23 продемонстрированы графики зависимостей трещиностойкости от структурных параметров АС Fe<sub>58</sub>Ni<sub>25</sub>V<sub>17</sub>. Электронно-микроскопические исследования показали заметное увеличение размера и объёмной плотности дисперсных наночастиц  $\alpha$ -фазы (ОЦК) в области обнаруженной аномалии механического поведения.

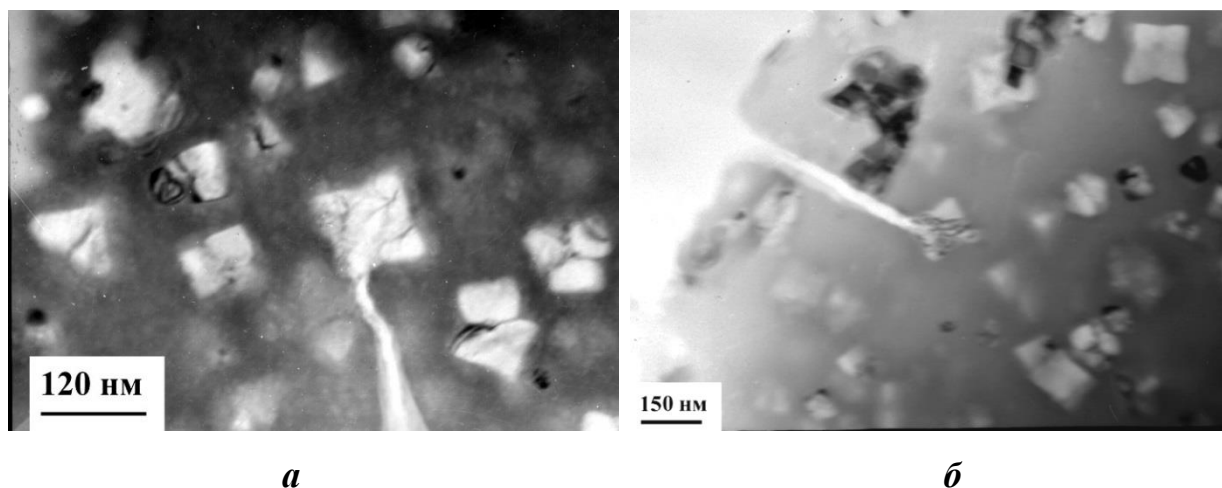
Нанокристаллы имеют чёткую кристаллографическую огранку по плоскостям типа  $\{100\}_\alpha$ . Видно, что характерный размер частиц, при котором зафиксирован максимум параметра  $K_{Ic}$  соответствует 110-120 нм при объёмной плотности  $1.3 \times 10^2$  мкм<sup>-3</sup> кристаллической фазы. Дальнейший (при более высоких температурах отжига) спад трещиностойкости в сплаве связан с появлением в структуре боридов (Fe,Ni)<sub>3</sub>V и с полной объёмной кристаллизацией материала.



**Рис. 1.23** Зависимость трещиностойкости от размера кристаллических частиц  $r$  (пунктирная линия) и их объёмной плотности  $\rho_v$  (сплошная линия) для АС  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$ .

Обнаруженное нами явление пластификации обусловлено эффективным торможением квазихрупких трещин, возникших и растущих в аморфной матрице в результате приложения внешней нагрузки [116, 182]. Возможные механизмы торможения распространяющихся трещин в различных материалах подробно проанализированы в монографии [185]. К сожалению, поведение трещин в аморфных и нанокристаллических сплавах не нашло своего отражения в этой, безусловно, интересной книге. Более того, рассмотренные там механизмы торможения не могут быть непосредственно использованы для объяснения наблюдаемого нами эффекта. Проведённое теоретическое и экспериментальное рассмотрение даёт основания предложить новый оригинальный механизм торможения развивающихся квазихрупких трещин в аморфно-нанокристаллическом состоянии.

На рис. 1.24 показаны характерные электронно-микроскопические изображения растущих трещин в АС  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$  после контролируемого отжига 653 К, 1 час. Видно, что трещина оканчивается в области наночастицы, которая как бы является непреодолимым препятствием на пути распространения трещины.



**Рис. 1.24** Торможение трещин на частицах (светлопольные ПЭМ-изображения структуры АС  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$ ,  $T_{an} = 658$  К).

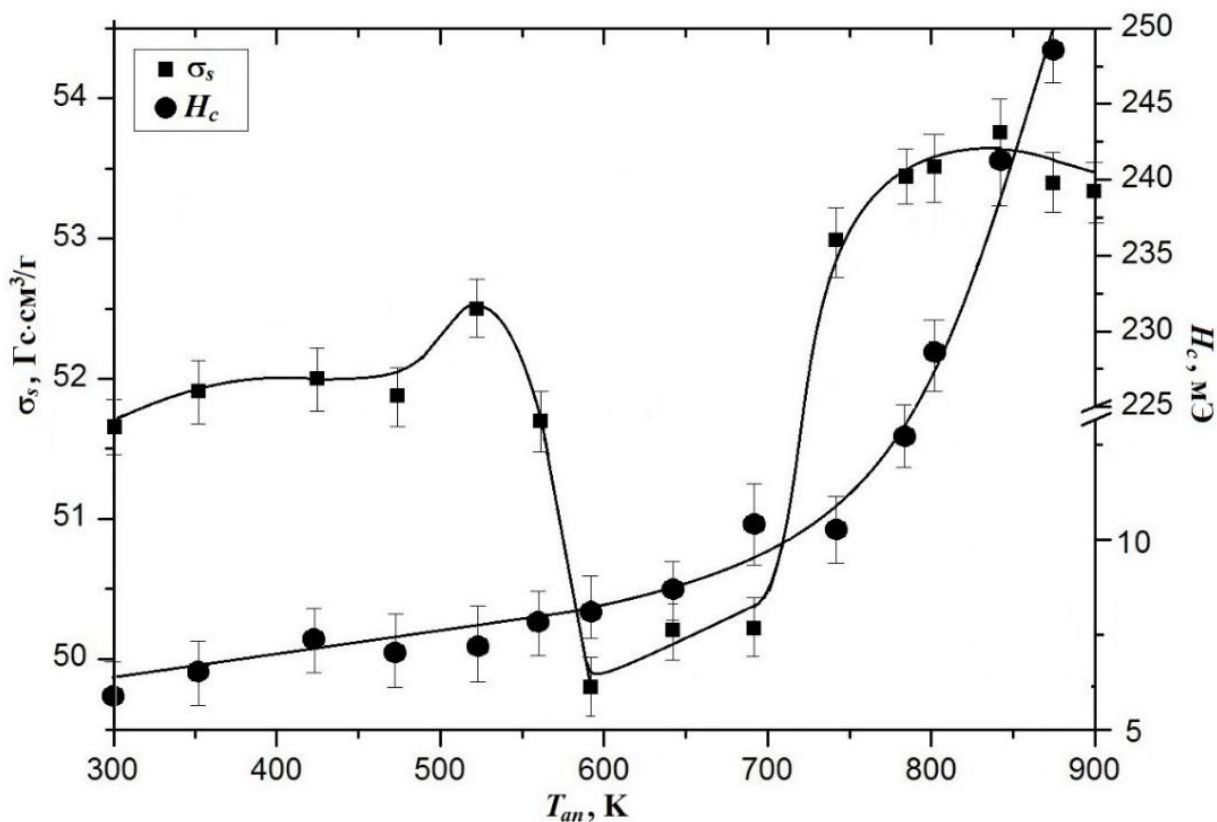
Торможение трещины начинается, предположительно, не на межфазной границе «аморфная матрица-нанокристалл» (обе фазы имеют в данном случае близкие по значению упругие модули), а в окрестности наночастицы при подходе к ней. Это обусловлено тем, что вокруг наночастиц формируется атмосфера атомов бора, имеющих в значительном количестве в АС, но нерастворимых в кристаллической фазе [176]. Модуль Юнга такой атмосферы существенно выше, чем в аморфной матрице, где распространяется квазихрупкая трещина. Это должно привести к эффекту замедления или полного торможения. Доказательством этого вывода служит, например, тот факт, что эффект пластификации в АС  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$  с бором значительнее и выраженнее, чем в сплаве  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ . Бор практически не растворяется в  $\alpha$ -Fe-Ni нанокристаллах и образует, следовательно, более мощные атмосферы вокруг наночастиц.

## 1.6 Магнитные свойства аморфных сплавов при отжиге

Протекание процессов структурной релаксации (СР) и кристаллизации в АС сказывается на подвижности границ магнитных доменов и, следовательно, на гистерезисных магнитных свойствах. При низкотемпературном нагреве в АС начинаются атомные перестройки без диффузии на значительные расстояния. СР сопровождается уплотнением аморфной матрицы, происходит снятие остаточных напряжений и аннигиляция избыточного свободного объёма. Данный процесс при отжиге можно интерпретировать как уменьшение количества и эффективности дефектов аморфной структуры, создающих пиннинг границ доменов [65, 186]. К процессам СР также относятся процессы стабилизации границ доменов вследствие развития направленного упорядочения, происходящего под действием сил магнитного взаимодействия между ближайшими металлическими атомами, а также процессы, приводящие к образованию локальных структурно-композиционных неоднородностей (кластеров), исследуемые методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [69, 186].

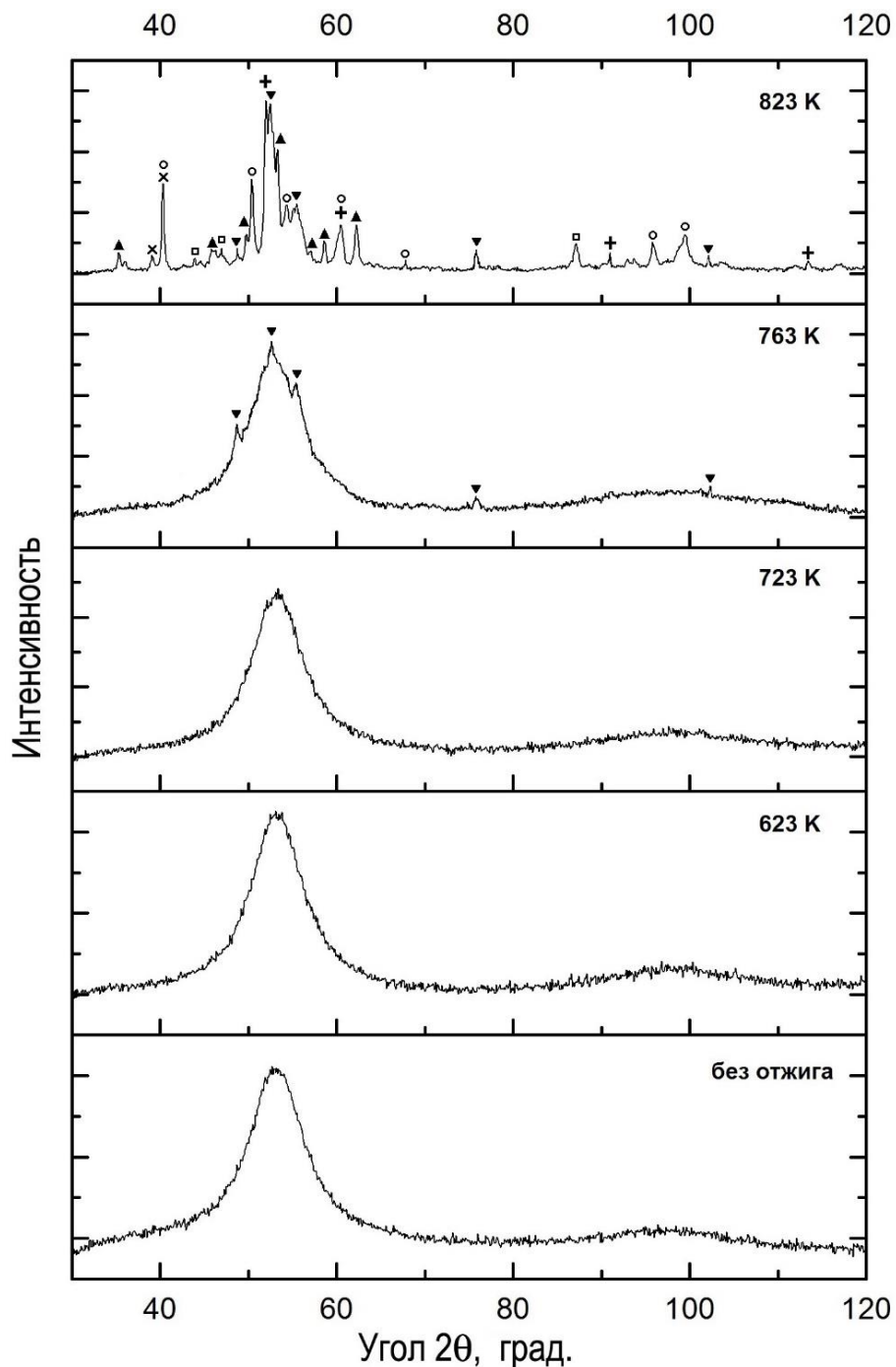
Изучено изменение удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  и коэрцитивной силы  $H_c$  при термообработке  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  (рис. 1.25) [70]. Анализируя графики на рис. 1.25 можно констатировать, что данные магнитные характеристики являются весьма структурно-чувствительными. На стадии структурных изменений, когда происходят как топологические, так и композиционные перестройки, при вакуумном изотермическом отжиге в печи зафиксировано немонотонное поведение удельной намагниченности насыщения исследуемого АС. Можно выделить следующие стадии (рис. 1.25): в диапазоне температур от  $T_{\text{комн}}$  до 538 К значение  $\sigma_s$  незначительно растёт; свыше 538 К обнаружен скачкообразный спад  $\sigma_s$ ; после нагрева при 743 К наблюдается резкое возрастание  $\sigma_s$ ; начиная с 800 К, величина  $\sigma_s$  стабилизируется и выходит на постоянное значение.

Линейное увеличение коэрцитивной силы с повышением температуры сохраняется до 583 К, после которого следует стремительный экспоненциальный рост  $H_c$  (рис. 1.25).



**Рис. 1.25** Зависимость удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  и коэрцитивной силы  $H_c$  от температуры отжига для АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$ .

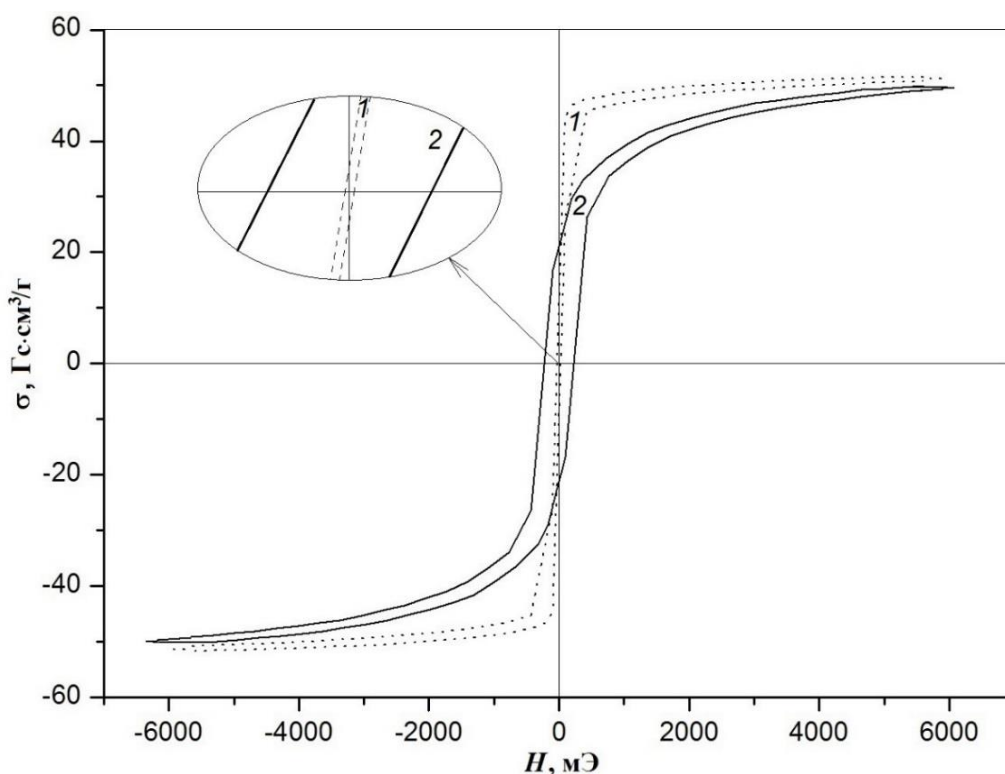
По данным структурных исследований, выделение первых нанокристаллов в аморфной матрице, соответствующих  $\alpha$ -Со с ГПУ решёткой ( $a = b = 2.514 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.105 \text{ \AA}$ ), происходит после отжига свыше 688 К [70, 187, 188]. Далее по мере роста температуры зафиксировано увеличение интенсивности протекания процессов кристаллизации и увеличение объёмной доли кристаллических фаз. Наряду с  $\alpha$ -Со появляется фаза  $\beta$ -Со с ГЦК решёткой ( $a = b = c = 3.554 \text{ \AA}$ ), а также соединения  $Co_2Si$ ,  $Co_4B$ ,  $Co_3B$ ,  $Co_2B$  (рис. 1.26).



**Рис. 1.26** Рентгеновские спектры образцов АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  после отжига ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение):  $\blacktriangledown$  –  $\alpha$ -Co,  $+$  –  $\beta$ -Co,  $\circ$  –  $\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\blacktriangle$  –  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\square$  –  $\text{Co}_4\text{B}$ ,  $\times$  –  $\text{Co}_3\text{B}$ .

Известно, что кристаллизация АС характеризуется глобальным изменением их физических свойств с выделением теплоты и увеличением плотности материала. В результате кристаллизации формируются зёрна, что приводит к серьёзному изменению магнитных свойств, при этом коэрцитивная сила может увеличиться в десятки и даже сотни раз.

Интенсивное выделение кристаллических фаз свыше  $T_{an} = 803$  К (рис. 1.26) нашло отражение в резком изменении значений коэрцитивной силы – величина  $H_c$  возросла на один порядок: с 13 мЭ до 227 мЭ (рис. 1.25), то есть данная характеристика показательно деградирует при объёмной кристаллизации. Этот факт хорошо виден на петлях гистерезиса исследованных образцов сплава при их термообработке (рис. 1.27). При достижении температуры кристаллизации происходит смена формы петли гистерезиса и её уширение относительно исходного аморфного состояния.



**Рис. 1.27** Петли гистерезиса образцов АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  при термообработке: 1 – 748 К, 2 – 838 К.

Сопоставляя структурные исследования, необходимо подчеркнуть, что нагрев АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  свыше 700 К приводит к началу активной кристаллизации с образованием ферромагнитных фаз, а, следовательно, в области температур от 588 К до 688 К АС находится в аморфном парамагнитном состоянии. Таким образом, магнитный фазовый переход предшествует структурному. Он реализуется для исследованного АС после достижения точки Кюри ( $T_c = 538$  К). На графике температурной зависимости удельной



намагниченности насыщения (рис. 1.25) чётко видны точки перегиба, соответствующие резкому изменению  $\sigma_s$ . С помощью работы [189] нами были проанализированы температуры Кюри возможных фаз, которые могут выделяться в процессе кристаллизации сплава.

Экспериментальные значения точек перегиба графика  $\sigma_s(T)$ , представленного на рис. 1.25, были сопоставлены к  $T_c$  указанных фаз (см. табл. 1.6). Отличия связаны с тем, что кристаллизующиеся из аморфной матрицы фазы не имеют строгих стехиометрических составов и являются твёрдыми растворами на основе кристаллических соединений, указанных в третьем столбце табл. 1.6.

**Таблица 1.6** Температура Кюри и соответствующий ей состав кристаллических фаз.

$T_c^{\text{эксп}}, \text{K}$	$T_c, \text{K}$ [189]	Кристаллическая фаза	Примерный состав кристаллических фаз
483	433	$\text{Co}_2\text{B}$	$(\text{Co,Fe})_2\text{B}$ (парамагнитная)
603	747	$\text{Co}_3\text{B}$	$(\text{Co,Si})_3\text{B}$ (парамагнитная)
700	827	$\text{Fe}_3\text{B}$	$(\text{Fe,Co})_3\text{B}$ (парамагнитная)
783	823	$\text{Fe}_3\text{Si}$	$(\text{Fe,Co})_3\text{Si}$ (ферромагнитная)
823	1394	$\alpha\text{-Co}$	$\alpha\text{-Co} + \beta\text{-Co}$ (ферромагнитная) $(\alpha\text{-Co,Si})\text{-B}$ (ферромагнитная)

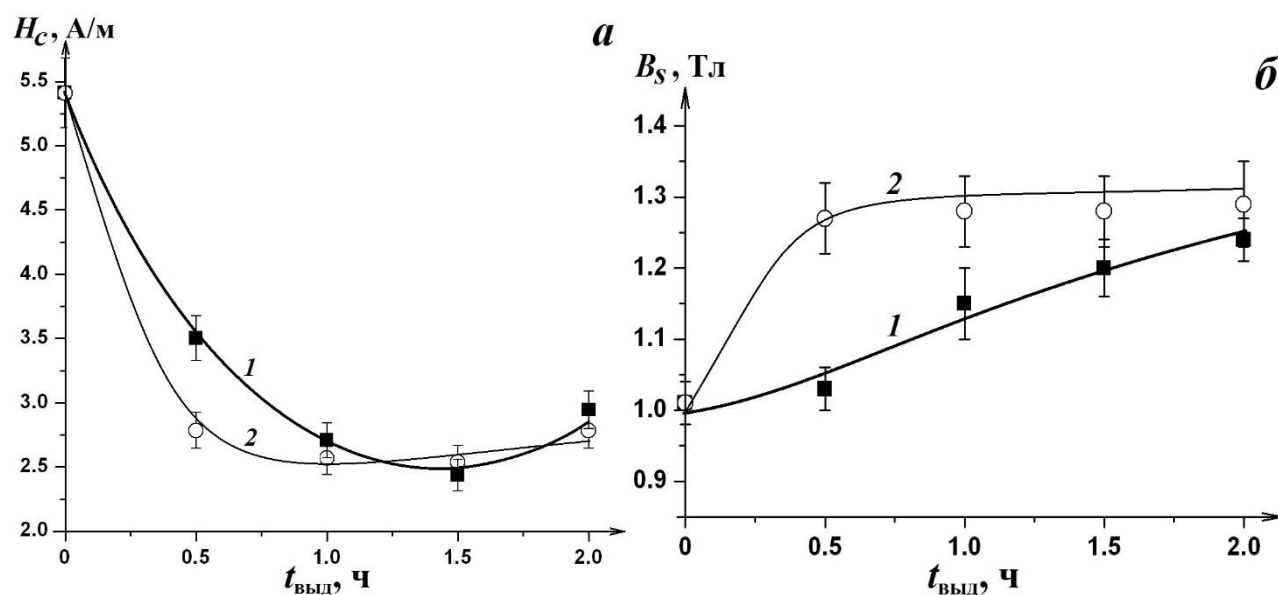
В исходном аморфном состоянии образуются области локального окружения – кластеры, имеющие структуру, сходную с кристаллическими структурами  $\text{Co}_2\text{B}$  и  $\text{Co}_3\text{B}$ . В них существуют два неэквивалентных положения атомов кобальта с разными окружениями, отличающимися числами соседних атомов Co и B и сверхтонкими полями [190].

На рис. 1.25 максимум намагниченности вблизи 800 К представляет собой суперпозицию двух кривых от соответствующих ферромагнитных фаз:  $\alpha\text{-Co} + \beta\text{-Co}$  и  $(\text{Fe,Co})_3\text{Si}$ . Кроме того, РСА после отжига при 773 К выявил парамагнитные фазы  $(\text{Co,Fe})_2\text{Si}$ , наличие которых не обнаружил магнитный метод. Сохранение постоянным значения намагниченности свыше 800 К

(рис. 1.25) объясняется тем, что в ходе полиморфного превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  в кобальте, модификация  $\beta$ -Co всегда является ферромагнитной.

Возникает вопрос: в чём причина существенной разницы между расчётным и экспериментальным значением температуры Кюри фазы  $\alpha$ -Co ( $T_c = 1394$  К и  $T_c^{\text{эксп}} = 823$  К)? Возможно кристаллизация твёрдого раствора на основе  $\alpha$ -Co идёт с замещением атомов Co атомами Si и атомами внедрения, что и отражается в снижении значений точек Кюри. Кроме того, не стоит исключать условия термической обработки, а именно скорость и время нагрева, которые тоже могут наложить свой отпечаток на поведении температурно-временной стабильности АС и его характеристиках.

Наряду с АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  в ходе кристаллизации при отжиге исследовано поведение магнитных свойств АС  $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (рис. 1.28), характеризующегося высокой индукцией насыщения и низкой коэрцитивной силой [191].



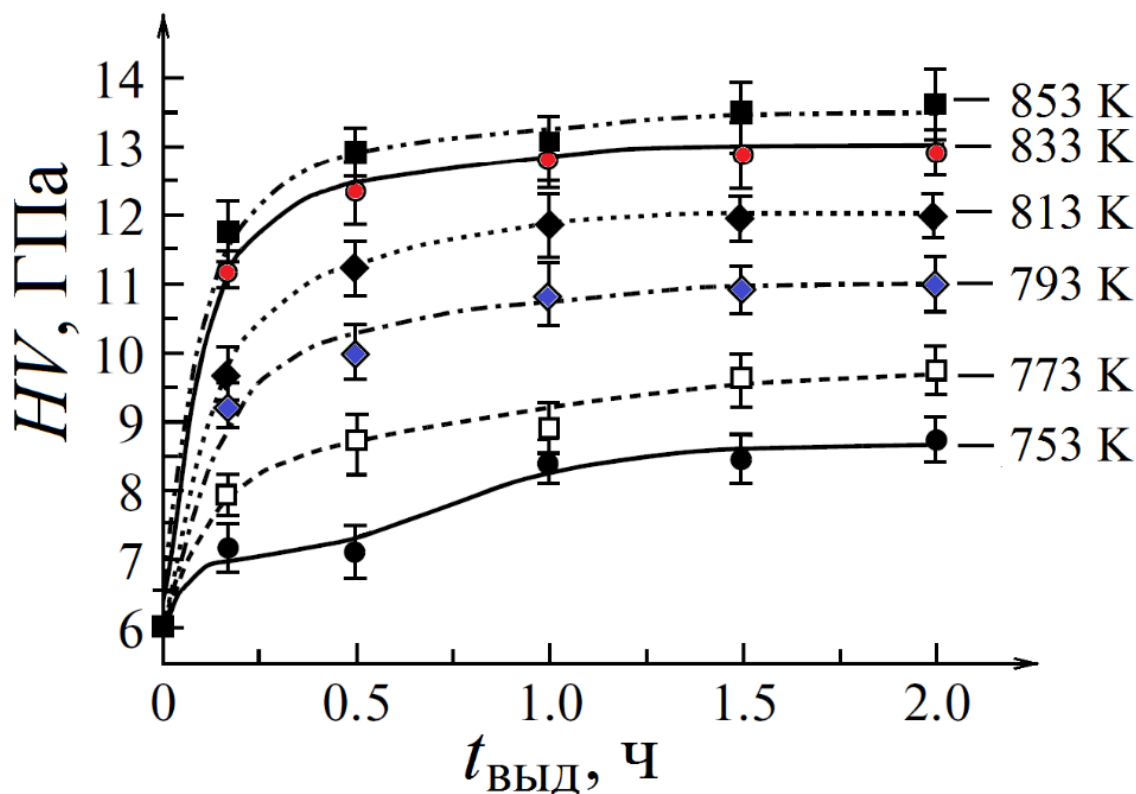
**Рис. 1.28** Поведение коэрцитивной силы (а) и индукции насыщения (б) сплава  $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  от времени выдержки при температурах отжига: 1 –  $T_{\text{ан}} = 813$  К, 2 –  $T_{\text{ан}} = 833$  К.

На рис. 1.28а продемонстрировано, что при малых временах выдержки ( $t_{\text{выд}} = 30$  мин) термическая обработка при более высокой температуре (833 К) эффективнее уменьшает коэрцитивную силу. Для достижения аналогичного

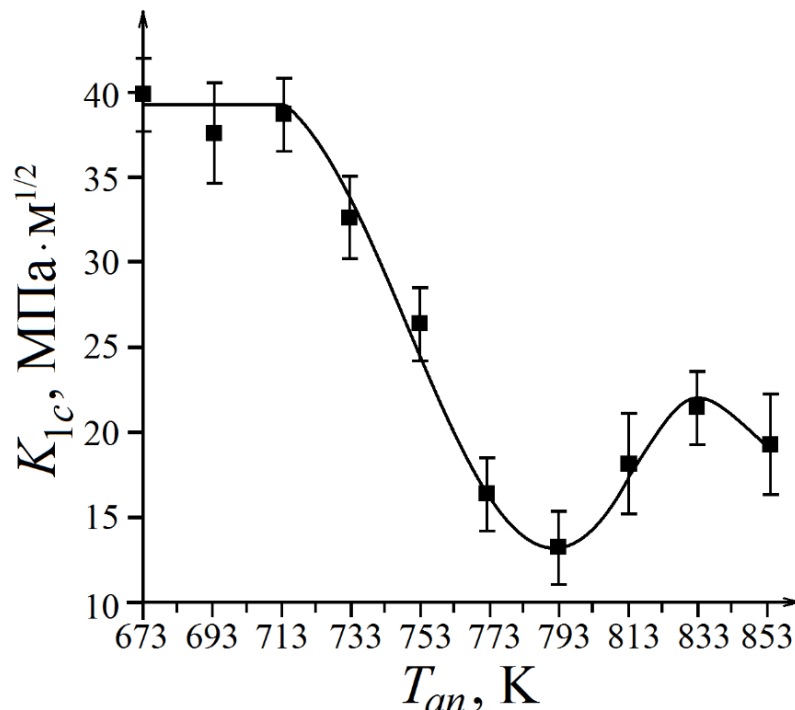
значения  $H_c$  при 813 К продолжительность отжига должна составлять 1 ч. Последующее увеличение времени выдержки (1–2 ч) приводит к стабилизации коэрцитивной силы по сравнению с ранними стадиями отжига.

На рис. 1.28б приведён ход зависимости индукции насыщения от продолжительности отжига АС  $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  при тех же температурах (813 К и 833 К). Видно, что оба графика выходят на насыщение: при 813 К, начиная с 1.5 ч ( $B_s = 1.20\text{--}1.24$  Тл), а при 833 К – с 30 мин ( $B_s = 1.27\text{--}1.29$  Тл).

Таким образом, можно заключить, что отжиг АС  $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  по режиму  $T_{an} = 833$  К,  $t_{\text{выд}} = 1.5$  ч способствует наиболее оптимальным магнитным свойствам ( $B_s = 1.24$  Тл,  $H_c = 2.5$  А/м) при условии сохранения высокой твёрдости  $HV = 13$  ГПа (рис. 1.29) и удовлетворительной трещиностойкости  $K_{1c} = 22.3$  МПа·м<sup>1/2</sup> (рис. 1.30).



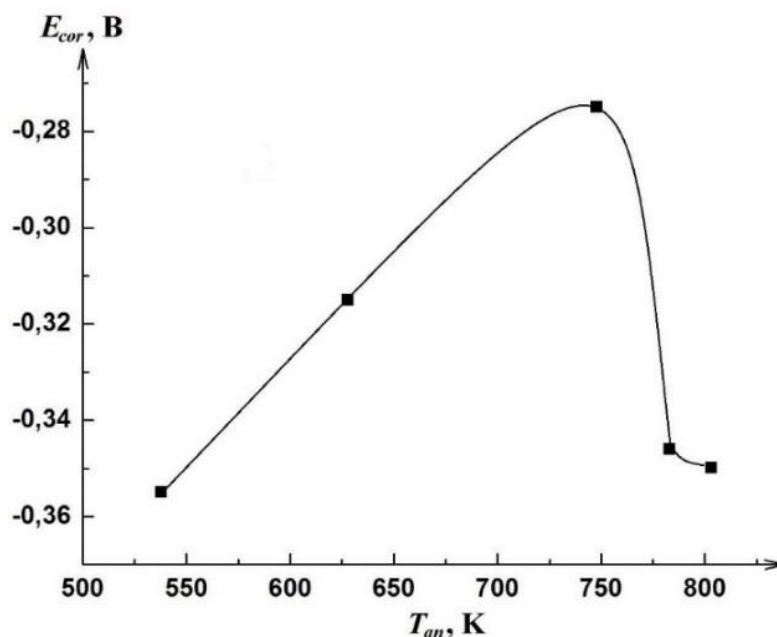
**Рис. 1.29** Поведение микротвёрдости сплава  $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  от времени отжига при фиксированной температуре.



**Рис. 1.30** Влияние температуры отжига на трещиностойкость сплава  $Fe_{78.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$  ( $t_{\text{выд}} = 1.5$  ч).

### 1.7 Коррозионная стойкость аморфных сплавов при отжиге

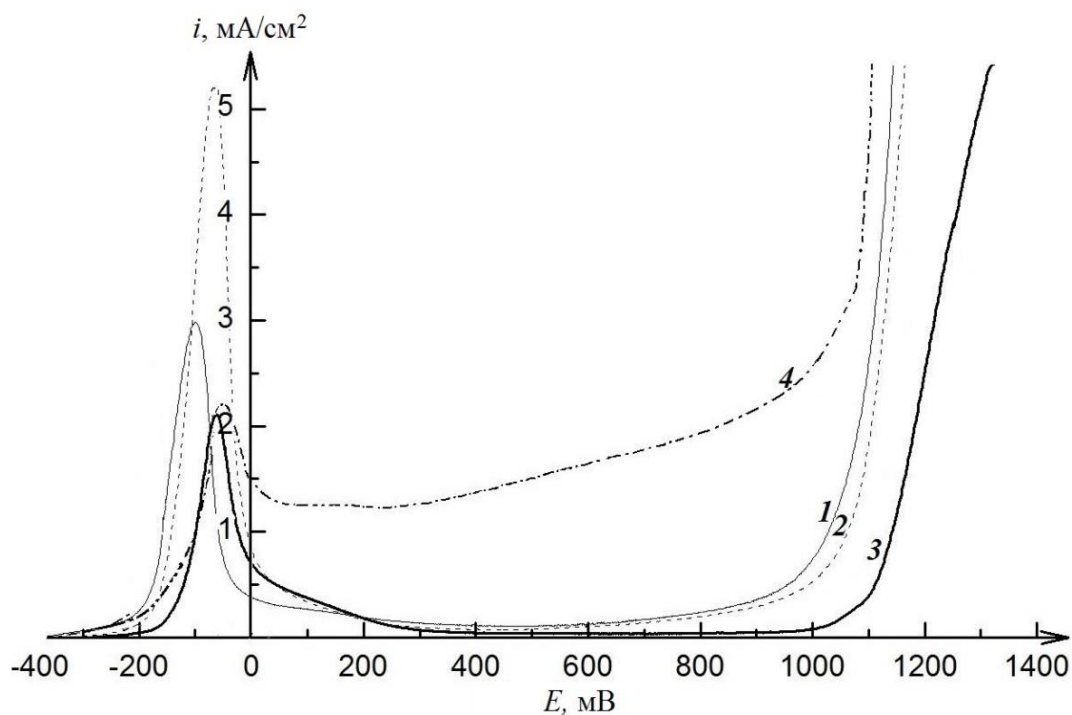
Гомогенная структура АС способствует образованию сплошной защитной плёнки и, следовательно, высокой устойчивости к коррозии. Установлено, что зависимость потенциала свободной коррозии  $E_{cor}$  АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$  от температуры отжига имеет выраженный максимум (рис. 1.31). Пик сопротивления коррозии приходится на температуру 748 К. Структурные исследования, проведённые в работах [187, 188], и на рис. 1.26, показали, что после отжига при 748 К в аморфной матрице наблюдается выделение и распределение дисперсных частиц на основе кобальта, то есть материал представляет собой аморфно-нанокристаллический композит. Таким образом, проведение предварительной термообработки в диапазоне  $T_{\text{ком}} < T_{an} \leq 748$  К способствует увеличению коррозионной стойкости сплава как в пределах аморфного, так и последующего аморфно-нанокристаллического состояния, вызванного отжигом. Свыше 748 К наблюдается резкий спад устойчивости материала к коррозии, сопровождающийся объёмной кристаллизацией сплава [70, 192].



**Рис. 1.31** Изменение потенциала свободной коррозии АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$  от температуры предварительного отжига.

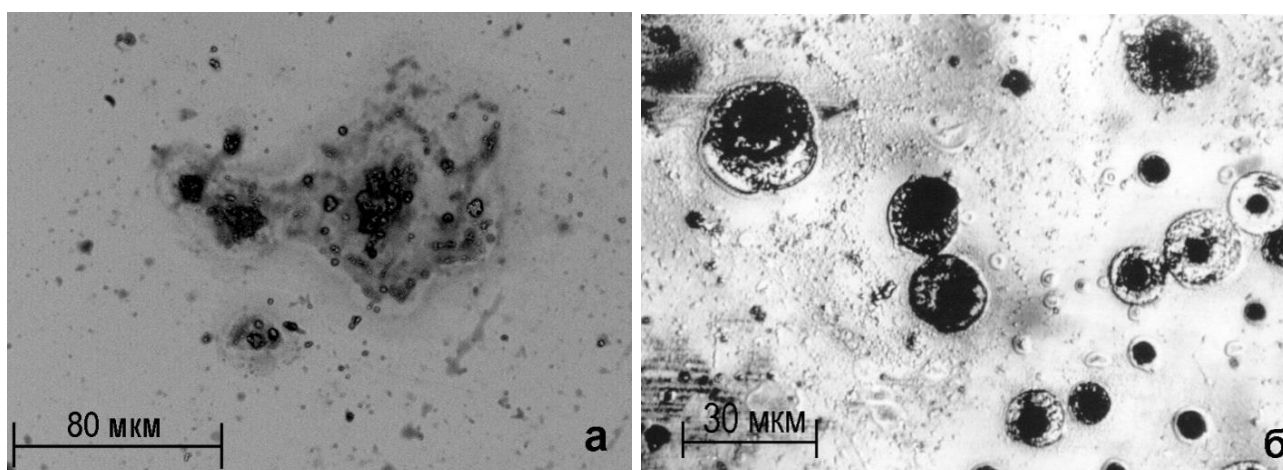
Следует отметить, что различие коррозионных характеристик, как известно, связано с изменением состава поверхности. По данным Оже-спектроскопии, поверхность АС системы Co-Fe-Cr-Si-B обогащена атомами металлоидов при дефиците основного компонента Co [193]. Низкотемпературная обработка способствует перераспределению высокоподвижных атомов металлоидов и частичному уменьшению объёма микропор, улучшая тем самым качество поверхности [194, 195], что в свою очередь может благотворно сказываться на коррозионной стойкости. Кроме того, при электрохимических испытаниях АС в формирующейся защитной плёнке обнаруживается повышенная концентрация хрома, которая обеспечивает высокую устойчивость к воздействию коррозионной среды.

В ходе изучения склонности к пассивации термически обработанных АС при анодной поляризации выявлено, что сплав, отожжённый при 748 К, обладает наиболее протяжённой площадкой пассивности, указывающей на образование самой стабильной, по сравнению с другими образцами, пассивационной плёнки, благодаря которой материал не растворяется вплоть до потенциалов 1.1 В (рис. 1.32) [70, 192].



**Рис. 1.32** Поляризационные кривые АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$  при различных температурах отжига: 1 – 538 К, 2 – 628 К, 3 – 748 К, 4 – 783 К.

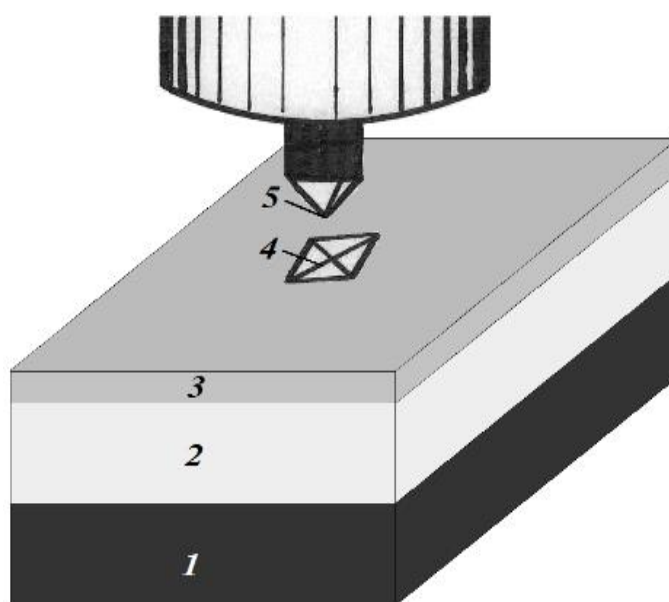
Проведение термообработки АС свыше 783 К нецелесообразно, вследствие того, что важной особенностью изменения поверхности АС при высоких температурах является формирование следов питтинга (рис. 1.33а). Поверхностная плотность питтинговой коррозии с дальнейшим увеличением температуры отжига заметно возрастает (рис. 1.33б), особенно на краях образцов.



**Рис. 1.33** Питтинговая коррозия при отжиге АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$ : а – 783 К, б – 823 К.

## 1.8 Морфология деформации и разрушения отожжённых лент аморфных сплавов при индентировании

Для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ ,  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ ,  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$  исследованы морфологические особенности видоизменения картин деформации и разрушения после индентирования в соответствии со сменой их структурных состояний при отжиге. Термически обработанные образцы лент АС размером  $15 \times 20$  мм предварительно были зафиксированы на эластичную подложку толщиной  $\approx 1-1.5$  мм, в качестве которой использовали клей «Момент» (20.52.10.190 ОКПД 2 / ГОСТ 22345-77). В свою очередь, подложка крепилась на металлическую пластину. Таким образом была сформирована композитная заготовка (рис. 1.34). Индентирование осуществлялось на свободной стороне лент АС в широком диапазоне нагрузок (0.3-2 Н) микротвердомером ПМТ-3.



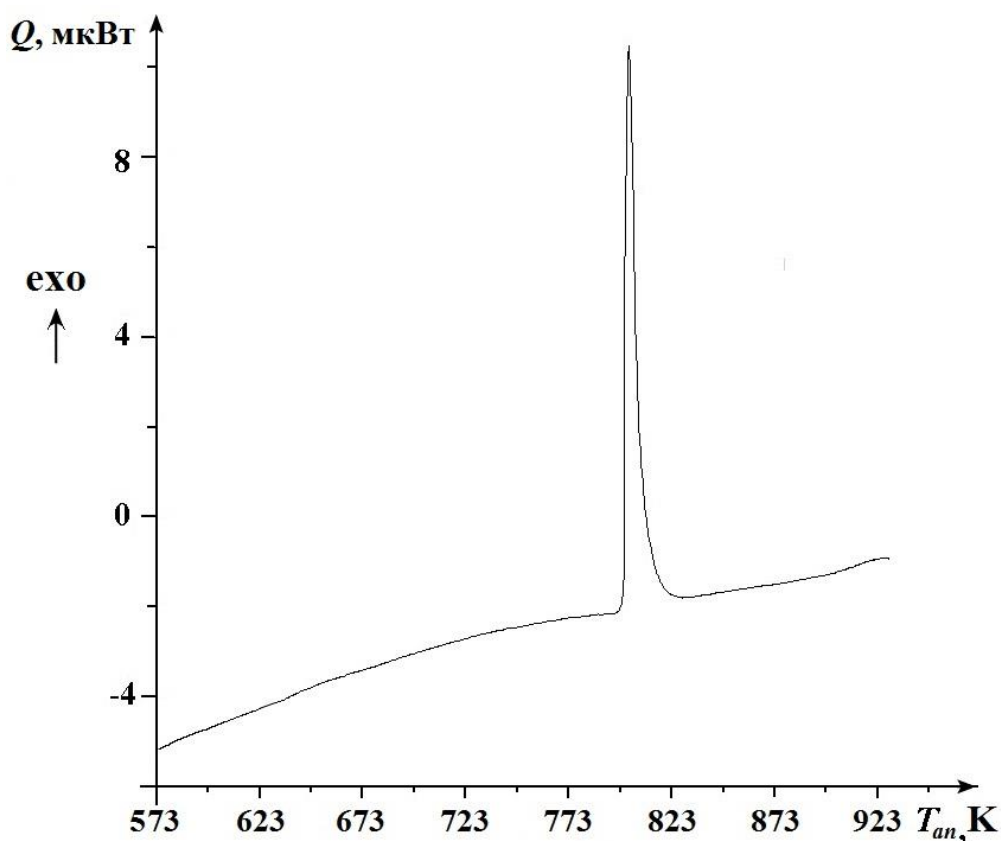
**Рис. 1.34** Схематическое изображение микроиндентирования лент АС: 1 – металлическая пластина, 2 – подложка, 3 – исследуемый образец, 4 – отпечаток, 5 – пирамида Вика.

Локальное нагружение на твёрдой подложке (например, на шпатлевке) имеет принципиально неустранимую трудность: трещины могут образовываться первоначально в подложке и инициировать разрушение покрытия – АС.

Как показал эксперимент все исследованные АС имеют схожую морфологию деформации и разрушения после локального нагружения по мере перехода из аморфного состояния в кристаллическое. С учётом этого, рассмотрим на примере АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  "атлас" морфологических модификаций его поверхности при внедрении индентора (табл. 1.7).

После индентирования максимальной нагрузкой  $P = 2$  Н определена температура отжига  $T_{cr}$ , при которой в образцах АС формируются и распространяются первые трещины с вероятностью не меньше 0.5:  $T_{cr} = 628$  К [196, 197]. Установленная  $T_{cr}$  на эластичной подложке является фактически температурой вязко-хрупкого перехода АС  $T_f$ , которая близко совпадает со данными независимых исследований при испытаниях на изгиб (рис. 1.12, табл. 1.4).

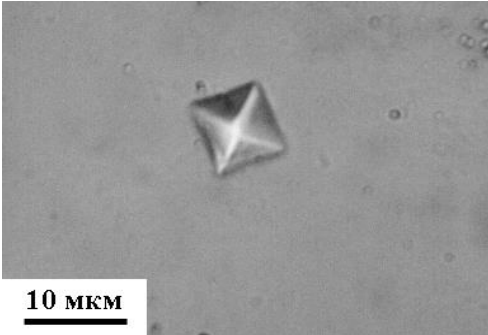
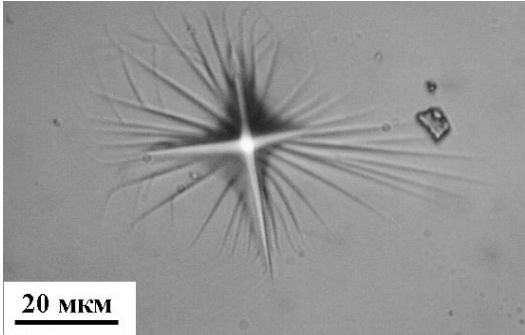
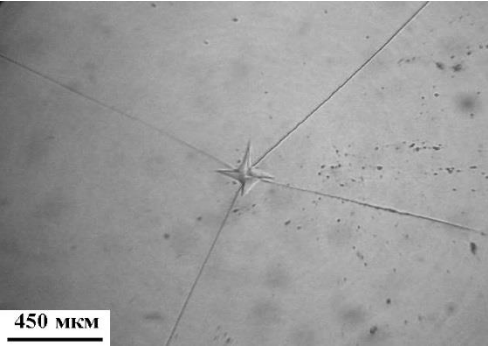
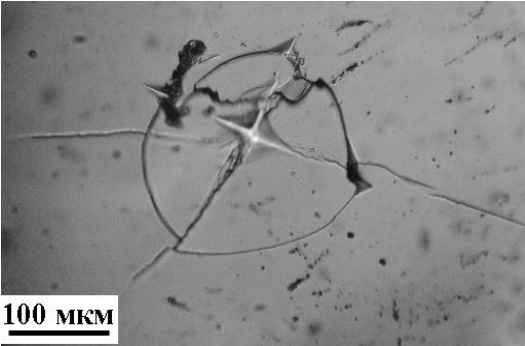
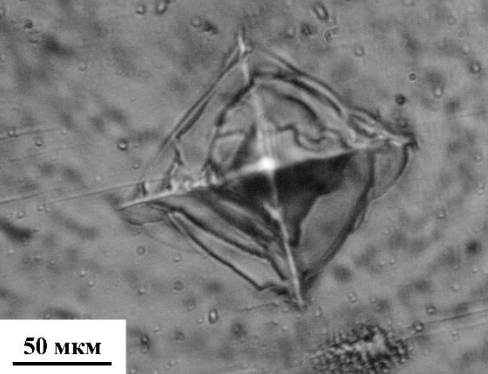
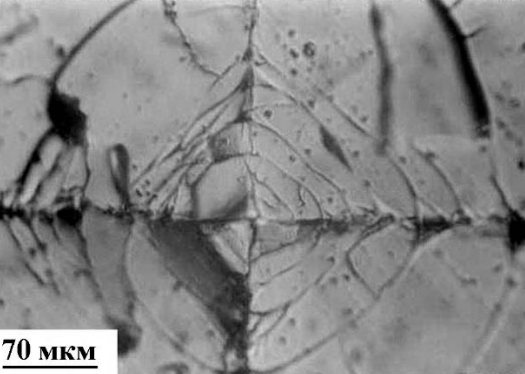
Далее внимание было обращено к калориметрическим и структурным исследованиям для выяснения температурных диапазонов и фазовых превращений, которые претерпевает АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ . По данным ДСК температура кристаллизации исследуемого АС  $T_{crys} \approx 803$  К (рис. 1.35).



**Рис. 1.35** Кривая ДСК АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  при нагреве со скоростью  $20$  °С/мин.



**Таблица 1.7** Атлас картин деформации и разрушения АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  при индентировании на эластичной подложке.

Температуры, К	Типовая морфология		Описание
$T_{\text{ком}} < 613 \text{ К}$	$T_{\text{ан}} = 573 \text{ К}, P < 100 \text{ г}$ 	$T_{\text{ан}} = 573 \text{ К}, P \approx 100\text{-}200 \text{ г}$ 	<p>При малых нагрузках наблюдается типовой отпечаток от индентора, при больших нагрузках – отпечаток окружён полосами сдвига.</p>
$613 \text{ К} \leq T_{\text{ан}} \leq 748 \text{ К}$	$T_{\text{ан}} = 673 \text{ К}, P = 120 \text{ г}$ 	$T_{\text{ан}} = 728 \text{ К}, P = 100 \text{ г}$ 	<p>В области локального нагружения формируются прямые радиальные трещины. Некоторые из них могут пересекаться с кольцевыми трещинами. Несмотря на охрупчивание, возможны пластические деформации АС (наличие редких полос сдвига) до <math>T_{\text{ан}} = 748 \text{ К}</math>.</p>
$748 \text{ К} < T_{\text{ан}} \leq 803 \text{ К}$	$T_{\text{ан}} = 773 \text{ К}, P = 110 \text{ г}$ 	$T_{\text{ан}} = 800 \text{ К}, P = 130 \text{ г}$ 	<p>Преимущественно формируются отпечатки, представляющие сетку трещин, ориентированных параллельно граням пирамиды. Наряду с ними могут образовываться кольцевые трещины по мере удаления от зоны индентирования.</p>

Сопоставив морфологический атлас поверхности отожжённого АС системы Co-Fe-Cr-Si-B после индентирования (табл. 1.7) с результатами его структурных изменений (см. п. 1.6 и рис. 1.26), можно выделить три температурных диапазона, при переходе от одного к другому происходит смена характерных картин деформирования и разрушения, что является следствием протекающих процессов структурной релаксации и последующей кристаллизации [17, 196, 197]:

1) При  $T_{\text{ком}} < T_f$  АС демонстрируют свою уникальную пластичность, когда даже максимальная нагрузка на индентор может вызвать проявление только сильнолокализованной пластической деформации в виде полос сдвига вокруг отпечатка.

2) Интервал температур  $T_f \leq T_{an} \leq T_{sb}$  является переходным, так как при более низких температурах не образуются трещины (для  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  температура отпускной хрупкости  $T_f = 613$  К), а при более высоких – нет полос сдвига (температура полного исчезновения ПС для  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$   $T_{sb} = 748$  К). В данном интервале температур АС находится всё ещё в аморфном, но охрупченном состоянии по причине явления вязко-хрупкого перехода. Именно поэтому наблюдаются масштабные радиальные и кольцевые трещины, а также отколы.

3) Интервал  $T_{sb} < T_{an} \leq T_{crys}$  соответствует окончательной трансформации АС в кристаллическое состояние (для  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$   $T_{crys} = 803$  К). Его отличительной чертой является формирование достаточно симметричных картин разрушения, состоящих из квадратных сеток трещин, вложенных друг в друга.

Таким образом, проведение индентирования лент АС на эластичной подложке позволяет осуществить экспресс-оценку их структурного состояния, вследствие того, что образующиеся под индентором картины деформации и разрушения, как показали исследования, весьма структурно-чувствительны и имеют характерные отличительные черты в определённых температурных диапазонах отжига.

## 1.9 Выводы

1. Явление вязко-хрупкого перехода присуще всем исследованным составам АС на основе переходных металлов. Оно осуществляется в достаточно узком температурном интервале: при достижении определённой температуры отжига  $T_f$  ( $T_f < T_{crys}$ ) АС полностью или частично становятся хрупкими. Особенностью является то, что в зависимости от химического состава, скорости закалки и режима отжига для одних АС падение макропластичности  $\epsilon_f$  проходит в одну стадию, а для других – в две. Вязко-хрупкий переход является мерой релаксационных процессов в АС и показателем их температурно-временной стабильности. Таким образом, он вносит ограничение в температурный диапазон нагрева АС. В случае магнитомягких сплавов данный интервал может охватывать область температур, близких к температуре кристаллизации.
2. Установлено, что явление охрупчивания для АС типа металл-металлоид обусловлено рядом факторов, связанных между собой: во-первых, это снижение склонности к пластическому течению в аморфной матрице, во-вторых, это резкое уменьшение сопротивления развитию магистральных квазихрупких трещин. Важным стимулятором охрупчивания аморфных лент после термической обработки являются напряжения, вызванные структурным, композиционным или магнитным видом неоднородности.
3. Обнаружено, что присутствие в составе АС нескольких металлоидов при приблизительно равном соотношении железа и кобальта (или минимальной разнице между Fe и Co) способствует смещению процесса охрупчивания в сторону бóльших температур (в частности, максимальное значение  $T_f = 661$  К присуще АС  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ ). Снижение концентрации никеля в АС системы Fe-Ni-B также приводит к сдерживанию вязко-хрупкого перехода при отжиге.
4. Установлены главные причины эффектов упрочнения термически обработанных АС, находящихся в аморфно-нанокристаллическом состоянии при объёмной доли кристаллов  $V_v \leq 0.5$ : а) разница между модулями упругости

аморфной и нанокристаллической фаз; б) взаимодействие полос сдвига с выделяющимися в аморфной матрице частицами нанокристаллической фазы.

5. Предложена классификация актов взаимодействия наночастиц с полосами сдвига в аморфно-нанокристаллических композитах на основании детального анализа структурных ПЭМ-изображений: поглощение, огибание, перерезание, первичная и вторичная аккомодация, торможение. Выявлено, что приоритетной причиной реализации того или иного акта является размер наночастиц. Среди факторов, окончательно определяющих характер взаимодействия полос сдвига и наночастиц, следует выделить: длительность отжига, тип кристаллической решётки нанокристаллов, с которыми встречаются полосы сдвига, скорость движения полос сдвига, их взаимная ориентация с наночастицами, химический состав выделяющихся фаз.

6. Показано, что после обработки отжигом АС в заданных температурно-временных интервалах можно добиться оптимального соотношения и распределения аморфной и кристаллической фаз. В свою очередь, это обеспечит такому композитному материалу уникальное сочетание механических свойств, т.е. повышенную прочность и, одновременно, сохранение удовлетворительной пластичности.

7. Обнаружен пластифицирующий эффект (возрастание параметра трещиностойкости) в области температур перехода в аморфно-нанокристаллическое состояния для ряда АС на основе железа и кобальта. Проведён анализ структурных параметров, соответствующих данному явлению. Предложен оригинальный механизм торможения развивающихся квазихрупких трещин в окрестности наночастиц, обогащённой атомами металлоидов.

8. Исследована температурная зависимость магнитных свойств АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$ , которая связана с температурными пределами его возможного применения. Установлена корреляция между изменением магнитных свойств и структурно-фазовыми состояниями сплава при различных температурах отжига.

9. Определены условия термической обработки, в результате которых уровень магнитных свойств приемлем с практической точки зрения при сохранении вязкого состояния АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ : вакуумный отжиг при  $T_{an} \leq 538$  К,  $t_{\text{выд}} = 10$  мин. В свою очередь, отжиг в диапазоне  $T_{an} = 713\text{-}748$  К,  $t_{\text{выд}} = 10$  мин эффективен для преобразования АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  в аморфно-нанокристаллическое состояние с сохранением высокого уровня механических ( $HV \approx 16$  ГПа,  $K_{1c} \approx 12.5$  МПа·м<sup>1/2</sup>), магнитных ( $H_c \approx 11$  мЭ,  $\sigma_s \approx 53$  Гс·см<sup>3</sup>/Г) и коррозионных свойств.

10. Подобран режим термической обработки для АС  $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ , способствующий достижению оптимального комплекса характеристик – максимальной твёрдости, удовлетворительной трещиностойкости, хороших магнитомягких параметров ( $HV = 13$  ГПа,  $K_{1c} = 22.3$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $H_c = 2.5$  А/м,  $B_s = 1.24$  Тл): отжиг при  $t_{\text{выд}} = 1.5$  ч,  $T_{an} = 833$  К.

11. Показано, что АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  исключительно стойкий по коррозионно-электрохимическим свойствам в широком интервале температур. Установлено, что основными факторами, обуславливающими повышенное сопротивление коррозии в агрессивной среде, являются как наличие хрома в составе, способствующего улучшению пассивационных характеристик, так и особенности гомогенной структуры АС. Выявлено, что в процессе электрохимического воздействия предварительно отожжённых АС происходит быстрое образование на поверхности бездефектной оксидной плёнки с высокими защитными свойствами. Полученные экспериментальные результаты позволяют учитывать устойчивость исследованного АС к коррозионному разрушению при выборе режима отжига для оптимизации их магнитных и механических свойств.

12. Для подвергнутых термической обработке ленточных АС на основе железа и кобальта (Co-Fe-Cr-Si-B, Fe-Ni-B, Fe-Cr-B) изучена морфология микроотпечатков после индентирования на эластичной подложке. Обнаружены характерные отличительные особенности видоизменения картин их деформации и разрушения по мере перехода из аморфного в кристаллическое состояние. На основании составленного с учётом соответствующих температурных интервалов

«атласа» зон локального нагружения при микроиндентировании с разными нагрузками (наличие / отсутствие полос сдвига, трещин, их взаимное расположение) возможно дать приближённую экспресс-оценку структурного состояния сплавов.

13. Установлено, что кристаллизация АС имеет ряд особенностей, а термическое воздействие на однородную аморфную структуру способно стимулировать процессы, приводящие к образованию материалов с различными структурными параметрами. Изменения микроструктуры, фазового состава, механизма кристаллизации, а также размера, объёмной доли и морфологии нанокристаллов существенным образом влияют на механические характеристики АС (прочность, пластичность, твёрдость, трещиностойкость).

## **ГЛАВА 2 ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ**

### **2.1 Современное состояние проблемы**

На современном этапе развития новых перспективных технологических процессов обработки материалов применение лазеров занимает важное место, интенсивно внедряясь в нанотехнологии и материаловедение. Благодаря своеобразным особенностям лазерного воздействия на конденсированные среды, наряду с совершенствованием новых материалов, получением необычных сочетаний свойств и структурных состояний, этот метод расширяет возможности использования традиционных способов обработки, повышая их качество и производительность [198–200].

Лазерное излучение обладает уникальными характеристиками: высокой интенсивностью и монохроматичностью, отсутствием необходимости ведения процесса в вакууме, возможностью регулировки значений мощности и плотности потока энергии. Существенными преимуществами являются также легкость транспортирования энергии лазерного излучения в пространстве, простота автоматизации процесса, возможность лазерной обработки элементов конструкций и деталей любых размеров. Применение лазеров с высокой плотностью мощности позволяет сократить время нагрева, обеспечивая скорость обработки, сравнимую со скоростью протекания физических процессов в объекте облучения. Лазерное облучение может быть не только непрерывным во времени, но и в виде одиночных или серии импульсов заданной формы с выбранной длительностью, частотой следования и пиковой мощностью. Это даёт возможность целенаправленно регулировать скорость нагрева, время пребывания материала при высоких температурах и скорость охлаждения. Указанное необходимо при получении требуемых структурно-чувствительных свойств в обработанной зоне, а также для получения максимальной эффективности процесса обработки. Кроме того, с помощью светоделительной оптики можно разделять лазерный луч в необходимых пропорциях и направлять его на определённые технологические позиции [201].

Метод «управляемой» кристаллизации аморфного состояния с подбором температурных режимов нагрева АС является одним из способов получения частично и полностью нанокристаллических материалов [8–10, 17, 18]. Переход сплава из аморфного в стабильное кристаллическое состояние при повышении температуры осуществляется через последовательность метастабильных состояний. При этом происходят термически активируемые процессы структурной релаксации, диффузии и кристаллизации. В данной главе сконцентрировано внимание на лазерной обработке, как альтернативном методе получения наноматериалов и аморфно-кристаллических композитов. Это связано с тем, что в литературе отсутствует целостное представление о влиянии импульсного лазерного облучения на характер структурных превращений в АС, на процессы фазообразования и формирования уникального комплекса физико-механических свойств.

Для практического применения АС необходимо понимать механизм их кристаллизации, чтобы иметь возможность предотвращать или регулировать её, т.к. стабильность по отношению к кристаллизации и определяет пределы эффективного использования АС. С другой стороны, контролируемую кристаллизацию можно использовать для построения структур, которых нельзя получить из жидкого или кристаллического состояний.

В работах [202–205] методами рентгеноструктурного, резистометрического и металлографического анализов исследованы особенности кристаллизации и изменения фазового состава в поперечном сечении ленты АС на основе железа и кобальта при различных условиях лазерного отжига, производимых непрерывным режимом работы лазера ( $\text{CO}_2$ -лазер  $\lambda = 10.6$  мкм) и импульсным (рубиновый лазер  $\lambda = 0.6943$  нм,  $\tau = 4$  мс). В работе [204] кратковременными импульсными лазерными нагревами АС  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$  удалось достичь температур, превышающих температуру перитектической реакции  $\text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow \text{FeB} + \text{Fe}$ , и фиксировать аморфно-кристаллическое состояние типа "аморфная матрица +  $\alpha$ -(Fe,Si) + FeB", что невозможно получить при медленных нагревах и изотермических отжигах.



Лазерное термоциклирование в докристаллизационных режимах позволяет повышать термическую стабильность некоторых АС, что проявляется в смещении температурного интервала кристаллизации в сторону более высоких температур. Низкоэнергетическая импульсная лазерная термообработка, например, АС системы Fe-B, при  $T < T_{crys}$  приводит к изменению кластерного строения закалённых из жидкого состояния АС [206, 207].

Авторы работы [208] подвергали АС системы Fe-P-C, легированные Cr, Mn, Ni, Mo, Si, локальному нагреву твердотельным импульсным лазером ( $\tau = 1$  мс) с энергией в импульсе, соответствующей достижению температур плавления на поверхности образцов. Обнаружено, что АС с содержанием углерода не менее 4 ат.% кристаллизуются с образованием структуры, которая может быть описана как трёхмерно-модулированная фаза с кубической симметрией на основе структуры типа  $\alpha$ -Mn (кубический квазикристалл), в то время как при обычном печном нагреве образуется  $\chi$ -фаза со структурой типа  $\alpha$ -Mn.

В работе [209] изучены структурные превращения АС  $Co_{70.2}Fe_{4.9}Si_{14.9}B_{10}$  после лазерного облучения сканирующим непрерывным пучком  $CO_2$ -лазера различной мощности  $P$ . При небольших мощностях сплав остаётся аморфным. Однако при некотором промежуточном значении  $P$  появляются линии кристаллических фаз – борида кобальта и твёрдого раствора кобальта. При возрастании  $P$  лазерного облучения количество линий, соответствующих кристаллическим фазам, уменьшается – остаётся лишь линия борида кобальта, при дальнейшем увеличении мощности наблюдается только аморфное гало. Лишь при максимальной мощности (вблизи точки плавления сплава) вновь фиксируется кристаллическая линия борида кобальта. На основании этого авторами [209] сделан вывод, что при лазерном воздействии имеет место сложное наложение термического и радиационного воздействий.

Использование лазерного воздействия открывает широкие возможности для изменения магнитных характеристик поверхностных слоёв АС. В настоящее время существует ограниченное количество достоверных сведений о влиянии

различных режимов лазерного излучения на магнитные свойства АС. Причиной этого является большое число факторов, которые необходимо учитывать при данной обработке: плотность мощности лазерного излучения, режим работы лазера (непрерывный или импульсный), скорость и ориентацию движения лазерного пучка по поверхности образца, расстояние между обрабатываемыми участками и т.д.

В работах [210–213] в широком диапазоне амплитуд магнитной индукции и частот перемагничивания экспериментально показана возможность существенного снижения магнитных потерь (до 30 %) и коэрцитивной силы в тонких лентах магнитомягких АС (2НСР, 9КСР,  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$  и  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$ ) путём локальной лазерной обработки. Установлено существенное влияние параметров лазерного излучения на доменную структуру.

Лазерная девитрификация АС может приводить к значительному увеличению плотности центров зародышеобразования нанокристаллов по сравнению с традиционным отжигом в печи. Так, для АС  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  [214] средний размер нанокристаллов после лазерной обработки (Nd-YAG лазер  $\lambda = 1.064$  мкм) составил  $31 \pm 10$  нм. Это существенно меньше, чем размер 50–200 нм дендритных кристаллов, образующихся при отжиге. Такая микроструктура, полученная лазерной обработкой, обеспечивает резкое уменьшение коэрцитивной силы АС.

Авторами работ [205, 215] магнитометрическими методами установлено возникновение необратимой магнитной анизотропии в аморфных лентах 30КСР и  $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$  после импульсных лазерных нагревов во внешнем магнитном поле при режимах, не приводящих к кристаллизации.

В работах [216, 217] разработана методика лазерного облучения аморфных и нанокристаллических металлических лент на основе железа с целью получения на их поверхности периодических кристаллических структур, создающих плоскостные растягивающие напряжения и наводящих анизотропию с заданной ориентацией оси легкого намагничивания. Установлено, что циклическое изменение температуры нагрева АС  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$  и  $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{13.5}\text{Si}_3\text{C}_2$ , прошедших

предварительную лазерную обработку при различных скоростях продвижения лазерного луча по поверхности, приводит к возникновению гистерезиса их динамических магнитных параметров [216, 217].

Локальная лазерная обработка создаёт на поверхности ленты в зонах термического воздействия луча магнитоструктурные барьеры. Это вызывает дробление доменной структуры и соответствующее уменьшение динамической составляющей удельных магнитных потерь [218]. Наибольший эффект улучшения магнитных свойств ленты достигается при совместном применении лазерной и термомагнитной обработок.

В середине 90-ых годов в лентах и проволоках АС был обнаружен магнитоимпедансный эффект [219]. Анализ экспериментальных данных, позволяет заключить, что его можно усилить термической и лазерной обработками, как показано на примерах АС  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$  [220] и  $\text{Co}_{68.25}\text{Fe}_{4.5}\text{Si}_{12.25}\text{B}_{15}$  [221]. С помощью магнитооптических измерений зафиксированы необратимые изменения в структуре скин-слоя лент АС и её магнитных параметров.

Лазерный нагрев может быть использован для улучшения термической стабильности и механических характеристик АС. Группа авторов [222, 223] исследовала влияние воздействия лазера, работающего в импульсном режиме ( $\lambda = 1.06$  мкм,  $\tau = 130$  нс), на механические свойства ленточных АС  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{Si}_6\text{B}_{14}$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_{2.5}\text{Co}_{2.5}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_{2.5}\text{Mn}_{2.5}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ ,  $\text{Fe}_{75.5}\text{Mo}_{3.0}\text{Ni}_{3.5}\text{Si}_2\text{B}_{16}$  в сопоставлении со структурными превращениями, происходящими при облучении. При низких энергиях импульсов происходят превращения лишь в ближнем порядке атомов и изменение размеров кластеров структуры АС. Полная кристаллизация наблюдается при энергии  $E = 0.245$  мДж. В АС  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{Si}_6\text{B}_{14}$  с наибольшим содержанием Мо кристаллизация не наступает даже при высокой импульсной энергии. В работе [222] показано, что облучение исследованных АС приводит к увеличению значений их микротвёрдости по Виккерсу  $HV$  при определённых значениях энергии импульсов. Нелинейное возрастание  $HV$  после лазерного отжига наблюдалось и в других АС (например,  $\text{Fe}_{73.1}\text{Nb}_3\text{Cu}_{1.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ ) [224].

Морфологическим исследованиям поверхности АС  $Zr_{47.7}Cu_{31}Ni_9Al_{12.3}$  после импульсного облучения эксимерным лазером ( $\lambda = 248$  нм и  $\tau = 10$  нс) уделено внимание в работе [225]. Установлено, что при действии лазерного импульса высокой интенсивности на краю облучаемой области образуется характерный рельеф в виде ряби в микро- и наномасштабе. Рентгенографические исследования показали, что облучённые области имеют аморфную структуру. Формирование подобных микро- и наноструктур посредством лазерного излучения можно рассматривать как потенциальный метод для изготовления узорных поверхностей в объёмных металлических стёклах [225]. В работах [226–229] также изучены особенности изменения поверхности объёмных АС на основе циркония ( $Zr-Ti-Cu-Ni-Al$ ,  $Zr-Cu-Ag-Al$ ) и палладия ( $Pd-Cu-Ni-P$ ) после селективного воздействия лазера ЛТФ-4-1 ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau = 2-4$  мс). Методом наноиндентирования проведена оценка величин твёрдости и модуля упругости в зонах лазерного нагрева.

В последние годы вызывает повышенный интерес использование пико- и фемтосекундной лазерной обработки, демонстрирующей ряд преимуществ перед длительным импульсным лазерным излучением: малая зона термического воздействия, точный порог абляции, высокая воспроизводимость и эффективность, высокоточное управление геометрией абляции [230–232]. Подробные исследования по облучению АС  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  и  $FeCuNbSiB$  импульсами фемтосекундного лазера, а также АС  $Ni_{78}B_{14}Si_8$  – пикосекундными импульсами представлены в работах [233–235]. Лазерное воздействие короткими импульсами является многообещающей методикой микрообработки АС, не приводящей к кристаллизации материала. Она способна обеспечить минимальные тепловые повреждения и сохранить требуемые механические свойства АС.

К весьма немногочисленному классу научных работ, посвящённых определению степени влияния лазерного облучения разной мощности на оптические свойства АС следует отнести результаты, изложенные в [236, 237]. Методом угловой эллипсометрии в работе [236] изучены изменения оптических

поляризационных характеристик приповерхностных слоёв лент быстрозакалённого АС  $(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_{85}\text{B}_{15}$ , подвергнутого воздействию импульсного ИАГ лазера ( $\lambda = 1.06$  мкм,  $\tau = 1$  мс). Зависимости главного угла падения света  $\varphi_p$  (и, соответственно, оптической проводимости  $\sigma$ ) от энергии  $E$  или количества лазерных импульсов  $N$  имеют немонотонный характер и достигают минимумов при определённых  $E$  или  $N$ . Такое поведение оптических параметров связывается с эффектом «лазерного стеклования» поверхности, который состоит в дополнительном разупорядочении приповерхностных слоёв лент, содержащих в исходном состоянии некоторое количество кристаллической фазы. При малых  $E$  и  $N$  преобладает процесс разрушения  $\alpha$ -Fe кристаллических включений. При достижении достаточной дозы лазерного облучения может наблюдаться отжиг поверхности, что снова приводит к формированию новой кристаллической фазы ОЦК  $\alpha$ -Fe вследствие поверхностной кристаллизации и, следовательно, к возрастанию характеристик  $\varphi_p$  и  $\sigma$ .

В работе [237] поведен сравнительный анализ уровней изменения оптических свойств АС  $\text{Fe}_8\text{Co}_{72}\text{B}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{28.2}\text{Ni}_{49.8}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ ,  $\text{Fe}_{28.2}\text{Co}_{49.8}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ ,  $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$  после лазерного воздействия разной мощности. Исходя из эллипсометрических измерений, по полученным оптическим константам, рассчитан коэффициент отражения  $R$  при нормальном падении света. Для сплава  $\text{Fe}_8\text{Co}_{72}\text{B}_{20}$   $R$  резко падает с усилением мощности облучения  $P$ . Сплавы  $\text{Fe}_{28.2}\text{Co}_{49.8}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ ,  $\text{Fe}_{28.2}\text{Ni}_{49.8}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$  до 75-80 мВт ведут себя одинаково  $R = \text{const}$ . При дальнейшем увеличении мощности для сплава на основе кобальта  $R$  начинает падать, а для Ni-содержащего сплава – зависимость  $R(P)$  слабо расти. Анализ данных показал, что приповерхностная структура АС, обогащённого кобальтом, характеризуется большой анизотропией оптических свойств слоя в сравнении с АС на основе Ni [237]. Установлено, что излучение  $\text{Ar}^+$ -лазера при  $P \leq 100$  мВт оказывает слабое воздействие на изменение структуры и оптических свойств поверхностного слоя, в то время как отжиг  $\text{Nd}^{3+}$ -лазером может приводить как к охрупчиванию, так и к разрушению сплавов.

Использование лазеров актуально при разработке функциональных элементов быстродействующих миниатюрных термодатчиков и актюаторов из сплава на основе никелида титана с эффектом памяти формы (ЭПФ), в которых реализуются термоупругие мартенситные превращения [238–240]. В сплаве  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  данное превращение проходит одноступенчато ( $B2 \leftrightarrow B19$ ) с узким температурным гистерезисом и с высоким уровнем термомеханических параметров при проявлении ЭПФ [241–244]. Данные сплавы обладают высокими показателями пластичности, прочности и благодаря этому активно используются как в медицине, так и в технике [245].

Резюмируя литературные данные следует отметить, что метод лазерной обработки имеет огромный потенциал применительно к АС. Он позволяет контролировать процесс формирования нанокристаллов путём изменения энергии лазерного излучения, длительности импульсов, их частоты. Привлекательным при использовании лазерного облучения является и то, что, задавая закон распределения температур по объёму материала, можно сформировать композиты с требуемым составом структурных составляющих и их структурных параметров.

В результате лазерной обработки возможно повышать термическую стабильность АС, смещая интервал кристаллизации в сторону более высоких температур; влиять на порядок фазообразования и тип кристаллизации; повышать прочность и твёрдость АС. Грамотное использование лазерного воздействия может стать полезным для локального улучшения магнитных свойств АС и композитов на их основе [29].

Исходя из вышеизложенного, существует необходимость в более детальном и комплексном изучении физических особенностей лазерного облучения АС с целью модификации их поверхности, создания аморфно-нанокристаллических композитов с повышенной термической стабильностью, оптимальной твёрдостью, ненулевой пластичностью, удовлетворительной коррозионнотойкостью и улучшенными магнитомягкими характеристиками. Комбинирование аморфной и кристаллической структур по сечению,

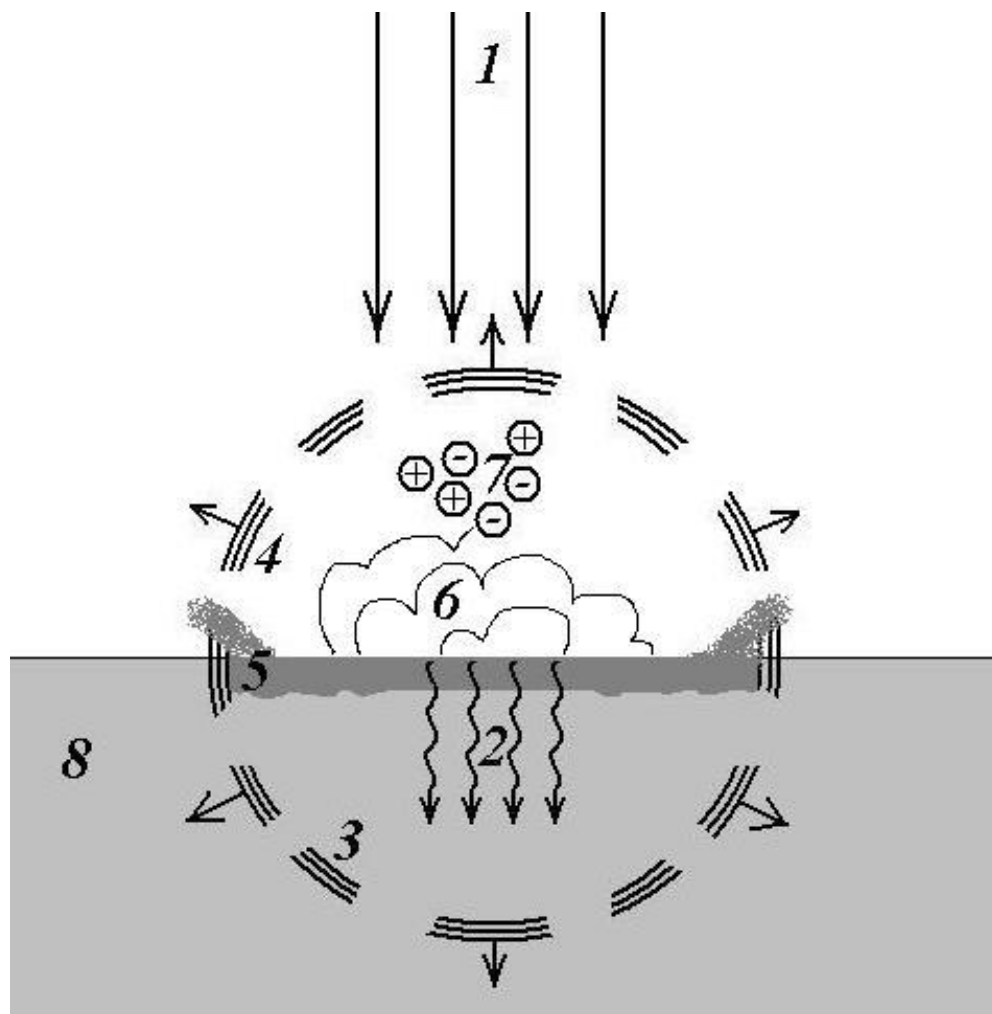
формирование градиентных структур даст новый импульс в создании так называемых "интеллектуальных" материалов, функционирующих с соответствующей реакцией на изменение внешних условий.

Кроме того, анализ научных статей, посвящённых лазерной обработке АС, выявил отсутствие исследований, в которых осуществлялись предварительные теоретические расчёты оптимальных параметров лазерного воздействия и формирующихся тепловых полей с последующим проведением экспериментов по использованию рассчитанных параметров.

## **2.2 Численный расчёт тепловых полей в аморфных сплавах при лазерном облучении**

Аморфное состояние весьма чувствительно к вариациям температуры. Для того чтобы гарантировано получить требуемые структурные состояния и свойства АС при лазерной обработке, необходимо иметь целостное представление о взаимодействии лазерного излучения (ЛИ) с исследуемым материалом, изучить влияние режимов облучения и его параметров (мощность, энергия импульсов, длительность воздействия и т.д.) на отклик свойств и превращения в структуре.

На рис. 2.1 представлены основные физические явления, происходящие при воздействии импульса ЛИ на непрозрачный материал: лазерный импульс поглощается материалом, провоцирует его нагрев, плавление и испарение. Интенсивное испарение может вызвать волну давления отдачи в материале. При больших интенсивностях ЛИ в парах материала мишени может произойти оптический пробой и сформироваться плазменный факел. Плазма в зависимости от температуры и плотности способна поглощать или полностью отражать ЛИ, экранируя материал мишени и изменяя кинетику тепловых процессов [246].



**Рис. 2.1** Схематическое представление возможных физических процессов при воздействии луча лазера на непрозрачный материал: 1 – лазерное излучение; 2 – тепловой поток; 3 – фронт волны давления отдачи в материале; 4 – фронт ударной волны, распространяющейся от места абляции и оптического пробоя; 5 – расплавленный материал, выплескивающийся за пределы лазерного пятна под действием ударной волны; 6 – испарение; 7 – плазма, порождаемая оптическим пробоем в парах материала; 8 – материал [246].

Действие ЛИ на непрозрачные среды (металлы, сплавы) удовлетворительно можно описать тепловой моделью. Стадия нагрева является основной при исследованиях, а также при анализе технологических процессов, происходящих без разрушения материала. Имеющиеся в распоряжении экспериментальные методы не позволяют непосредственно следить за распределением теплового поля в процессе лазерной обработки и оценить



градиент температур, влияющий на ход структурообразования. По этой причине, а также для выбора оптимальных режимов лазера для контролируемого микро- и наноструктурирования АС с учётом их исходных механических свойств и качества поверхности предварительно было осуществлено компьютерное моделирование в среде Mathcad характеристик теплового поля при лазерном нагреве АС. При расчёте использовали следующие данные:

– теплофизические характеристики были взяты для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ ,  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$  и  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ .

– ввод параметров лазерной обработки проведен с учётом того, что облучение АС производилось эксимерным ультрафиолетовым KrF лазером Excimer laser CL-7100 (рис. 2.2) с техническими характеристиками, представленными в табл. 2.1.



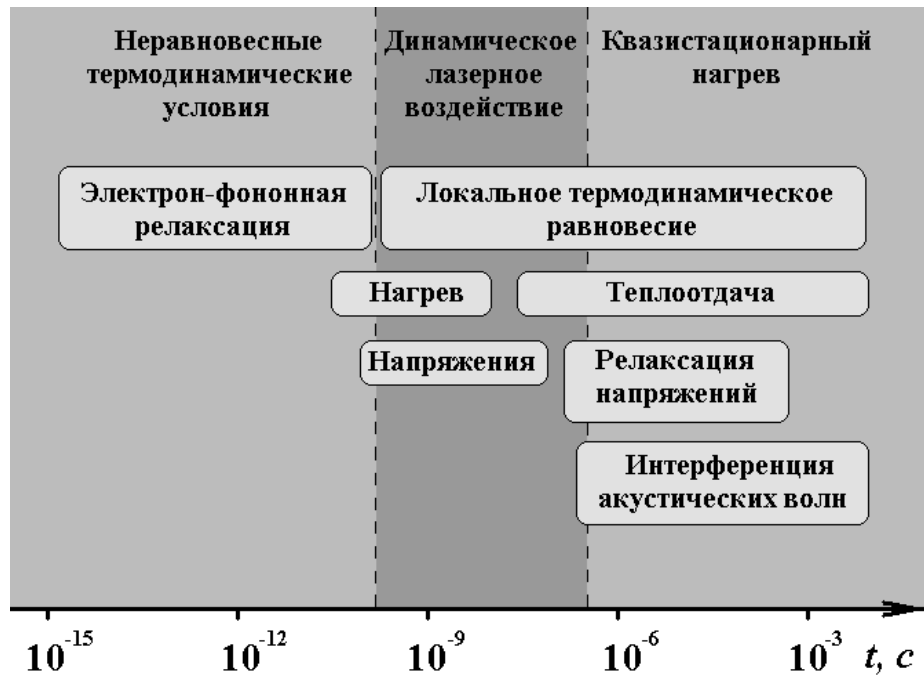
**Рис. 2.2** Вид лазерной установки Excimer laser CL-7100.

Эксимерные лазеры, обладая высокой пиковой мощностью, находят применение для очень точного травления материалов в стереофотолитографии, для выжигания тканей в биологии и медицине, в научных исследованиях, где требуется источник мощного УФ-излучения с высоким КПД.

**Таблица 2.1** Технические характеристики Excimer laser CL-7100.

Длина волны*	248 нм
Конструкция	металлокерамика
Предионизация	искровая
Номинальная энергия импульса	400 мДж
Средняя мощность	35 Вт
Максимальная частота	100 Гц
Длительность импульса <sup>1</sup>	20 нс
Стабильность энергии импульсов	ср.кв.откл. < 2 %
Размер пучка <sup>1</sup>	6 × 21 мм
Расходимость пучка <sup>1</sup>	1.5 × 4.5 мрад (стабил. резонатор)
Синхронизация	< 2 нс
Сервис-интервал окон, имп. <sup>2</sup>	100 млн
Габариты, (вес)	1350 д × 375 ш × 710 в мм (170 кг)
Охлаждение	Водяное < 3 литр/мин
Питание (трехфазное)	380 / 220 В, 50 Гц, 10 А, не более 3500 ВА
Газ	1 баллон со смесью
Управление	RS 232, DOS / Windows
<i>Примечание:</i> * – возможна работа на длине волны 157 нм; <sup>1</sup> – FW НМ; <sup>2</sup> – лазер обеспечивает номинальную энергию.	

Длительность импульсов наносекундного ЛИ больше времени электрон-фононной релаксации (рис. 2.3), которое для различных материалов составляет несколько или десятки пикосекунд. В связи с этим тепловые процессы начинают происходить уже во время воздействия лазерного импульса на материал, тем самым приводя к изменению его поверхности и свойств.



**Рис. 2.3** Характерные временные масштабы лазерных импульсов и соответствующие им процессы, происходящие при лазерном воздействии в металлах.

Поглощение ЛИ твёрдым телом эквивалентно появлению источника тепла внутри или на поверхности материала. Его реакцию на действие источника можно найти, решая трёхмерное уравнение теплопроводности:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + B(x, y, z, t), \quad (2.1)$$

где  $\rho$  – плотность,  $k$  – теплопроводность,  $C$  – удельная теплоёмкость материала,  $T$  – температура,  $B$  – функция распределения источников,  $x, y, z$  – декартова система координат, связанная с облучённым телом,  $t$  – время [199].

Для выбора расчётной модели проведена теплофизическая оценка на основе анализа исходных данных [247]. Определена толщина  $h$  прогретого слоя, т.е. зоны термического влияния, на которую распространяется нагрев за единичный импульс, по приближённой формуле:

$$h = 2 \sqrt{\frac{a\tau}{\pi}}, \quad (2.2)$$

где  $a$  – температуропроводность АС,  $\tau$  – длительность импульса. Для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  эта толщина составляет 0.75 мкм, для  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$  – 0.76 мкм и

для  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  – 0.49 мкм соответственно. Поскольку расстояние, на которое распространяется тепловой фронт по поверхности или вглубь материала за время действия ЛИ значительно меньше радиуса фокального пятна и толщины ленты АС ( $h \ll R_s$ ), то в этом случае реализуется тепловая модель полубесконечного тела. Распределение интенсивности ЛИ по Гауссу позволяет, используя цилиндрическую симметрию источника ЛИ, получить точное решение тепловой двумерной задачи.

В результате действия ЛИ на поверхность АС в них происходят структурные изменения. Особенности этих изменений обусловлены характеристиками возникающего температурного поля, такими как максимально достигнутые температура и скорости нагрева / охлаждения, распределение их по глубине зоны лазерного воздействия и т.д. Для приближённого вычисления максимальной температуры нагрева поверхности при одном импульсе в центре облучённой области в виде круга радиусом  $r$  (с учётом условия импульсного режима  $r \gg \sqrt{a\tau}$ ) использовали уравнение:

$$T = T_0 + 2qA \frac{\sqrt{a\tau}}{k\sqrt{\pi}}, \quad (2.3)$$

где  $T_0$  – начальная температура образца,  $q$  – плотность мощности ЛИ,  $A$  – коэффициент поверхностного поглощения ЛИ АС [248]. Результаты расчётов  $T_{max}$  приведены в табл. 2.2 в сопоставлении с температурами кристаллизации АС, определёнными методами ДСК и РСА.

**Таблица 2.2** Расчётные температуры максимального нагрева при одном лазерном импульсе и экспериментально установленные в работах [174, 193, 249, 250] температуры кристаллизации АС.

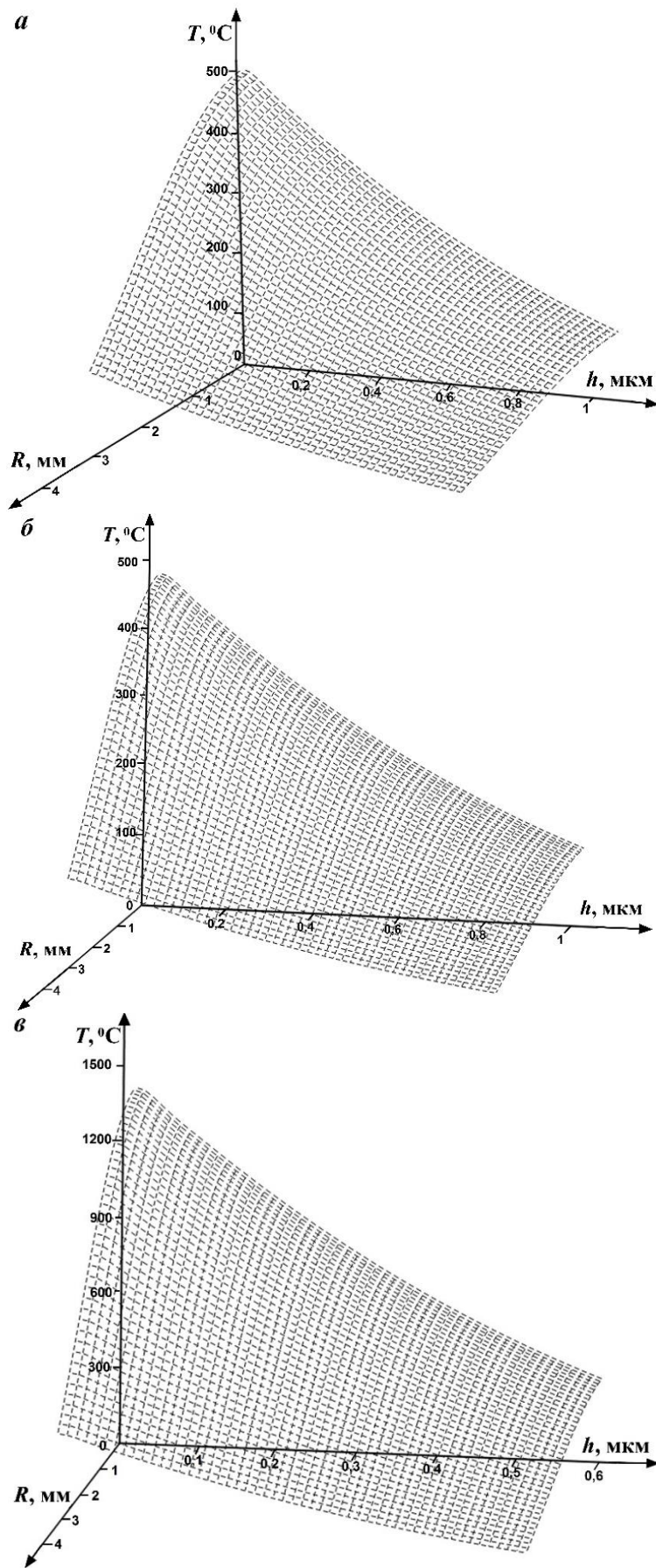
АС	$T_{max}, ^\circ C$	$T_{crys}, ^\circ C$
$Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$	505	530
$Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$	489	410
$Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$	1430	450

В рамках работы для АС произведён численный расчёт распределения температуры по толщине  $h$  и радиусу пятна  $R_s$  при малых дозах облучения (рис. 2.4) [251]. Видно, что температура в облучённой зоне лежит в диапазоне от 100 °С до 500 °С (рис. 2.4 а), что соответствует протеканию интенсивных процессов структурной релаксации в АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ . В АС  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$  лазерный отжиг даже небольшим числом импульсов будет инициировать процесс кристаллизации, поскольку  $T_{\max}$  несколько превышает  $T_{\text{crys}}$  (рис. 2.4 б, табл. 2.2). В случае АС  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  компьютерное моделирование даёт более драматичный прогноз – облучением малыми дозами ЛИ достигаются плавильные температуры (рис. 2.4 в).

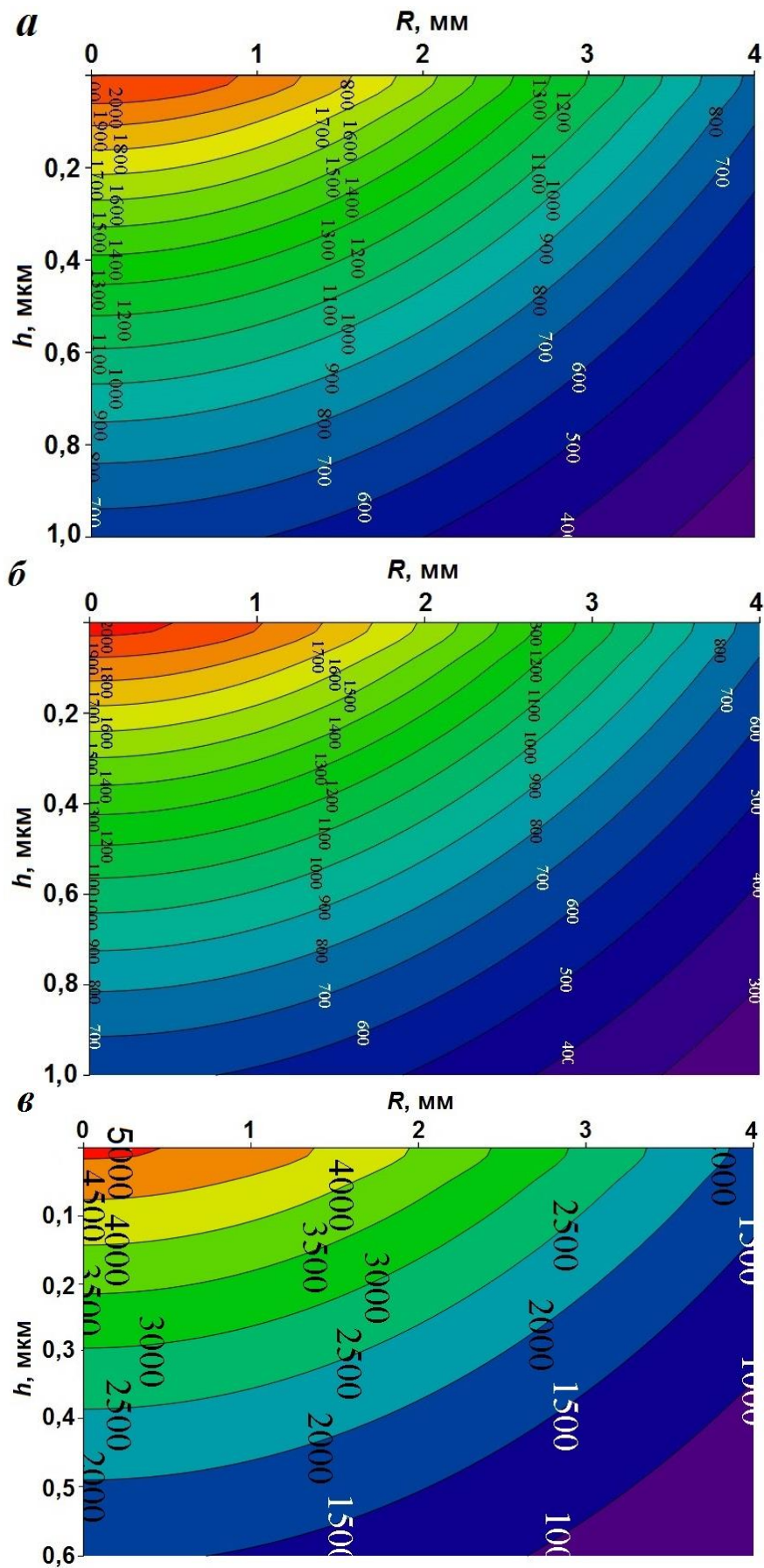
В ходе расчётов температурного поля при больших дозах облучения (большим числом импульсов  $n$ ) следует учитывать следующее: лазер, работающий в импульсном режиме, генерирует серию импульсов длительностью  $\tau$  при частоте следования  $f$ ; после окончания очередного импульса материал начинает остывать, и, если выполняется условие

$$f < \frac{a}{30r^2}, \quad (2.4)$$

то накопление тепла от импульса к импульсу не происходит [248]. В нашем случае условие (2.4) при  $f = 2$  Гц не выполняется. Таким образом, нельзя полагать, что результат расчёта температуры зависит лишь от энергетических параметров отдельного импульса. При облучении исследуемого АС постепенно идёт накопление тепла от импульса к импульсу и проникновение нагрева вглубь. Можно заключить, что со значительным увеличением  $n$  (от 300 импульсов и выше) в расчётах должна быть смена тепловой модели полубесконечного тела на модель для тонкой пластины [251, 252]. С учётом этого в результате моделирования получено, что при больших дозах облучения на поверхности достигаются плавильные температуры и температуры кристаллизации в более глубоких слоях образцов АС (рис. 2.5).



**Рис. 2.4** Температурные поля в АС при 20 импульсах:  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  (*a*),  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$  (*б*),  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  (*в*).



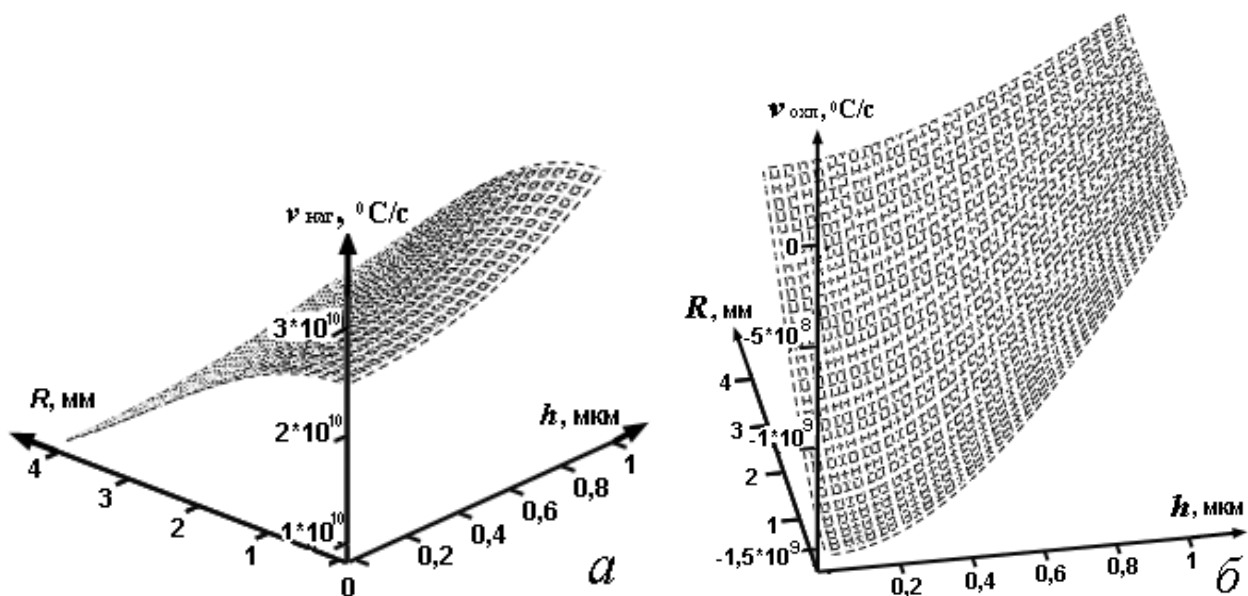
**Рис. 2.5** Изотермы в АС при 800 импульсах:  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  (*a*),  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$  (*b*),  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  (*v*).

Численный расчёт показал сверхвысокие значения скоростей нагрева и охлаждения АС (табл. 2.3).

**Таблица 2.3** Рассчитанные диапазоны скоростей нагрева и охлаждения для исследованных АС.

АС	$v_{\text{наг}} = \frac{\partial T(0; \tau)}{\partial t}, (\text{°C/c})$	$v_{\text{охл}} = \frac{\partial T(0; 3\tau)}{\partial t}, (\text{°C/c})$
$\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$	$8.9 \cdot 10^9 - 3.31 \cdot 10^{10}$	$-1.56 \cdot 10^9 - -5.9 \cdot 10^7$
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$	$8.6 \cdot 10^9 - 3.2 \cdot 10^{10}$	$-1.5 \cdot 10^9 - -5.7 \cdot 10^7$
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$	$2.6 \cdot 10^{10} - 9.7 \cdot 10^{10}$	$-4.6 \cdot 10^9 - -1.7 \cdot 10^8$

На рис. 2.6 для наглядности представлен характер поведения данных параметров вдоль радиуса зоны облучения и вглубь образца АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ . Подобное поведение присуще и остальным изученным нами сплавам. Такие скорости являются характерной чертой лазерной закалки [253], которую можно использовать для поверхностного термоупрочнения АС.

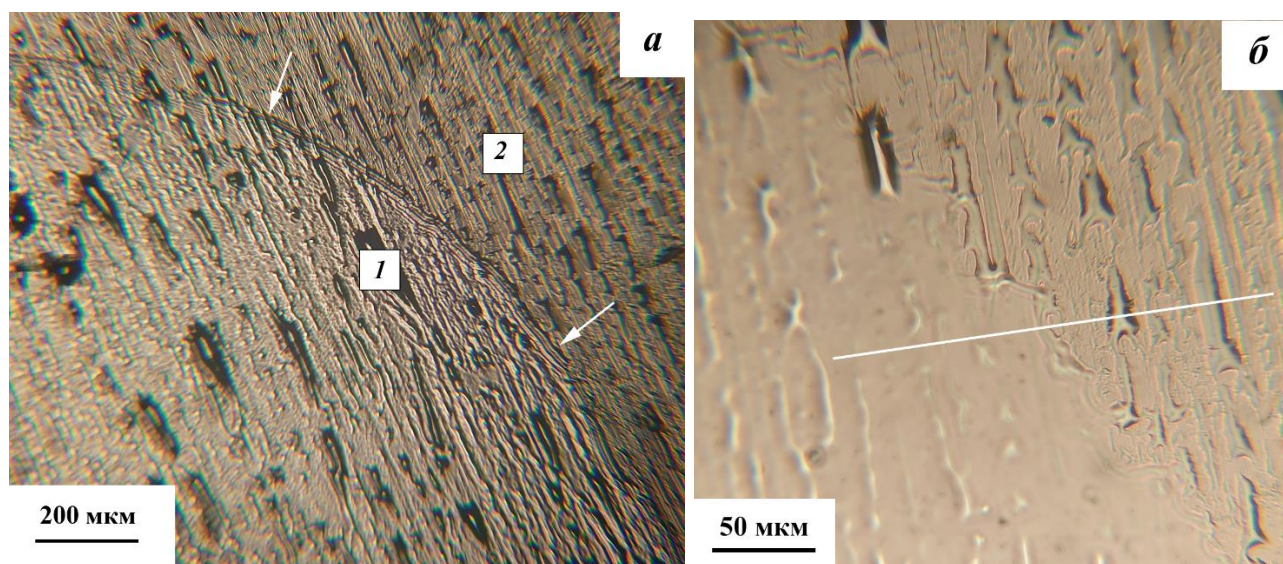


**Рис. 2.6** Скорость нагрева (а) и охлаждения в момент времени  $t = 3\tau$  (б) для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ .



### 2.3 Морфологические особенности изменения поверхности аморфных сплавов после лазерного воздействия

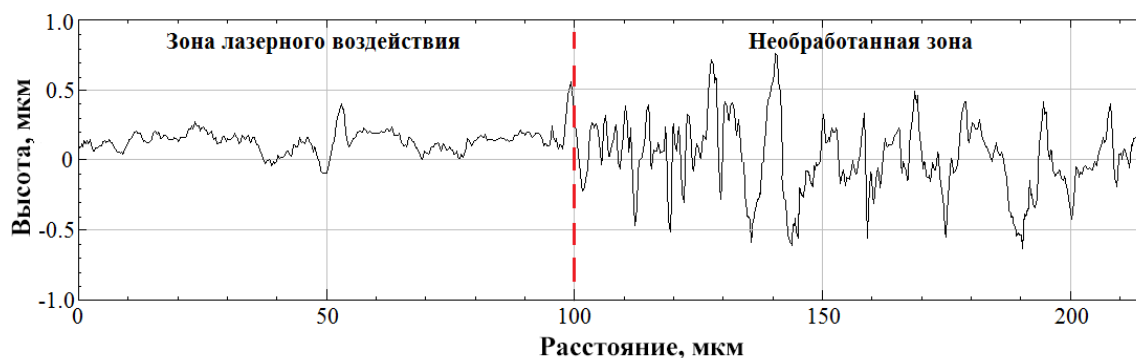
С учётом произведённого численного моделирования тепловых полей [251] образцы ленточных АС на основе Fe-Ni-B и Co-Fe-Cr-Si-B были подвергнуты лазерной обработке согласно подобранному режиму эксимерного лазера: количество импульсов  $n$  варьировалось от 1 до 1000; энергия импульса  $E$  составляла 150 мДж; плотность энергии  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>; частота следования  $f$  задавалась 2 Гц. Каждая облучённая зона площадью  $S = 7$  мм<sup>2</sup> имела вид круга (рис. 2.7), поскольку лазерное воздействие АС проводилось через специальную оснастку (диафрагму) с круговыми отверстиями. Энергия лазерного облучения измерялась энергометром (LabMax-Top, Coherent).



**Рис. 2.7** Поверхность ленты АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  при импульсном воздействии лазера  $n = 100$  имп: *a* – стрелками показана граница между зоной, подвергнутой облучению (1), и необработанной (2); *б* – фото при бóльшем увеличении границы двух зон с отмеченной линией, вдоль которой изучен рельеф.

Обратимся к металлографическим исследованиям, проведённым с помощью оптического микроскопа DM 2500 P (Leica, ФРГ), оптического интерференционного профилометра NewView 7300 (Zygo, США) и сканирующего электронного микроскопа JSM 35C (JEOL, Япония), для

выявления видоизменений рельефа и морфологии поверхности АС после лазерного воздействия.

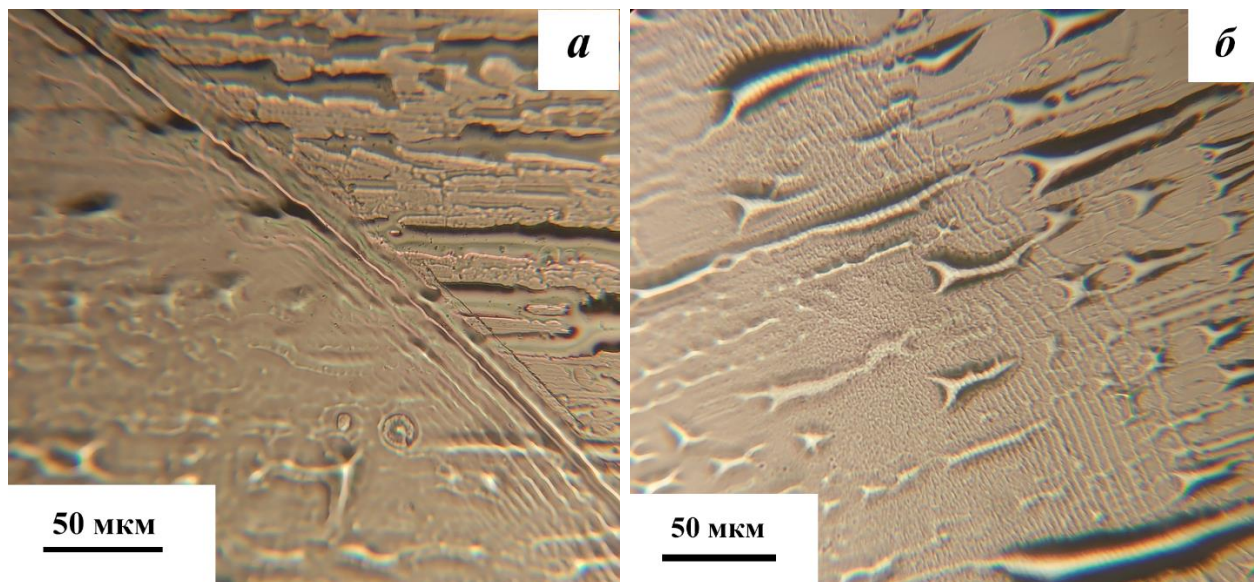


**Рис. 2.8** Профилограмма ленты АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  в сечении, показанном линией на рис. 2.7 б.

Установлено, что лазерная обработка при небольших дозах облучения ( $n < 200$  имп) способствует улучшению качества поверхности ленты АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ , уменьшению несплошностей и микропор (рис. 2.7, рис. 2.8). Кроме этого, происходит снятие остаточных напряжений, формируемых при получении АС.

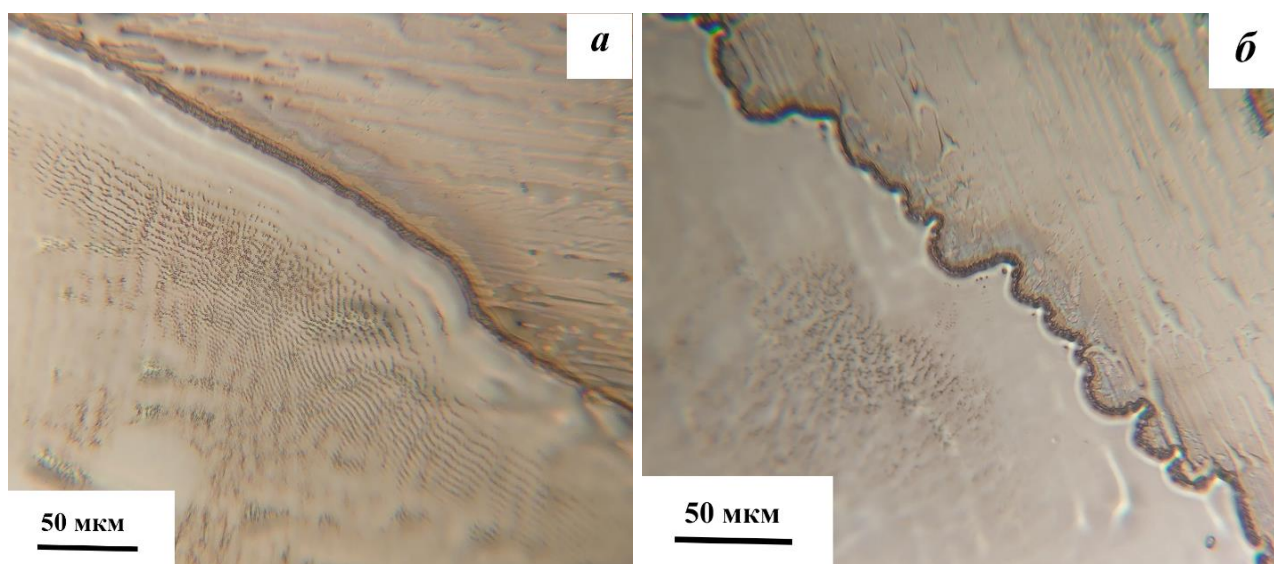
По данным профилометрии наблюдается существенное снижение шероховатости в зоне лазерного воздействия (рис. 2.8). При  $n = 100$  имп высота неровностей профиля, определяемая по 10 точкам в соответствии с ГОСТ 2789-73, в облучённой области  $R_z = 0.28$  мкм (класс шероховатости № 12), а в необработанной –  $R_z = 1.15$  мкм (класс шероховатости № 9) [254].

При  $n > 300$  имп на краю зоны лазерной обработки наблюдаются складки (рис. 2.9). Их образование при воздействии многочисленных импульсов обусловлено генерированием ударных волн, которые распространяются вглубь АС, перемещают на поверхности расплавленные слои, затвердевающие позже [225]. Визуализация концентрической круговой ряби – это прямое доказательство волнового движения расплавленного материала по поверхности. По предварительным оценкам, скорость волны составляет  $\approx 0.5$  км/с, температура нагрева при значительном количестве импульсов может превышать  $2000$  °С с учётом, что температура плавления АС  $\approx 1100$  °С, а скорость затвердевания (охлаждения) лежит в диапазоне  $10^7$ – $10^9$  °С/с [251].



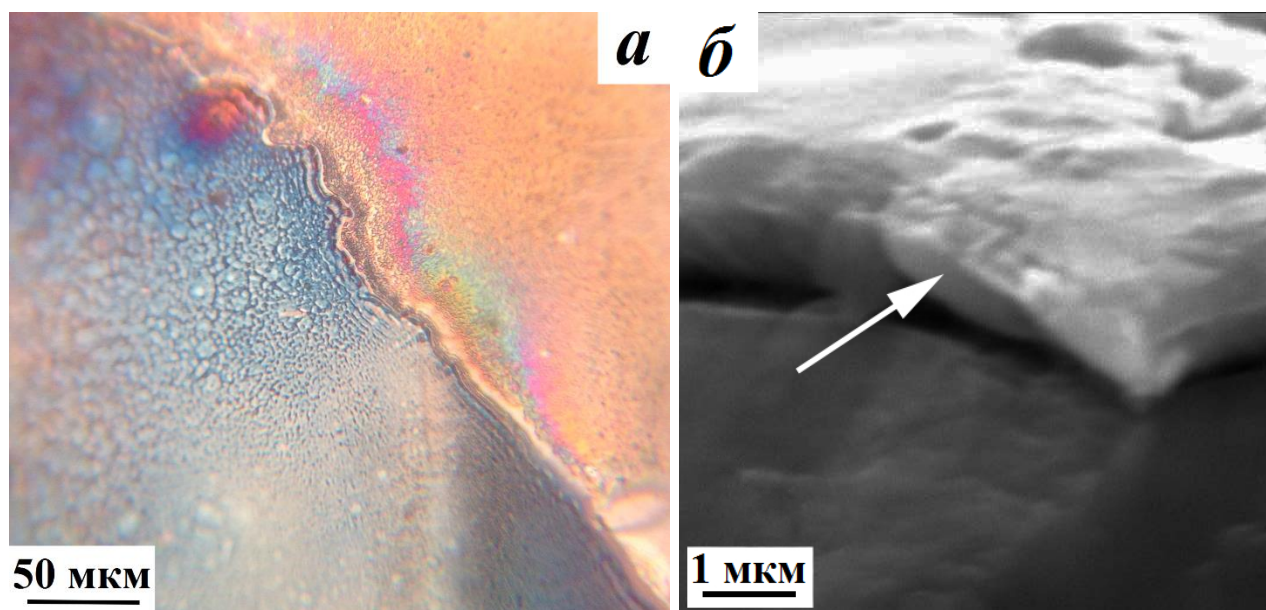
**Рис. 2.9** Формирование волн на краю облучённой зоны АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{V}_{20.2}$  при  $n = 500$  ипм (*a*),  $n = 700$  ипм (*б*).

При дальнейшем увеличении импульсов ( $n > 700$  ипм) происходит наложение складок и формирование уплотнённого края области лазерного воздействия (рис. 2.10 *a*). При  $n > 800$  ипм наблюдается «пальцеобразная» (рис. 2.10 *б*) неустойчивость Саффмана-Тейлора в результате сильного взаимодействия между плазменным факелом, вызванным взрывом фазы, и образующимся расплавленным слоем [254].



**Рис. 2.10** Край области лазерной обработки АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{V}_{20.2}$  при  $n = 800$  ипм (*a*),  $n = 1000$  ипм (*б*).

Следует отметить, что, начиная с 400 импульсов на поверхности АС могут формироваться как тонкие оксидные плёнки с цветами побежалости, так и более толстые слои оксидов (рис. 2.11).

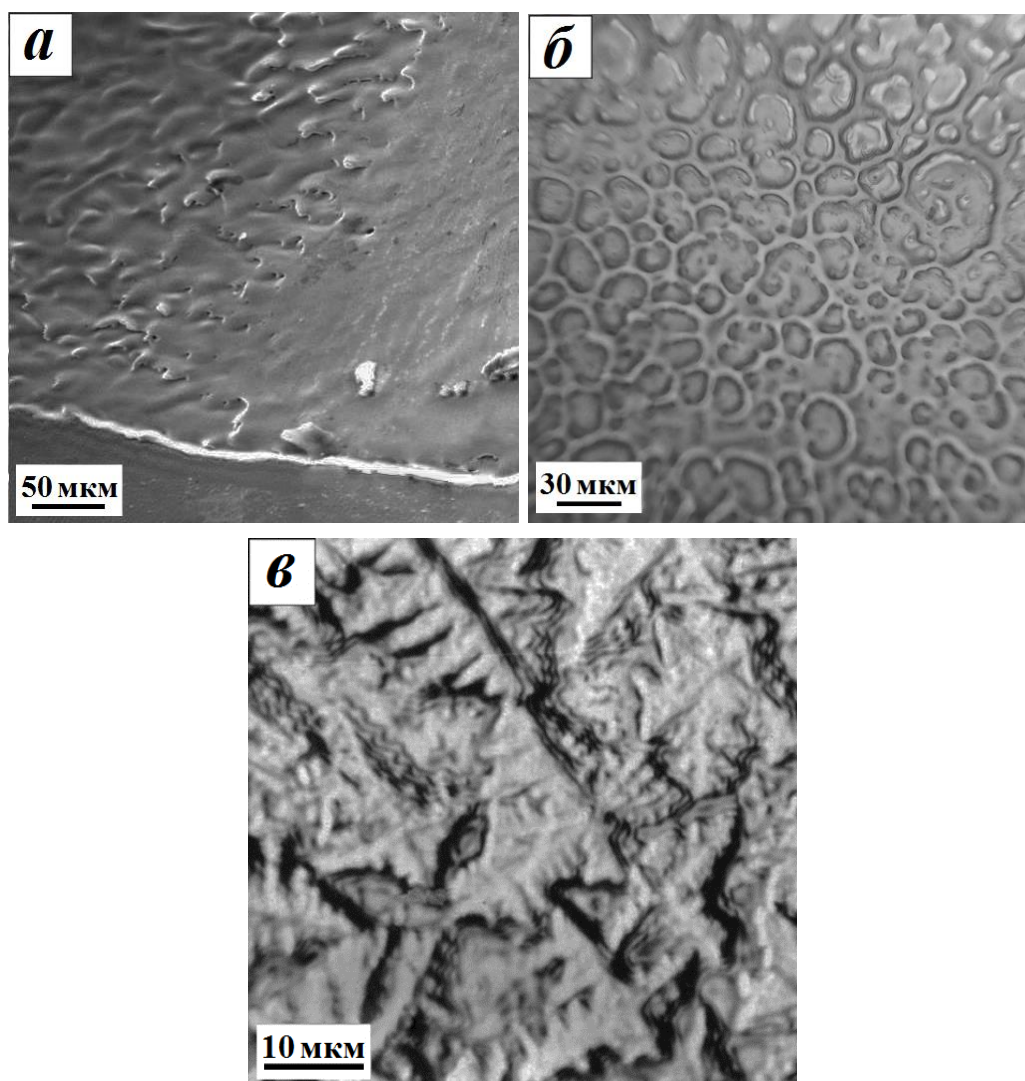


**Рис. 2.11** Цвета побежалости на поверхности и на фронте облучённой зоны АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  (а); фрактография излома АС  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$  (б) при  $n = 600$  имп, где стрелкой указана оксидная плёнка.

Зная градуировочную таблицу цветов побежалости АС при термической обработке, можно приблизительно оценить температуру локального нагрева сплава, подвергнувшегося лазерному воздействию [255]. При сравнении, в качестве примера, с цветами побежалости, образовавшимися при обычном печном отжиге АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  (табл. 2.4), можно констатировать, что температуры нагрева материала при  $n = 400\text{--}800$  имп лежат в диапазоне от 723 К до 1123 К. Кроме того, в зонах облучения лазером свыше 800 импульсов наблюдаются структуры поверхностного слоя, образованные после локального оплавления исследуемых образцов: брызги и лунки (рис. 2.12 а,б), а также участки с дендритами (рис. 2.12 в). Всё это является «индикаторами» значительного разогрева поверхности ленточных образцов.

**Таблица 2.4** Данные оценки температуры отжига по оттенкам побежалости для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ .

Цвет побежалости	$T_{ан}, \text{К}$	Толщина, мкм
бледно-жёлтый	723–773	~ 0.025
светло-жёлтый	783–823	~ 0.03
жёлтый	843–903	~ 0.035
темно-жёлтый	923–973	~ 0.045
коричнево-жёлтый (медный)	993–1033	~ 0.05
фиолетовый	1053–1073	~ 0.065
синий	1083–1103	~ 0.07
голубой	1113–1123	~ 0.073



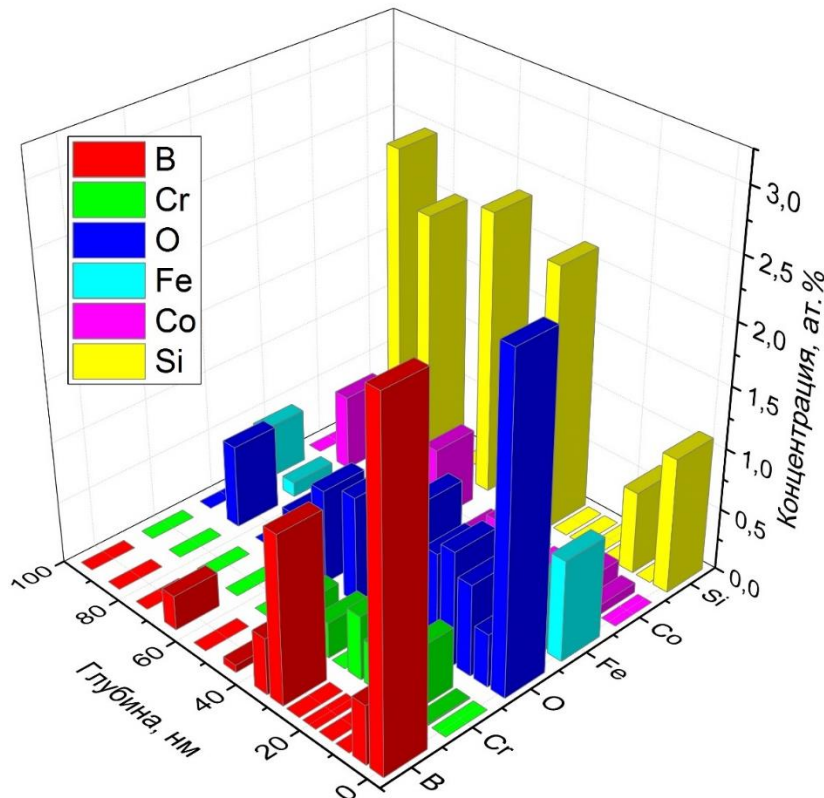
**Рис. 2.12** Структура образцов после больших доз УФ лазера: *a, б* –  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$ , *в* –  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ .

«Брызги» и кратеры (рис. 2.12 *а,б*) на поверхности сплава Fe-Ni-B, облучённого при  $n = 900$  имп и выше, являются результатом интенсивного испарения материала под воздействием лазерного облучения [256]. Облако пара экранирует падающее излучение, увеличивая свою температуру и давление. Таким образом, оно воздействует на расплав, вытесняя материал под собой, образуя «брызги» и лунки.

Таким образом, сопоставляя эти экспериментальные данные с результатами численного моделирования температурных полей (п. 2.2), можно заключить их удовлетворительное соответствие [251, 255].

## 2.4 Структурные превращения и механическое поведение аморфных сплавов после лазерной обработки

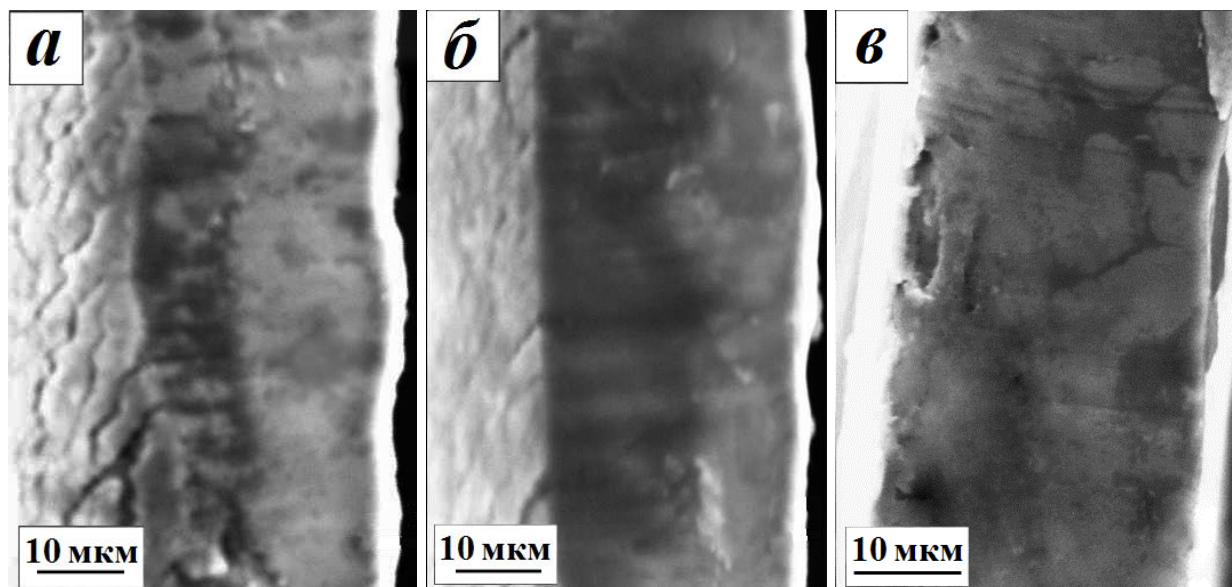
Ускоренную поверхностную кристаллизацию АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , которая наблюдается уже при 400 импульсах лазерной обработки, можно объяснить, анализируя концентрационные профили распределения химических элементов в поверхностном слое АС (рис. 2.13).



**Рис. 2.13** Распределение химических элементов по глубине АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ .

Данный слой обогащен бором и кремнием, при дефиците основного элемента – кобальта. Под действием луча лазера происходит локальное снижение вязкости и эффективное атомное перемещение металлоидов в области избыточного свободного объёма. Как известно, на ленте АС сконцентрировано множество неоднородностей (пор, неровностей и т.д.). Всё это способствует поверхностной кристаллизации АС.

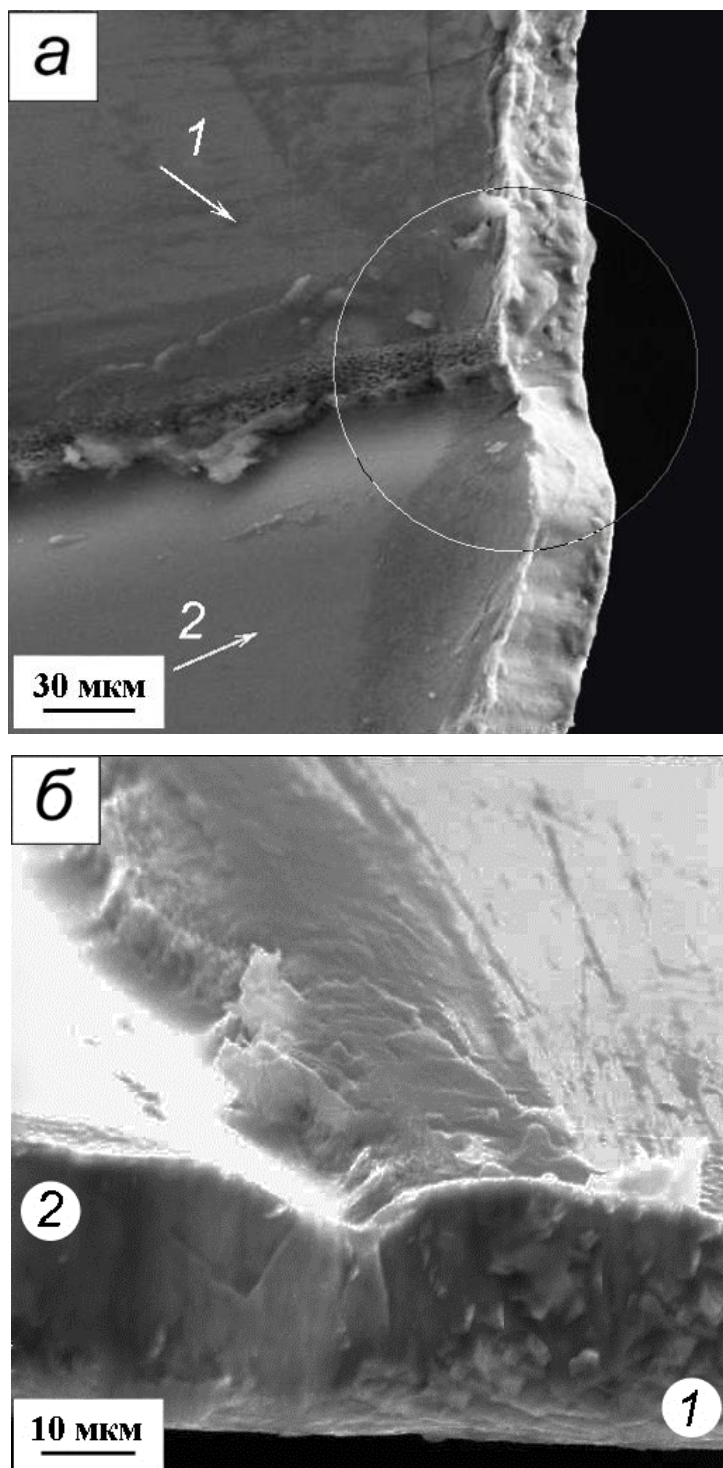
Фрактографические исследования с помощью оптической и растровой электронной микроскопии позволили оценить глубину закристаллизовавшихся слоёв при лазерном воздействии (рис. 2.14). Путём изменения числа импульсов получены тонкие кристаллические слои на поверхности лент АС, двухслойные композиты – «сэндвичи» из аморфно-кристаллических составляющих, а также полностью объёмные закристаллизованные сплавы [255].



**Рис. 2.14** Фрактография степени кристаллизации АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  после лазерного воздействия: *а, б* – частично закристаллизованный (30 % и 50 % соответственно), *в* – полностью закристаллизованный.

На рис. 2.15 продемонстрирован типичный вид поверхности разрушения ленточных образцов исследуемых АС в области фронта, разграничивающего зону лазерного воздействия от необработанной области. При детальном рассмотрении видно, что характер разрушения при переходе от одной зоны к другой меняется. В области, проработанной лазером, наблюдается хрупкое

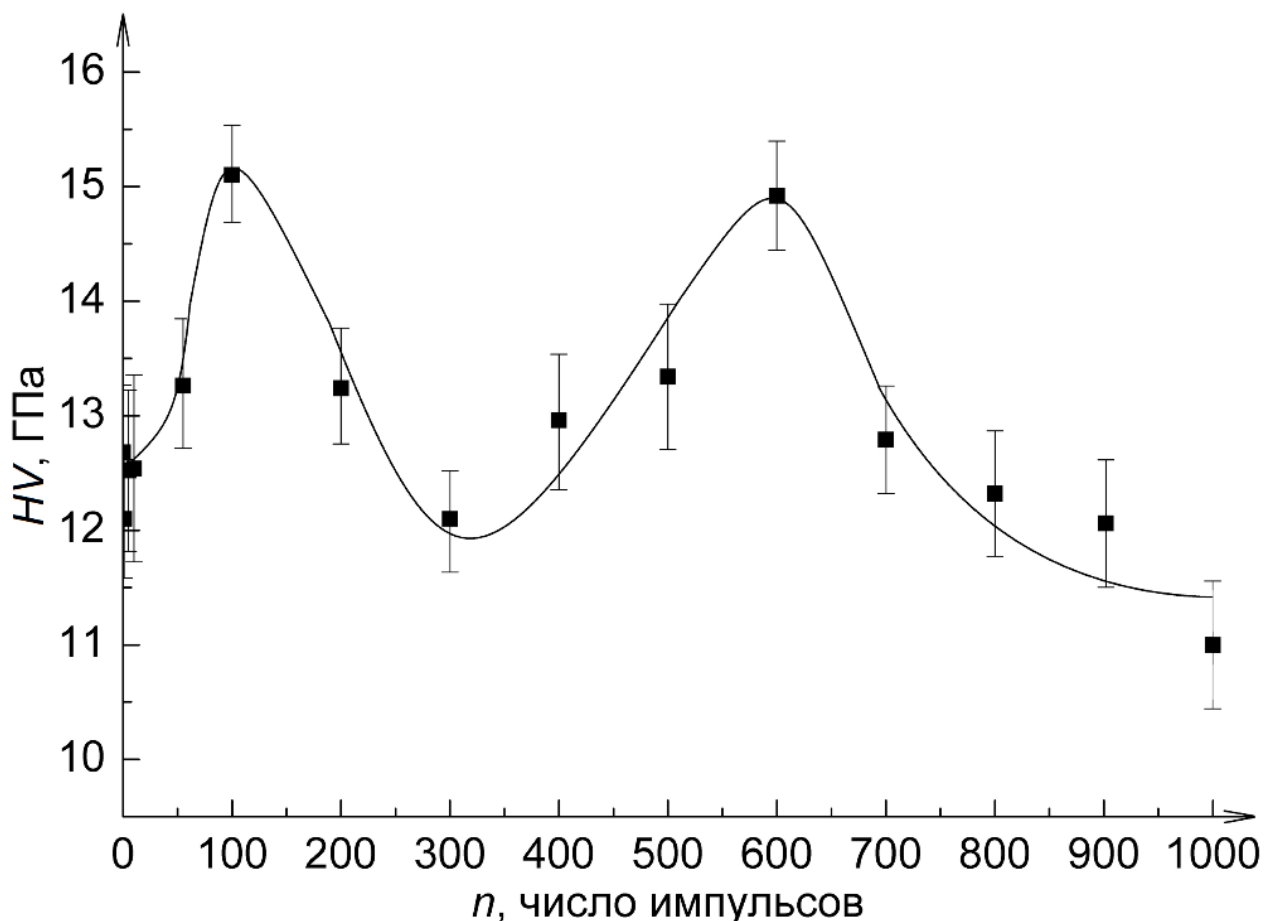
разрушение, в отличие от исходной аморфной зоны, с волокнистым вязким изломом, характеризующимся совокупностью как гладких участков скола, так и системой переплетающихся «вен».



**Рис. 2.15** Поверхность разрушения ленты  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ : *a* – панорамный снимок (*1* – необработанная область, *2* – зона лазерного воздействия). Кругом выделен участок, который представлен на соседнем рисунке (*б*) в увеличенном масштабе.



Как уже отмечалось в п. 2.2, рассчитанные сверхвысокие скорости нагрева и охлаждения позволяют осуществить лазерную закалку поверхности АС и упрочнить её. Проведена оценка величин микротвёрдости по Виккерсу ( $HV$ ) для сплава системы Co-Fe-Cr-Si-B в зонах селективного лазерного облучения в зависимости от числа импульсов (рис. 2.16).



**Рис. 2.16** Зависимость микротвёрдости сплава  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$  от количества импульсов.

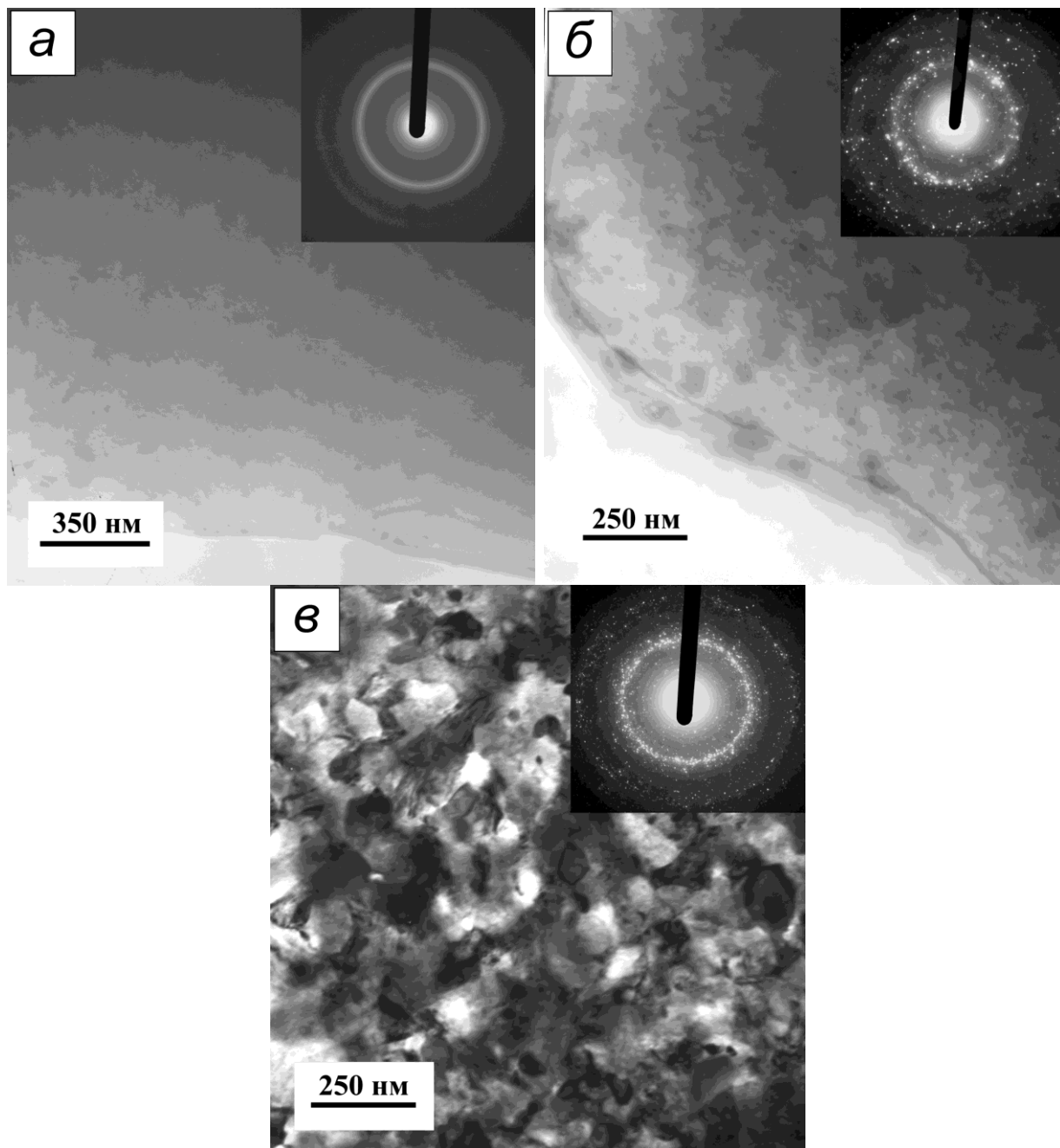
Видно, что изменение  $HV(n)$  носит немонотонный характер. Схожие эффекты упрочнения установлены для данного АС при обычном термическом отжиге [8, 187, 197] и при ИПД [193]. Наблюдаются два пика микротвёрдости по мере усиления того или иного воздействия. Однако следует отметить, что первый максимум  $HV$  при лазерной обработке несколько выше, чем при печном отжиге (рис. 2.16 и рис. 1.21 б в Главе 1). Данный факт говорит о том, что лазерный нагрев при 100 импульсах эффективнее способствует упрочнению материала, чем низкотемпературный отжиг, соответствующий температурам 373-423 К.

В то же время, он уступает технологии ИПД, при которой микротвёрдость достигает наибольшей величину 20 ГПа (табл. 2.5, а также рис. 3.12 в Главе 3).

**Таблица 2.5** Микротвёрдость АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , соответствующая определённому виду и режиму обработки.

Обработка	Режим	$HV$ , ГПа
Лазерный нагрев	$n = 100$ имп; $\lambda = 248$ нм; $\tau = 20$ нс; $f = 2$ Гц; $E = 150$ мДж; $W = 0.6$ Дж/см <sup>2</sup>	15.1
Печной отжиг	$T_{an} = 373-423$ К; $t_{в\ddot{y}д} = 10$ мин	13.7
ИПД (КВД)	$N = 1/32$ оборота; $P = 4$ ГПа	20

Наблюдаемый первый максимум микротвёрдости связан с перераспределением высокоподвижных атомов металлоидов – их сегрегацией на дефектах. Проведённые ПЭМ-исследования показали аморфную структуру (рис. 2.17 а): однородный контраст на светлопольном изображении, дифракционная картина – размытые кольца (гало). Таким образом, обработка до 400 импульсов не инициирует объёмную кристаллизацию АС, приводя лишь к структурной релаксации, сопровождающейся изменением структуры топологического и химического ближнего порядка, предшествующему формированию зародышей кристаллизации. Кроме этого, лазерный отжиг АС при относительно невысоких температурах (ниже температуры стеклования) может приводить к частичному уменьшению объёма микропор. Установленное авторами в работе [257] залечивание пористости в АС также, как и в других материалах [258], способствует улучшению прочности АС.



**Рис. 2.17** ПЭМ-изображения структуры сплава  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , обработанного лазером при 100 (а), 500 (б), 700 импульсах (в).

По мере увеличения числа импульсов от 400 до 700, происходит более высокая термическая обработка  $T_{an} \rightarrow T_{crys}$ , ведущая к стабилизации структуры и второму пику микротвёрдости (рис. 2.16). На рис. 2.17 б,в приведены электронно-микроскопические изображения образцов сплава Co-Fe-Cr-Si-B, облучённого при 500 и 700 импульсах (структуры в режиме светлого поля и соответствующие им электронограммы). При кристаллизации, в процессе выделения и «оптимального» распределения по объёму аморфной матрицы АС

дисперсных кристаллических частиц на основе кобальта, твёрдость растёт. На электронограммах наряду с аморфным гало наблюдается появление рефлексов, соответствующих формированию кристаллов  $\alpha$ -Co (ГПУ  $R\bar{6}4/mmc(A3)$   $a = b = 2.514 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.105 \text{ \AA}$ ) и  $\beta$ -Co (ГЦК  $Fm\bar{3}m$   $a = 3.5447 \text{ \AA}$ ), силицидов  $Co_2Si$  и боридов  $Co_2B$ ,  $Co_3B$ . Одновременное их образование вызвано неравномерностью распределения температуры в зоне облучения, в отличие от печного отжига (табл. 2.6), при котором наблюдается последовательное появление сначала  $\alpha$ -Co, а несколько позже  $\beta$ -Co вместе с соединениями металл-металлоидов [187].

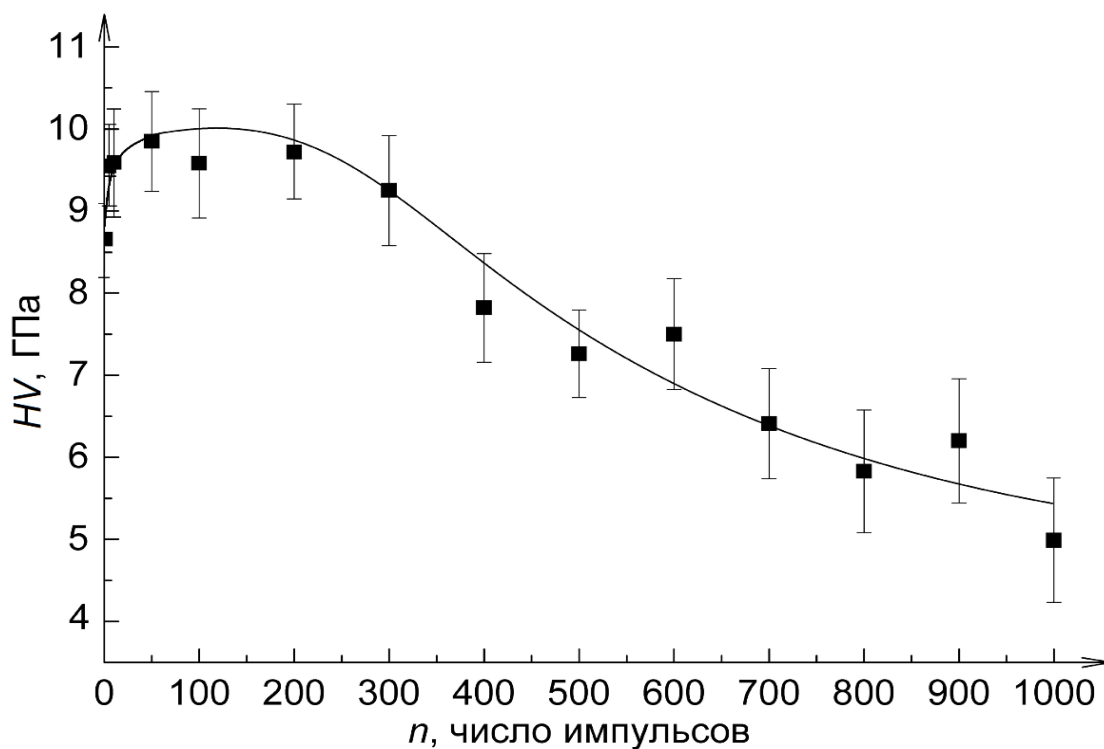
**Таблица 2.6** Последовательность изменения фазового состава при различных режимах обработки АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$ .

$T_{an}, K$	Изотермический отжиг	$n$ , имп	Лазерное облучение
373-718	A	$0 < 300$	A
723-748	A*	400-600	A + $\alpha$ -Co + $\beta$ -Co + $Co_3B$
758-763	A + $\alpha$ -Co	700-1000	$\alpha$ -Co + $\beta$ -Co + $Co_2B$ + + $Co_3B$ + $Co_2Si$
773-793	$\alpha$ -Co + $\beta$ -Co + $CoSi$ + + $Co_3B$ + $Co_2B$		
803-823	$\alpha$ -Co + $\beta$ -Co + $Co_2B$ + $Co_2Si$		

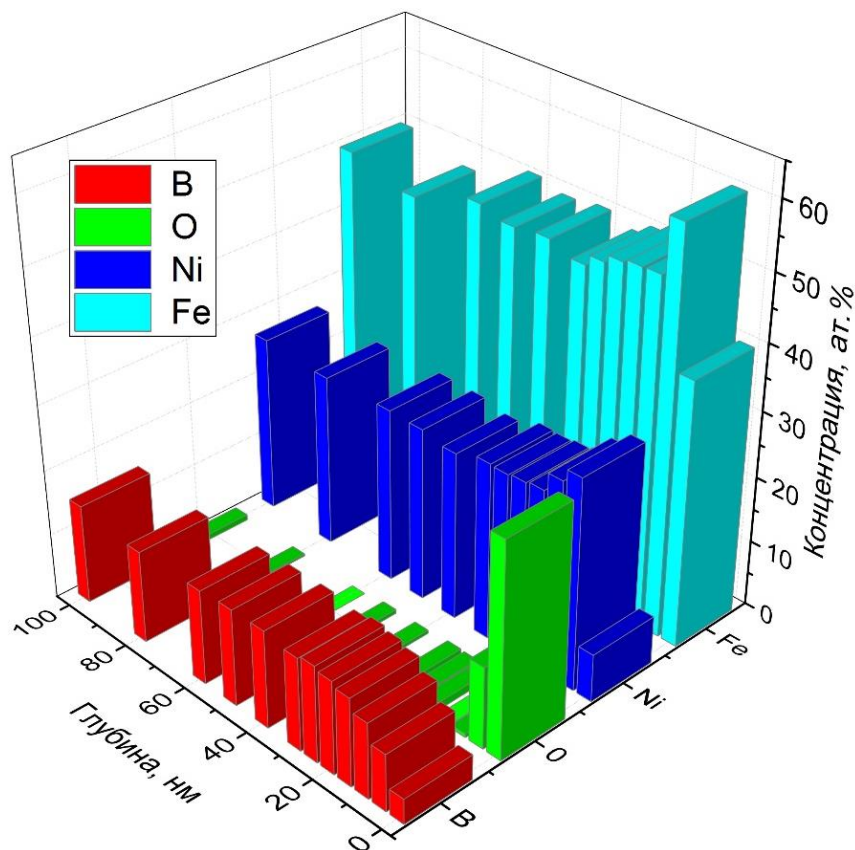
Таким образом, можно сделать вывод, что при лазерной обработке АС Co-Fe-Cr-Si-B происходит изменение механизма кристаллизации – с первичной на эвтектическую кристаллизацию. Это находится в соответствии с работами авторов [204, 259], наблюдавших подобное явление на других АС при импульсном лазерном воздействии.

На рис. 2.18 представлен характер изменения микротвёрдости АС  $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$  после лазерной обработки. На начальном этапе воздействия (до 300 импульсов) не отмечено существенного изменения величины  $HV$ . После облучения в интервале от 400 до 700 импульсов при интерпретации результатов необходимо акцентировать внимание на том, что по данным Оже-спектроскопии

поверхность данного сплава значительно обогащена кислородом (рис. 2.19), который находится в связанном состоянии в виде оксидов [255].

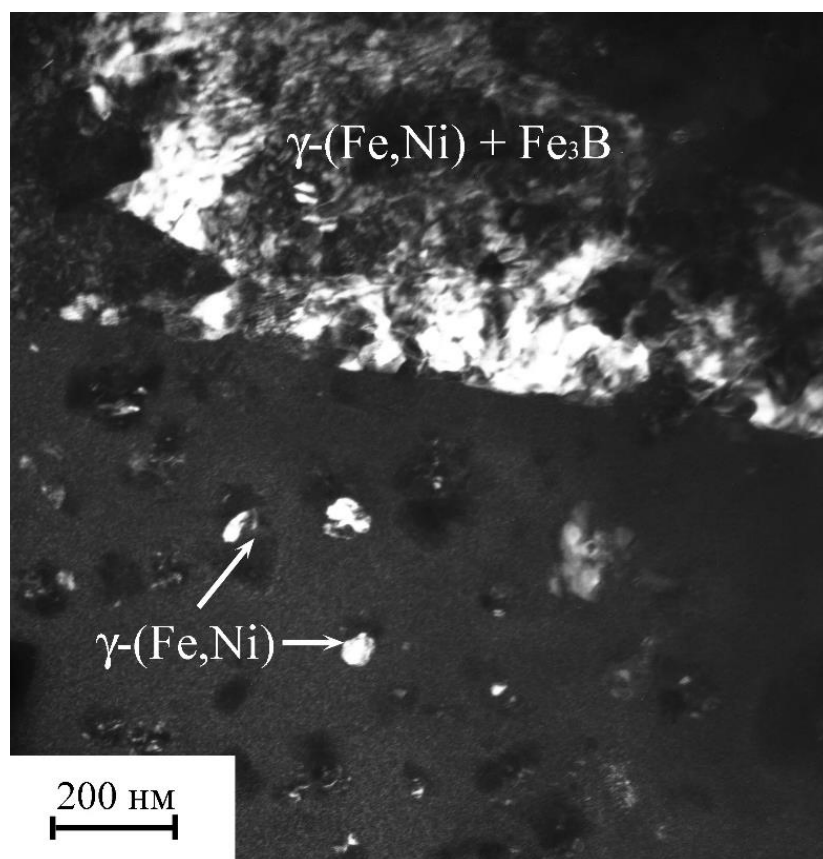


**Рис. 2.18** Зависимость микротвёрдости сплава  $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$  от количества импульсов.



**Рис. 2.19** Распределение химических элементов по глубине АС  $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$ .

При облучении АС лазером в рассматриваемом диапазоне импульсов интенсивно формируется оксидная плёнка (рис. 2.11 б), толщина которой может достигать 0.8 мкм. В ходе индентирования пирамидой Викакерса исследуемых сплавов при нагрузке 30-60 г глубина проникновения индентора лежит в пределах 1.5-2.5 мкм. Таким образом, наличие оксидной плёнки не позволяет в интервале лазерной обработки от 400 до 700 импульсов корректно измерить характеристику  $HV$  верхнего слоя – кристаллической составляющей аморфно-кристаллического композита на основе сплава  $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$ . Кроме того, плёнка создаёт определённый барьер для распространения лазерного воздействия вглубь образца, несмотря на то, что по данным ДСК температура кристаллизации АС  $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$  на 120 К ниже, чем у исследованного АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$ .



**Рис. 2.20** Светлопольное ПЭМ-изображение нанокристаллов в АС  $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$  после лазерного воздействия.

Устранение оксидной плёнки с помощью ионной полировки и повторное облучение лазером утонённой ленты АС  $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$  при  $n \geq 400$  имп привели к лавинообразной кристаллизации с одновременным выделением  $\gamma-(Fe,Ni)$  и

эвтектики  $\gamma$ -(Fe,Ni) + Fe<sub>3</sub>B (рис. 2.20). Данный ход структурных превращений отличается от кристаллизации АС при обычном печном отжиге, при которой последовательность выделения фаз состоит из первоначального зарождение  $\gamma$ -(Fe,Ni)-фазы, а при более высокой температуре – выделения боридов.

В качестве дополнения к результатам микроиндентирования, для уточнения механического поведения тонкого поверхностного слоя АС системы Fe-Ni-B был применен метод динамического индентирования на примере АС Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub>, который очень близок по соотношению компонентов в составе с АС Fe<sub>50</sub>Ni<sub>33</sub>B<sub>17</sub>. По данные Оже-спектроскопии (рис. 2.21) в тонком поверхностном слое до глубины до 15 нм наблюдается повышенное содержание кислорода.

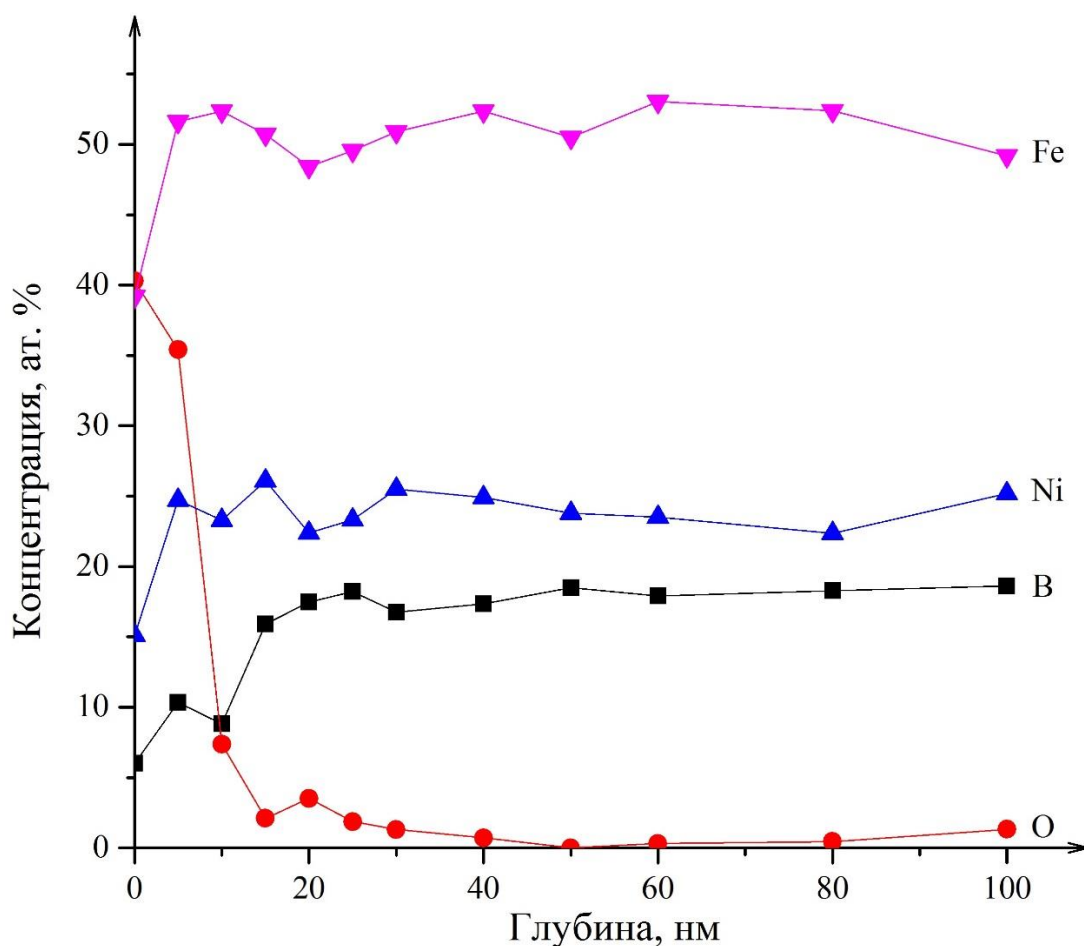
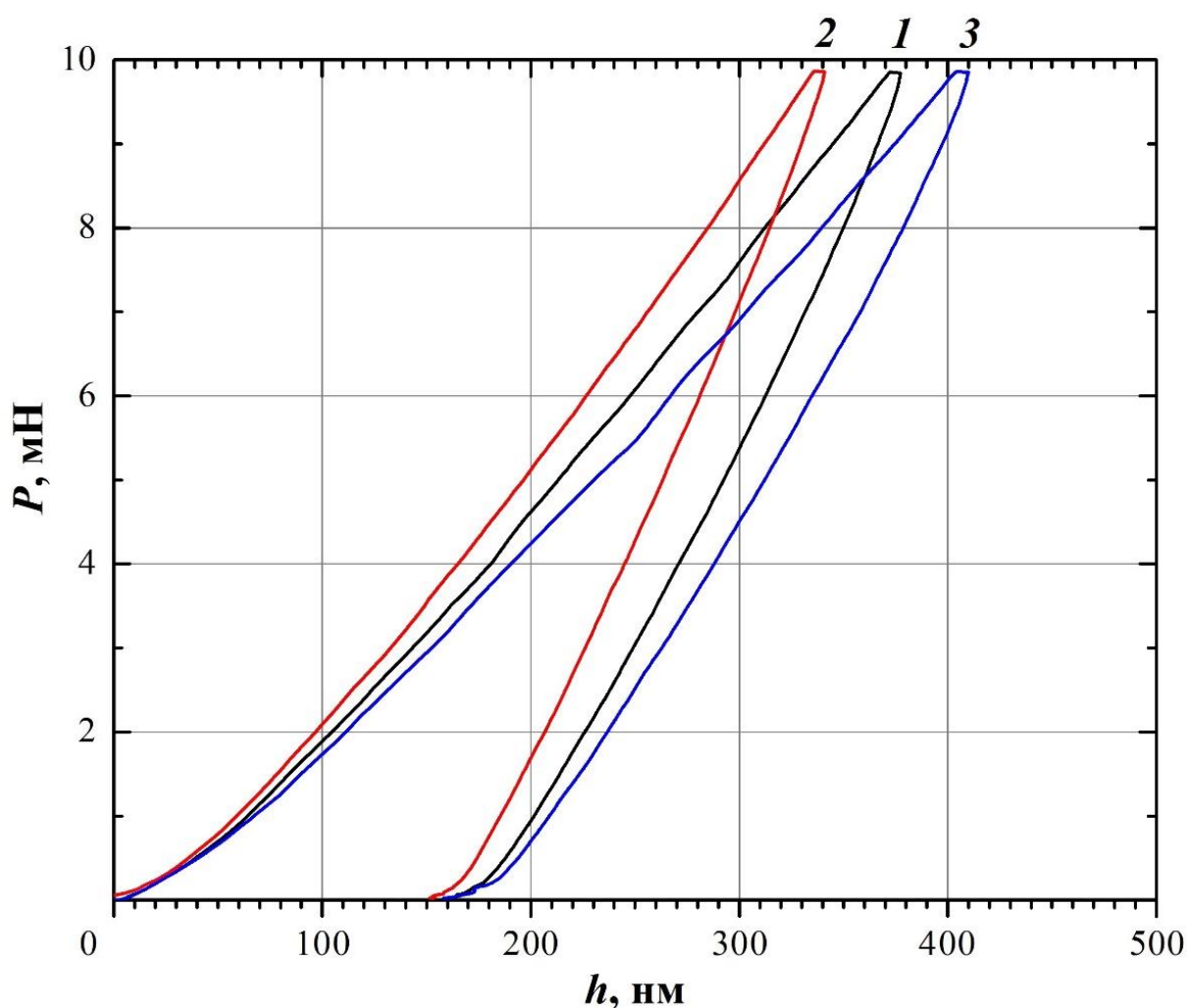


Рис. 2.21 Распределение химических элементов по глубине АС Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub>.

Механические характеристики, а именно твёрдость  $H_{IT}$ , модуль упругости  $E_{IT}$  и параметр упругого восстановления  $\eta_{IT}$  ( $\eta_{IT} = W_{elast}/W_{total}$ , где  $W_{elast}$  и  $W_{total}$  –

упругая и полная работа при индентировании соответственно) определяли из зависимостей нагрузки от глубины проникновения индентора Виккерса с помощью динамического ультрамикротвердомера DUH-211S (Shimadzu, Japan) по стандарту ISO 14577 [260–262]. Индентирование образцов АС проводилось при нагрузке 10 мН в режиме «нагружение-разгружение» со скоростью нагружения 70 мН/с. Для каждого исследованного участка образца наносили не менее 10 отпечатков. В качестве примера на рис. 2.22 представлены кривые «нагрузка  $P$  – глубина внедрения индентора  $h$ » для области на середине радиуса круговой зоны лазерного воздействия.



**Рис. 2.22** Кривые «нагрузка – глубина внедрения индентора» для области середины радиуса зоны лазерного воздействия АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  при  $n = 200$  имп (1),  $n = 500$  имп (2),  $n = 800$  имп (3).



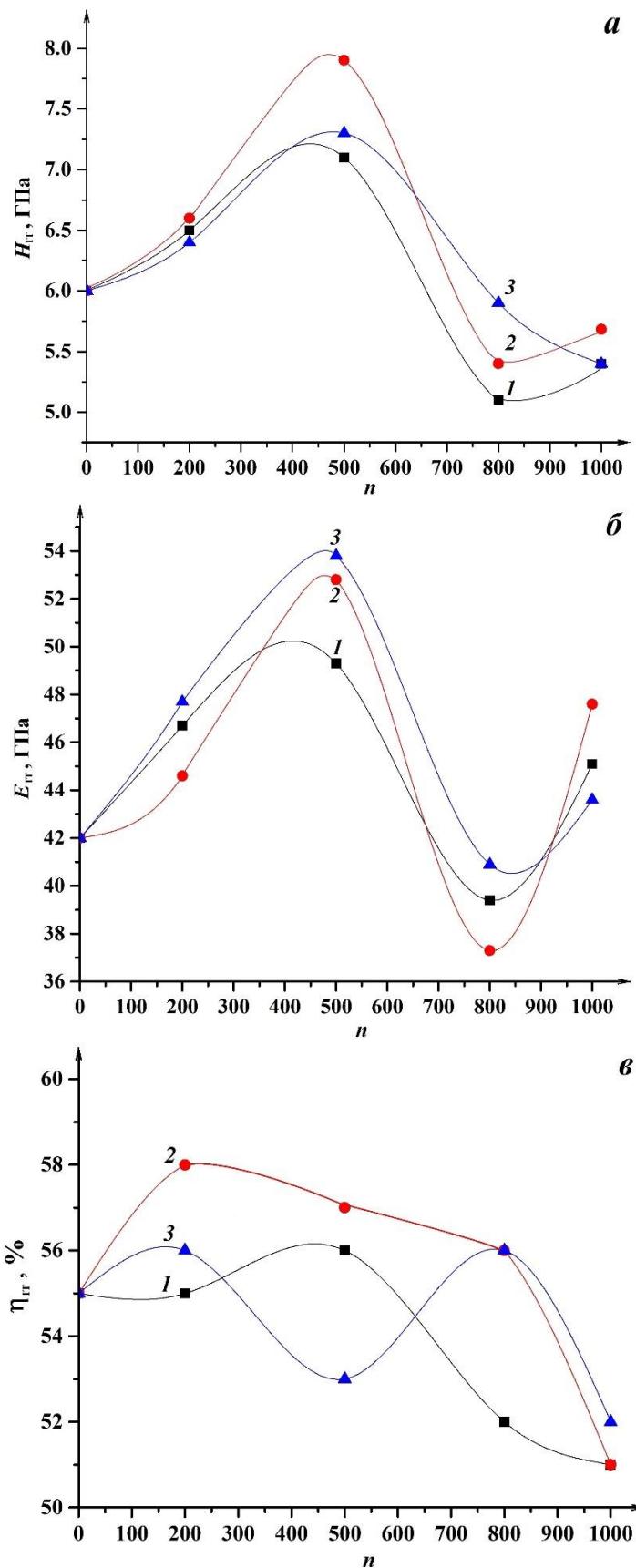
Механические характеристики АС, полученные на основании их анализа, при различных интенсивностях лазерного воздействия приведены в табл. 2.7 [254].

**Таблица 2.7** Механические характеристики поверхностного слоя АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  в области середины радиуса зоны облучения.

Число импульсов	$W_{\text{total}}$ Н/м	$W_{\text{elast}}$ Н/м	$W_{\text{plast}}$ Н/м	$\eta_{\text{IT}}$ %	$H_{\text{IT}}$ ГПа	$E_{\text{IT}}$ ГПа	$H_{\text{IT}}/E_{\text{IT}}$	$H_{\text{IT}}^3/E_{\text{IT}}^2$ ГПа
200	1.685	0.977	0.708	58	6.6	44.6	0.147	0.145
500	1.505	0.858	0.647	57	7.9	52.8	0.150	0.177
800	1.852	1.037	0.815	56	5.4	37.3	0.144	0.113

Твёрдость и модуль упругости поверхностного слоя АС при  $0 < n \leq 500$  имп эффективно возрастают, достигая максимальных значений ( $H_{\text{IT}} = 7.3\text{--}7.9$  ГПа и  $E_{\text{IT}} = 53\text{--}54$  ГПа) на середине радиуса и на краю зоны лазерного воздействия. При дальнейшем облучении  $500 \text{ имп} < n \leq 1000$  имп происходит разупрочнение. В частности, при  $n = 800$  имп  $H_{\text{IT}}$  снижается до  $5.1\text{--}5.9$  ГПа (рис. 2.23 а), при этом  $E_{\text{IT}}$  уменьшается до  $37.3\text{--}40.9$  ГПа (рис. 2.23 б).

На кривых  $P\text{--}h$  (рис. 2.22) также отчётливо видны эффекты упрочнения-разупрочнения: при  $n = 200$  имп максимальная глубина проникновения индентора в материал составляет  $h_{\text{max}} \approx 375$  нм, далее при  $n = 500$  имп поверхностный слой АС упрочняется и  $h_{\text{max}}$  снижается до  $\approx 340$  нм, а при  $n = 800$  имп наклон кривой  $P(h)$  значительно изменяется, поверхность становится мягче и  $h_{\text{max}}$  возрастает до  $\approx 410$  нм [254].



**Рис. 2.23** Зависимости твёрдости (а), модуля упругости (б) и параметра упругого восстановления отпечатка (в) АС  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  от числа импульсов в различных зонах лазерного воздействия: 1 – центр; 2 – середина радиуса; 3 – край.

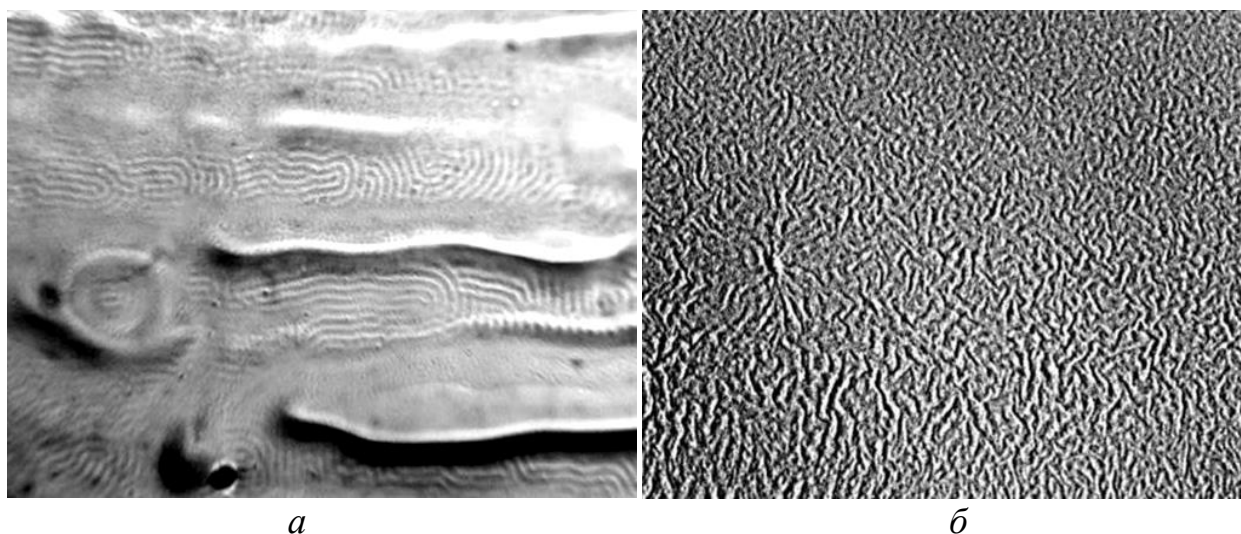
Параметр упругого восстановления  $\eta_{IT}$  сплава так же, как и  $H_{IT}$ ,  $E_{IT}$ , изменяется немонотонно с ростом  $n$  (рис. 2.23 в). Наибольшую упругость под индентором ( $\eta_{IT} = 58\%$ ) демонстрирует поверхностный слой при  $n = 200$  имп в области середины радиуса круговой зоны лазерного воздействия. С увеличением степени облучения до  $n = 500$  имп параметр  $\eta_{IT}$  изменяется незначительно (на 1–2 %) как в середине радиуса, так и в центре зоны, а при  $n \geq 500$  имп снижается вплоть до  $\eta_{IT} = 51\%$  при  $n = 1000$  имп. На краю зоны лазерного воздействия в связи со сложными поверхностными процессами (неустойчивостью из-за лазерного термоудара, формированием волнообразного рельефа, выраженной структурной неоднородностью) отмечаются градиентные колебания параметра упругого восстановления при больших дозах облучения [254]. Так, после минимума  $\eta_{IT} = 53\%$  при  $n = 500$  имп данный критерий повышается до  $\eta_{IT} = 56\%$  при  $n = 800$  имп и становится равным значению  $\eta_{IT}$  в области середины радиуса круговой зоны, а затем вновь снижается до 52 % при  $n = 1000$  имп (рис. 2.23 в).

При оценке механических свойств тонких поверхностных слоёв применяют отношение  $H_{IT}/E_{IT}$  – это упругая деформация разрушения, характеризующая способность материала сопротивляться изменению формы/размеров при деформации [263]. По высоким значениям этого параметра ( $H_{IT}/E_{IT} \geq 0.15$ ) можно судить о повышенной износостойкости и приближении к идеальной упругости при вдавливании [264]. Параметр  $H_{IT}^3/E_{IT}^2$  характеризует сопротивление материала пластической деформации [265]. Как видно из табл. 2.7 облучение при  $n = 500$  имп способствует достижению максимальных значений  $H_{IT}/E_{IT}$  и  $H_{IT}^3/E_{IT}^2$  (0.150 и 0.177 соответственно).

## 2.5 Магнитное поведение аморфных сплавов при лазерном воздействии

Важным преимуществом использования лазерной обработки для АС является устранение магнитоупругой анизотропии, которая возникает за счёт магнитострикции при наличии механических напряжений. В процессе изготовления методом спиннингования лент магнитомягких АС индуцируются

внутренние напряжения из-за различной скорости охлаждения поверхностей и внутренних объёмов материала. Вследствие неомогенности процесса стеклования, такие напряжения будут вызывать одноосную анизотропию, изменяющую направление в объёме ленты. На рис. 2.24 с использованием магнитно-силового микроскопа проиллюстрировано как изменяется доменная конфигурация на поверхности исследованного АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  после лазерной обработки – от лабиринтной, вытянутой (рис. 2.24 а) до мелкодисперсной доменной структуры без предпочтительной ориентации доменных границ (рис. 2.24б).



**Рис. 2.24** Доменная структура при лазерном облучении поверхности АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  (а – 50 импульсов, б – 150 импульсами).

Таким образом, лазерный нагрев, приводящий к структурной релаксации, при которой имеющиеся ранее в АС внутренние напряжения исчезают, будет способствовать устранению закрепления границ доменов и магнитной анизотропии. В результате, можно добиться повышения магнитных свойств и избежать магнитные потери.

Анализируя поведение магнитных характеристик АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , в частности коэрцитивной силы  $H_c$  (табл. 2.8), можно констатировать, что лазерное облучение при малых дозах может привести к уменьшению величины  $H_c$ , что положительно сказывается на гистерезисной петле – она становится более узкой.

**Таблица 2.8** Изменение коэрцитивной силы АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  до и после лазерной обработки.

$n$ , имп	0	100	300	600	800
$H_c$ , мЭ	6	4	8.7	15	242

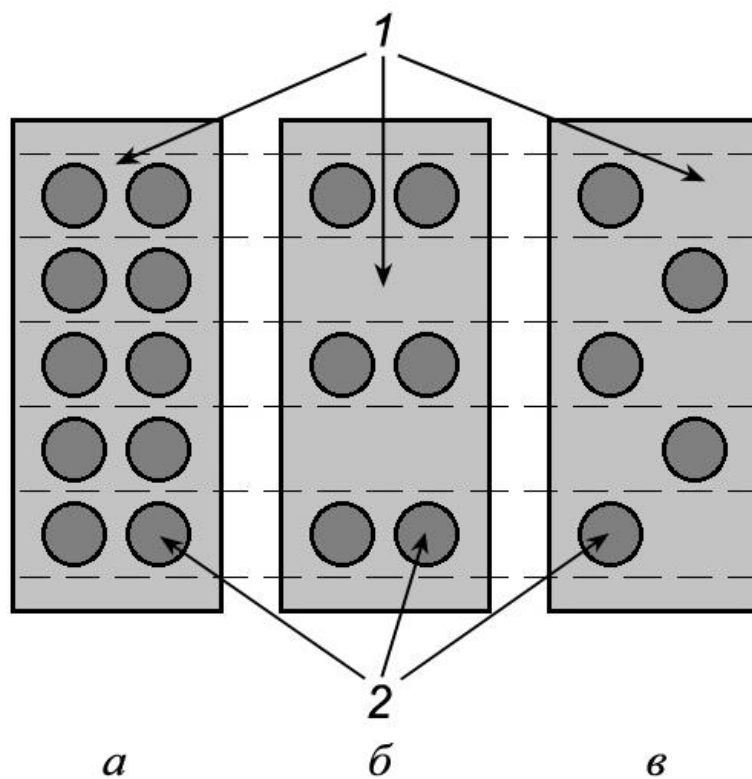
Соответственно, применение лазерного излучения при правильно подобранном режиме воздействия может способствовать локальному улучшению магнитных характеристик АС.

## **2.6 Аморфно-нанокристаллические композиты, полученные при избирательном лазерном облучении поверхности аморфных сплавов**

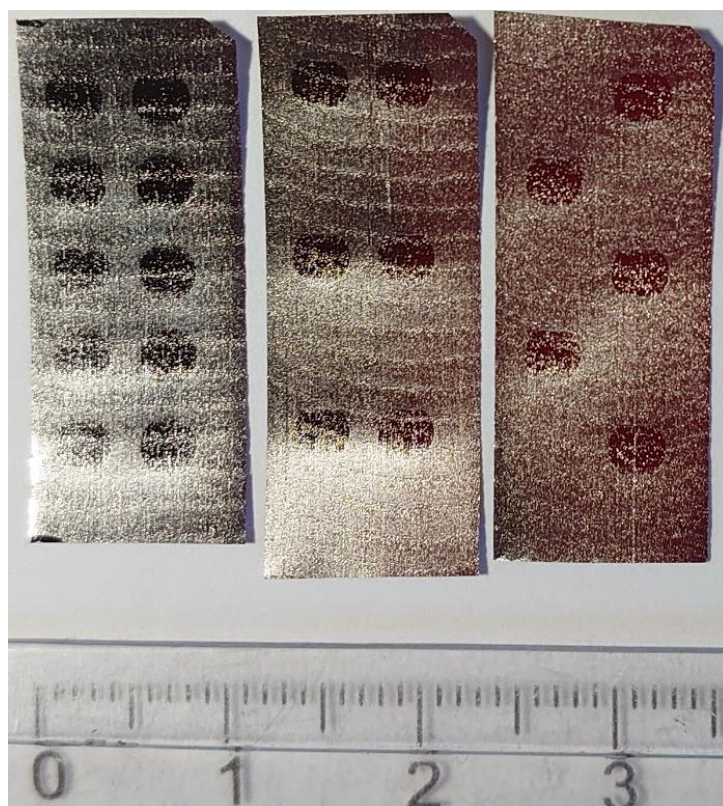
На основе быстрозакалённой ленты АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  толщиной  $\sim 25$  мкм и шириной  $\sim 1$  см сформированы аморфно-нанокристаллические композиты (АНК) путём создания KrF УФ лазером локальных облучённых зон на поверхности АС через диафрагму с круговыми отверстиями. Эти зоны были распределены в строго заданном геометрическом порядке по трём вариантам (рис. 2.25, рис. 2.26) [266].

Параметры лазерного излучения для каждой зоны подобраны с учётом проведённого ранее в работе [251] числового моделирования температурных полей в АС ( $f = 2$  Гц,  $n = 500$  имп,  $E = 150$  мДж,  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>,  $S = 7$  мм<sup>2</sup>). Совокупность указанных значений позволяет перевести зону облучения в нанокристаллическое состояние на глубину не менее половины толщины ленты.

На основании экспериментальных данных по механическим испытаниям (табл. 2.9) установлено, что АНК на базе  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  с расположением в "шахматном" порядке аморфных и облучённых зон (рис. 2.25 в), демонстрируют наилучшее сопротивление при одноосном растяжении и пластичность на изгиб в сравнении с композитами, полученными по иной геометрии облучения (рис. 2.25 а и рис. 2.25 б). Обсудим причины такого поведения.



**Рис. 2.25** Схема вариантов избирательного облучения поверхности лент АС: плотно покрываемый (*a*), полосовой (*б*), шахматный (*в*). 1 – аморфная матрица, 2 – зона лазерного воздействия.



**Рис. 2.26** Внешний вид реальных образцов АНК после лазерного дизайна.

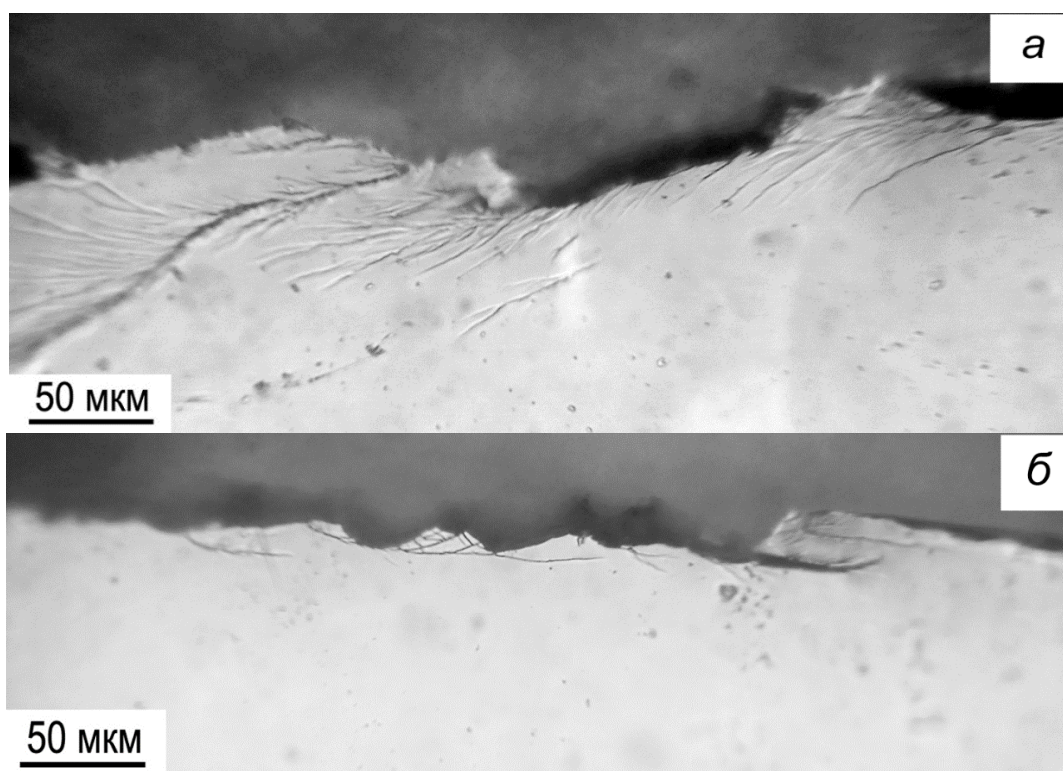
**Таблица 2.9** Механические характеристики (прочность, пластичность) композитов, полученных при лазерном облучении поверхности АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ .

Вариант облучения	$\sigma$ , ГПа	$\varepsilon_f$ , отн. ед.
Необлучённый (исходный)	2.94	1
Плотно покрываемый	1.13	0.01
Полосовой	2.06	0.09
Шахматный	2.35	0.28

Разрушение исходных быстрозакалённых лент АС происходит вследствие проскальзывания после начала макроскопического течения вдоль плоскостей максимальных сдвиговых напряжений, которые располагаются под углом 45-55° к направлению приложения нагрузки [17, 266]. Такая преимущественная ориентация полос сдвига и распространяющихся по ним трещин относительно оси образца может нарушаться при растяжении облучённых композитов на основе АС. По-видимому, полосы сдвига и возникающие из них трещины, встречая на своей траектории определённое "препятствие" в виде селективных зон облучения с повышенными значениями твёрдости и модуля Юнга, тормозятся на них или вынужденно меняют направление движения. В связи с этим, могут наблюдаться признаки нестабильного разрушения по причине прерывистого распространения трещины. Следует отметить, что множественные пересечения под разными углами отклонившихся от своего первоначального направления полос сдвига способствуют упрочнению [193]. Именно для этого в наших композитах наряду с облучёнными зонами сохранены протяжённые участки аморфной фазы. Кроме того, на характер деформации и разрушения композитов из АС могут влиять переходные области, которые формируются между аморфной матрицей и зонами лазерного воздействия. Именно в них активно проходят диффузионные процессы, постепенная смена ближнего порядка на дальний, миграция областей свободного объёма, изменение концентраций легирующих элементов (бора и кремния).

Плотно покрываемый вариант композитного материала, представленный на рис. 2.25 *a*, разрушается макроскопически хрупко ниже предела упругости из-за слишком большой по площади и объёму кристаллической составляющей в АС, которая вызывает блокировку пластического сдвига всего композита. Трещины в данном случае прямые и перпендикулярны оси растяжения.

Таким образом, сочетание в композите чередующихся в шахматном порядке аморфных (~ 83 %) и нанокристаллических (~ 17 %) областей, полученных в ходе лазерного отжига АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ , обеспечивает как достаточно высокую прочность, так и ненулевую пластичность исследуемого материала [266].



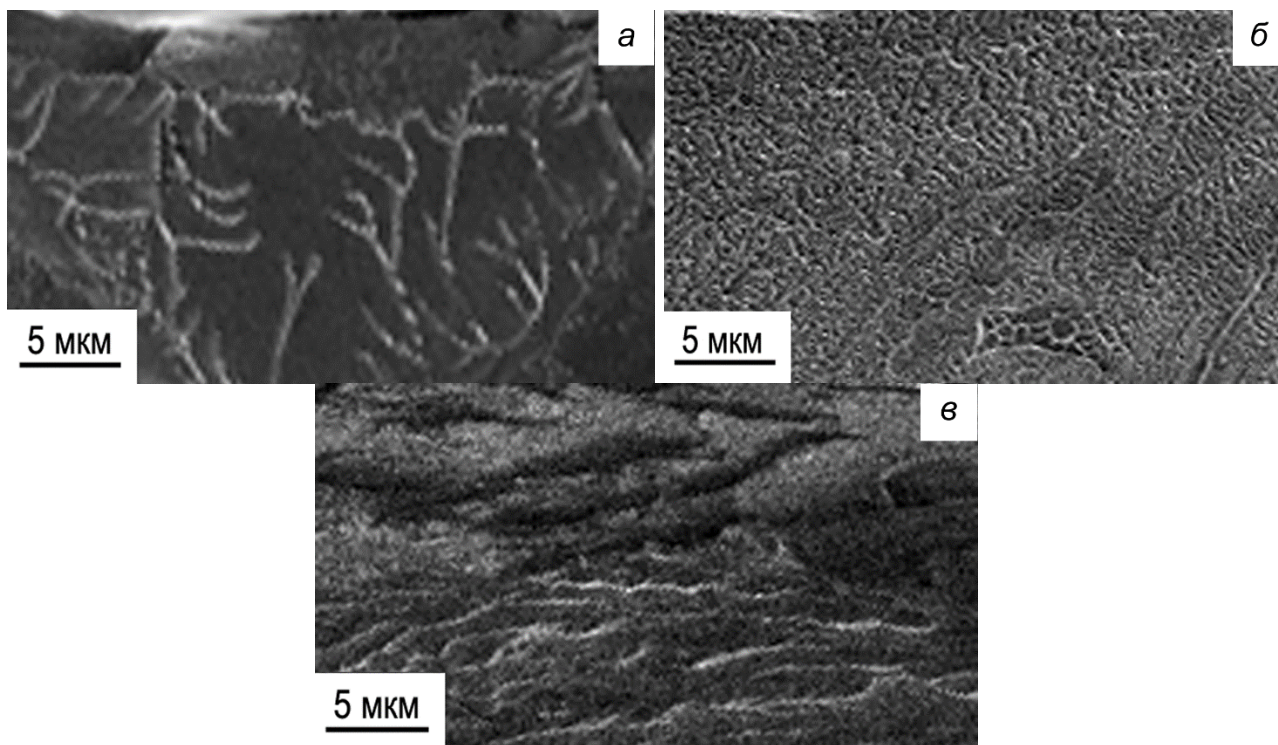
**Рис. 2.27** Морфология картин разрушения АНК на основе АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ : фрагмент необлучённой поверхности (*a*), облучённый участок (*б*).

Изучая особенности разрушения при растяжении вдоль всей ширины ленточных композитов, представленных на рис. 2.25 *б* и рис. 2.25 *в*, можно заметить, что необработанные лазером зоны характеризуются рваными и крупнозубчатыми краями излома с большим количеством полос сдвига на поверхности (рис. 2.27 *a*). В свою очередь области, подверженные облучению,



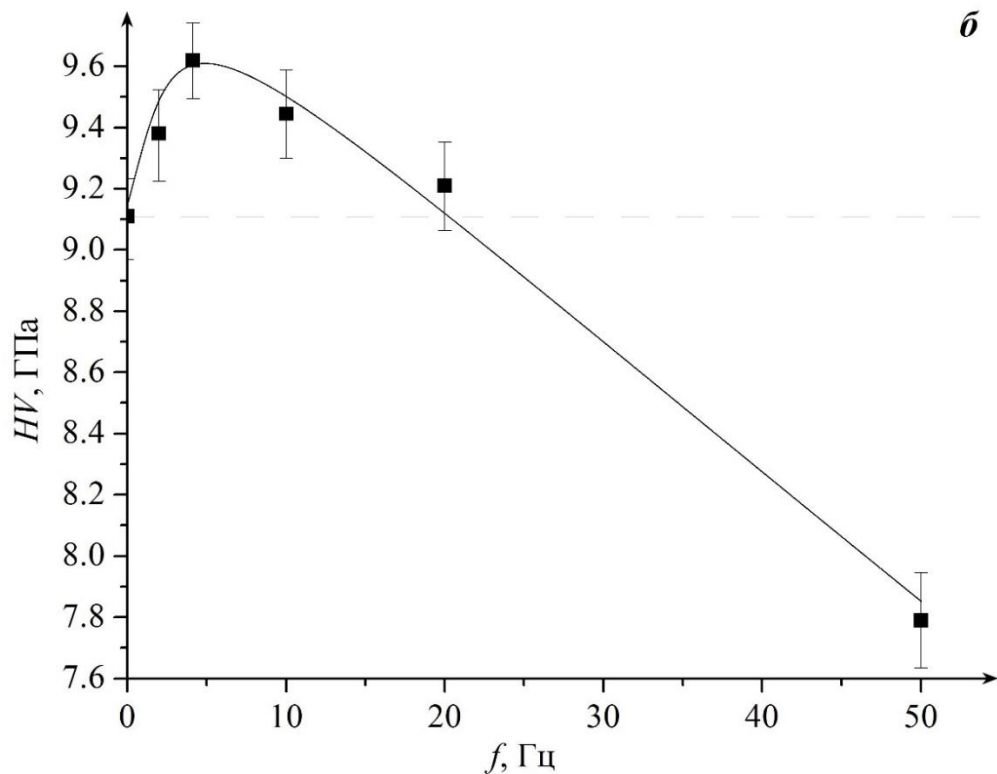
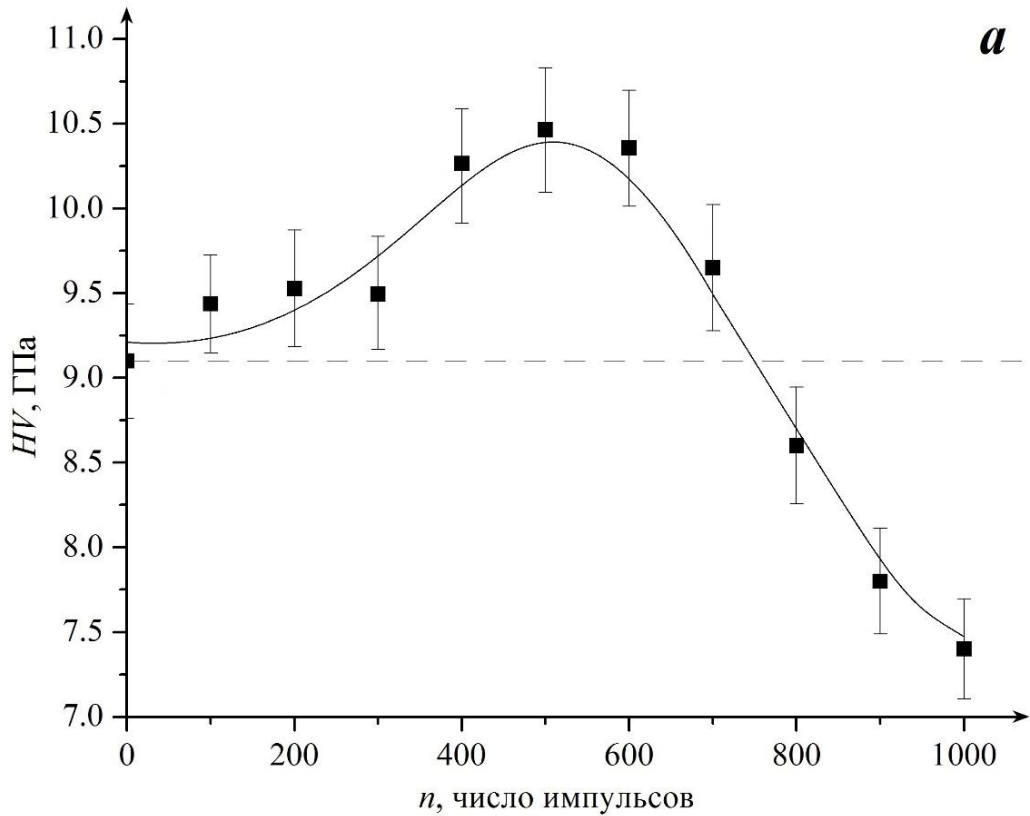
если и ломаются, то более ровно и прямолинейно, а высота зубцов, сформированных вследствие отколов, мала (рис. 2.27 б).

Кроме того, проведён анализ микрофрактограмм, полученных с поверхностей разрушения АНК. На изломе аморфной зоны композита присутствуют как гладкие участки скола, так и "венный" узор (рис. 2.28 а). Структура излома по мере продвижения к области лазерного отжига может существенно видоизменяться. Так, например, на рис. 2.28 б продемонстрирован достаточно равномерный ямочный узор, образованный сеткой утончённых вен, а на рис. 2.28 в – чешуйчатый излом. Вязкость материала сохраняется, но в меньших масштабах. Очевидно, что кристаллографический дальний порядок начинает постепенно устанавливаться, подобно тому как это происходит и при печном нагреве АС [267, 268].



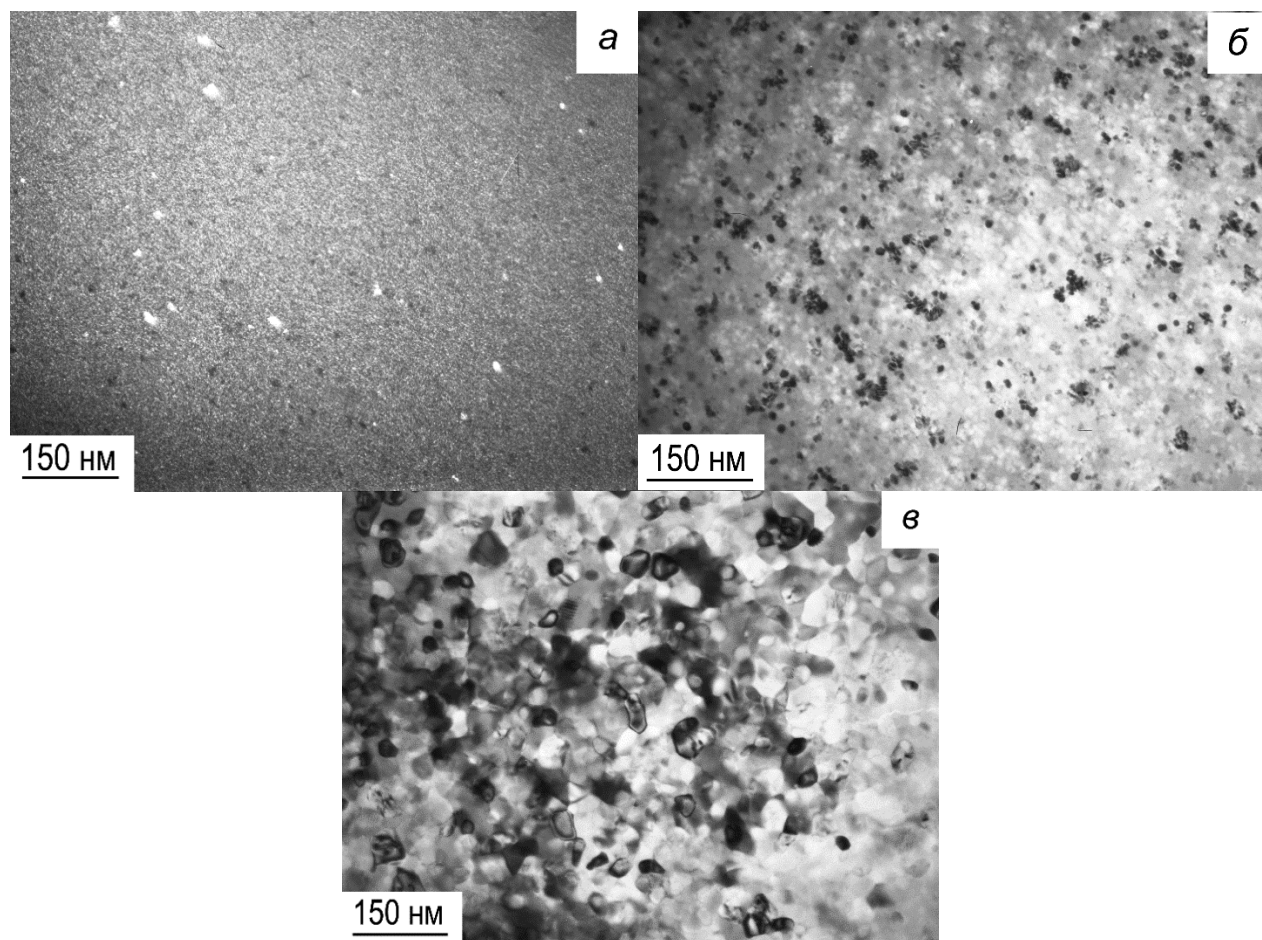
**Рис. 2.28** Фрактограммы композита: *а* – необлучённая (аморфная) область; *б, в* – области вблизи зоны лазерного воздействия.

Для ленты АС  $\text{Co}_{28,2}\text{Fe}_{38,9}\text{Cr}_{15,4}\text{Si}_{0,3}\text{B}_{17,2}$  перед нами стояла задача выяснить как меняется микротвёрдость облучённых зон в зависимости от одного выбранного параметра облучения (количества импульсов  $n$  или их частоты  $f$ ) при сохранении постоянными других параметров (рис. 2.29).



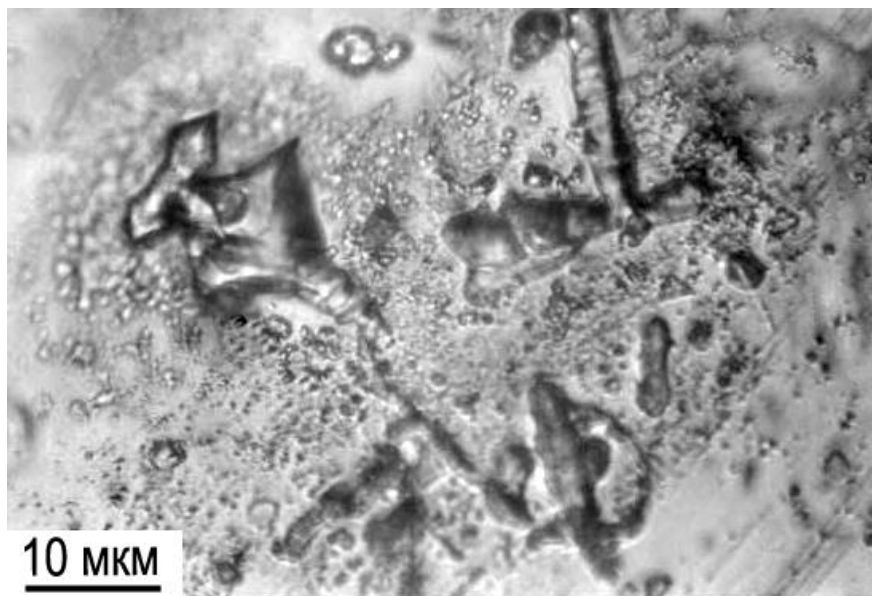
**Рис. 2.29** Зависимость микротвёрдости АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  от числа импульсов (а) при  $f = 2$  Гц,  $E = 150$  мДж,  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup> и от частоты следования импульсов (б) при  $n = 100$  имп,  $E = 150$  мДж,  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>. Пунктиром показано значение  $HV$  исходных лент АС (необлучённых зон).

Показано, что поведение  $HV$  носит нелинейный характер при увеличении  $n$  (рис. 2.29 *a*). На начальной стадии лазерной обработки значения  $HV$  постепенно плавно возрастают. Вероятно, в структуре происходят атомные перестройки без диффузии на дальние расстояния. Вплоть до 300 импульсов сохраняется аморфное состояние сплава, что подтверждено контрастом типа «соль-перец», не меняющимся при переходе от светлопольного изображения к тёмнопольному при исследованиях ПЭМ. Далее, при  $n \geq 400$  имп, с выделением в аморфной матрице нанокристаллов  $\alpha$ -Fe и  $\alpha$ -Co со средним размером от 5 до 30 нм (рис. 2.30 *a*) и увеличении их объёмной доли при лазерном отжиге следует заметный рост микротвёрдости. Максимум  $HV$  соответствует  $n = 500$  имп. После обработки свыше 600 импульсов отмечается резкое снижение  $HV$ , связанное с активным выделением боридов, полной кристаллизацией сплава и ростом зёрен (рис. 2.30 *б* и рис. 2.30 *в*) [266].



**Рис. 2.30** Эволюция структуры сплава  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  при лазерной обработке (ПЭМ-изображения):  $n = 300$  имп (*a*),  $n = 600$  имп (*б*),  $n = 800$  имп (*в*).

Что касается влияния частоты следования импульсов на твёрдость АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  (рис. 2.29 б), то следует отметить, что импульсное облучение в частотном диапазоне от 2 до 10 Гц способно повысить твёрдость материала. При  $f = 50$  Гц  $HV$  снижается на 14.4 % относительно первоначального значения, т.е. до обработки.



**Рис. 2.31** Поверхностная кристаллизация АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  после лазерной обработки при  $f = 50$  Гц.

Таким образом, увеличение  $f > 20$  Гц приводит к стремительному разупрочнению, вызванному агрессивным влиянием тепловых процессов на АС при данном режиме лазерного отжига. На краях зон лазерного воздействия встречаются области со следами оплавления и дендритной кристаллизации (рис. 2.31).

## **2.7 Вероятностная оценка склонности к образованию трещин аморфных сплавов, подвергнутых лазерной обработке**

В наших работах [127, 196, 197, 269] на основании статистического анализа экспериментальных данных, полученных при индентировании на эластичной подложке термически обработанных АС (при печном и лазерном отжигах), удалось выявить некоторые закономерности их деформирования и разрушения. Образцы АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  многократно индентировали, начиная с нагрузки  $P = 0.4$  Н, при которой трещины не формируются, и увеличивая её до 2 Н с шагом

0.1 Н, инициируя трещины при каждом нагружении. Считалось, что если при индентировании наблюдались трещины, то вероятность их образования ( $W$ ) равна единице, а если они отсутствовали – то вероятность равна нулю.

Установлено, что при температурах печного отжига выше температуры вязко-хрупкого перехода АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  ( $T_f = 628$  К), вероятность формирования трещин прямо пропорциональна нагрузке на индентор. Коэффициенты корреляции линейных зависимостей  $W(P)$  лежат в диапазоне  $r = 0.87\text{--}0.99$  (рис. 2.32). Каждая экспериментальная точка на графике соответствует 20 опытам (10 измерений при выбранной нагрузке на каждом из двух независимых образцов) [196, 197, 269]. Вариация наклона прямых  $W(P)$  свидетельствует о температурном вкладе.

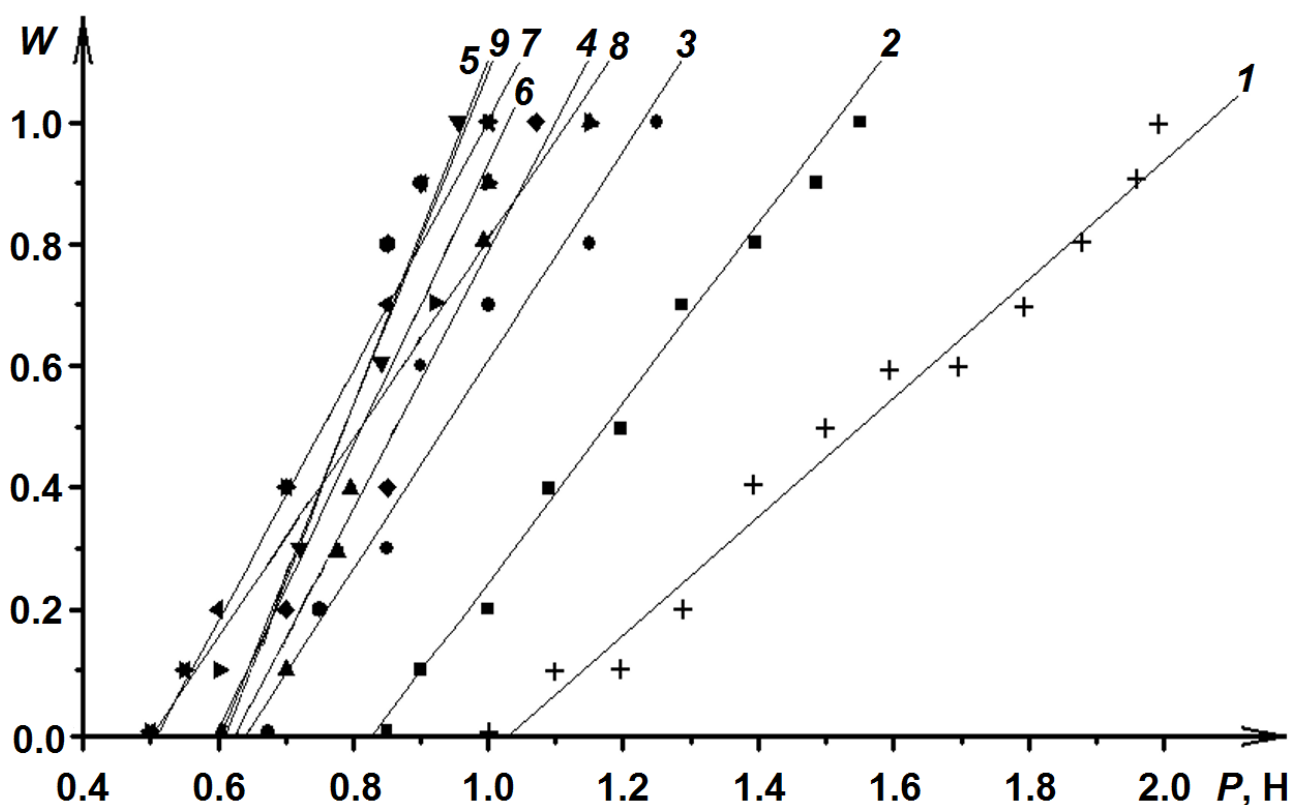
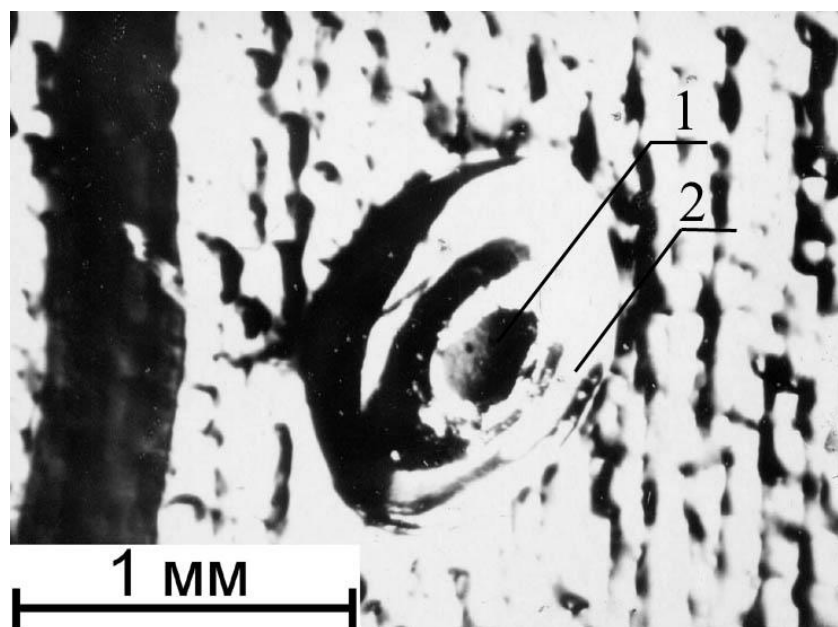


Рис. 2.32 Вероятностная оценка склонности к формированию трещин термически обработанных АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  в процессе их индентирования на эластичной подложке при различных нагрузках: 1 – 628 К; 2 – 658 К; 3 – 688 К; 4 – 718 К; 5 – 748 К; 6 – 773 К; 7 – 803 К; 8 – 823 К; 9 – 853 К.

Необходимо подчеркнуть, что в случае локального нагружения тонких лент АС возникает проблема с выбором подложки, которая должна, с одной стороны, обеспечивать плотный контакт с АС, а с другой – вносить минимальную погрешность в результаты [196, 197, 270]. Часто при индентировании влиянием подложки и её вкладом пренебрегают. Впоследствии это может негативно сказаться на корректной интерпретации данных. Наилучшие результаты были получены на подложке из клея «Момент» 20.52.10.190 ОКПД 2 / ГОСТ 22345-77.

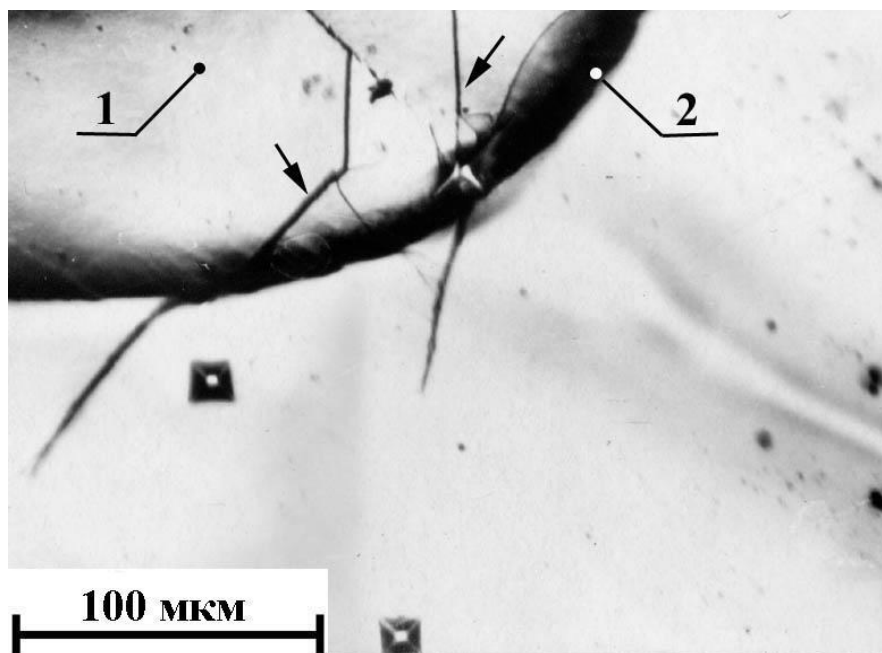
Разработанный метод вероятностной оценки склонности к образованию трещин успешно прошел апробацию на этом же АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , подвергнутом воздействию лазерной установки «КВАНТ-15» ( $\lambda = 1064$  нм,  $f = 1$  Гц,  $\tau = 4$  мс,  $E = 6.3\text{--}8$  Дж) [84, 85], для решения вопроса с определением температуры нагрева в зонах селективного действия лазера. При данной лазерной обработке областей АС площадью  $0.07\text{--}0.8$  мм<sup>2</sup> могут образоваться локальные зоны проплава и зоны отожжённого материала (рис. 2.33) [127], размеры которых варьируют в зависимости от энергии импульсов.



**Рис. 2.33** Внешний вид поверхности ленты АС после лазерной обработки: 1 – зона проплава, 2 – зона лазерного отжига.

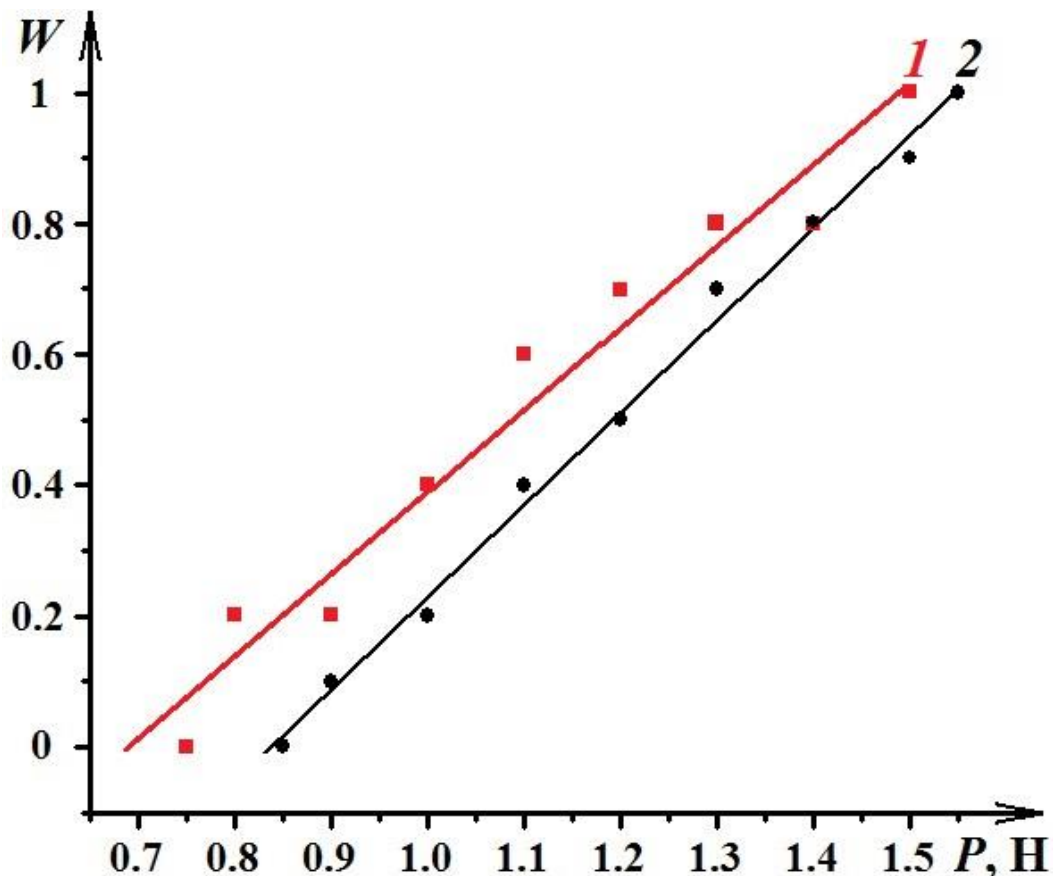
Установлено, что под влиянием мощного, но кратковременного импульса от лазера, происходит существенное изменение механических характеристик на

границе зоны термического воздействия. Трещины образуются при локальном нагружении лишь в зоне термического воздействия или на её границе. За ней – распространения трещин не наблюдается (рис. 2.34) [196, 269].



**Рис. 2.34** Распространение трещин, инициированных локальным нагружением АС, в зоне облучения лазером (1) и на её границе (2).

Для областей термического воздействия лазера равноудалённых от центра проплава, которые были сформированы идентичными импульсами, проведена вероятностная оценка склонности к образованию трещин АС при разных нагрузках на пирамидку Виккерса в процессе индентирования на эластичной подложке (рис. 2.35, линейная зависимость  $I$  с коэффициентом корреляции  $r = 0.92$ ). Эта зависимость была сопоставлена с графиками  $W(P)$ , полученными в процессе индентированием на аналогичной подложке при обычной термической обработке в широком диапазоне температур (рис. 2.32). Сравнительный анализ показал, что прогрев граничной зоны облучения лазером АС эквивалентен десятиминутному отжигу в печи при 658 К. Прямая  $W(P)$  для этой температуры – 2 на рис. 2.35 наиболее оптимально согласуется с линейной зависимостью  $I$  при лазерной обработке [196, 269].



**Рис. 2.35** Вероятность трещинообразования от нагрузки для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , подвергнутого импульсному лазерному облучению (1) при  $f = 1$  Гц,  $\tau = 4$  мс,  $E = 6.3$  Дж; термической обработке (2) при  $t_{\text{выд}} = 10$  мин,  $T_{\text{ан}} = 658$  К.

Ограничением в практическом использовании метода сопоставления  $W(P)$  при печном и лазерном отжигах является температура кристаллизации АС. В частности, по данным ДСК экзотермический пик кристаллизации для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  приходится на  $T_{\text{cryst}} = 803$  К (см. рис. 1.33 в Главе 1). Видно, что вблизи этой температуры и выше зависимости  $W(P)$  совпадают друг с другом или пересекаются (рис. 2.32). Именно это обстоятельство лишает возможности применения предложенного метода для экспресс-оценки температуры локального разогрева АС при лазерном воздействии в широком температурном диапазоне [196, 269].

По аналогии проведена оценка температур нагрева зон АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , обработанных эксимерным УФ лазером. Зависимости вероятности образования трещин от нагрузки при разных температурах отжига



(рис. 2.32) накладывались и сравнивались с такими же зависимостями, но при разном количестве импульсов. Другие параметры лазерной установки оставались постоянными:  $f = 2$  Гц,  $\tau = 20$  нс,  $E = 150$  мДж, плотность энергии  $6$  Дж/см<sup>2</sup>. В табл. 2.10 приведены результаты этого сопоставления.

**Таблица 2.10** Приблизительные температуры нагрева АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  в зонах воздействия эксимерного УФ лазера при соответствующем количестве импульсов.

$n$ , имп	$T_{an}$ , К
100	628
300	688
500	748

Структурные исследования облучённых АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , представленные в п. 2.4, подкрепляют достоверность полученных значений температур нагрева предложенным методом оценки  $W(P)$ . При бóльшем числе импульсов ( $n > 500$  имп) определение температур лазерного нагрева возможно по цветам побежалостей на поверхности АС (табл. 2.4).

## 2.8 Выводы

1. Впервые, применительно к группе АС был реализован двухэтапный методический подход к их лазерной обработке по принципу «численное моделирование для определения необходимых параметров лазерного воздействия → опытная реализация лазерного облучения по рассчитанным параметрам». Использование расчётных моделей тепловых полей при лазерном нагреве позволяет прогнозировать механические свойства, структурные изменения в АС в зависимости от их теплофизических свойств и энергетических параметров лазерной установки.
2. С учётом сопоставления расчётных температур максимального нагрева поверхности с температурами кристаллизации АС, даны рекомендации по режиму их обработки в пределах аморфного состояния малыми дозами лазерного излучения (до 100 импульсов) для снятия внутренних закалочных напряжений и снижения магнитных потерь: с фиксированными значениями параметров лазерного воздействия эксимерного лазера ( $\lambda = 248$  нм,  $\tau = 20$  нс,  $f = 2$  Гц,  $R_s = 4.2$  мм) энергию импульсов можно варьировать, однако она не должна превышать 155 мДж для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ ;  $\leq 120$  мДж – для  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$  и  $\leq 40$  мДж – для АС  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ . Увеличение установленных значений  $E$  будет провоцировать кристаллизацию сплавов, что может быть успешно использовано на практике для прицельного изменения конфигураций чередующихся зон аморфной и кристаллической составляющей по поверхности и сечению лент АС.
3. Показано, что импульсным лазерным нагревом можно достигать односторонней кристаллизации в тонком поверхностном слое быстрозакалённых АС, формировать двухслойные, "сэндвичевые" структуры типа "кристаллическое-аморфное-кристаллическое", регулировать толщину кристаллического слоя и частично его фазовый состав, целенаправленно создавать аморфно-кристаллические композиты с определённым соотношением структурных составляющих и заданными свойствами.

4. Исследованы структурные особенности изменения поверхности АС на основе железа и кобальта после лазерного воздействия. Установлена связь между фазовыми превращениями, реализующимися в процессе лазерной обработки АС, и эволюцией механических свойств.
5. Для сплавов  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$  показана возможность осуществлять лазерный нагрев для улучшения термической стабильности и механических характеристик АС. Предсказанное теоретически лазерное упрочнение исследуемых АС на основе компьютерного моделирования реализовано на практике. При облучении эксимерным УФ лазером АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$  зафиксировано двухстадийное увеличение микротвёрдости на  $\sim 20\%$ .
6. Установлено, что короткоимпульсная лазерная обработка магнитомягких АС системы Fe-Ni-V может быть использована как альтернативный метод оксидирования, способствующий формированию на поверхности материала прочной оксидной плёнки, обладающей высокими значениями омического сопротивления ( $\sim 10^{12}$  мкОм·см). Данная технология создания резистивных слоёв позволит уменьшить потери мощности в сердечниках трансформаторов, где находят применение АС.
7. Показано, что лазерно-индуцированная модификация АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{V}_{20.2}$  при малых дозах облучения (до 200 импульсов) способствует улучшению качества его поверхности, частично устраняя шероховатости, поры и снимая остаточные напряжения в ленте после её получения. С последующим увеличением числа импульсов поверхность АС становится более структурно неоднородной от центра к краю зоны лазерного воздействия с формированием складок и волнообразного рельефа.
8. С помощью динамического индентирования изучено механическое поведение АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{V}_{20.2}$  в широком диапазоне интенсивности облучения эксимерным УФ лазером. Установлено немонотонное изменение твёрдости поверхностного слоя АС, модуля упругости и параметра упругого восстановления под индентором по мере увеличения числа импульсов. Лазерная обработка при  $f = 2$  Гц,  $E = 150$  мДж,  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup> в диапазоне  $0 < n \leq 500$  имп перспективна

с точки зрения повышения прочностных качеств, упругости и сохранения ненулевой пластичности изученного материала. Облучение поверхности при  $n = 200$  имп обеспечивает прирост твёрдости и модуля упругости на 8–10 %, а при  $n = 500$  имп – на 23–25 %.

9. Анализ поверхности АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  после лазерного воздействия методом динамического индентирования выявил различие механических характеристик при переходе от центра к краю облучённых круговых зон. Максимальные значения  $H_{IT}$ ,  $E_{IT}$ ,  $\eta_{IT}$  характерны, как правило, для середины радиуса зон.

10. Получены три вида композитов (плотно покрытые, полосовые, "шахматные") представляющих собой аморфную матрицу, армированную кристаллическими областями, которые были сформированы в строго заданных технологических позициях по поверхности и в объёме аморфных лент  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  за счёт селективного воздействия эксимерного УФ лазера.

11. Установлено, что чередование в композите в шахматном порядке кристаллических и аморфных зон в соотношении приблизительно 1:5 по объёмной доле, является оптимальным для сочетания высоких значений прочности и удовлетворительной пластичности АНК.

12. Показано, что зависимость микротвёрдости АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  от числа импульсов лазерного воздействия является немонотонной функцией. Данное поведение обусловлено последовательной сменой структурной релаксации в АС (с изменением локального композиционного и топологического упорядочения) на процесс кристаллизации (с зарождением и выделением кристаллических фаз, ростом зёрен) при лазерной обработке.

13. Показано, что режим облучения в диапазоне частот  $2 \text{ Гц} \leq f \leq 20 \text{ Гц}$  (при  $n = 100$  имп,  $E = 150$  мДж,  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>) улучшает и эффективно поддерживает высокие значения микротвёрдости АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$   $HV = 9.12\text{--}9.45$  ГПа при сохранении аморфности в структуре.

14. Разработана методика вероятностной экспресс-оценки склонности АС к формированию трещин в условиях индентирования на эластичной подложке и тепловой предыстории, позволяющая определять температуру отжига,

соответствующую вязко-хрупкому переходу, и приблизительную температуру локального нагрева материала в области лазерного облучения. Достоинствами методики являются простота, структурочувствительность, отсутствие катастрофического макроразрушения лент АС.

15. Показано, что применение лазерной обработки открывает перспективу исследования процессов кристаллизации АС в неравновесных условиях, близких к формированию аморфного состояния в процессе получения АС. Разнообразие режимов лазерного воздействия, высокая точность облучения пучком, минимизация повреждений материала делают лазерный дизайн инновационной технологией для избирательной обработки поверхности АС с созданием или сохранением привлекательных эксплуатационных свойств.

16. Разработанные методические подходы и полученные экспериментальные результаты расширяют знания о влиянии лазерного излучения на свойства и структуру АС. Они могут быть использованы для разработки и совершенствования технологии лазерного отжига с целью получения планарных механизмов, в частности для создания исполнительных механизмов в микроэлектромеханических системах на основе кристаллизации сканирующим лазером аморфных тонких плёнок с ЭПФ TiNi. Преимущество этого метода заключается в том, что свойства памяти формы могут быть пространственно распределены в соответствии с заданными требованиями.

# **ГЛАВА 3 МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Co-Fe-Cr-Si-B ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

## **3.1 Современное состояние проблемы**

Большие пластические деформации являются экстремальным видом воздействия, которое оказывает колоссальное влияние на структуру металлических материалов, способствуя улучшению их физико-механических свойств [4, 31, 271–275]. В значительной степени это связано с образованием широкого спектра наноструктурных состояний, в частности, связанных с процессами нанокристаллизации при обработке АС, закалённых из расплава. Среди наиболее распространённых в настоящее время способов создания гигантских степеней деформации таких как РКУП, аккумулялированная прокатка, винтовая экструзия, всесторонняя изотермическая ковка («abc»-прессование), следует выделить кручение под высоким давлением (КВД) как единственный способ модификации порошков и тонких лент АС [276–280]. Суть технологии КВД заключается в том, что материал обрабатывается в камере Бриджмена между двумя наковальнями, одна из которых медленно вращается при одновременном создании высоких гидростатических напряжений в несколько ГПа [77, 281–283]. При этом реализуются истинные логарифмические деформации  $\varepsilon$  определяемые как:

$$\varepsilon = \ln \left( 1 + \left( \frac{\varphi \cdot r}{h} \right)^2 \right)^{0.5} + \ln \left( \frac{h_0}{h} \right) \quad (3.1)$$

где  $\varphi$  – угол поворота подвижной наковальни,  $h_0$  – исходная и  $h$  – конечная толщина дискового образца,  $r$  – его радиус [284]. Число полных оборотов подвижной наковальни  $N$  соответствует деформации, при которой  $\varphi = 2\pi N$ . Варьированием степени деформации можно без катастрофического разрушения лент АС консолидировать объёмный образец с аморфно-нанокристаллической структурой, добиться возникновения интенсивного распространения большого количества полос сдвига (ПС), неоднородностей, возможных кластерных структур, как в наностёклах [285–289].

Среди многочисленных исследовательских работ российских и зарубежных учёных за последние пятнадцать лет в области применения ИПД целесообразно выделить наиболее значимые и посвящённые особенностям изменения структуры и преобразованию свойств АС при КВД.

В работах [290–295] установлено, что при КВД на ранних стадиях деформации первичная нанокристаллизация в АС протекает в сильно локализованных ПС. На более поздних стадиях ИПД ПС не наблюдаются, а вместо этого появляются наночастицы кристаллической фазы размером 10–20 нм гомогенно расположенные по всему объёму образца. Такой характер пластического течения присущ АС при температурах, близких к точке стеклования в условиях резкого снижения динамической вязкости [17]. В работах [8, 296, 297] предложены новые структурные механизмы самоторможения и делокализации ПС, проявляющиеся в условиях ИПД и основанные на термоактивационной природе нанокристаллизации в ПС.

В работах [298–300] для АС систем Cu-Zr-Ti, Zr-Ti-Cu-Al-Ni установлено, что в ходе накопления деформации при КВД их микроструктура становится градиентной, состоящей как из больших деформированных блоков кристаллов и однородно рассеянных по аморфной матрице нанокристаллов. Такая неоднородность связана с тем, что на начальных стадиях ИПД образуется множество случайно расположенных зародышей, а когда температура достигает  $T_g$ , объединение нанокристаллов в вязком стекле ограничено постоянным однородным сдвигом во внешней области, в то время как в центре дискового образца некоторое время преобладает неоднородная деформация, что стимулирует формирование кристаллических блоков.

В работе [279] на примере образцов, консолидированных холодным прессованием при КВД аморфных лент  $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{84}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$ , предварительно измельчённых в шаровой мельнице, установлено, что КВД способствует изменениям в ближнем порядке на структурном и химическом уровнях. Эти превращения приводят к формированию нанокристаллов, а также к уменьшению общей энтальпии кристаллизации, росту микротвёрдости и

возрастанию температуры Кюри. Таким образом, холодное компактирование с привлечением КВД является перспективной технологией консолидации АС с уменьшённой областью, соответствующей переохлаждённой жидкости.

В работе [301] проведён сравнительный анализ кристаллизации, вызванной тепловым и деформационным воздействием на АС систем Al-Y-Ni-Co. В АС  $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$  и  $Al_{87}Y_6Ni_5Co_2$  изначально кристаллизующихся при нагреве, при КВД тоже наблюдается кристаллизация ГЦК Al, в то время как в эвтектически кристаллизующемся АС  $Al_{83}Y_{10}Ni_5Co$  следов кристаллизации, вызванной деформацией не обнаружено. По мнению авторов, это связано с наличием/отсутствием зародышей в закалённом состоянии и работой, необходимой для формирования поверхности раздела между кристаллической и аморфной составляющими под сжимающим напряжением.

В работах [249, 302–304] детально изучена нанокристаллизация быстрозакалённых аморфных сплавов  $R-Fe-B$  ( $R$  – редкоземельный элемент Nd, Pr) и Ti-Ni-Cu в условиях КВД при комнатной температуре. В АС  $R-Fe-B$  она реализуется путём расслоения аморфной фазы и нанокристаллизации фазы  $\alpha-Fe$ , а в Ti-Ni-Cu – путём полиморфной нанокристаллизации распределённых в аморфной фазе нанокристаллов В2 фазы. Это явление является результатом релаксации, обусловленной протеканием интенсивного процесса диффузии, за счёт генерируемой при КВД высокой концентрации областей свободного объёма. Кроме того, установлено, что вызванное КВД изменение механизма и кинетики кристаллизации АС  $R-Fe-B$ , Ti-Ni-Cu при дальнейшем нагреве, приводит к образованию в них более однородных нанокристаллических структур и более высоких эксплуатационных свойств, чем при отжиге аналогичных недеформированных быстрозакалённых сплавов. Так, в застехиометрических сплавах достигаются большие значения коэрцитивной силы (до 30 % от  $H$  фазы  $R_2Fe_{14}B$ ), а в до- и стехиометрических сплавах можно добиться повышения остаточной индукции за счёт формирования нанокристаллической структуры фаз  $R_2Fe_{14}B$  и  $\alpha-Fe$  с эффективным обменным взаимодействием.



Исследование процесса образования аморфного состояния при ИПД представляет большой научный и практический интерес. Известны работы, посвящённые аморфизации сплавов при интенсивном размоле [305]. К настоящему времени аморфное состояние при КВД было отмечено во многих работах независимых исследовательских групп, в частности, в сплавах Ti-Ni, Mg-Al-C, R-Fe-B [30, 33, 306–311].

В работах [36, 37, 249, 293] установлено, что для АС, интерметаллидов и сложных фаз при ИПД присущи последовательные переходы из аморфного состояния в кристаллическое, и наоборот, из кристаллического в аморфное. Кроме того, может наблюдаться повторение циклов превращений [41–43]. В результате формируется устойчивая аморфно-нанокристаллическая структура, претерпевающая количественные изменения по мере дальнейшего роста деформации [42].

В работе [312, 313] было детально рассмотрено влияние ИПД в камере Бриджмена на происходящие при этом структурные изменения и магнитные свойства ряда АС типа «металл-металлоид» ( $\text{Fe}_{57.5}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17.5}$ ,  $\text{Fe}_{49.5}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17.5}$ ,  $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ ,  $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  и  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ ). В результате ИПД-обработки по оптимальным режимам удалось существенно повысить значение намагниченности насыщения – «слабого звена» аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов – при сохранении очень малых значений коэрцитивной силы. Так, для сплава «Finemet» получены значения ( $\Delta I_s$ ) до 40 %, что приводит к заметному улучшению комплекса его магнитных свойств после термической обработки, включая обработку в магнитном поле [313]. Это даёт базу для создания нового класса перспективных магнитомягких материалов.

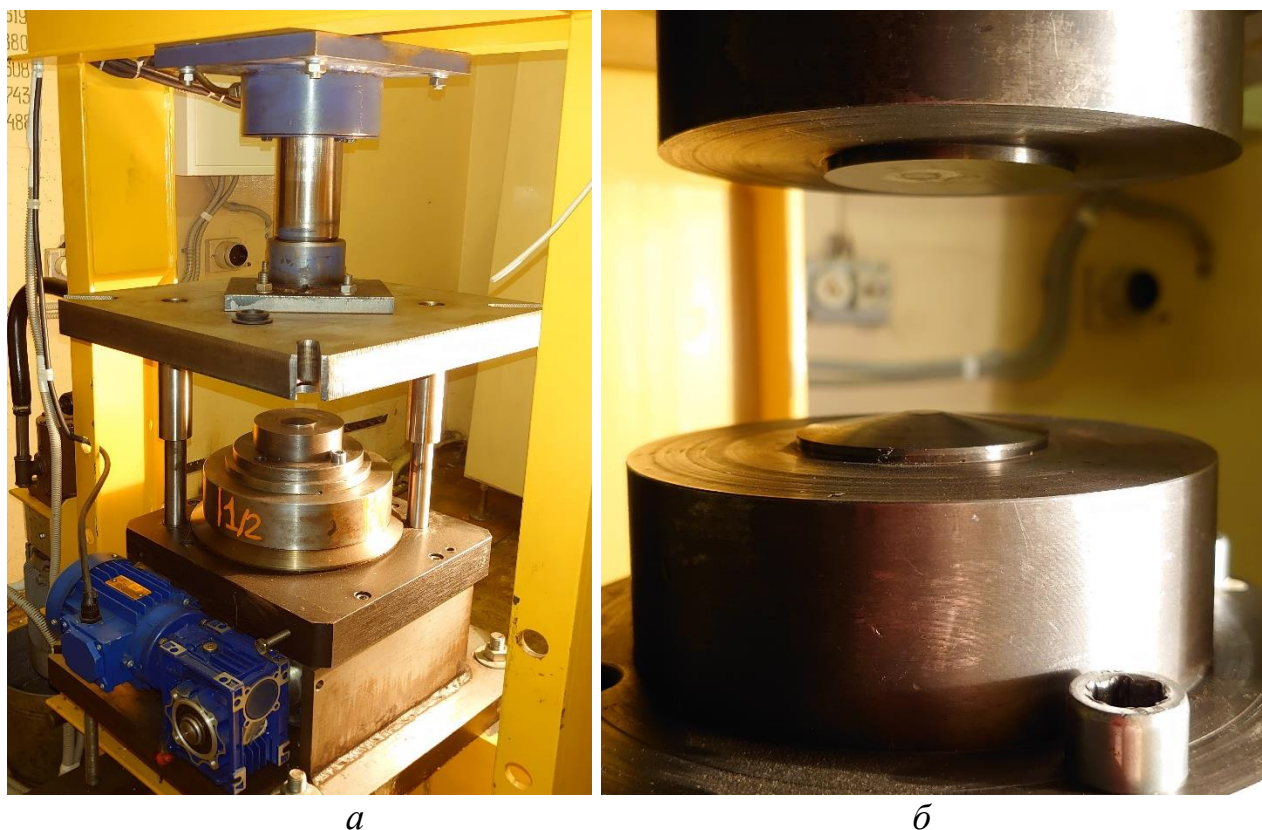
Одной из важных перспектив использования процесса нанокристаллизации, инициированной КВД и способствующей интенсивному формированию зародышей кристаллических фаз в аморфной матрице, является изготовление сплавов с повышенной плотностью и очень маленьким зерном

(20–60 нм) при последующей термической обработке после ИПД. Данные возможности подробно изложены в работах [280, 298, 314].

Следует отметить, что в целом, влияние ИПД на структуру и свойства АС изучено неполно и разрозненно. Многие вопросы остаются открытыми и дискуссионными. В данной разделе на примере быстрозакалённого сплава на основе кобальта, подвергнутого ИПД, комплексно и детально изучены физические закономерности структурно-фазовых превращений, поведение свойств (механических, магнитных, химических), а также особенности деформирования и разрушения.

### 3.2 Методические аспекты

Объектом исследования являлся АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$ , полученный закалкой из расплава, в виде ленты толщиной 30 мкм. По данным ДСК его температура кристаллизации составляла 803 К (рис. 1.33, см. Главу 1).



**Рис. 3.1** Камера Бриджмена. *а* – внешний вид установки, *б* – её наковальни с твердосплавными вставками (VK-8): верхняя (неподвижная), нижняя (вращающаяся).

ИПД осуществляли методом КВД ( $P = 4$  ГПа) в камере Бриджмена при различных величинах деформации в диапазоне  $\left(\frac{1}{32} - 4\right) N$ , где  $N$  – число полных оборотов подвижной наковальни (рис. 3.1), скорость вращения которой составляла 1 об/мин. Предварительно перед кручением ленту АС разрезали на фрагменты  $1 \times 1$  см. Затем их складывали по 3 штуки в стопку и консолидировали в камере Бриджмена при заданном  $N$ . Диаметр полученных после КВД дисковых образцов не превышал 8 мм.

Структурные исследования проводили с привлечением ПЭМ и РСА. ПЭМ осуществляли на микроскопе JEM 1400 при ускоряющем напряжении 120 кВ. Фольги для ПЭМ изготавливали с помощью установки для электролитического травления/полировки TenuPol-5 (Struers). Рентгеновскую съёмку образцов проводили на многофункциональном дифрактометре ULTIMA IV (Rigaku) с использованием  $Co_{K\alpha}$ -излучения.

Морфологию поверхности АС и характер изломов изучали на сканирующем электронном микроскопе (Phenom XL).

Травление поверхности АС осуществляли в 4 % водном растворе азотной кислоты. Выбор травителя был проведён в соответствии с работой [315] для сплавов на основе кобальта. Время химического воздействия варьировали от 15 до 45 минут. Наблюдения за происходящими изменениями проводились как на контактной стороне ленты АС, прилегающей к закалочному барабану при её получении, так и на свободной (неконтактной) поверхности.

Для получения информации о распределении химических элементов по глубине использовали метод Оже-электронной спектроскопии (установка JAMP 9500F).

Индентирование для определения микротвёрдости сплава проводили в области  $1/2$  радиуса консолидированных дисковых образцов по стандартной методике на приборе ПМТ-3М.

Оценка магнитных свойств осуществлялась на вибромагнетометре VSM 250 при комнатной температуре в полях до 20 кЭ. В результате измерений были получены петли гистерезиса, из которых определялись удельная

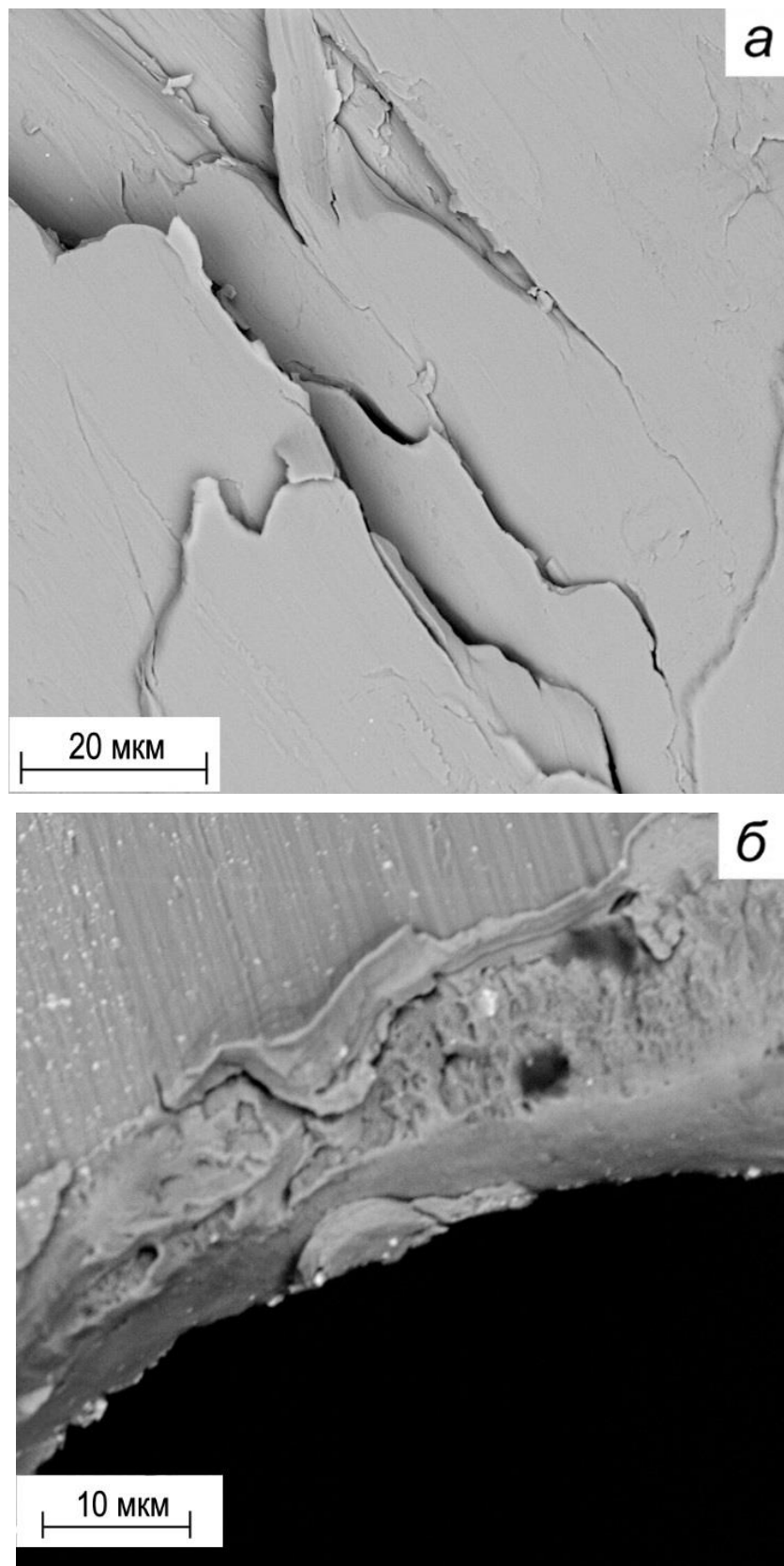
намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ) и коэрцитивная сила по намагниченности ( $H_c$ ). Точка Кюри для исследованного АС составляет  $T_c = 538$  К.

Электрохимические испытания для изучения коррозионной стойкости проводили в трёхэлектродной ячейке с разделёнными пространствами в нейтральном электролите  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 моль/л). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридом калия хлорид-серебряный электрод. Хронопотенциометрические и поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата IPC-Pro 3A со скоростью развёртки  $V_E = 1$  мВ/с. Для определения потенциала свободной коррозии ( $E_{cor}$ ) образцы выдерживали в коррозионной среде без поляризации в течение 1 часа.

### **3.3 Морфологические особенности деформации и разрушения $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , подвергнутого кручению под высоким давлением**

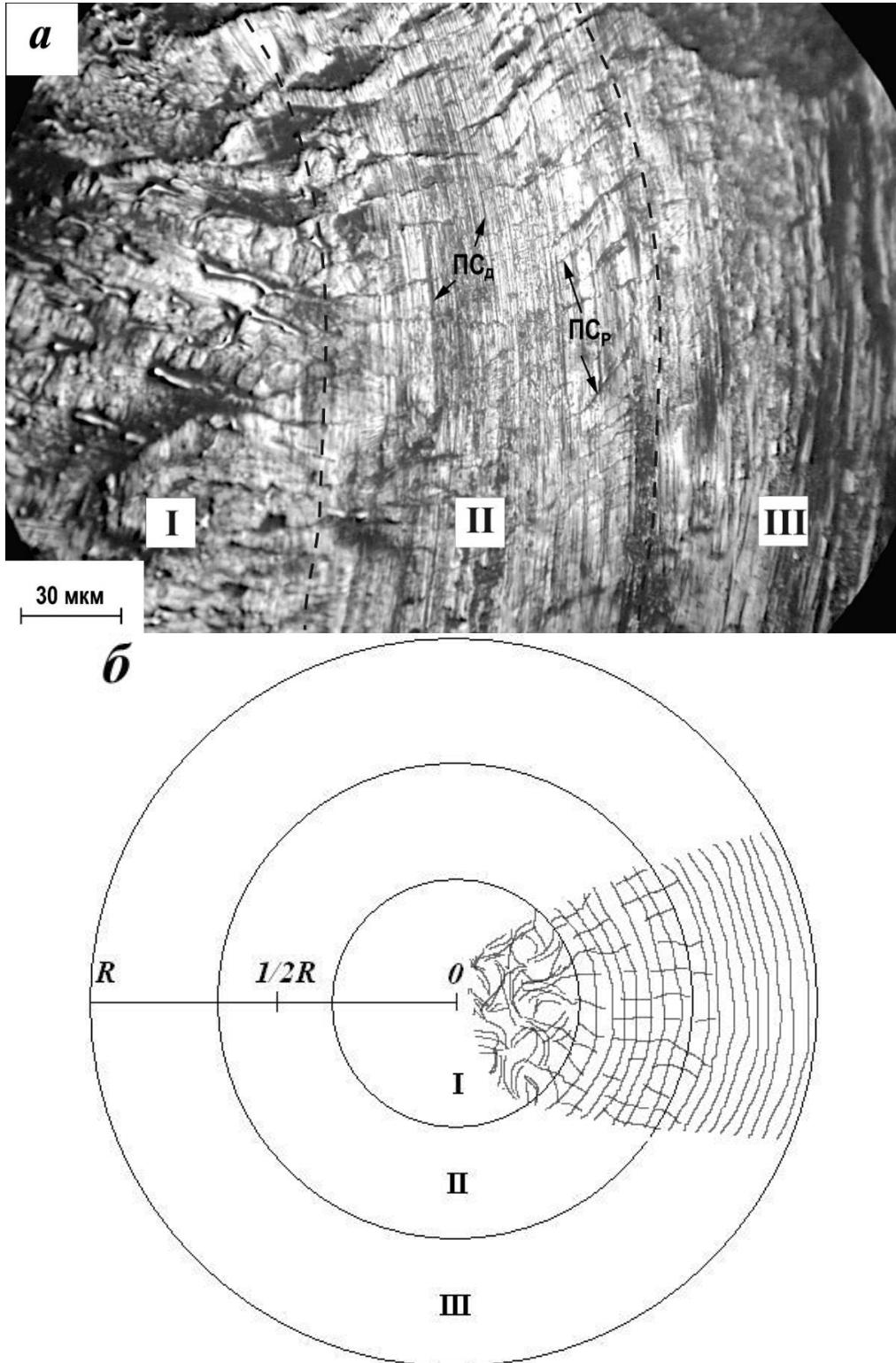
Разрывы на краях изломов, шейки и выступы, характерные «вытянутости» (рис. 3.2 а), образующиеся в отдельных местах, подтверждают предположение о протекании при разрушении АС процессов вязкого течения в центральной части и в области  $1/2$  радиуса образцов при  $N \leq 2$ .

Изучая фрактографию поверхности на краю образцов, можно увидеть наряду с гладкими участками характерный «ямочный» рельеф излома (рис. 3.2 б). Здесь большая по плотности совокупность вен в симбиозе с порами. Вены довольно часто пресекаются, образуя относительно симметричный узор, когда области скола напоминают зёрна в кристаллических сплавах, а «вены» являются их границами. На краю консолидированных образцов АС может происходить зарождением и распространение хрупких трещин.



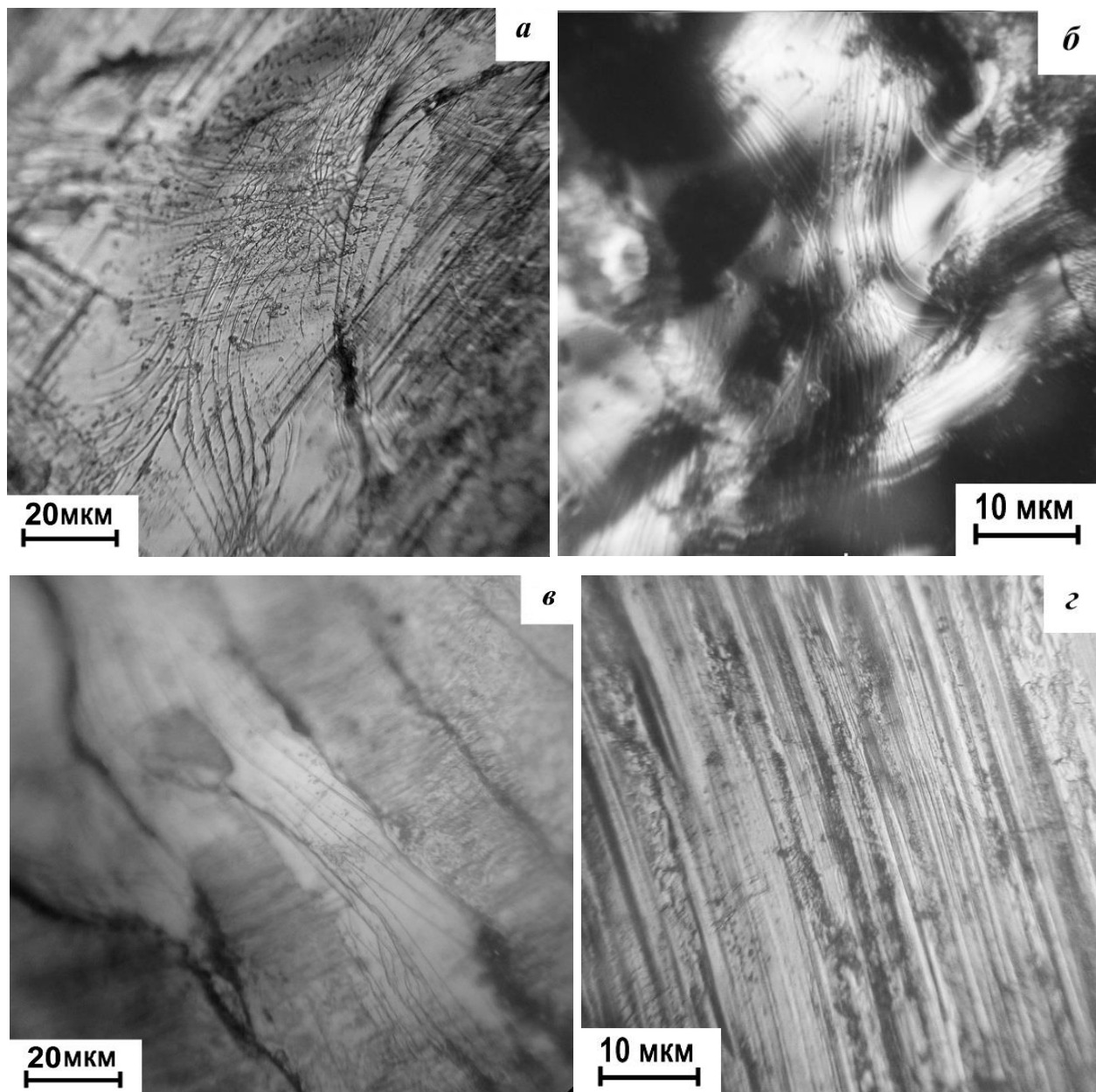
**Рис. 3.2** Поверхность деформированного АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$  после КВД:  
*а* – вязкий характер, *б* – ямочный характер излома.

Установлено, что при малых степенях ИПД при  $N = (1/32-3/4)$  образцы АС в виде диска деформируются очень неоднородно от точки к точке. По характеру морфологии их деформационный рельеф можно разделить на три зоны (рис. 3.3): центр (I), область середины радиуса (II), край – периферия (III).



**Рис. 3.3** Поверхность ленточного образца после КВД  $N = 1/4$  (а) и схема деформационного рельефа (б).

В результате КВД в зоне II происходит формирование полос сдвига (ПС) в двух перпендикулярных направлениях – дуговые (ПС<sub>д</sub>) пересекаются с радиальными (ПС<sub>р</sub>) (рис. 3.3). В зоне I морфология ПС обусловлена сильным короблением центра образца при ИПД, поэтому ПС взаимодействуя между собой, пересекаются, объединяются в разных направлениях (рис. 3.4 а, б). В зоне III происходит развитие только дуговых ПС (рис. 3.4 в, г). При  $N = 3/4$  и более, образец начинает деформироваться однородно по всей поверхности [193].



**Рис. 3.4** ПС<sub>р</sub> в центре образца АС – в зоне I (а, б) и ПС<sub>д</sub> на периферии – в зоне III (в, г)  $N = 1/2$ .

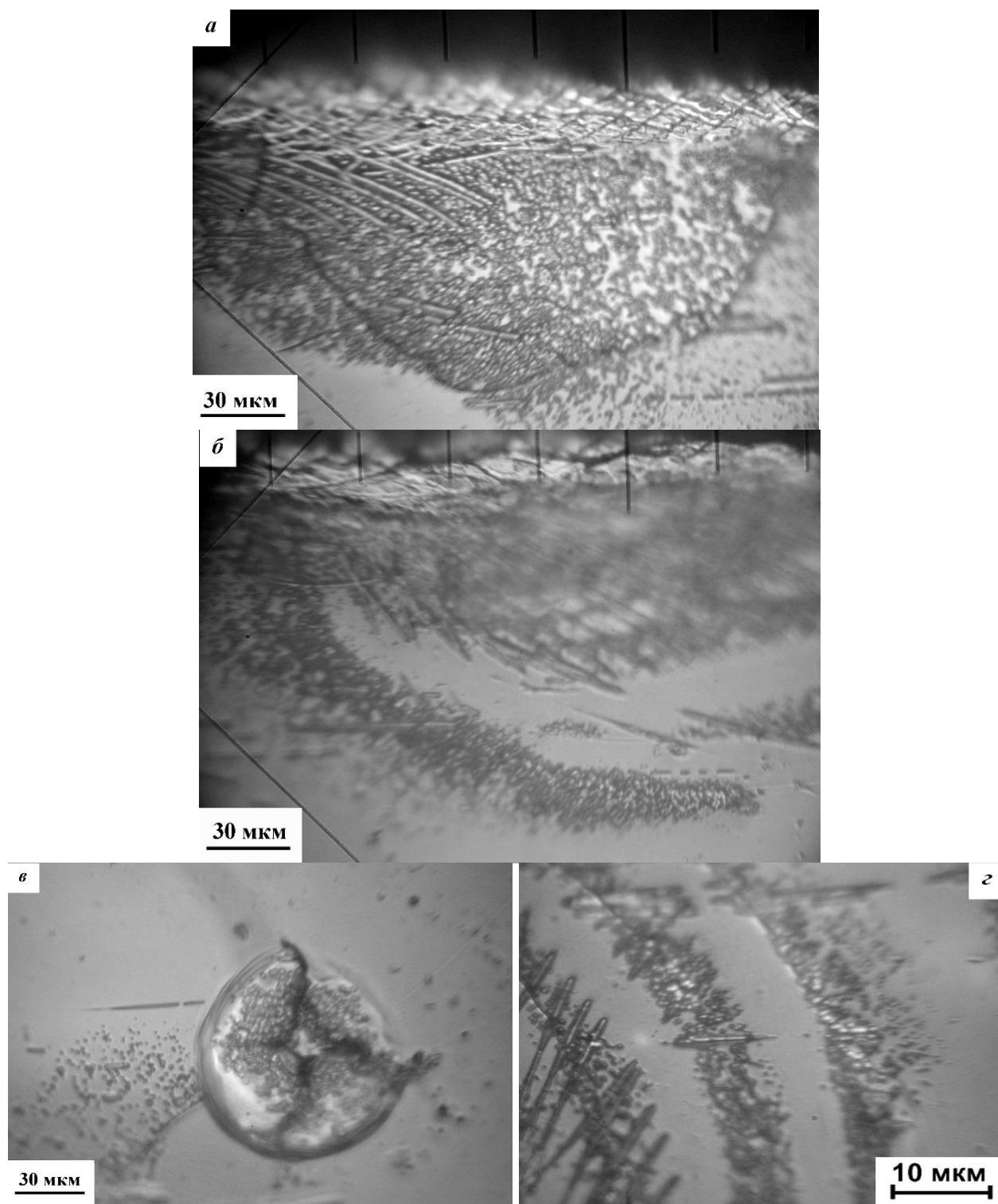
### 3.4 Эффекты травления поверхности и декорирования полос сдвига АС

Выявление природы гетерогенного пластического течения по-прежнему остаётся одной из актуальных задач физики аморфного состояния [14, 107, 316–319]. АС, обладая огромной локальной пластичностью в области негомогенной деформации, в процессе деформирования формирует ступеньки сдвига, которые соответствуют выходу на поверхность ПС. Высота ступенек может достигать 0.1–0.2 мкм [320], а толщина отдельных ПС не превышает 40 нм [320, 321]. Степень деформации в ПС может достигать сотен процентов. Проведённые исследования в работе [320] позволили прийти к заключению о нарушении в ПС корреляции в расположении атомов, которое в той или иной степени уже существовало в аморфной матрице.

В настоящей работе с учётом установленных морфологических особенностей формирования ПС при КВД (см. п. 3.3) предпринята попытка продолжить их детальное исследование, привлекая метод химического травления для их "декорирования". Следует отметить, что впервые поведение АС под действием химического травления изучено в работе С.А. Пампило (С.А. Rampillo) [322], и независимо в исследованиях М.В. Финкеля и Ю.А. Скакова [323]. Ими выявлено избирательное травление ПС. Однако, к выяснению природы эффекта травления АС никто так больше и не обращался.

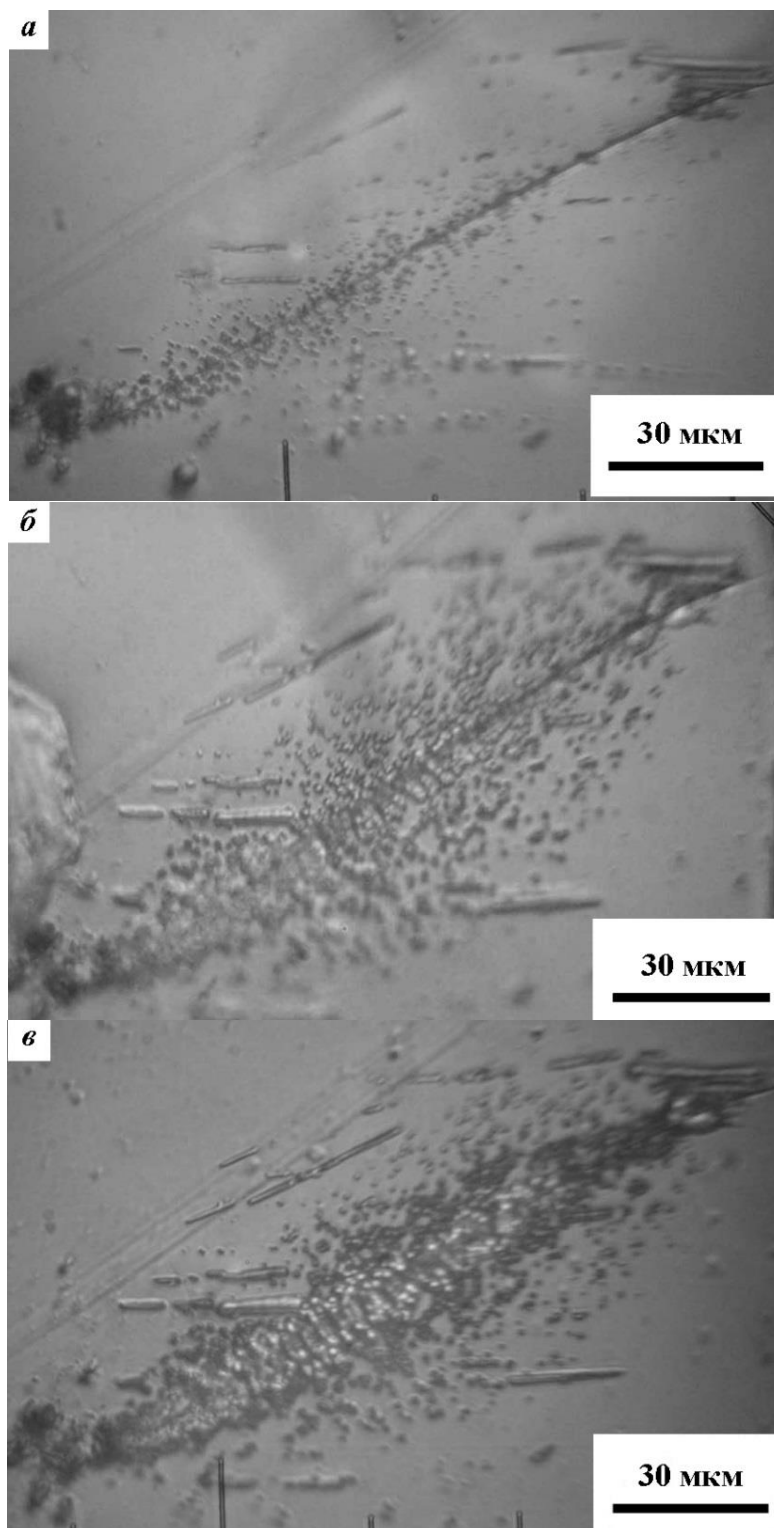
Помимо КВД для инициирования полос сдвига АС подвергались следующим видам испытаний: деформация сдвига (среза), изгиб между двумя параллельными пластинами ( $U$  – метод), индентирование пирамидой Виккерса. На рис. 3.5 представлены картины травления при всех перечисленных схемах деформирования.





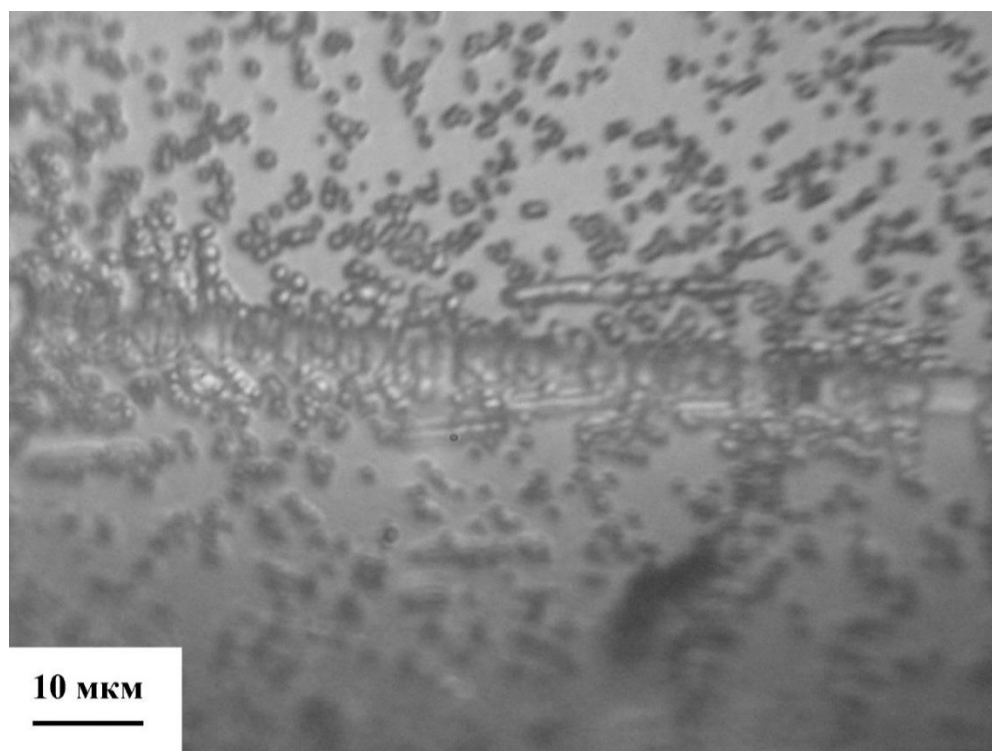
**Рис. 3.5** Колонии фигур травления вблизи края разрезанного образца (*a*), на его изгибе (*б*), в месте локального нагружения индентором при больших нагрузках (*в*), на поверхности АС после начальных стадий ИПД в переходной области – от центра к  $1/2$  радиуса (*г*).

Проведённые эксперименты показали, что на исследуемом АС с увеличением продолжительности действия реагента плотность фигур травления, «декорирующих» полосы сдвига, заметно возрастает до  $10^8 \text{ см}^{-2}$  (рис. 3.6).



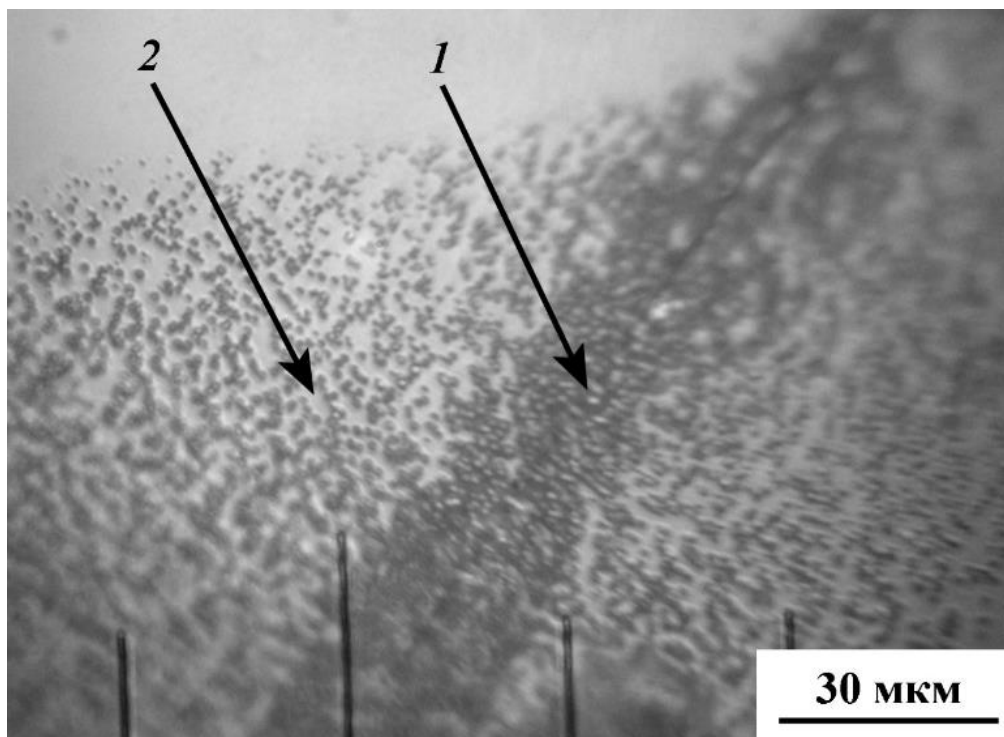
**Рис. 3.6** Неоднородное травление ПС на поверхности АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ :  
*а)* 15 мин, *б)* 30 мин, *в)* 45 мин.

Этот факт противоречит общепринятому доказательству традиционного дислокационного характера травления в ходе многократного химического воздействия [324], поскольку если ямки травления связаны с дислокациями, то с увеличением времени травления не должно происходить интенсивного увеличения их плотности, а должен наблюдаться лишь рост размеров и глубины. Кроме того, на поверхности АС отсутствует правильная огранка фигур травления (рис. 3.7) [325].

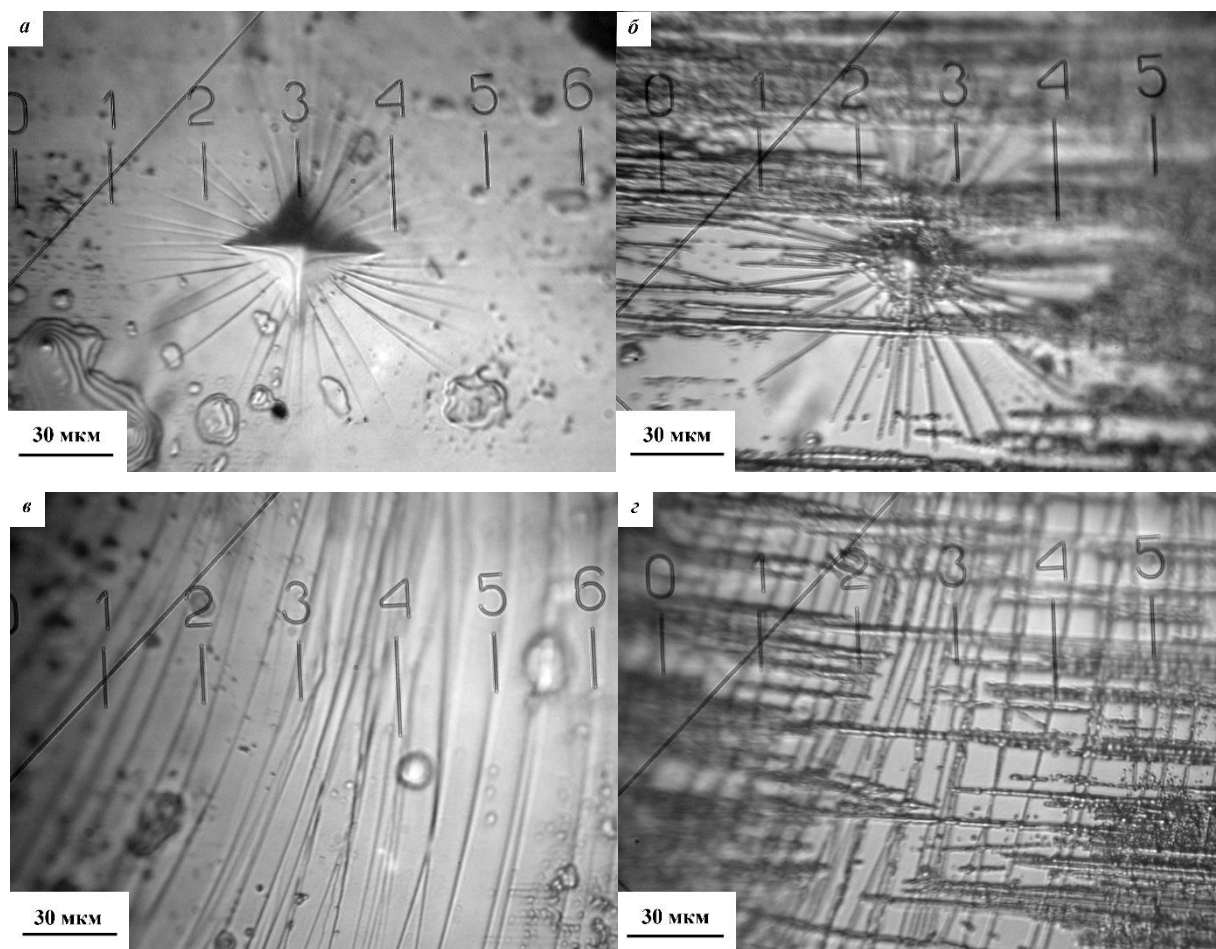


**Рис. 3.7** Ямки травления в АС вблизи ПС.

Если детально анализировать область вблизи ПС в АС после травления, то в ней можно выделить два участка (рис. 3.8). Первый участок (1) непосредственно прилегает к ПС и подвергается наиболее интенсивному воздействию реагентов. Второй (2) – ограничивает первый участок (1) от неподдающейся травлению поверхности сплава, его форма может не зависеть от геометрии ПС [325]. Можно предположить, что избирательному травлению в первую очередь подвергаются области, обогащённые металлоидами (бором и кремнием) [326]. Важно подчеркнуть, что травлению поддаётся исключительно неконтактная (блестящая) сторона закалочной ленты АС, в то время как контактная (матовая) остаётся недекорированной вдоль ПС (рис. 3.9).



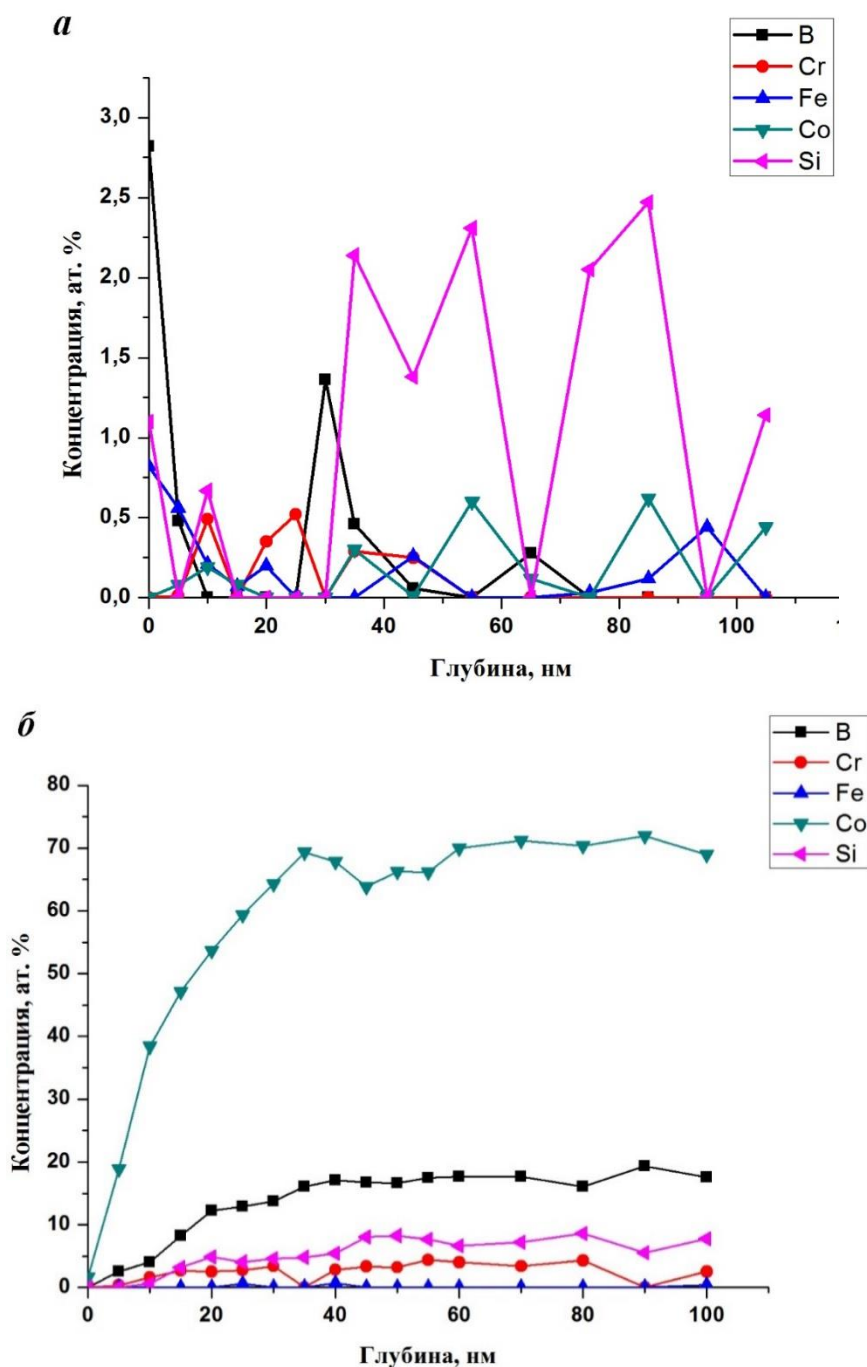
**Рис. 3.8** Участки (1 и 2) в фигуре травления полосы сдвига.



**Рис. 3.9** Травление контактной стороны ленты АС: а, в – исходные области с ПС; б, г – после травления 45 мин.

Видно, что травление контактной стороны осуществляется достаточно равномерно и преимущественно в перпендикулярном направлении относительно продольной оси ленты, а ПС здесь нечувствительны к реактиву [325].

Анализируя концентрационные профили распределения химических элементов в поверхностных слоях исследуемого АС (рис. 3.10), можно заключить, что на неконтактной стороне преобладают атомы металлоидов – бора и кремния (рис. 3.10 а) при “дефиците” основного компонента – кобальта.



**Рис. 3.10** Распределение химических элементов АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$  в поверхностном слое неконтактной (а) и контактной (б) стороны ленты.

В ПС, вероятно, происходит локальное снижение вязкости и эффективное диффузионное перемещение атомов металлоидов в области с избыточным свободным объёмом. Таким образом, ПС эффективно декорируются ямками травления. На контактной стороне атомы химических элементов распределены в приповерхностном слое равномерно и однородно (рис. 3.10 б). Начиная с глубины 30 нм они приближаются к постоянным значениям концентраций, соответствующих химическому составу сплава. Кроме того, в отличие от свободной поверхности, где преобладают металлоиды, контактная поверхность обогащена атомами кобальта – основного компонента исследуемого АС. С нагревом АС фигуры травления становятся разрозненными и менее выраженными по сравнению с исходным состоянием АС, а с приближением к предкристаллизационным температурам их количество сводится к минимуму.

Проанализируем параметры диффузии АС. Типичные значения коэффициентов диффузии в АС составляют  $10^{-20}$ – $10^{-23}$  м<sup>2</sup>/с [327]. В табл. 3.1 приведены экспериментальные результаты, относящиеся к диффузии неметалла (бора) в АС, схожем по составу с нашим исследуемым АС:  $D_{АС}$  – коэффициент диффузии в АС при  $0.85T_g$ ,  $D_{КА}$  – коэффициент диффузии в кристаллическом аналоге, в качестве которого выступает элемент – основа АС (кобальт).

**Таблица 3.1** Параметры диффузии в АС  $Co_{70}Fe_5Si_{15}B_{10}$ .

Диффузانت / АС	$D_{АС}$ , м <sup>2</sup> /с	$D_{АС} / D_{КА}$	Ссылки
В / $Co_{70}Fe_5Si_{15}B_{10}$	$10^{-20}$	$10^{-6}$	[327–330]

На основании приблизительной оценки по смещению диффундирующих атомов бора  $\bar{X}$ , рассчитанной по формуле:

$$\bar{X} = \sqrt{2D_{АС}\tau} \quad (3.2)$$

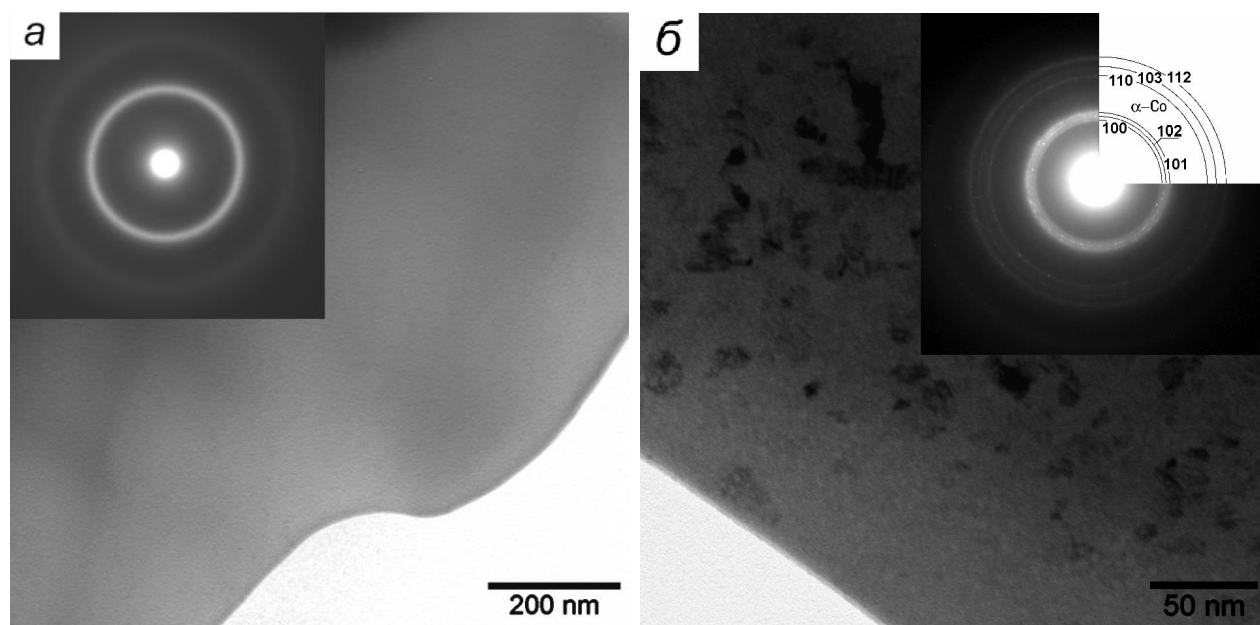
где  $D_{АС}$  – коэффициент диффузии атомов,  $\tau$  – время, получаем, что атомы бора могут переместиться на расстояние  $\sim 3.46$  нм за 10 мин отжига. Это на несколько порядков меньше размеров наблюдаемых неоднородностей травления, которые могут достигать  $10^{-4}$  м. Таким образом, изменения в аморфной структуре при

нагреве, вызывающие исчезновение эффекта гетерогенного травления, происходят в области сечения в несколько десятков атомных радиусов.

В необработанной отжигом ленте АС присутствуют участки с разной степенью упорядочения, возникшие в процессе закалки из расплава из-за неодинаковых условий скорости охлаждения. Вариации в ближнем порядке могут приводить к флуктуациям химического потенциала, что проявляется в появлении ямок травления, в том числе вблизи ПС. Кроме того, полоса сдвига является концентратором внутренних напряжений. Структурная релаксация ведет к кластеризации аморфной матрицы по всему объёму образца, но в большей степени, там, где структура более разупорядочена. В связи с этим исчезает избирательное травление с возрастанием температуры отжига, после которого матрица становится более устойчива к реактиву в преддверии кристаллизации.

### 3.5 Структурные превращения в аморфном сплаве $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ при кручении под высоким давлением

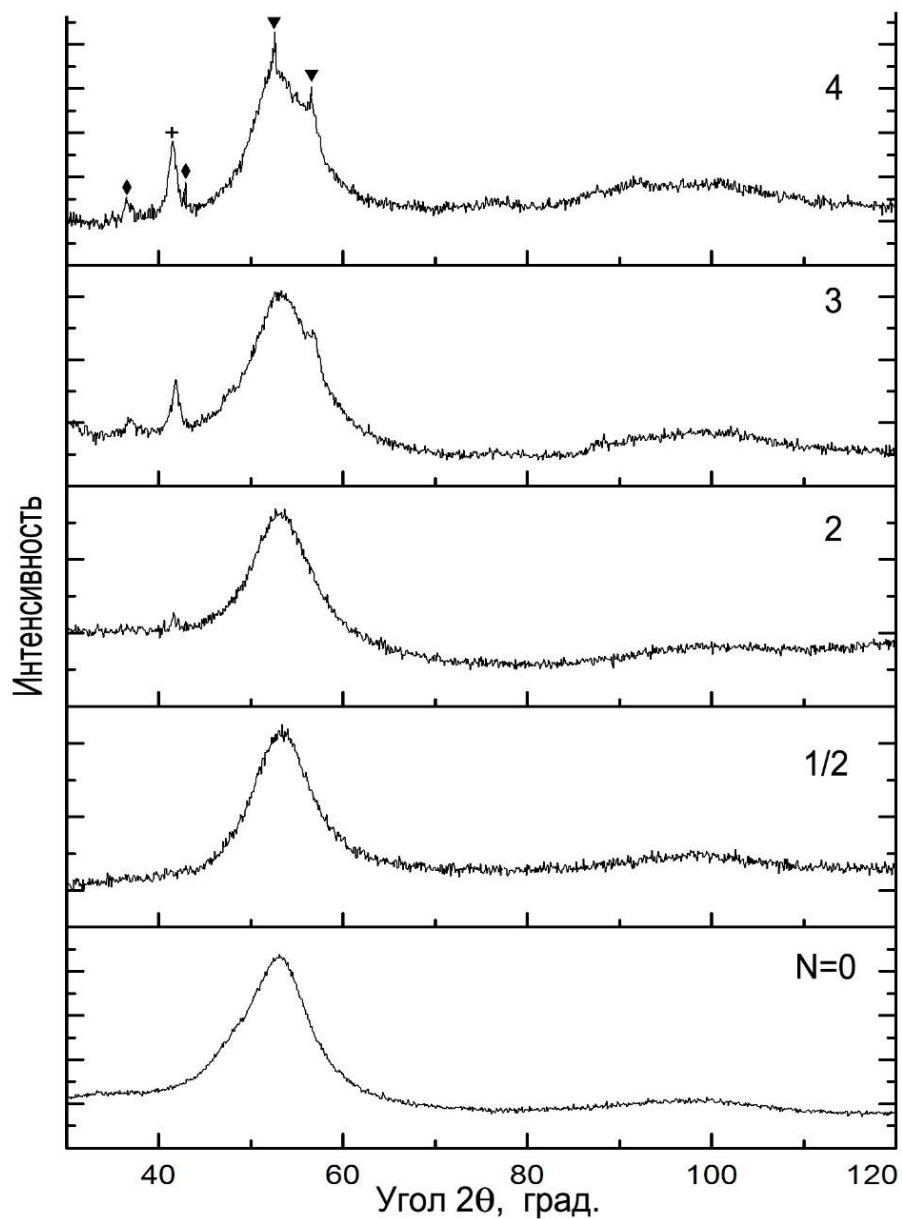
Результаты ПЭМ показали аморфную структуру до 2 оборотов (рис. 3.11 а): однородный контраст на светлопольном изображении, дифракционная картина в виде размытых колец (гало).



**Рис. 3.11** Светлопольные изображения структуры АС и дифракция (на вклейке) после КВД:  $N = 1/2$  (а),  $N = 2$  (б).

Начиная с 2 оборотов КВД на электронограммах наряду с аморфным гало наблюдается появление рефлексов, соответствующих формированию первых нанокристаллов  $\alpha$ -Co с ГПУ решеткой  $R\bar{6}_4/mmc(A3)$   $a = b = 2.514 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.105 \text{ \AA}$  (рис. 3.11 б).

Наряду с ПЭМ, в качестве дополнения, проведён РСА, чтобы комплексно проанализировать последовательность структурно-фазовых превращений в сплаве Co-Fe-Cr-Si-B при кручении в камере Бриджмена. Рентгеновские спектры, соответствующие исследованным состояниям, представлены на рис. 3.12.



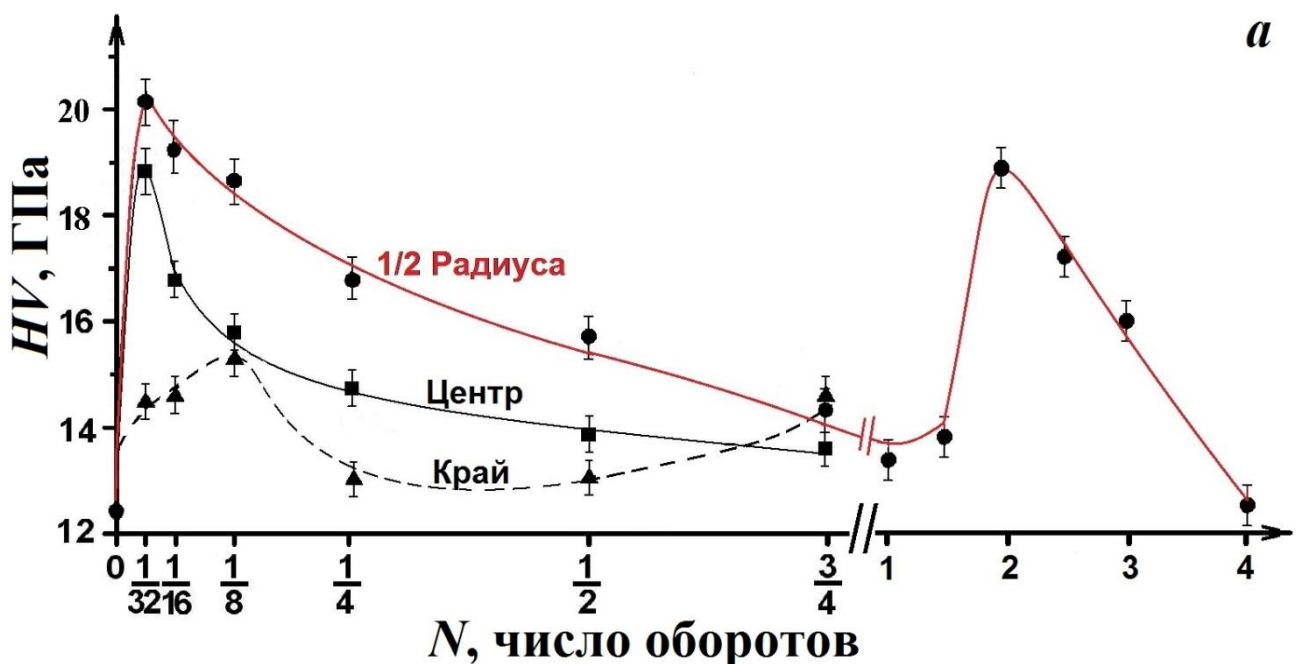
**Рис. 3.12** Рентгенограммы АС до и после ИПД:  
 ▼ –  $\alpha$ -Co; ◆ –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; + –  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



Установлено, что по мере увеличения деформации, структура сплава изменяется от аморфной к аморфно-кристаллической. На рентгенограммах образцов исследованного сплава, подвергнутого КВД, начиная с 3 оборотов (рис. 3.12), кроме пиков от аморфной фазы, наблюдаются характерные дифракционные отражения кристаллической фазы, соответствующие  $\alpha$ -Co ( $R\bar{6}_4/mmc$ ), а на малых углах – оксидам  $CoFe_2O_4$  ( $Fd-3m$   $a = 8.3919 \text{ \AA}$ ) и  $Co_3O_4$  ( $Fd-3m$   $a = 8.084 \text{ \AA}$ ). В процессе увеличения степени деформации объёмная доля  $\alpha$ -Co кристаллов растёт [193].

### 3.6 Отклик свойств аморфного сплава $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$ при кручении под высоким давлением

*Микротвёрдость.* Методом микроиндентирования выявлен характер изменения микротвёрдости в зависимости от расстояния от центра образца вдоль его радиуса и значений  $N$  (рис. 3.13).



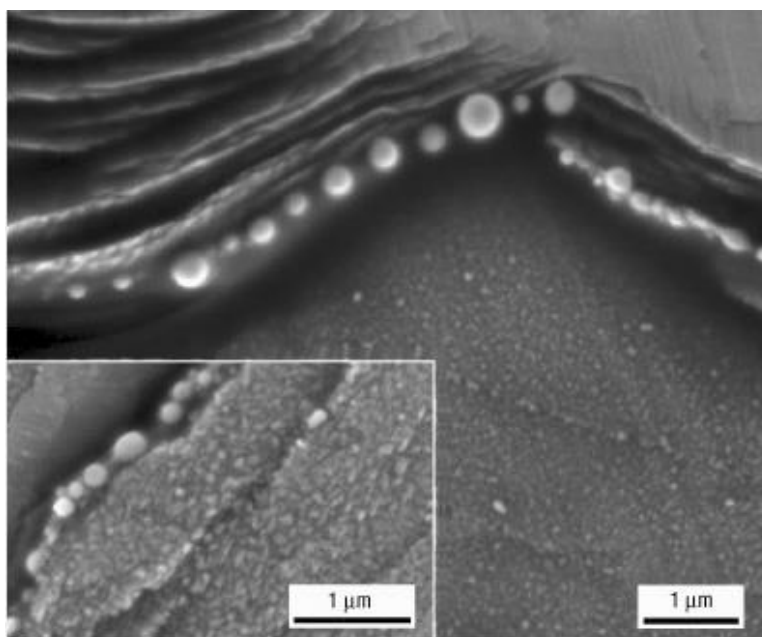
**Рис. 3.13** Зависимость микротвёрдости от величины деформации для трёх участков образца АС, подвергнутого КВД: ■ – центр, ● – 1/2 радиуса, ▲ – край диска.

Согласно представленным данным наблюдается значительное изменение величины  $HV$  образца при малых величинах ИПД: минимальное значение на краях, среднее – в центре и максимальное – на 1/2 радиуса. При приближении к

$3/4 N$  происходит постепенное выравнивание значений  $HV$  на краях с областью  $1/2$  радиуса диска-образца.

Взаимные пересечения, объединения и перевивы сильно локализованных ПС могут внести существенный вклад в деформационное упрочнение материала. Следует упомянуть, что в ПС отмечается высокий уровень напряжений и высокая концентрация областей свободного объёма, вследствие чего диффузионный массоперенос в этих областях может быть облегчён.

Кроме того, известно, что в зоне множественных колоний ПС, образующихся при ИПД, происходят тепловые флуктуации, ведущие к адиабатическому разогреву. Существует ряд исследований, подтверждающих этот факт [331–333]. Так, например, в работе [333] на поверхность объёмного АС на основе циркония наносили оловянное покрытие и подвергали изгибу. После испытания были обнаружены сферические капли олова в ПС (рис. 3.14). Данный факт, свидетельствует о локальном нагреве в ПС, поскольку у олова  $T_{пл} = 231.9^{\circ}\text{C}$ .

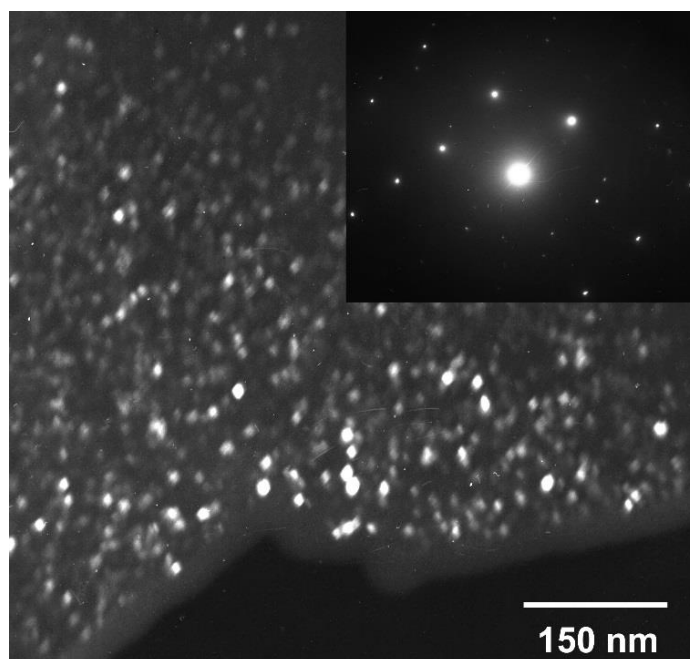


**Рис. 3.14** СЭМ-изображение оловянных капель, декорирующих ПС [333].

С учётом вышеизложенного можно сравнить зависимость микротвёрдости от величины деформации с зависимостью  $HV(T)$ . При предварительном отжиге исследованного АС наблюдается эффект низкотемпературного упрочнения в

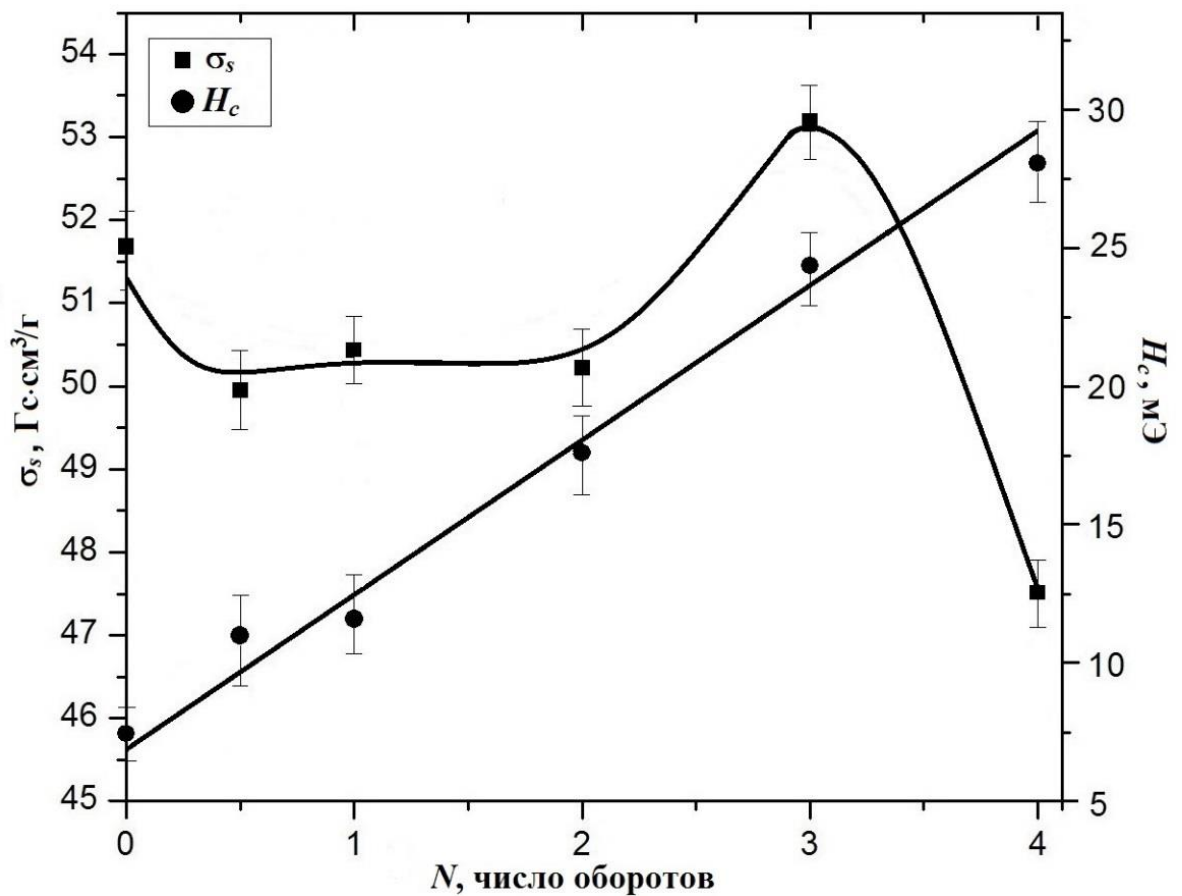
диапазоне 100 °С (рис. 1.21 б, см. Главу 1) [17, 193]. Вероятно, аналогичный эффект наблюдается и на начальных стадиях ИПД, поскольку материал способен нагреваться при кручении под давлением. При 1/32 и 1/8  $N$  зафиксированы пики микротвёрдости (рис. 3.13). Эффект низкотемпературного упрочнения может быть связан с сегрегацией атомов-металлоидов на специфических дефектах аморфной матрицы – областях свободного объёма. Их плотность, как и подвижность существенны. Снижение подвижности этих дефектов повышает микротвёрдость и прочность [8, 193]. Сегрегация атомов-металлоидов способна проходить как в процессе закалки из расплава, так и в ходе термических воздействий при относительно низких температурах.

Следующий упрочняющий эффект, т.е. второй пик на кривой  $HV(N)$  для исследованных АС наблюдается после КВД при  $N = 2$  и обусловлен по результатам ПЭМ началом выделения нанокристаллов  $\alpha$ -Со и их оптимальным распределением по аморфной матрице. Дальнейший рост степени деформации (3, 4 оборота) приводит к увеличению объёмной доли кристаллической фазы (рис. 3.15) и существенному разупрочнению исследуемого сплава [193, 334].



**Рис. 3.15** Темнопольное ПЭМ-изображение структуры исследуемого сплава и микродифракция при  $N = 3$ .

*Магнитные свойства.* После КВД отмечено немонотонное изменение удельной намагниченности насыщения (рис. 3.16). При деформации  $N = 1/2$  оборота наблюдается незначительное уменьшение параметра  $\sigma_s$ , относительно исходного значения, затем  $\sigma_s$  остаётся приблизительно постоянным вплоть до 2 оборотов. Максимум  $\sigma_s$  достигается при деформации  $N = 3$ , а после  $N = 4$  наблюдается резкий спад характеристики. Коэрцитивная сила после КВД линейно возрастает с увеличением числа оборотов (рис. 3.16) [70]. Коэффициент линейной корреляции составляет  $R = 0.97$ .

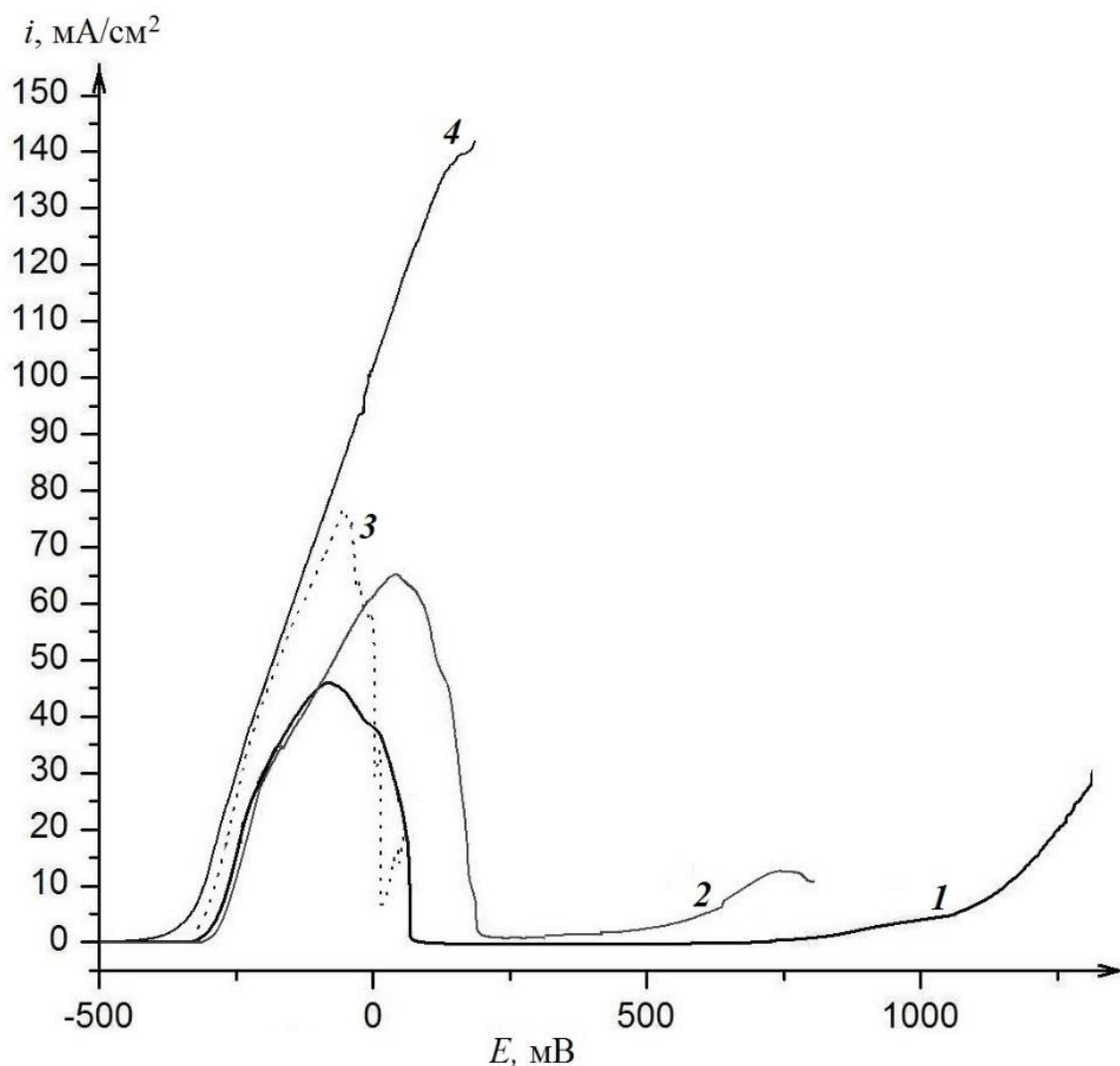


**Рис. 3.16** Зависимость удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  и коэрцитивной силы  $H_c$  от степени деформации при КВД для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ .

В отличие от отжига, после КВД для АС не зафиксирован магнитный фазовый переход, предшествующий структурному превращению. Ведущая роль температуры при КВД утрачивается. Хотя нагрев в процессе КВД всё-таки происходит, но он не столь существенный.

Таким образом, при воздействии ИПД на АС в матрице активируется процесс нанокристаллизации с образованием нанокристаллов размером 20-70 нм. Результатом этого является рост магнитных характеристик сплава ввиду их увеличения у образующихся кристаллических фаз [335]. В нашем случае, величина удельной намагниченности насыщения возрастает при переводе материала в нанокристаллическое состояние при  $N = 3$  в сопоставлении с исходным аморфным состоянием. Значения коэрцитивной силы в свою очередь тоже возрастают, но в пределах сохранения магнитомягкого состояния сплава.

*Коррозионная стойкость.* Изучено коррозионно-электрохимическое поведение АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  после КВД (рис. 3.17).



**Рис. 3.17** Поляризационные кривые АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  при различных степенях деформации:  $N = 1/2$  (1),  $N = 2$  (2),  $N = 3$  (3),  $N = 4$  (4).

При малых степенях деформации ( $N = 1/2$ ) АС демонстрирует высокую коррозионную стойкость и хорошо пассивируется. Однако с увеличением числа оборотов эта способность постепенно утрачивается. По мере появления и увеличения объёмной доли кристаллической фазы в аморфной матрице происходит снижение потенциала коррозии в сторону меньших величин [70].

После КВД в 2 оборота исследованный сплав находится в аморфно-кристаллическом состоянии, но, тем не менее, имеет удовлетворительную устойчивость к коррозии благодаря формированию защитного пассивирующего слоя, состоящего из  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . При  $N = 4$  наблюдается активное растворение материала без пассивации, сопровождающееся быстрым ростом плотности тока образца исследуемого сплава.

Существенную роль, влияющую на устойчивость к коррозии, помимо химического состава и структуры, играет состояние поверхности материала. После КВД поверхность АС имеет множество неоднородностей: царапин, каверн, которые могут стимулировать локальное коррозионное разрушение.

### 3.7 Выводы

1. Проанализированы особенности изменения рельефа поверхности и изломов АС на основе кобальта после КВД в камере Бриджмена. Выявлены закономерности распространения полос сдвига в АС при КВД. На ранних стадиях КВД ( $N < 1$ ) обнаружено формирование двух морфологических типов полос сдвига – радиальных и дуговых.
2. Изучен эффект неоднородного травления В АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ . Металлографически визуализируются дефекты атомного уровня локализации. Рассмотрена их связь с неоднородной пластической деформацией. Полученные фигуры травления соответствуют протяжённым дефектам аморфной структуры.
3. Установлено, что интенсивное химическое травление сильнолокализованных полос сдвига, сформировавшихся при пластической деформации АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , обусловлено сегрегацией атомов металлоидов (бора и кремния) на неконтактной (блестящей) поверхности ленты, полученной методом спиннингования.
4. Изучен характер поведения микротвёрдости по Виккерсу в зависимости от степени деформации в сопоставлении с последовательностью структурно-фазовых превращений в исследуемом АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ . Установлены два упрочняющих эффекта консолидированных образцов АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  при  $N = 1/2$  и 2 оборота. Рост микротвёрдости, наблюдающийся на начальной стадии ИПД, обусловлен выделением тепла в процессе КВД и соответствующими эффектами низкотемпературного упрочнения АС. Второй пик  $HV$  связан с началом процесса нанокристаллизации и оптимальным распределением кристаллов в аморфной матрице.
5. Сдерживание процесса начала кристаллизации АС путём подбора состава сплава и режимов его обработки позволяет значительно уменьшить размеры кристаллитов (до 10 нм). После КВД в магнитомягком АС можно сформировать нанокристаллическую структуру с требуемыми магнитными свойствами. Определён способ обработки АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ , при котором в нанокристаллическом состоянии сохраняется высокий уровень как магнитных,

так и коррозионных свойств: КВД при  $N = 2-3$  оборота подвижной наковальни и давлении 4 ГПа.

6. АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$ , подвергнутый КВД при  $0 < N < 3$ , демонстрирует химическую стойкость к процессам коррозии. Данное поведение объясняется как преимуществами структуры АС, в которой нет границ зёрен, линейных дефектов типа дислокаций, кристаллографической анизотропии, так и присутствием хрома в составе. В процессе электрохимического воздействия на образцах, деформированных при  $0 < N < 3$ , возможно образование на поверхности защитных пассивирующих оксидных слоёв  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



## **ГЛАВА 4 АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

### **4.1 Постановка вопроса и методические аспекты**

Разработка основных принципов создания новых композиционных материалов, бесспорно, является важной задачей материаловедения. Интерес к таким материалам и их востребованность на практике обусловлены сочетанием повышенных свойств (прочности, износостойкости, трещиностойкости, жёсткости, жаропрочности, выносливости к усталостным/циклическим нагрузкам), обеспечивающих относительно недорогую стоимость, лёгкость, надёжность и долговечность конструкций [336-338].

Как известно, композиты – это материалы, которые состоят из двух и/или более компонентов или фаз. Кроме того, необходимо выполнение следующих условий: доля каждого компонента не должна быть ниже 5 %, свойства отдельных составляющих композита должны существенно отличаться между собой, способствуя в свою очередь тому, что свойства целого композита отличаются от свойств исходных компонент [336]. Детальная классификация композиционных материалов дана в работе [336] (рис. 4.1).

По природе компонентов композиты можно разделить на четыре группы:

- а) из металлов или сплавов;
- б) из неорганических соединений – оксидов, карбидов, нитридов и др.;
- в) из неметаллических элементов – углерода, бора и др.;
- г) из органических соединений – эпоксидных, полиэфирных, фенольных и др.



Рис. 4.1 Классификация композитов.

К факторам, определяющим свойства композита можно отнести:

- взаимодействие компонентов, которое обычно носит синергический нелинейный характер, а не описывается простым правилом смесей;
- химические свойства и адгезионная прочность границ раздела между матрицей и волокнами/частицами;
- форма, размер, ориентация волокон/частиц;
- характеристики матрицы (объёмная доля, размер зерна);
- степень гомогенности распределения волокон/частиц по объёму матрицы.

Наряду с природными композитами (раковины моллюсков, кости, древесина) человечество интенсивно создаёт искусственные композиты на основе полимерных, металлических и керамических матриц, армированных волокнами или наполненных дисперсными частицами. Такое многообразие позволяет постоянно расширять области применения композиционных материалов.

Металлические материалы с дискретными элементами структуры наноразмерного диапазона могут обладать повышенной пластичностью при достаточно высоких прочностных характеристиках. Этим современные и перспективные нанокристаллические материалы и аморфно-нанокристаллические композиты отличаются от обычных материалов конструкционного назначения, созданных по традиционным технологиям.

Концепция создания многослойных композитов восходит к работе теоретика Дж.С. Кёлера (J.S. Koehler) [78], предлагающего осаждать чередующиеся эпитаксиальные кристаллические слои двух разных материалов с похожими параметрами решёток, но с сильно отличными друг от друга упругими модулями. Толщина слоя должна быть очень малой для исключения работы источников размножения дислокаций. Если бы под действием приложенного напряжения дислокация перемещалась в пределах слоя с меньшим модулем, то преодолеть границу между слоями ей бы мешала отталкивающая сила изображения, обусловленная упругой деформацией твёрдого слоя при приближении к нему дефекта [78]. Позже концепция нашла экспериментальное

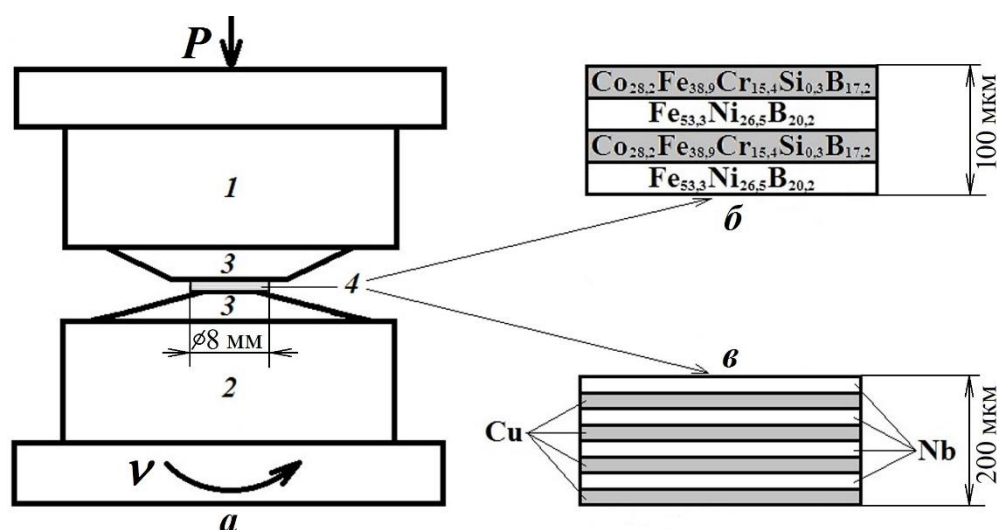
подтверждение при создании гетероструктур, состоящих из разных металлов [79, 80, 339] и нитридов переходных металлов [81]. Дальнейшие исследования показали, что повышения твёрдости можно достичь если многослойные системы будут состоять из аморфных и кристаллических материалов [82-87].

Контролируемые преобразования аморфного состояния в нанокристаллическую структуру позволяют успешно управлять функциональными свойствами аморфно-нанокристаллических композитов [9, 340-342]. Известна технология, основанная на методе Улитовского-Тейлора, по изготовлению одномерного композиционного материала с высокопрочной, обладающей заданными магнитными свойствами металлической основой с аморфной и/или нанокристаллической структурой и внешней стеклянной оболочкой [343, 344]. Такие материалы нацелены на решение важных задач по созданию «интеллектуальных», самодиагностирующихся стресс-композитов, используемых в качестве основных функциональных компонент конструкций. Ещё одним из способов получения аморфно-нанокристаллических композитов является снижение критической скорости охлаждения расплава в процессе изготовления тонкой ленты АС методом спиннингования. Установлено, что с «контактной» стороны ленты может происходить затвердевание расплава с образованием аморфной фазы, а на противоположной стороне ленты может сформироваться кристаллический слой [345]. Кроме того, как уже подробно рассматривалось в Главе 1, термическая обработка АС при подобранных температурно-временных параметрах также инициирует зарождение и рост в них нанокристаллов, т.е. образуется композиционный материал с матрицей из аморфного металла. В Главе 2 рассмотрена возможность модификации поверхности АС лазером, способствующая созданию "сэндвичных" аморфно-нанокристаллических композитов и градиентных структур с аморфно-кристаллическими составляющими. Аморфная лента с нанокристаллическим наполнителем может обладать лучшей комбинацией свойств по сравнению с полностью аморфными или кристаллическими аналогами [8, 314, 346, 347] – повышенным электросопротивлением, высокими магнитными, механическими и

химическими свойствами, находя эффективное применение в высокочастотных и импульсных трансформаторах, стентах в микрохирургии, высокочувствительных датчиках деформации элементов конструкции и т.д.

Как известно, применение технологии кручения под высоким давлением (КВД) позволяет создавать новые структурные состояния путём компактирования мелких фракций, а также за счёт реализации в материале фазовых превращений «кристалл – аморфное состояние» [1, 4, 32, 348, 349]. В рамках представленной работы возникла идея получить слоистые аморфно-нанокристаллические композиты, используя для этой цели возможности интенсивной пластической деформации (ИПД), осуществляемой в камере Бриджмена. Нами были реализованы два принципиально различных методических приёма (рис. 4.2):

- 1) консолидация в условиях КВД лент АС, полученных закалкой из расплава, с различными химическими составами и механическими свойствами [12, 47, 350, 351];
- 2) деформационная обработка в камере Бриджмена исходно нанокристаллических ламинатов Cu-Nb, полученных в ходе многократной пакетной прокатки (МПП) [12, 47, 352].



**Рис. 4.2** Схема КВД для получения композитов: камера Бриджмена (а), состоящая из неподвижной 1, подвижной наковальни 2, твёрдосплавных вставок 3, образец 4 из чередующихся лент АС (б) или наноламинат системы Cu-Nb (в).

1) В первом случае, в качестве объектов исследования и составляющих композита выбраны ленты АС состава (ат.%)  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  и  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ , полученные закалкой из расплава, толщиной 25 мкм (на рис. 4.2 б). АС, благодаря наличию однородной структуры и отсутствию дефектов (дислокаций и границ зёрен), демонстрируют более высокий уровень механических свойств, который превышает уровень свойств кристаллических сплавов. Однако эти материалы имеют серьёзный недостаток – отсутствие пластичности при растяжении и низкую пластическую деформацию при сжимающих нагрузках. Это делает их подверженными хрупкому разрушению и, соответственно, значительно ограничивает их возможное применение. Изменение структуры во время кристаллизации является важным аспектом исследования АС, поскольку одним из способов повышения пластичности АС является формирование композитной структуры «стекло-кристалл».

ИПД в первом случае осуществляли путём КВД при  $P = 6$  ГПа и  $v = 1$  об/мин в камере Бриджмена при различных величинах деформации  $N$ , задаваемой числом оборотов подвижной наковальни от 1/2 до 9. Перед КВД ленты АС разрезали на фрагменты размером  $1 \times 1$  см, их складывали по четыре штуки в стопку и деформировали в камере Бриджмена при заданном  $N$ . Таким образом, были сформированы деформационно-индуцированные дисковые образцы из каждого сплава, а также композиты из чередующихся слоёв АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  и  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ . Исходные многослойные заготовки перед КВД имели общую толщину 100 мкм (рис. 4.2 б). После КВД образцы становились тоньше. Так, при  $N = 3$  многослойный образец имел толщину 97 мкм, при  $N = 5$  она составила 94 мкм, а при  $N = 7$  – уменьшилась до 90 мкм. Особый интерес представляло изучение характера перераспределения химических элементов через границы раздела при КВД в данном композите.

Для исследования химической и фазовой неоднородности в объёме композитов из АС использовали метод времяпролётной масс-спектрометрии на установке TOF SIMS5-100 (IONTOF, Германия), позволяющий с высокой чувствительностью анализировать содержание малых примесей и получать

карты распределения химических элементов по площади на разных глубинах. Глубинный профиль распределения элементов строился при ионном травлении образца по площади  $0.5 \times 0.5$  мм с периодической регистрацией масс-спектров вторичных ионов, возбуждённых ионами висмута. Анализируемая область составляла  $0.12 \times 0.12$  мм для получения усреднённых данных элементного состава. Такой режим позволяет исключить влияние внутренних поверхностей кратера травления на результаты анализа. Для каждого этапа травления фиксировали карту распределения химических элементов на этой глубине, что позволило впоследствии реконструировать 3D-образ химической неоднородности деформационно-индуцированных композитов из АС. Обработка данных масс-спектрометрии для определения атомных и массовых концентраций элементов проводилась с помощью программы SurfaceLab 7 (IONTOF, Германия). Толщину индивидуальных слоёв оценивали по полуширине характеристической линии основного элемента, формирующего данный слой. Для оценки связи времени и глубины травления по окончании эксперимента определяли глубину кратера травления на профилометре D-300 (KLA-Tencor Corp., США).

Наличие аморфной и кристаллической фаз в сплавах и композитах контролировали проведением структурных исследований с привлечением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). ПЭМ осуществляли на микроскопе JEM 1400 (Jeol ltd., Япония) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Рентгеновские съёмку проводили с помощью многофункционального дифрактометра ULTIMA IV (Rigaku Corp., Япония) в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении.

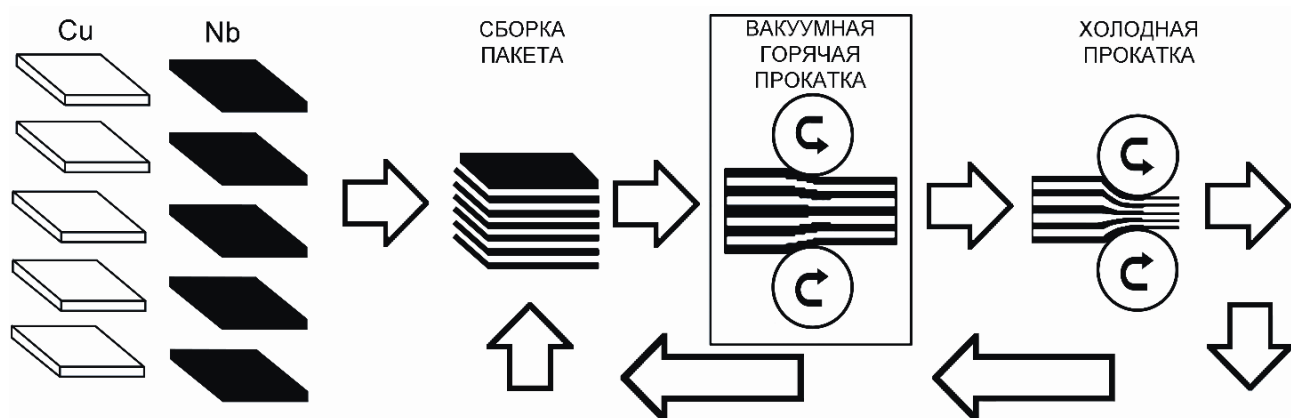
Для определения микротвёрдости дисковые образцы индентировали пирамидкой Виккерса при нагрузке 0.4 Н в области  $1/2$  радиуса по стандартной методике с помощью прибора ПМТ-3М (ЛОМО, Россия). Трещиностойкость определяли по формуле (1.2) – см. Главу 1.

Магнитные свойства оценивали на вибромагнетометре VSM 250 (Xiamen Dexing Magnet Tech. Co., Ltd., Китай) при комнатной температуре в полях

напряженностью до 20 кЭ. По полученным петлям гистерезиса определяли удельную намагниченность насыщения и коэрцитивную силу по намагниченности.

2) Во втором случае, объектом исследования выбраны многослойные наноламинаты Cu-Nb (рис. 4.2 в). Данный материал весьма востребован и перспективен на практике благодаря уникальному сочетанию свойств: хорошая пластичность, высокая электропроводность меди и сверхпроводимость ниобия. Комбинация системы "Cu-Nb" активно используется при изготовлении композитных высокопрочных микропроводов в резонансных системах передачи энергии, индукторов для магнитно-импульсной штамповки и сварки, фольг в электронике для гибких печатных плат; в больших магнитных системах при 50-100 Тл и в высокопольных криогенных синхронизаторах промышленной частоты [44, 45].

Изначально наноламинаты были получены путём проведения предварительной последовательности операций, составляющих технологический цикл МПП: сборка пакета из определённого числа слоёв, прокатка пакета в вакууме при температуре 750-800°C, холодная прокатка на воздухе до толщины, равной толщине одного исходного слоя, составляющего композит (рис. 4.3). Этот способ является более производительным, чем применённый авторами работ [353, 354].



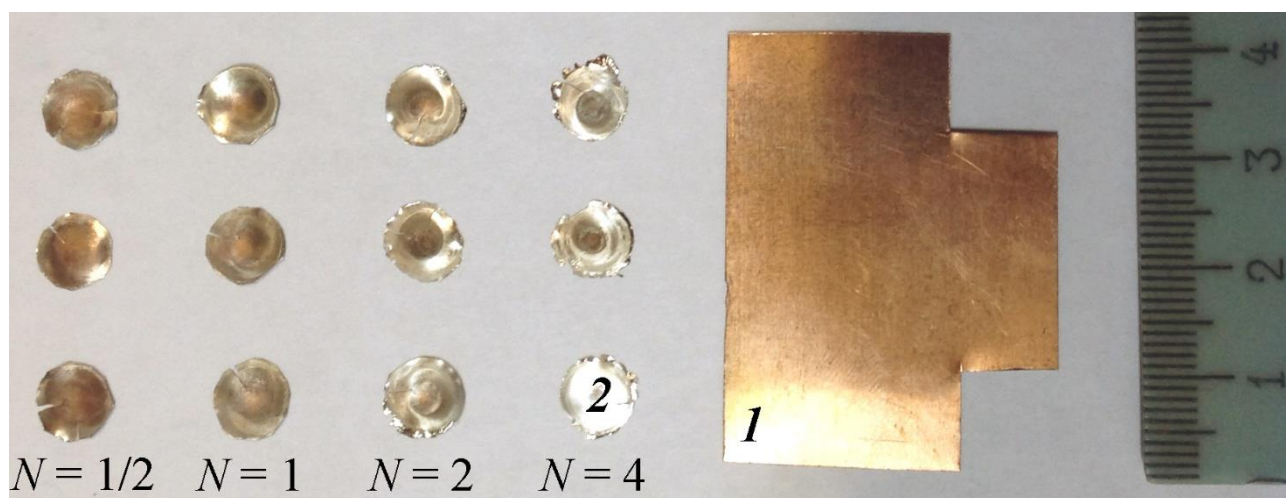
**Рис. 4.3** Схема последовательности операций МПП при получении многослойного наноламината «медь-ниобий».



Кроме того, время нахождения компактируемого пакета при высокой температуре в этой технологической схеме значительно меньше, чем при использовании диффузионной сварки. В связи с этим расширяются возможности получения наноламинатов из чистых металлов, взаимная растворимость которых достаточно велика.

Исходные пластины размером  $50 \times 100$  мм и толщиной 0.35 мм собирали в пакет из 32 чередующихся слоёв меди и ниобия, скрепляя их на углах заклёпками. Перед сборкой поверхность пластин обрабатывали шлифовальной бумагой для очистки от окислов и создания шероховатости. Время выдержки при горячей прокатке составляла 15 мин. Суммарное обжатие при вакуумной прокатке составляло 40 %, а при холодной прокатке – 10 %.

КВД полученных наноламинатов проводили в камере Бриджмена ( $P = 4$  ГПа) в диапазоне  $(\frac{1}{2}-4)N$ . Предварительно перед кручением образцы разрезали на фрагменты  $1 \times 1$  см. На фотографии (рис. 4.4) представлен внешний вид полученных многослойных композитов после МПП и последующего КВД.



**Рис. 4.4** Образцы композитов Cu-Nb после МПП (1) и КВД (2).

Изменения в структуре данных образцов изучались с помощью ПЭМ и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) на микроскопе JEM 2100 (JEOL, Япония), оснащённом детектором обратно рассеянных электронов. Анализ химического состава и распределения элементов в исследуемых образцах после КВД осуществлялся с применением методов светлопольной и тёмнопольной сканирующей просвечивающей электронной

микроскопии (СП-СПЭМ/ТП-СПЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на микроскопе с холодной полевой эмиссией JEM ARM-200F (Jeol ltd., Япония), оснащённом ЭДС-детектором CENTURIO EDX E-Max (Jeol ltd., Япония). Фольги для проведения электронно-микроскопических исследований высокого разрешения на поперечных срезах готовились по стандартной методике [355].

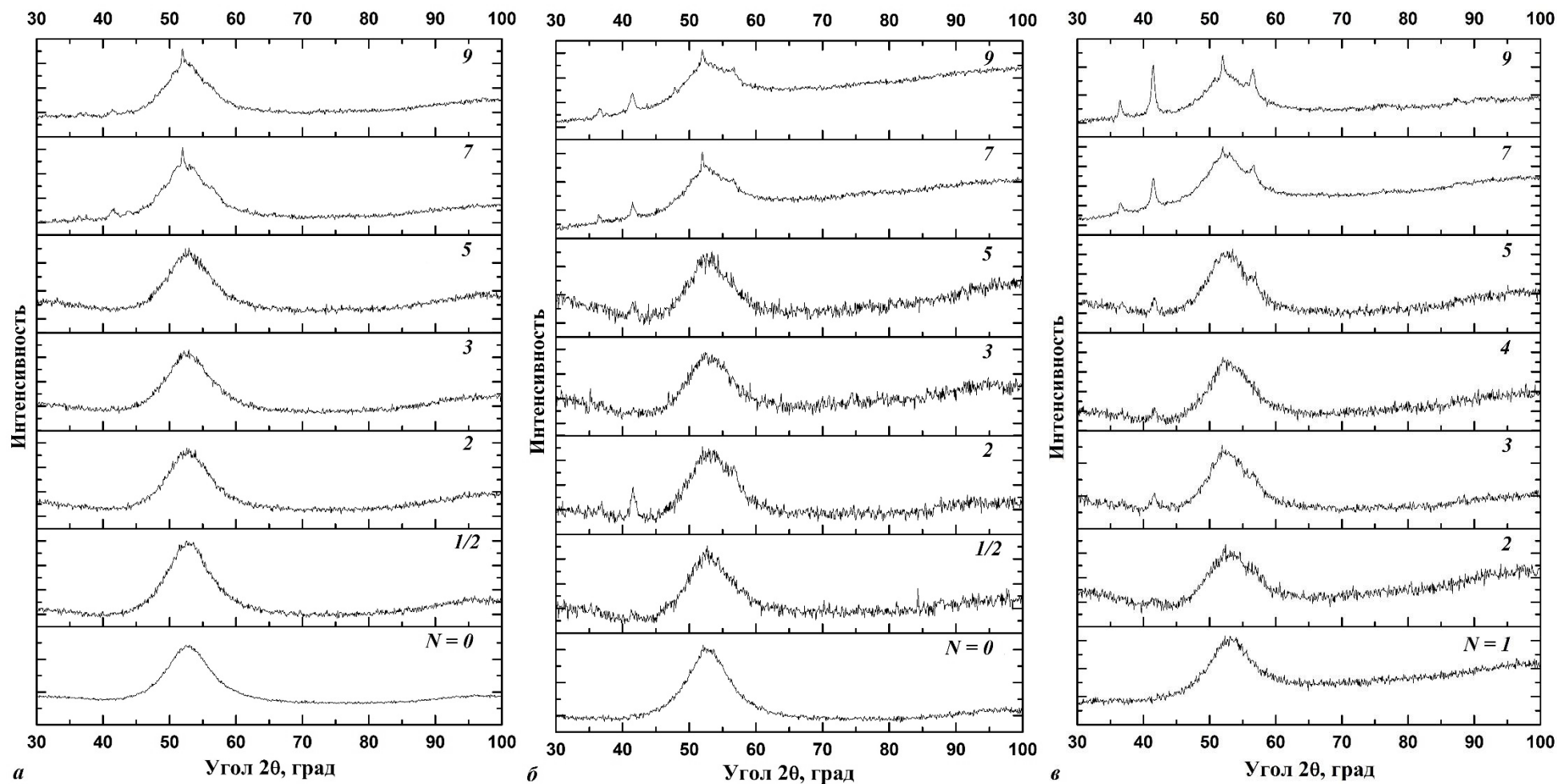
Съёмка рентгеновских спектров образцов проводилась на многофункциональном дифрактометре ULTIMA IV с использованием медного излучения и  $K_{\beta}$ -фильтра (Ni).

Оценку микротвёрдости по Виккерсу нанокompозитов на основе Cu-Nb проводили в области  $1/2$  радиуса консолидированных дисковых образцов по стандартной методике на микротвердомере в трёх измерениях. Для этого дисковые образцы разрезали на четыре равных сегмента, а затем индентировали поверхность плоского сегмента и два его взаимно перпендикулярных торца после предварительной полировки.

#### **4.2 Аморфно-нанокристаллические композиты, полученные консолидацией двух аморфных сплавов с помощью кручения под высоким давлением**

На начальных стадиях ИПД консолидация образцов из лент только одного АС  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  или  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$  затруднена: между слоями одинакового состава наблюдается слабая адгезия. Монолитные образцы без расщепления на отдельные ленточные компоненты удалось получить лишь после КВД при  $N = 3$ . Композиты из чередующихся слоёв сплавов  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  и  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ , напротив, отличаются хорошей сцепляемостью слоёв между собой, начиная с  $N = 1$ .

Для АС  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  результаты РСА не показали явных изменений на рентгенограммах по мере увеличения  $N$ , за исключением уменьшения интенсивности пика, соответствующего первому аморфному гало (рис. 4.5 а).



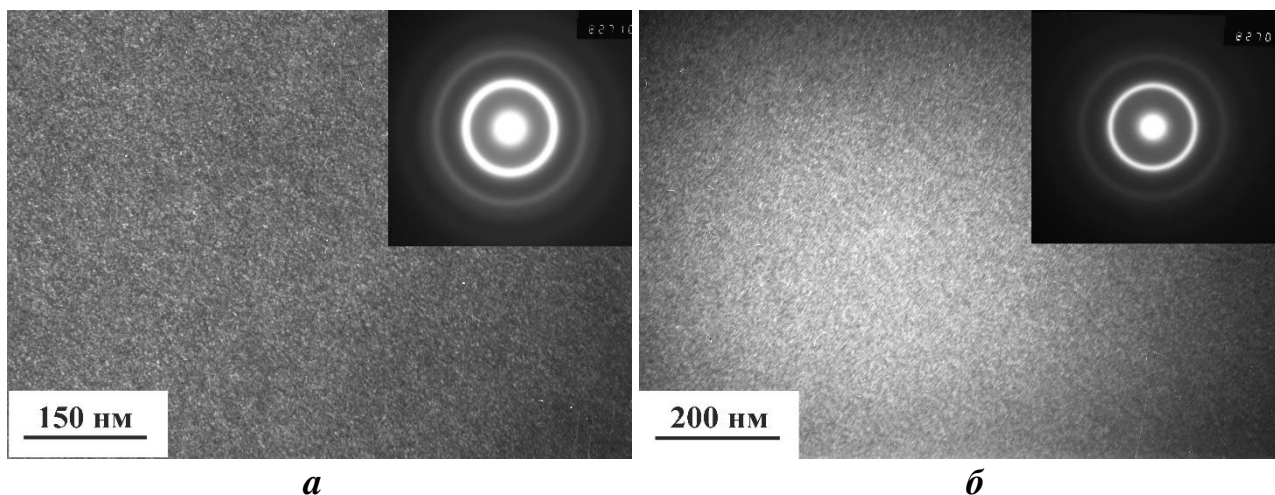
**Рис. 4.5** Рентгенограммы дисковых образцов из АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  (а),  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  (б) и композитов (в) после КВД.

В сплаве  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  при  $N = 2$  зафиксировано начало кристаллизации (рис. 4.5 б), объёмная доля кристаллической фазы составила  $V_{\text{кр}} \approx 10\%$ . При  $N = 3$  видимые пики от кристаллов исчезают, а при  $N = 5$  появляются вновь, при этом  $V_{\text{кр}} \approx 16\%$ .

На рис. 4.5 в приведены рентгеновские спектры композитов, подвергнутых КВД. При  $N = 2$  пик, соответствующий первому диффузному гало, становится несколько шире, а его высота немного уменьшается. По мере возрастания степени деформации, наблюдается частичная кристаллизация композитов, причем при  $N = 4$  объёмная доля кристаллической фазы уменьшается:  $V_{\text{кр}} \approx 18\%$  ( $N = 3$ ),  $V_{\text{кр}} \approx 9\%$  ( $N = 4$ ) и  $V_{\text{кр}} \approx 19\%$  ( $N = 5$ ).

Таким образом, вплоть до  $N = 5$  не удалось полностью перевести сплавы и композиты в нанокристаллическое состояние. После более высоких деформаций ( $N = 7-9$ ) обнаружена интенсивная кристаллизация (рис. 4.5).

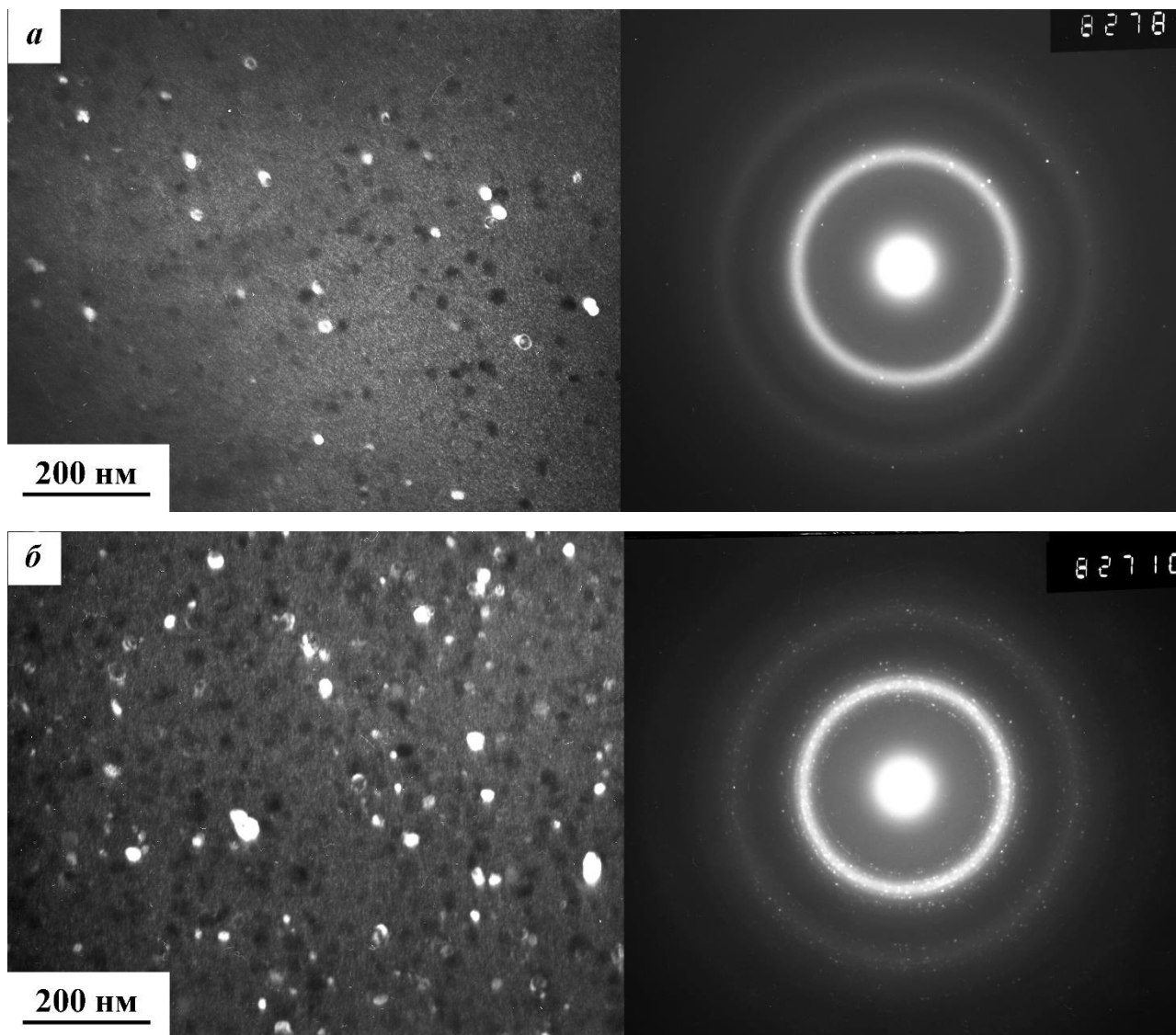
На ПЭМ-изображениях (рис. 4.6) отмечается свойственный аморфному состоянию абсорбционный контраст типа «соль-перец» и дифракция в виде размытых колец (гало).



**Рис. 4.6** Тёмнопольные изображения структуры АС:  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  (а),  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  (б) и соответствующая дифракция после КВД при  $N = 1$ .

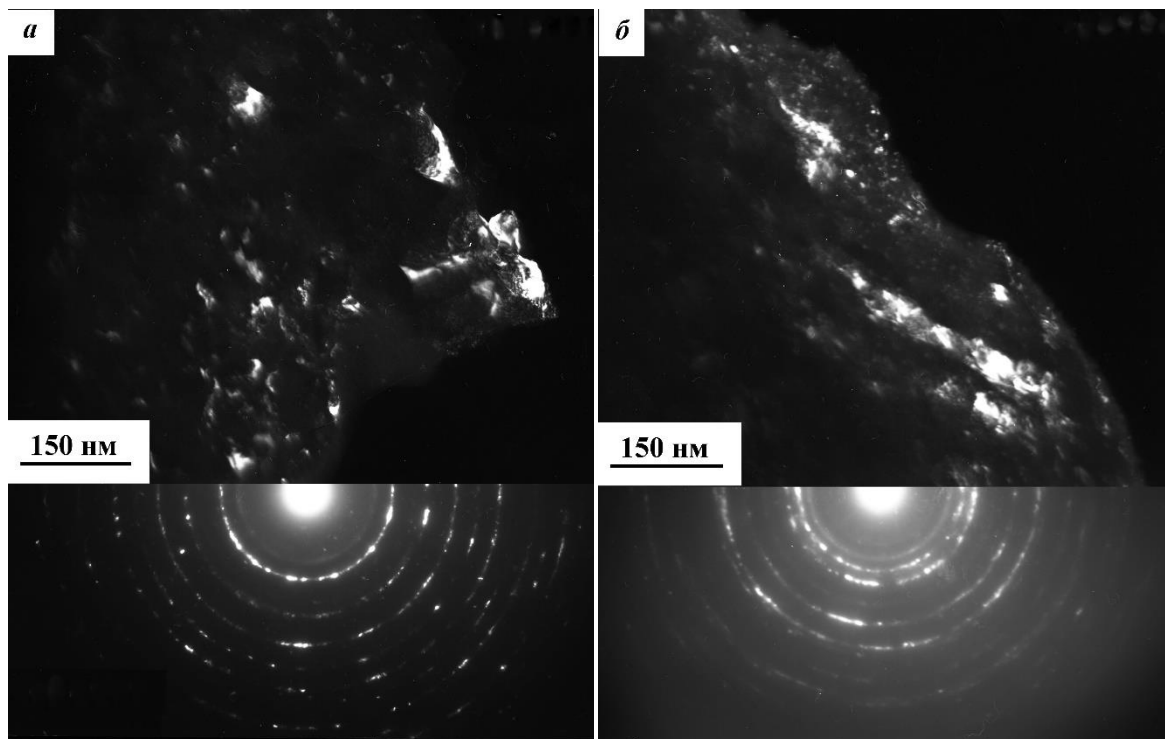
В сплаве  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  появление первых нанокристаллов в аморфной фазе зафиксировано при  $N = 3$  ближе к краю дисковых образцов (рис. 4.7 а). Эти кристаллы соответствуют  $\alpha\text{-Fe}$  с ОЦК-решёткой ( $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ,  $a = b = c = 2.857 \text{ \AA}$ ). На более поздних стадиях деформации объёмная доля этой фазы существенно

возрастает (рис. 4.7 б), но кроме того наблюдается выделение боридов  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $I4/mcm$ ,  $a = b = 5.099 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.240 \text{ \AA}$ ) и  $\text{FeB}$  ( $Pnma$ ,  $a = 4.053 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.495 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.946 \text{ \AA}$ ). Размер нанокристаллов составляет 10-40 нм.



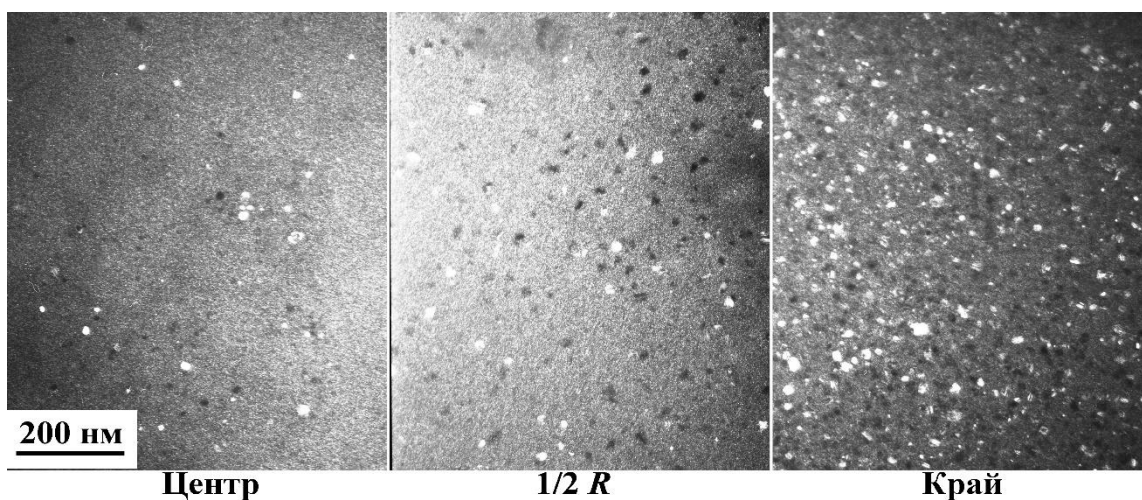
**Рис. 4.7** Темнопольные изображения структуры сплава  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  и соответствующие микродифракции после КВД при  $N = 3$  (а) и  $N = 9$  (б).

Для сплава  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  первые признаки кристаллизации обнаружены при деформации  $N = 2$  также на краю образцов и лишь локально (рис. 4.8). Выделяющиеся из аморфной матрицы протяжённые и крупнокристаллические составляющие идентифицированы как  $\alpha\text{-Fe}$  с ОЦК-решёткой (рис. 4.8 а) и  $\alpha\text{-Co}$  с ГПУ-решёткой (рис. 4.8 б).



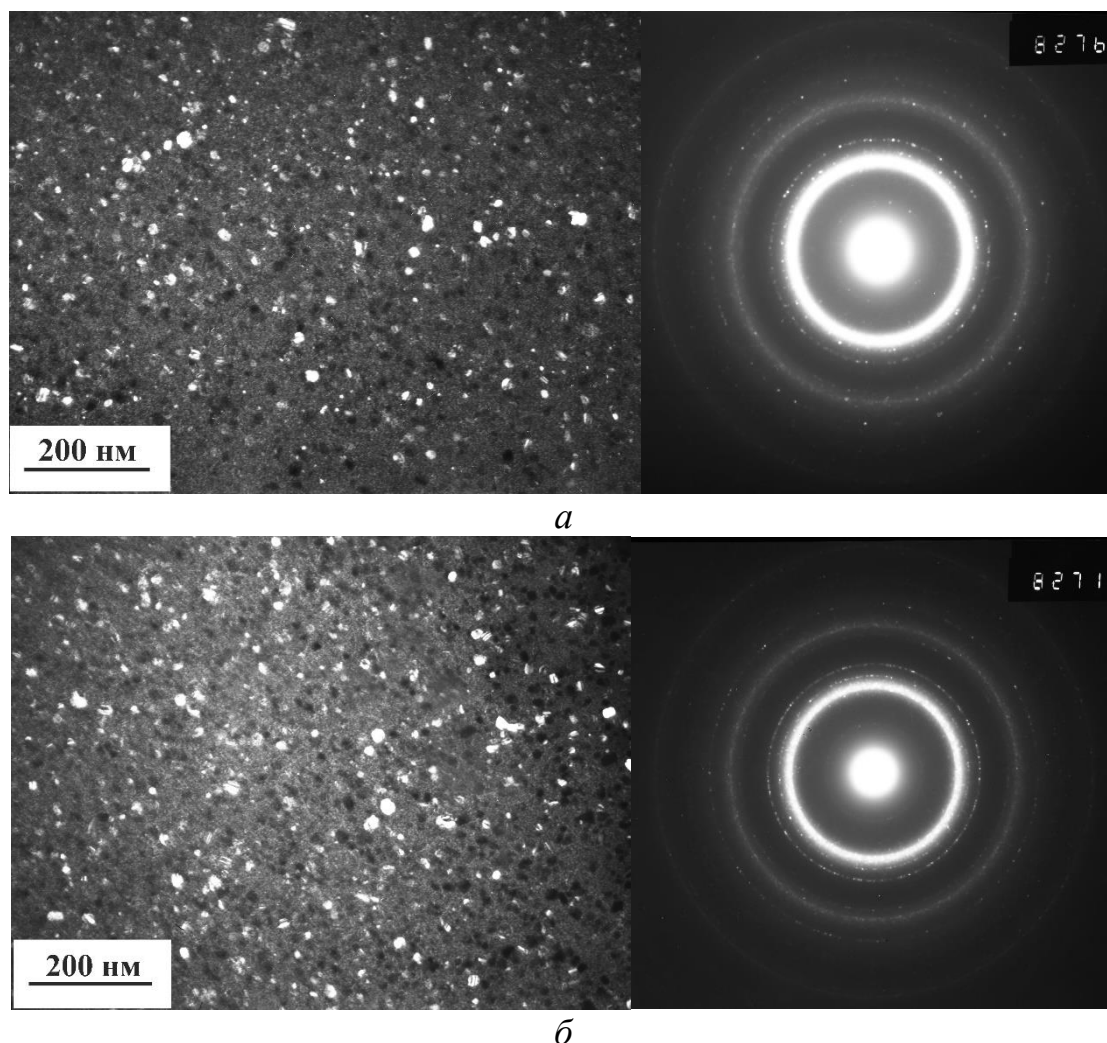
**Рис. 4.8** ПЭМ-изображения – тёмное поле и микродифракция  $\alpha$ -Fe (а) и  $\alpha$ -Co (б) в сплаве  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  после КВД при  $N = 2$ .

С увеличением степени деформации ( $N \geq 3$ ) в сплаве  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  значение  $V_{\text{кр}}$  дисперсной кристаллической фазы возрастает. Следует отметить, что  $V_{\text{кр}}$  заметно увеличивается от центра образца к его периферии (рис. 4.9). Однако крупнокристаллических областей не обнаружено, а наблюдается формирование дисперсных нанокристаллов. При  $N \geq 7$  деформация приводит к однородной структуре по всему образцу.



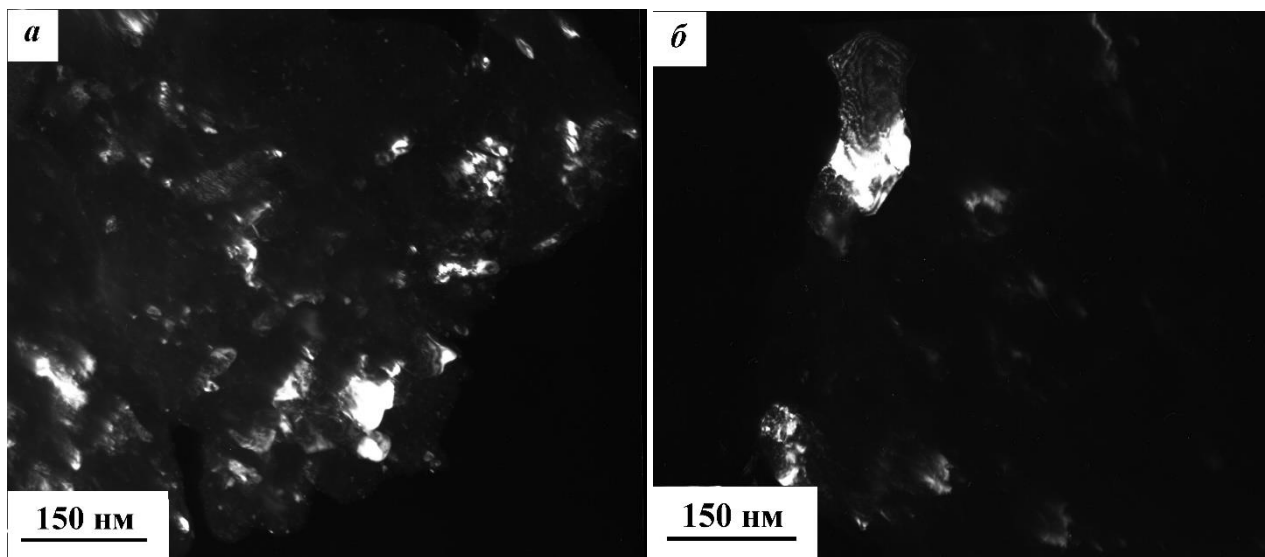
**Рис. 4.9** Неоднородное распределение нанокристаллов в дисковом образце из АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  после КВД при  $N = 4$  (тёмное поле).

Размер нанокристаллов в сплаве  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  (5-25 нм) не изменяется при деформации  $N = 4-9$  (рис. 4.10). Кристаллические частицы соответствуют фазам  $\alpha\text{-Co}$  ( $P6_4/mmc(A3)$ ,  $a = b = 2.514 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.105 \text{ \AA}$ ), а также боридам  $\text{Fe}_2\text{B}$  и  $\text{FeB}$ .



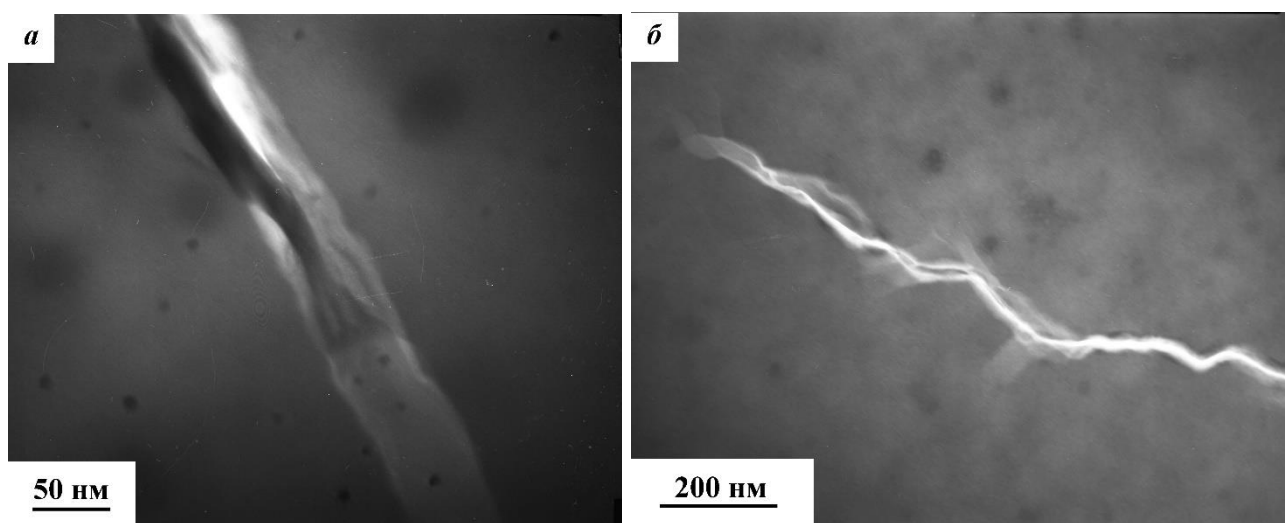
**Рис. 4.10** Тёмнопольные изображения структуры сплава  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  и соответствующие им микродифракции после КВД при  $N = 4$  (а) и  $N = 9$  (б).

Для деформационно-индуцированных композитов из послойной пакетной сборки АС систем Fe-Ni-B и Co-Fe-Cr-Si-B установлена сходная со сплавом  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  особенность структуры при  $N = 2$  (рис. 4.8 и рис. 4.11 а): в области от  $1/2R$  до края дисковых образцов локально можно наблюдать участки с крупными зёрнами. Аналогичные зёрна формируются в случае кристаллизации АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  при высокотемпературном отжиге (рис. 4.11 б).



**Рис. 4.11** Тёмнопольные ПЭМ-изображения структуры композитов при  $N = 2$  (а) и АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  при  $T = 625$  °С (б).

В полученных в результате КВД композитах вплоть до  $N = 5$  наблюдаются полосы сдвига (ПС), свидетельствующие о протекании пластической деформации (рис. 4.12). Однако с увеличением степени деформации ПС становятся тоньше и встречаются реже.



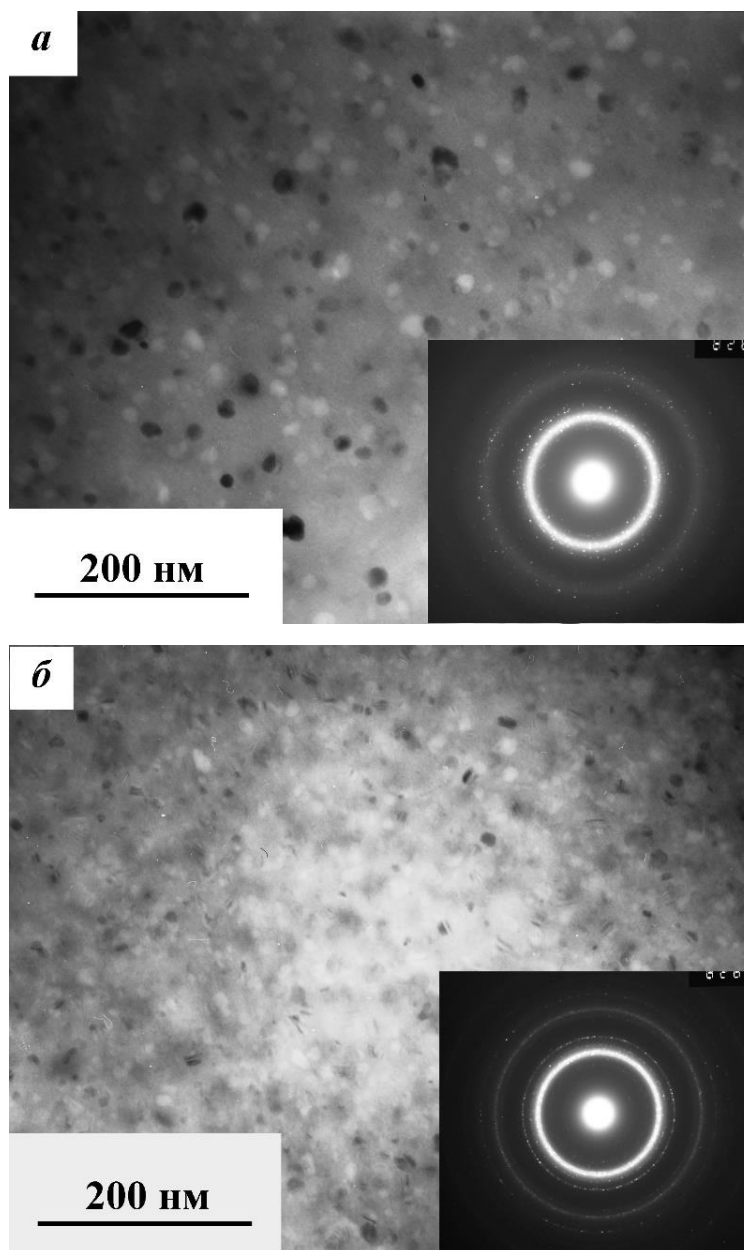
**Рис. 4.12** Полосы сдвига в композитах из АС при  $N = 3$  (а),  $N = 5$  (б).

По причине малых размеров нанокристаллов, образовавшихся после КВД, приоритетными механизмами их взаимодействия с ПС, исходя из классификации таб. 1.5 (см. Главу 1), являются "поглощение" – ПС при своём движении вбирает наночастицы, не изменяя свою траекторию движения в аморфной матрице (рис. 4.12 а) и "аккомодация" – при встрече ПС с упруго-напряжённым



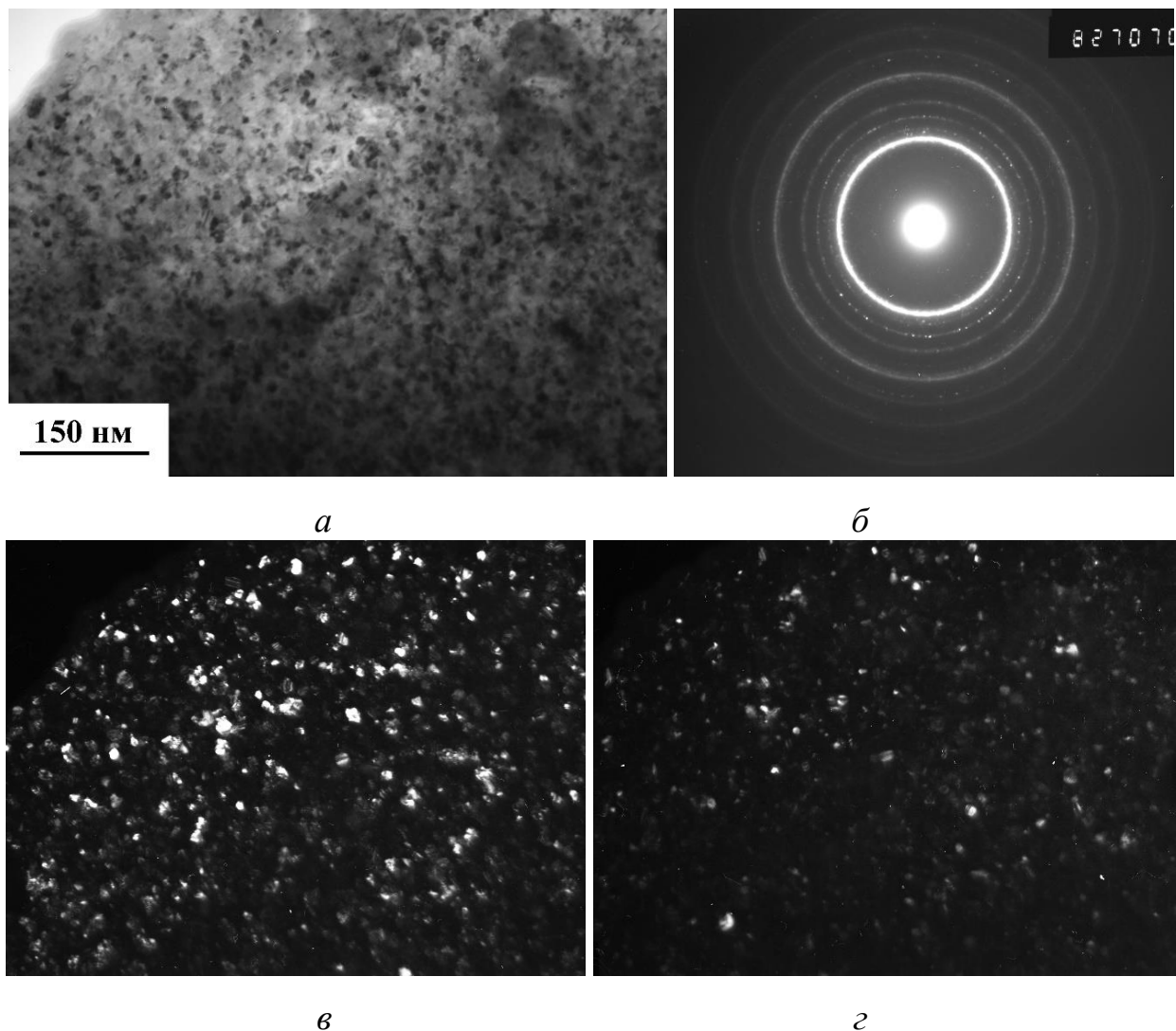
нанокристаллом, он инициирует выход одной или нескольких вторичных ПС в аморфную матрицу (рис. 4.12 б).

С увеличением деформации у композитов отмечен рост объёмной доли нанокристаллической фазы и уменьшение размеров нанокристаллов (рис. 4.13).



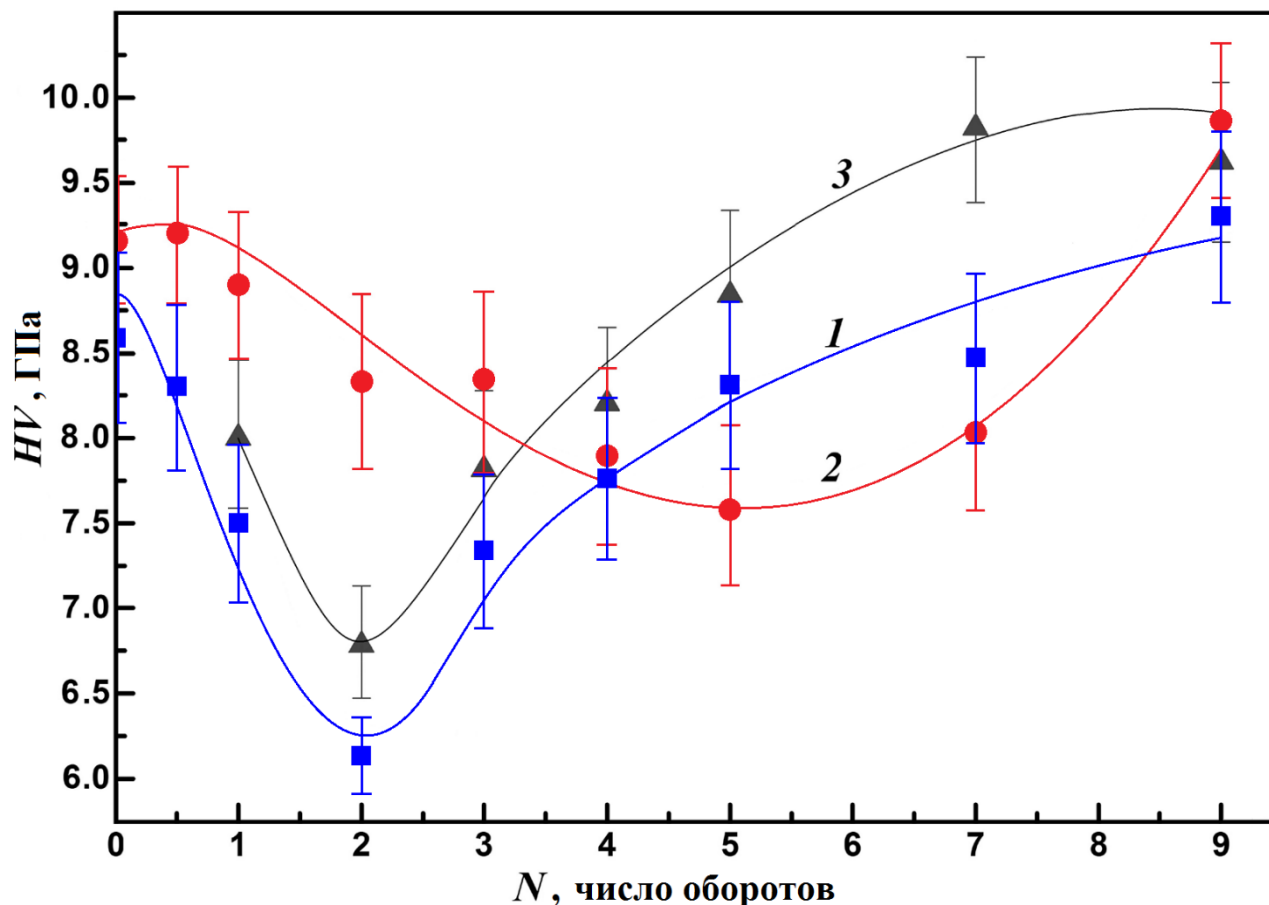
**Рис. 4.13** Светлопольные ПЭМ-изображения структуры композитов при  $N = 3$  (а),  $N = 7$  (б), соответствующие им микродифракции.

При  $N = 9$  композит переходит в полностью нанокристаллическое состояние (рис. 4.14). Идентификация фаз показала выделение  $\alpha$ -Fe с ОЦК-решёткой,  $\alpha$ -Co с ГПУ-решёткой, боридов  $Fe_2B$  и  $Co_2B$ .



**Рис. 4.14** ПЭМ-изображения композита при КВД  $N = 9$ : светлое поле (*a*) и соответствующая микродифракция (*б*), тёмные поля от первого (*в*) и четвертого (*г*) кольца микродифракции.

Выявлено снижение величины микротвёрдости композита на  $\sim 16\%$  после малых деформаций при  $N = 2$  (рис. 4.15). Для сплава  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  минимум  $HV$  также приходится на  $N = 2$ . Для сплава  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  уменьшение  $HV$  происходит более плавно и в более широком диапазоне деформаций. Значение  $HV_{\min}$  соответствует  $N = 5$  (рис. 4.15). Эффект снижения  $HV$  на первом этапе механической обработки в камере Бриджмена следует связать с процессами структурной релаксации (в частности, аннигиляция субмикропор и областей избыточного свободного объёма) под воздействием сдвиговых и сжимающих напряжений в условиях кратковременного повышения температуры, имеющего диссипативную природу [8].



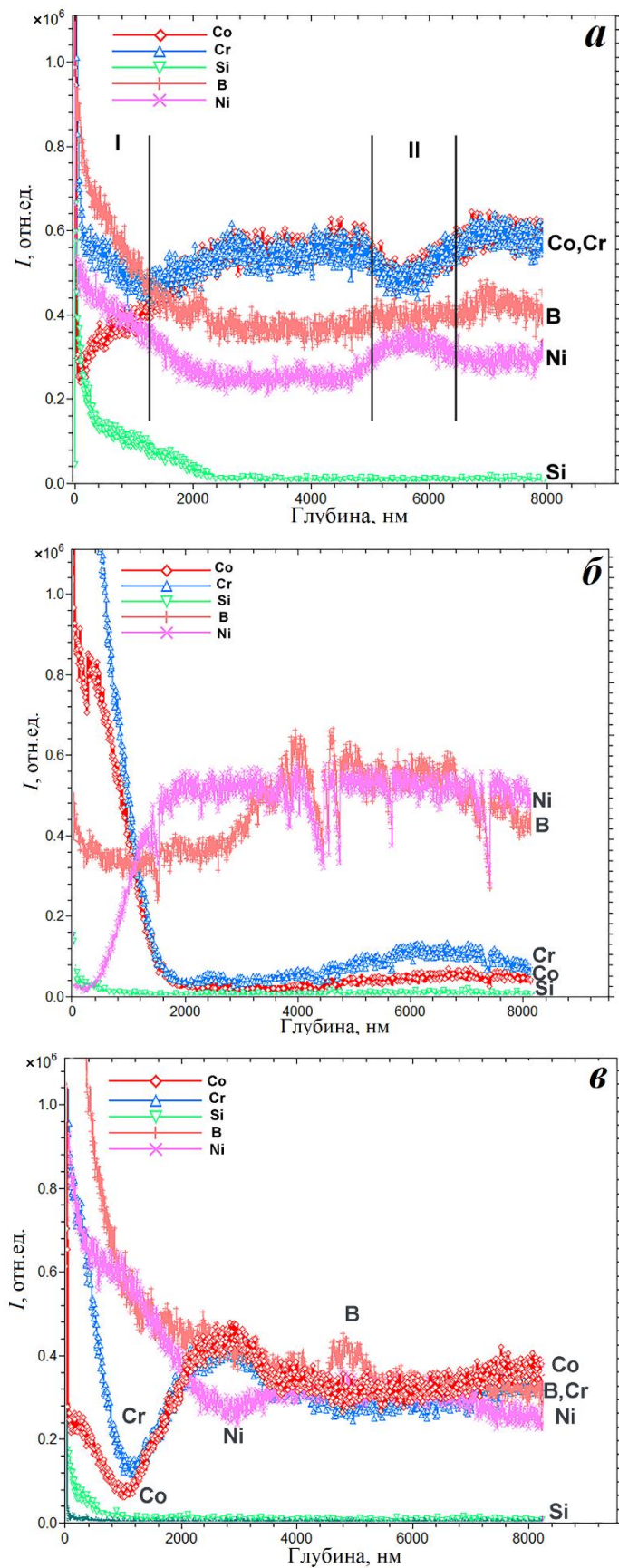
**Рис. 4.15** Изменение микротвёрдости исследуемых материалов при КВД: 1 – AC Fe<sub>53.3</sub>Ni<sub>26.5</sub>B<sub>20.2</sub>, 2 – AC Co<sub>28.2</sub>Fe<sub>38.9</sub>Cr<sub>15.4</sub>Si<sub>10.3</sub>B<sub>17.2</sub>, 3 – композит из разных AC.

При анализе результатов, представленных на рис. 4.15, можно обнаружить весьма интересный и важный эффект: усреднённое значение микротвёрдости (прочности) композита после КВД при  $N > 4$  (кривая 3) превосходит значения  $HV$  для его отдельных аморфных составляющих (кривые 1 и 2), из которых он образован [47, 351]. Если следовать правилу аддитивности, то значения  $HV$ , соответствующие кривой 3, должны находиться между значениями  $HV$  кривых 1 и 2. Наблюдаемый синергический эффект неаддитивности значения  $HV$  может быть связан с взаимным массопереносом компонентов аморфных прекурсоров в процессе КВД и формированием в области границ аморфных слоёв новой композиции аморфного или нанокристаллического состояния, обладающего аномально высоким значением твёрдости в достаточно протяжённой области контактирующих исходных фаз [47, 351].

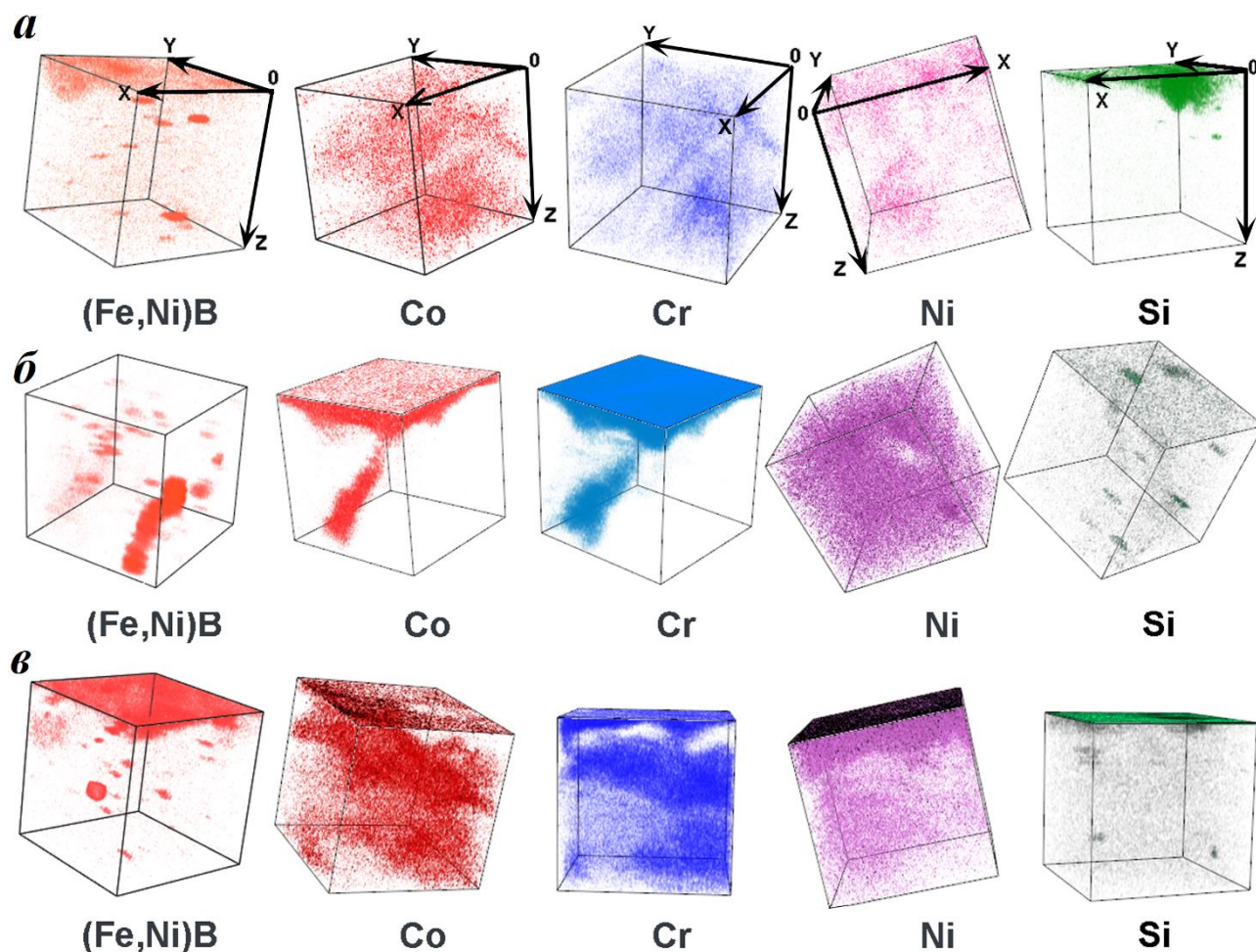
Для детального выяснения возможных причин столь необычного поведения *HV* композиционного материала из АС было проведено исследование характера перераспределения химических элементов через границы раздела двух аморфных фаз при КВД [350]. Задача существенно облегчалась тем, что каждый из АС имел отличия в химическом составе. В одном из сплавов присутствовали Co, Cr и Si, в то время как другой имел в своём составе Ni. В данном случае эти элементы выступали в качестве маркеров и служили так называемым “finger print”. На рис. 4.16 представлены данные времяпролётной масс-спектрометрии, демонстрирующие изменения в распределении химических элементов по толщине композитов по мере увеличения числа оборотов в камере Бриджмена при КВД. Интенсивность сигнала от основного элемента Fe слишком велика, поэтому не представлена на рис. 4.16.

При  $N = 3$  на глубинах до 8 мкм не наблюдается полного смешивания компонент обоих сплавов. Лишь в самых поверхностных объёмах до 1.2 мкм (область I, рис. 4.16 а) заметен массоперенос, связанный с обогащением элементами Si и Cr поверхностного слоя соответствующего АС  $Fe_{53.9}Ni_{26.5}B_{20.2}$ . Аналогичный эффект, связанный с массопереносом Ni из трёхкомпонентного АС  $Fe_{53.9}Ni_{26.5}B_{20.2}$  в область слоя, принадлежащего пятикомпонентному АС  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$  отмечен на глубинах 4.9-6.4 мкм (область II, рис. 4.16 а).

По данным времяпролётной масс-спектрометрии КВД приводит к выпадению боридов (Fe,Ni)B и вихревому массопереносу объёмов обоих сплавов без их полного смешивания [350]. Как можно видеть на рис. 4.17 а, области, обогащённые Co, Cr и Ni, не соответствуют друг другу. В то же время важно подчеркнуть, что образование боридных наночастиц на межфазных границах, скорее всего, ответственно за синергические эффекты *HV*, обнаруженные и описанные нами ранее (рис. 4.15).



**Рис. 4.16** Распределение химических элементов на различной глубине от поверхности многослойного образца из АС после КВД при  $N = 3$  (а),  $N = 5$  (б),  $N = 7$  (в).



**Рис. 4.17** Трёхмерная реконструкция распределения компонентов АС в композите после КВД при  $N = 3$  (а),  $N = 5$  (б),  $N = 7$  (в). Размер фигуры (по осям  $X, Y, Z$ )  $120 \text{ мкм} \times 120 \text{ мкм} \times 8 \text{ мкм}$ .

При  $N = 5$  слоистая структура всё ещё сохраняется (рис. 4.16 б). При этом частицы  $(\text{Fe,Ni})\text{B}$  укрупняются, что подтверждено на трёхмерной реконструкции распределения компонентов сплавов в деформированном объёме (рис. 4.17 б). Вихревой массоперенос участков одних слоёв в объёмы других становится заметным (рис. 4.16 б). На рис. 4.17 б показано, что в деформированном образце в сплаве  $\text{Fe}_{53.9}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  в результате вихревого массопереноса формируются зоны с повышенным содержанием  $\text{Co}$  и  $\text{Cr}$ , которые в сечении по плоскости  $XOY$  достигают размеров  $40 \times 40 \text{ мкм}$  и могут проникать на значительную глубину  $Z$  до  $8 \text{ мкм}$ . Кроме того, эти зоны представляют собой фрагменты слоёв сплава  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ , которые «мигрировали» в общий деформированный объём при КВД [350].

Необходимо отметить, что наличие вихрей при КВД наблюдалось ранее в кристаллических материалах, например, в эвтектическом сплаве Zn-22%Al, дуплексной нержавеющей стали, чистом алюминии, ламинатах Al/Cu и Al/Ni [356-359]. По мере увеличения деформации кристаллических материалов увеличивается площадь большеугловых границ. Это приводит, в рамках данных представлений, к микровихревому движению, кинематика которого подобна турбулентному потоку. В этом смысле ультрамелкозернистые и наноструктуры, полученные методами ИПД, можно рассматривать как “снимки турбулентности” поликристаллов [360]. Вихревые неустойчивости, вызванные КВД в композитах, состоящих из кристаллических слоёв разнородных металлов, очень похожи на неустойчивости Кельвина-Гельмгольца на границах раздела двух различных жидкостей, однако истинная их природа различна [358].

В нашем случае, одной из возможных причин зарождения первичных вихрей в исследуемых композитах на основе АС при КВД является появление в исходно аморфных матрицах каждого слоя более прочной нанокристаллической фазы, способной тормозить и менять траекторию множественных полос сдвига, по которым осуществляется пластическая деформация в АС. Кроме того, межфазные границы с твёрдыми частицами (Fe,Ni)B, также, вероятно, могут инициировать вихри, что приведёт к изгибу слоёв композита. Таким образом, в локальных областях образца на разных масштабных уровнях возникает блокировка сдвига. Позже вихри на микроуровне могут способствовать быстрому перемешиванию нанокompозита, экспериментально обнаруженному нами при больших величинах деформации. Так, при  $N = 7$  толщина образца уменьшается на 10 % (от 100 мкм – в исходном состоянии до 90 мкм – в деформированном). Лишь в тонком поверхностном слое наблюдаются прослойки с пониженным содержанием Cr и Co. В остальном объёме образца формируется новое фазовое состояние полного смешения (рис. 4.17 в). Это заключение подтверждается графиком распределения компонентов обоих АС по глубине от 2 мкм до 8 мкм (рис. 4.16 в). Весь деформированный объём за исключением незначительных флуктуаций сформирован в результате полного

смешения обоих сплавов, которые ранее присутствовали в многослойном нанокompозите из АС.

Сопоставляя 3D-изображения распределения химических элементов в объёме консолидированных образцов из разнородных лент АС для трёх величин деформации (рис. 4.17), можно констатировать существенную их гомогенизацию на поздних стадиях КВД.

Следует подчеркнуть, что степень осуществления стадии полного смешивания и исчезновение структурных неоднородностей в слоистых композитах из АС при их обработке в камере Бриджмена в значительной степени зависит от склонности атомов, входящих в состав композита к массопереносу при заданных значениях температуры и уровня механических напряжений. В этом смысле АС в процессе КВД обладают при прочих равных условиях гораздо более высокой способностью к эффективному массопереносу. Известно, что АС имеют высокие значения коэффициентов диффузии по сравнению с кристаллическими аналогами [361, 362]. Кроме того, диффузионная подвижность атомов возрастает при реализации процессов, связанных с большими пластическими деформациями [4, 348]. КВД как перспективный способ механической обработки, создавая именно такие деформации, приводит к образованию в структуре чрезвычайно высокой плотности дефектов (границ зёрен, дислокационных фрагментов, вакансий и субмикропор), а также к формированию на определённых стадиях заметных градиентов упругих напряжений и концентраций. Непрерывный режим сжатия в сочетании с кручением в камере Бриджмена обеспечивает активность не только термически-индуцированных, но и деформационно-индуцированных механизмов диффузии.

Исходя из полученных нами экспериментальных результатов, попытаемся в самом упрощённом виде для одномерной модели диффузии [362, 363] оценить коэффициент массопереноса при КВД  $D_{\text{КВД}}$ . Для этого воспользуемся весьма приближённым для случая КВД уравнением [364-366]:

$$R = \sqrt{D_{\text{КВД}} t} \quad (4.1)$$



где  $R$  – расстояние (протяжённость) массопереноса,  $t$  – продолжительность процесса КВД при каждом  $N$ , с учётом, что частота вращения  $\nu = 1$  оборот/мин. В нашем случае в качестве  $R$  мы брали расстояние, соответствующее половине среднего размера нанокристаллов, выделяющихся в аморфной матрице в процессе КВД при заданном  $N$ , и определяемого на основании анализа ПЭМ-изображений структуры композитных образцов.

Из приведённых в табл. 4.1 расчётов видно, что с увеличением деформации  $D_{\text{КВД}}$  изменяется в диапазоне  $10^{-20}$ – $10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с.

**Таблица 4.1** Значения коэффициента объёмной диффузии в композитах на основе АС Fe-Ni-B/Co-Fe-Cr-Si-B при КВД и соответствующие им структурные и деформационно-временные параметры.

$N$ , число оборотов	$t$ , с	$R$ , нм	$D_{\text{КВД}}$ , м <sup>2</sup> /с
3	180	12	$8 \times 10^{-19}$
5	300	10	$3.3 \times 10^{-19}$
7	420	8	$1.5 \times 10^{-19}$
9	540	6	$6.7 \times 10^{-20}$

Далее, сопоставим полученные значения  $D_{\text{КВД}}$  с коэффициентами диффузии  $D_{\text{Отж}}$  при обычном нагреве АС. Для этого воспользуемся литературными данными, взяв из них для анализа наиболее близкие по химическому составу ленты АС, аналогичные тем, которые мы использовали при консолидации композитов. В частности, в работах [365, 367, 368] установлено, что после небольших отжигов, т.е. от комнатной температуры до 320°C, величины  $D_{\text{Отж}}$  при диффузии железа и кобальта в АС Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> лежат в интервале  $10^{-23}$ – $10^{-22}$  м<sup>2</sup>/с, а для кобальта в АС Co<sub>58</sub>Fe<sub>5</sub>Ni<sub>10</sub>Si<sub>11</sub>B<sub>16</sub>  $D_{\text{Отж}} \approx 10^{-22}$ – $10^{-21}$  м<sup>2</sup>/с соответственно. На основании сравнения можно констатировать, что  $D_{\text{КВД}}$  на 2–4 порядка величины превышает экстраполяционные значения  $D_{\text{Отж}}$ . Это доказывает, что при воздействии КВД

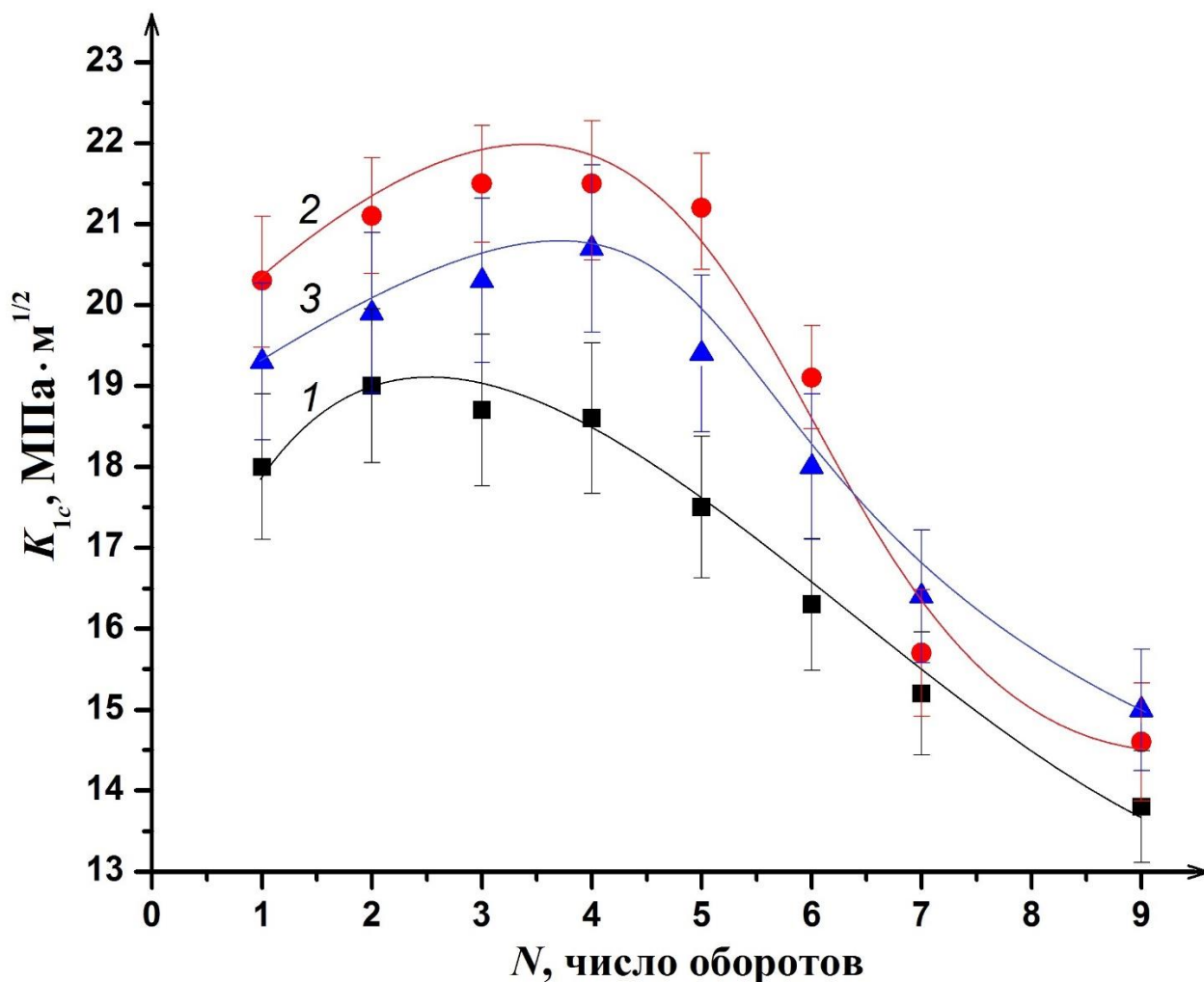
действительно ускоряется массоперенос, стимулированный деформацией в изучаемом материале.

Следует отметить, что существуют более корректные теоретические подходы при оценке высокой диффузионной подвижности атомов в процессе КВД [369-371]. Так, например, на основании анализа экспериментальных данных с решением нелинейных диффузионных задач коллективом авторов [369, 370] установлено, что при достижении максимальной фрагментации структуры, соответствующей нанокристаллическому состоянию после ИПД, границы зёрен являются главными источниками/стоками вакансий, а диффузия вакансий к стокам (при разной подвижности компонентов) может вызывать расслоение сплавов и приводить к последовательным фазовым превращениям. Особенностью нанокристаллических систем являются малые размеры зёрен и высокая степень неравновесности их границ.

В этом случае степень пересыщения границ зёрен вакансиями может достигать очень высоких значений, близких к тем, которые соответствуют предплавильным температурам. В работе [371] на базе модели, описывающей состояние границ зёрен после ИПД системой хаотически распределённых зернограничных дислокаций, показано, что дислокационная конфигурация этого типа создаёт дальнедействующие поля упругих напряжений, которые существенно влияют на диффузию. Резюмируя, необходимо подчеркнуть, что указанные теоретические рассуждения, представленные в работах [369-371], качественно подтверждают наши выводы и формальные расчёты, касающиеся ускоренного диффузионного массопереноса в процессе КВД для исследуемых композитов. Таким образом, при больших значениях  $N$  мы в значительной степени добиваемся предельной макроскопической гомогенизации структуры первичного композита из АС, которую, по-видимому, нельзя достигнуть в случае кристаллических композитов или при других режимах обработки.

Необходимо акцентировать внимание на следующем факте: предварительные исследования после термической обработки (рис. 1.9, см. Главу 1) показали, что для АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  и  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$

присущ пластифицирующий эффект – рост параметра  $K_{Ic}$  в определённых температурных диапазонах [157]. Природа этого явления подробно рассмотрена в Главе 1. С учётом этого факта, в свою очередь, были проведены соответствующие исследования поведения параметра  $K_{Ic}$  после КВД для обоих АС по отдельности, так и для деформационно-индуцированных композитов на их основе (рис. 4.18).



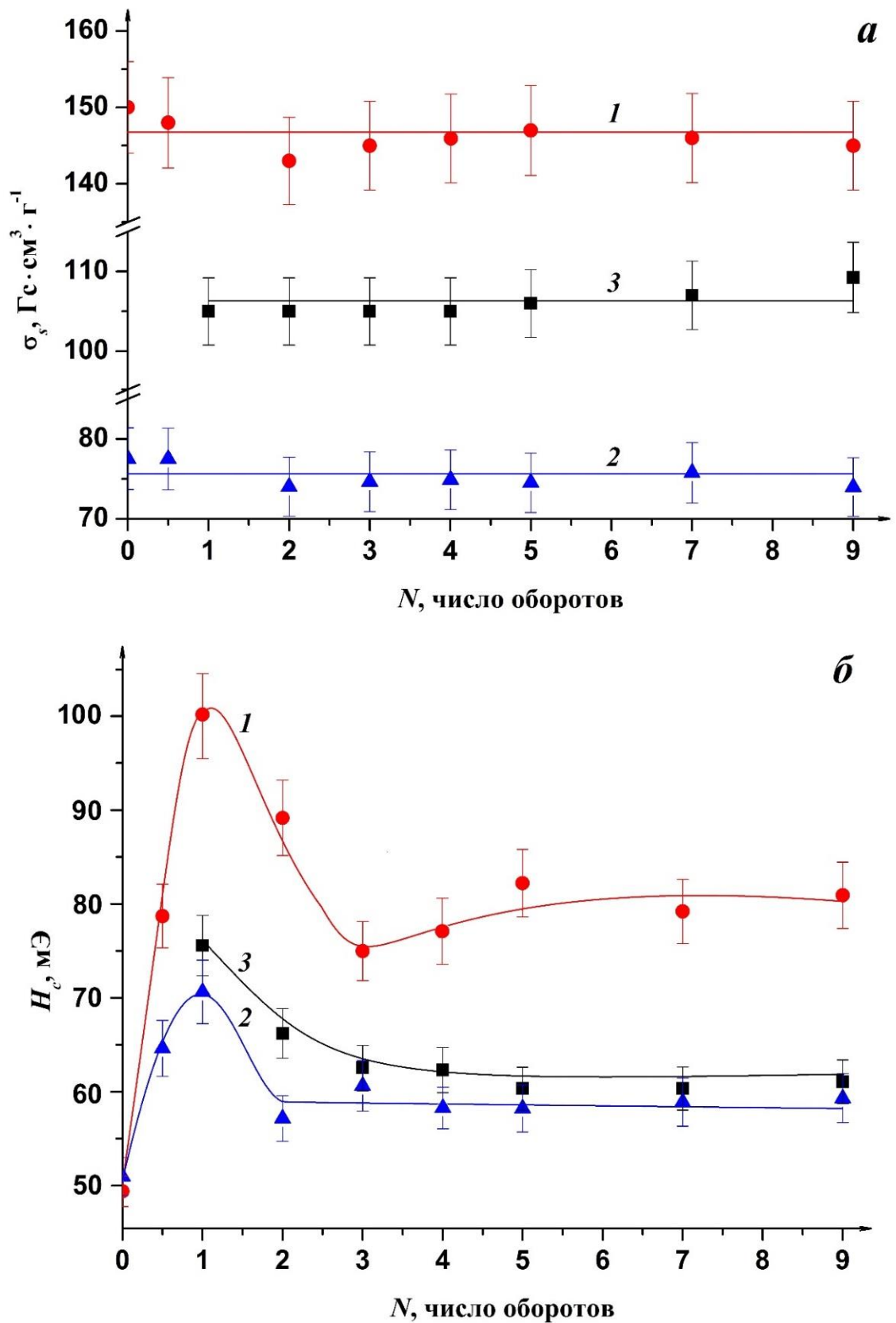
**Рис. 4.18** Зависимость трещиностойкости АС от степени деформации при КВД: 1 – сплав  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$ , 2 – сплав  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ , 3 – композит.

При малых степенях деформации зафиксировано увеличение  $K_{Ic}$  для сплава  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  на 5.6 % с максимумом после 2 оборотов, для сплава  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$  – на 6 % после 3–4 оборотов, а для композита – на 7.3 % после 4 оборотов. Далее следует падение трещиностойкости как для композита, так и его отдельных составляющих приблизительно в 1.3–1.4 раза относительно

исходных значений. Однако, если сопоставить  $K_{1c}$  при больших деформациях  $N = 7-9$  оборотов (рис. 4.18) с величинами  $K_{1c}$  при высоких температурах термической обработки (рис. 1.9), соответствующих полной кристаллизации АС, то нанокристаллическая структура, полученная в результате ИПД, обладает повышенной трещиностойкостью по сравнению с крупнозернистой структурой, инициированной отжигом. Кроме того, даже при высоких величинах деформации ( $N = 7-9$ ) значения  $K_{1c}$  у исследованных образцов остаются сопоставимыми с диоксид-циркониевой "керамической сталью" или ламинарными (слоистыми) композитами из оксида Al с диоксидом Zr, чьи значения лежат в диапазоне 9–15 МПа·м<sup>1/2</sup> [372].

Изучен отклик магнитных характеристик исследуемых материалов после больших деформаций [351]. Существенного влияния КВД на удельную намагниченность насыщения  $\sigma_s$  не отмечено как для сплавов, так и для композита на их основе. Во всём диапазоне деформаций изменение величины  $\sigma_s$  незначительно – не превышает 2-3 % относительно исходных значений, до обработки (рис. 4.19 а).

Коэрцитивная сила  $H_c$  более структурно-чувствительна, и при увеличении деформации немонотонно изменяется с выраженным максимумом при  $N = 1$  оборот. Для сплавов 1 и 2 максимальное значение  $H_c$  превышает исходное в 1.5–2 раза. Далее величина  $H_c$  снижается до значений несколько превосходящих первоначальные и стабилизируется в пределах сохранения магнитомягкого состояния сплавов (рис. 4.19 б). Скачки коэрцитивной силы на начальных стадиях деформации, вероятно, связаны с процессами расслоения аморфной матрицы, дальнейшей кластеризацией и, как следствие, сопутствующими изменениями обменного взаимодействия между ферромагнитными компонентами. Кроме того, при возрастании деформации образовавшиеся полосы сдвига могут ветвиться из-за фронтального образования нанокристаллов [8]. Таким образом, формируются дополнительные локальные напряжения в структуре деформационно-индуцированных композитов, которые могут сказаться на поведении коэрцитивной силы.



**Рис. 4.19** Зависимость удельной намагниченности насыщения (а) и коэрцитивной силы (б) от величины деформации при КВД: 1 – сплав  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ , 2 – сплав  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ , 3 – композит.

### 4.3 Аморфно-нанокристаллические композиты, полученные при кручении под высоким давлением наноламинатов на основе Cu-Nb

Наноламинаты – многослойные металлические композиты с наноразмерной толщиной слоёв, являются типичными представителями наноструктурных композиционных материалов. Перед изложением экспериментальных результатов и их обсуждения, проведём предварительный краткий экскурс по наиболее значимым литературным источникам, касающимся изучения композитов Cu-Nb.

Впервые наноламинаты, состоящие из металлических составляющих, взаимная растворимость которых близка к нулю, были получены методом магнетронного напыления для системы Cu-Nb [373]. В настоящее время подобные композиты получают с помощью многократной пакетной прокатки (МПП) листов меди и ниобия [374-377].

В работах [377-379] изложены данные по структуре и механическим свойствам наноламинатов Cu-Nb, полученных при МПП. Анализ изменения их твёрдости показал, что при толщине слоёв 204 нм и менее наблюдается линейный рост твёрдости  $HV$  с деформацией, который может быть описан зависимостью Холла-Петча (4.2):

$$HV = HV_0 + Kt^{-1/2}, \quad (4.2)$$

где  $HV_0$  – твёрдость в теле зерна, а роль размера зерна играет толщина  $t$  нанослоя композита [378]. Отжиг уменьшал общий уровень значений  $HV$ , вследствие снятия упрочнения поверхности композита за счёт наклепа при прокатке [379]. Различие коэффициентов  $K$  означало изменение эффективности межслойных границ как препятствий для скольжения дислокаций. При достижении толщины слоя 25 нм формировались текстуры, при которых плоскости и направления скольжения в обоих слоях становились почти параллельными друг другу. Это, очевидно, облегчало передачу скольжения из одного слоя в соседний.

В работе [380] установлено, что изменения твёрдости слоистого наноламината и полуширины рентгеновских линий Cu и Nb при отжигах в интервале температур 400-1000°C очень близки по динамике к соответствующим

изменениям в деформированной меди. При этом динамика изменения полуширины рентгеновских линий ниобия оказывается сдвинутой на 200-300°С в область более низких температур по сравнению с динамикой, характерной для массивного деформированного ниобия. Отжиг при 400°С приводит к изменению только внутренней структуры слоёв. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 1000°С в композите формируется «ковровая» структура из зёрен ниобия и меди высотой 200-400 нм и шириной более 1000 нм, которая содержит внутри себя частицы соответственно Cu и Nb размером 4-10 нм. Наблюдаемые структурные изменения связаны с особенностями строения межслойной границы.

Имеются сведения [381] о том, что в случае прямого диффузионного контакта между компонентами, ограниченно растворимыми друг в друге и существенно различающимися коэффициентами объёмной диффузии, может наблюдаться так называемая "индуцированная диффузией миграция границ зёрен", когда на межфазной границе компонент с более высокой диффузионной подвижностью стимулирует диффузию другого компонента. В работе [380] был предложен механизм формирования структуры наноламината Cu-Nb при отжиге на основе представлений об активированной диффузии вдоль межфазных границ. Предполагается, что диффузионные потоки меди будут направлены из тонкой части слоя меди в более толстую. При этом поток атомов ниобия будет направлен в противоположном направлении. В результате будет происходить рост зёрен и ниобия, и меди по типу собирательной рекристаллизации, а диффузия будет происходить по межслойной поверхности. По мере утонения тонких слоёв меди и ниобия по этому механизму происходит их перфорация и последующее образование изолированных осколков Cu и Nb в зёрнах, соответственно, ниобия и меди. Этот процесс возможен, так как диффузионный поток быстрее уносит атомы, расположенные на дефектах кристаллического строения (границах зёрен, субграницах, дислокациях и т.п.). Обособленные частицы Cu и Nb не могут растворяться в окружающей матрице, а диффузия по

межфазной границе может привести только к упорядочению их формы. Материал остаётся при этом в наноструктурном состоянии.

В работе [382] авторами проведено комплексное исследование упруго-пластических свойств (модуля Юнга, амплитудно-независимого декремента, диаграммы микропластической деформации) наноламината Cu-Nb в диапазоне температур от 100 до 293 К. Анализ данных по поведению  $E$ ,  $\delta$ ,  $\sigma_s$  до и после воздействия высокого гидростатического давления (1 ГПа) позволил предположить, что в образцах наноламината имеются несплошности, которые могут образоваться в процессе МПП на границах слоёв Cu и Nb. В пользу этой гипотезы свидетельствуют данные по измерению плотности образца наноламината после воздействия высокого гидростатического давления. Уменьшение объёма несплошностей ведёт к улучшению упруго-пластических свойств наноламината.

В работе [383] показаны температурные зависимости роста зёрен в системах Cu-Nb. Легирование повышает термическую стабильность. Важную роль в подавлении роста зёрен играют свойства поверхностей раздела, которые можно регулировать при получении. Кроме высокой твёрдости (прочности), образцы меди с нанодвойниковой структурой также обладают хорошей электропроводностью и износостойкостью, что имеет немаловажное значение для многих приложений [384].

В работе [385] показано, что многослойные наноструктуры Cu/Nb, получаемые методом МПП, характеризуются поверхностью раздела зигзагообразного типа  $\{551\}\langle 111 \rangle \text{Cu} \parallel \{112\}\langle 111 \rangle \text{Nb}$  и двойниковой деформацией. Падение твёрдости в результате отжига для этих нанокomпозитов с толщиной каждого слоя 10 нм составило менее 1.5 % [383, 385].

Экспериментально показано [386], что Cu/Nb нанокomпозиты могут противостоять высоким нагрузкам с величиной истинных деформаций более 12, а также нагреву до температур более  $0.45T_{пл}$  и быть радиационностойкими при ионном облучении.



В работе [387] установлено, что в ходе прокатки при комнатной температуре в микрокомпозиционном сплаве Cu-18%Nb происходит измельчение частиц ниобия и структурных составляющих медной матрицы, а также существенное увеличение прочностных свойств материала.

В работе [388] проведено, по-видимому, наиболее подробное изучение Cu/Nb наноламинатов под воздействием больших деформаций. Показано, что в приграничных областях происходит растворение Nb в Cu (до 1.5 ат.%) и растворение Cu в Nb (до 10 ат.%), но никаких фазовых превращений, включая аморфизацию, в наноламине не наблюдалось.

В работах [389-391], на примере молекулярно-динамического моделирования бикристаллов Cu/Nb впервые исследована анизотропия энергии межфазной границы в системе несмешиваемых элементов, установлен механизм растворения ниобия в матрице меди, заключающийся в формировании когерентных с матрицей кластеров из атомов ниобия.

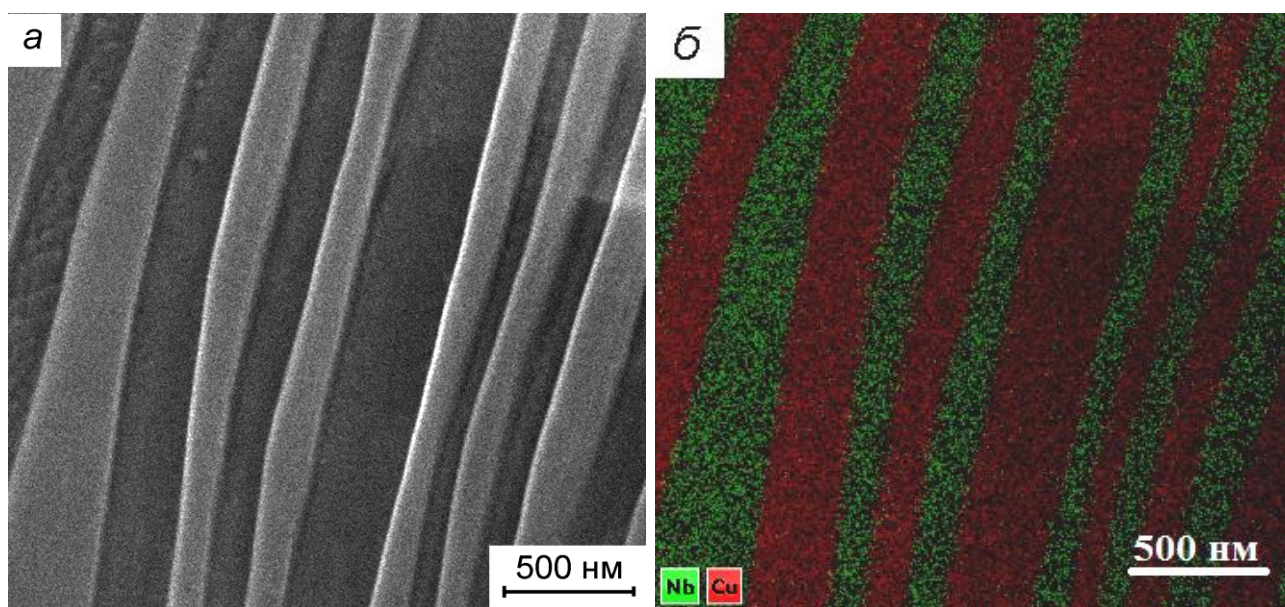
Следует отметить, что обнаруженный механизм перемешивания меди и ниобия с наследованием ОЦК – ниобием плотноупакованной решётки матрицы не является уникальным и наблюдался экспериментально. Подобное когерентное растворение несмешиваемых элементов на межфазной границе отмечалось в литературе в системе Cu-Fe при механическом сплавлении компонентов [392].

Обнаруженное в работах [389-391] явление кластерного растворения ниобия вблизи межфазной границы Cu/Nb конечной кривизны предлагается в качестве физического объяснения возможного процесса аморфизации такой границы. Благодаря искажению решётки кластерами чёткое изображение на просвет проекции плотноупакованных рядов атомов меди в области границы теряется, и такие области воспринимаются как аморфные.

Резюмируя литературные данные, можно заключить, что исследований, посвящённых влиянию ИПД на наноккомпозиты системы "медь-ниобий" крайне мало. С учётом всего вышеизложенного возникла идея подвергнуть КВД в камере Бриджмена наноламинаты Cu-Nb, полученные в результате МПП, и

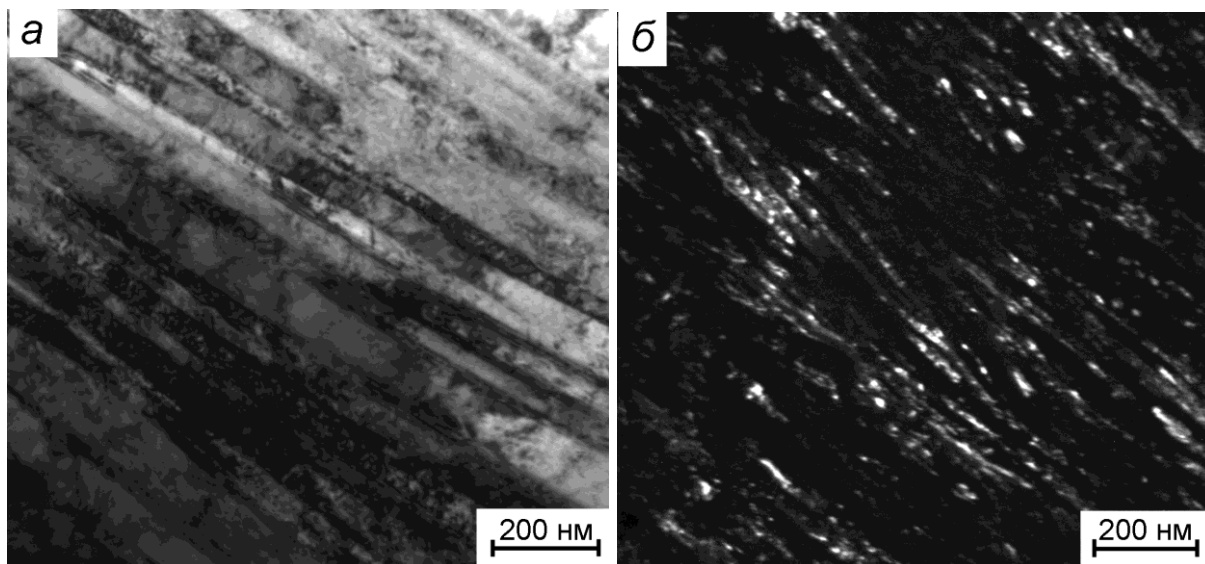
детально изучить структурные превращения, а также изменения механических характеристик в зависимости от степени деформации.

Наши эксперименты показали, что исходные наноламинаты до КВД состоят приблизительно из 10 тыс. слоёв Cu и Nb, толщина которых может варьировать от 100 до 300 нм. Проведённые исследования методом ПЭМ демонстрируют, что слои имеют волнистую форму и чёткие границы (рис. 4.20 *а*). Изображение на рис. 4.20 *а* соответствует обратно рассеянным электронам, в котором более тёмные полосы соответствуют слоям меди, а более светлые – слоям ниобия. На рис. 4.20 *б* представлены данные многослойного картирования по элементам, полученные с помощью ЭДС.



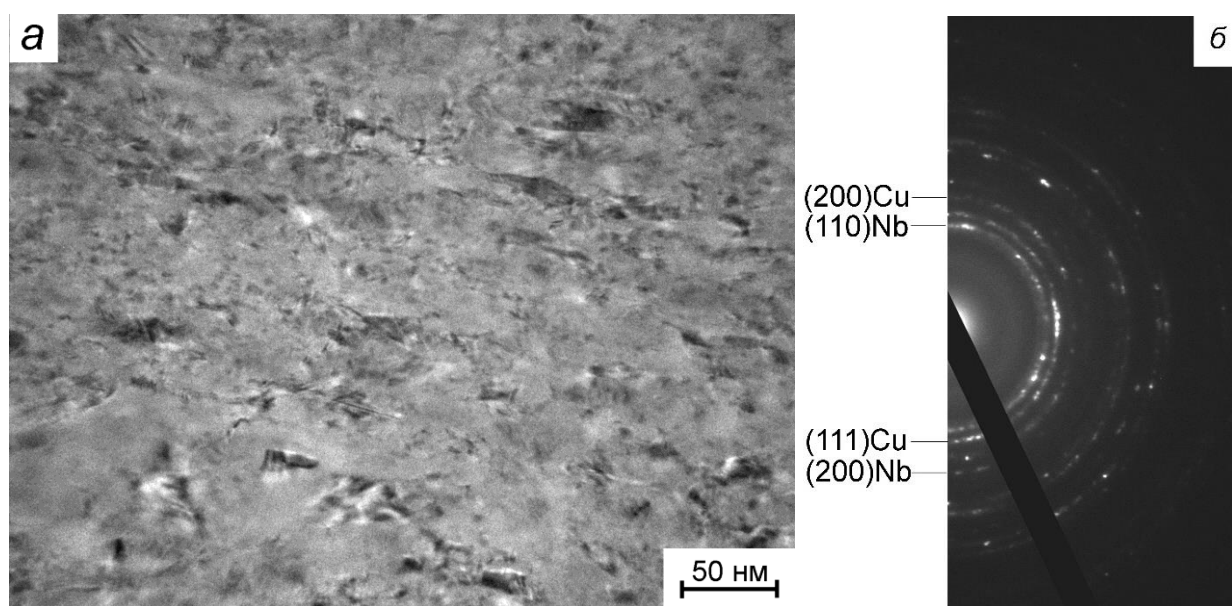
**Рис. 4.20** Структура поперечного сечения композитной Cu/Nb-ленты ( $N = 0$ ): СП-СПЭМ-изображение (*а*) и ЭДС (*б*).

В результате КВД у наноламинатов наблюдается заметное истончение слоёв. По сравнению с исходным средним значением толщины слоёв 200 нм (рис. 4.20), при деформации  $N = 2$  их толщина сокращается примерно в 2 раза (рис. 4.21 *а*). При более высоких степенях деформации ( $N = 4$ ) эффект уменьшения толщины слоёв усиливается и наблюдается нарушение их целостности (рис. 4.21 *б*).



**Рис. 4.21** ПЭМ-изображения планарной структуры наноламинатов Cu-Nb в светлом поле при  $N = 2$  (*a*) и в тёмном поле при  $N = 4$  (*б*).

В результате КВД при  $N = 4$  наблюдаются области, где происходит перемешивание слоёв и существенное измельчение структуры, однако сохраняется исходная преимущественная ориентация зёрен (рис. 4.22 *a*). Средний размер кристаллитов уменьшается до десятков нанометров. На микроэлектронограмме (рис. 4.22 *б*) отчётливо наблюдаются кольцевые рефлексы от ГЦК структуры меди ((111) и (200)) и ОЦК структуры ниобия ((200) и (110)).



**Рис. 4.22** Структура образца после КВД при  $N = 4$  (*a*) и соответствующая микродифракция (*б*).

В табл. 4.2 для Cu-Nb-наноламинататов приведены расчёты истинной деформации ( $\varepsilon$ ) при КВД в середине радиуса ( $r$ ) образца, соответствующей числу оборотов ( $N$ ) подвижной наковальни согласно формуле [282]:

$$\varepsilon \approx \ln\left(\frac{2\pi r N h_0}{h^2}\right), \quad (4.3)$$

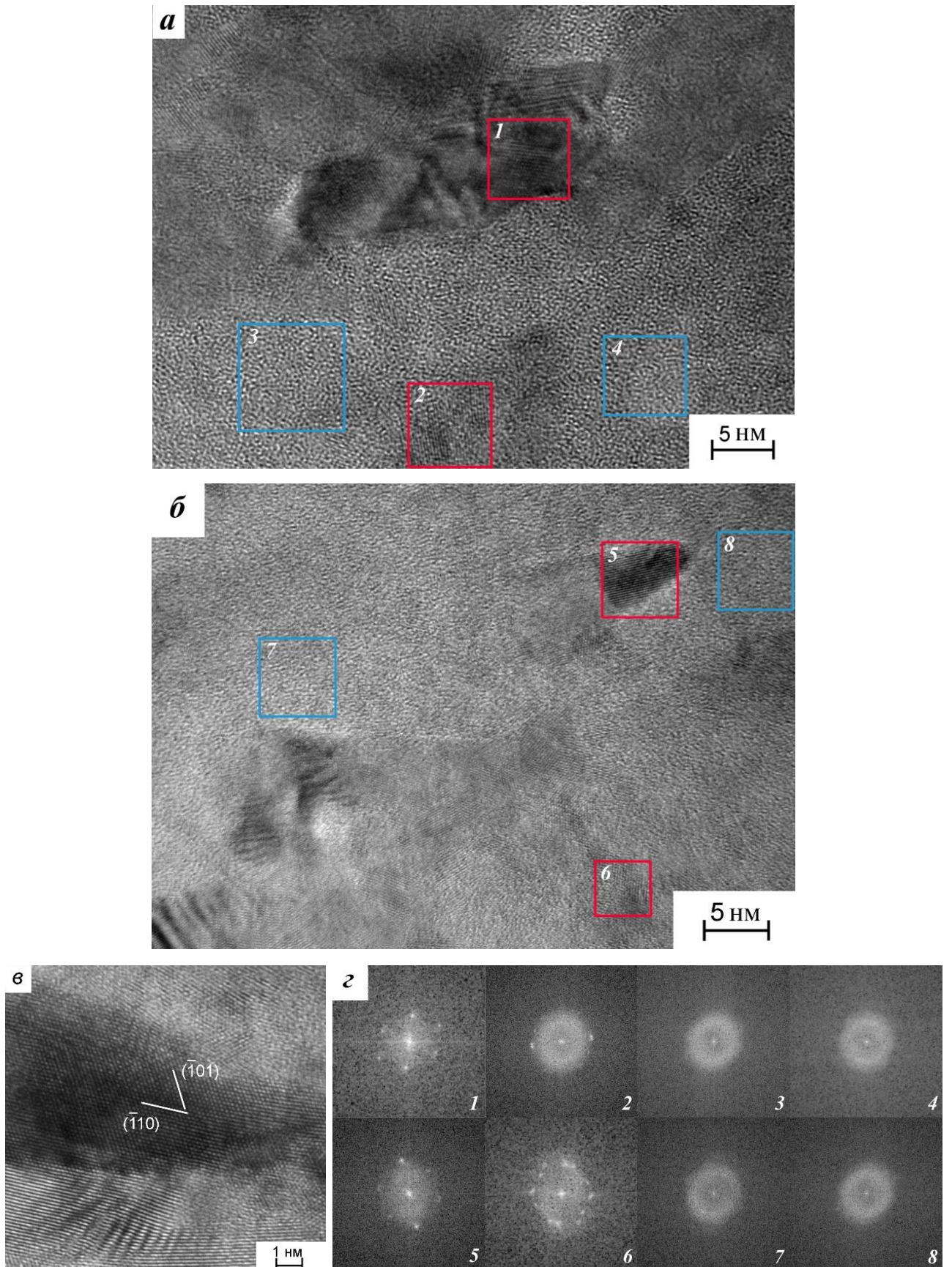
где  $h_0$  и  $h$  – исходная и конечная толщина образца при заданном  $N$ .

**Таблица 4.2** Геометрические параметры Cu-Nb-наноламинататов до и после КВД, расчётная логарифмическая истинная деформация.

Толщина слоя, нм	Число полных оборотов, $N$	Логарифмическая истинная деформация, $\varepsilon$
200	0	–
180	1/2	4.61
130	1	5.42
100	2	6.33
50	3	6.54
20	4	6.83

На рис. 4.23 *a-v* представлены характерные ПЭМ-изображения высокого разрешения атомной структуры образцов после КВД. Более того, проведено быстрое преобразование Фурье (FFT) этих изображений (рис. 4.23 *z*). Помимо кристаллических зёрен размером 10-30 нм наблюдаются области с характерным контрастом (рис. 4.23 *a,б*), однозначно свидетельствующим о появлении в структуре после  $N = 4$  выделений аморфной фазы размером до 100 нм. Объёмная доля этих областей не превышает 5-10 %. Они имеют, как правило, вытянутую форму и располагаются между кристаллами Cu и Nb.

Видно, что кристаллические области 1, 2, 5, 6 на рис. 4.23 *a,б* по результатам Фурье-анализа имеют дискретные точечные рефлексы от Cu или Nb, в то время как аморфные области 3, 4, 7, 8 представляют собой непрерывные кольца – диффузное гало на FFT-дифрактограммах (рис. 4.23 *z*).



**Рис. 4.23** ПЭМ-изображения высокого разрешения структуры композитных образцов Cu/Nb после КВД ( $N = 4$ ) и FFT-дифрактограммы выделенных областей 1-8 соответственно.

На рис. 4.23 в наблюдается периодический полосчатый контраст от кристаллита, находящегося в отражающем положении, который является проекциями плоскостей  $\{110\}$  на плоскость изображения. Направление падающего электронного пучка совпадает с направлением  $[111]$ . ОЦК и ГЦК структуры ниобия и меди имеют одинаковую симметрию проекции атомов на плоскость  $(111)$ , поэтому по изображению высокого разрешения трудно определить, какой именно кристаллит находится в поле наблюдения.

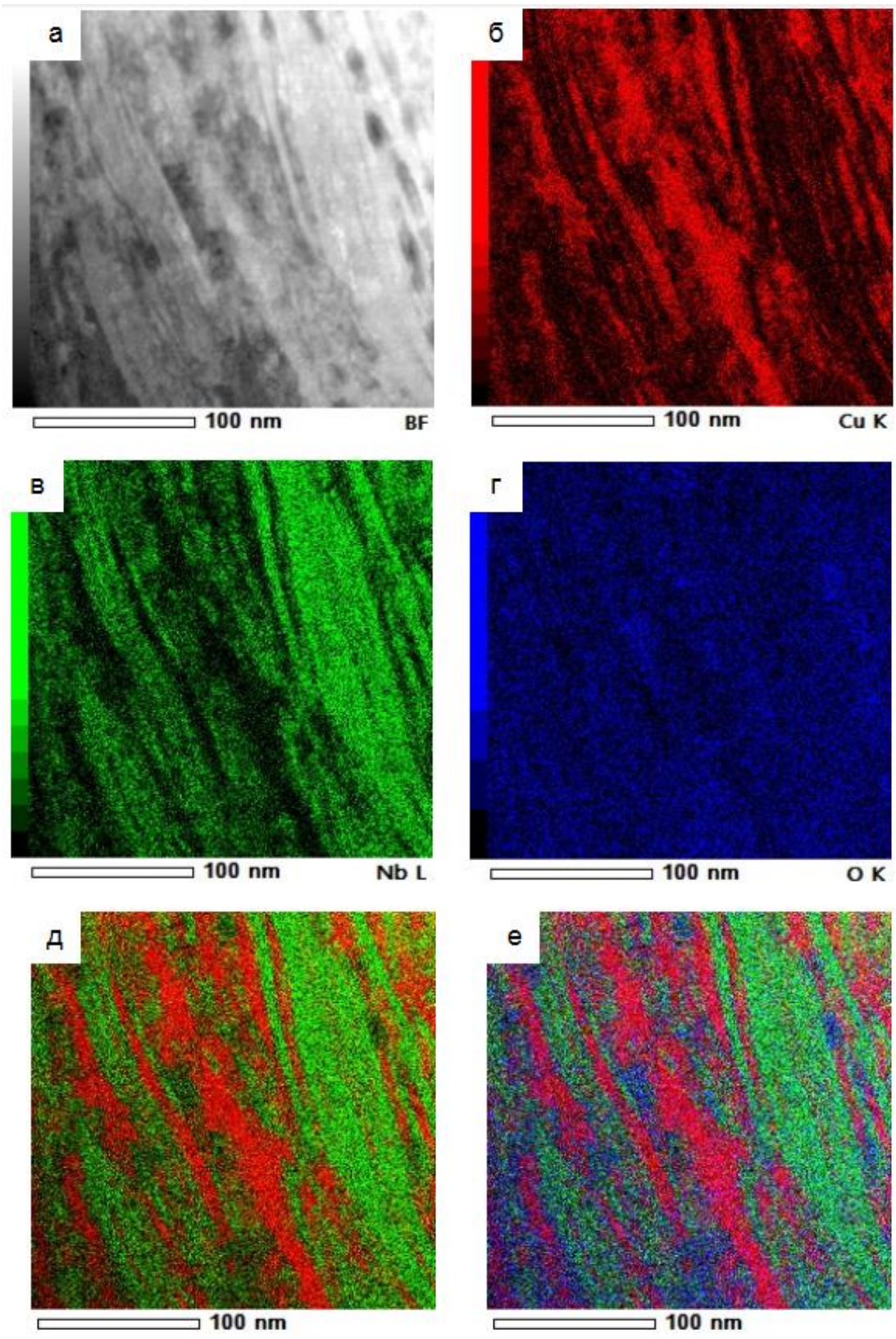
Произведено рентгеновское картирование распределения элементов (Cu, Nb) методом ЭДС в образцах нанокompозитов системы Cu/Nb, подвергнутых КВД (рис. 4.24).

Исходя из СП-СПЭМ-изображений (рис. 4.24 *a*) и карт распределения элементов (рис. 4.24 *б-д*) можно констатировать, что структура образца после КВД образована ориентированными чередующимися зёрнами Cu и Nb. Поперечная толщина вытянутых зёрен варьируется от 4 до 40 нм.

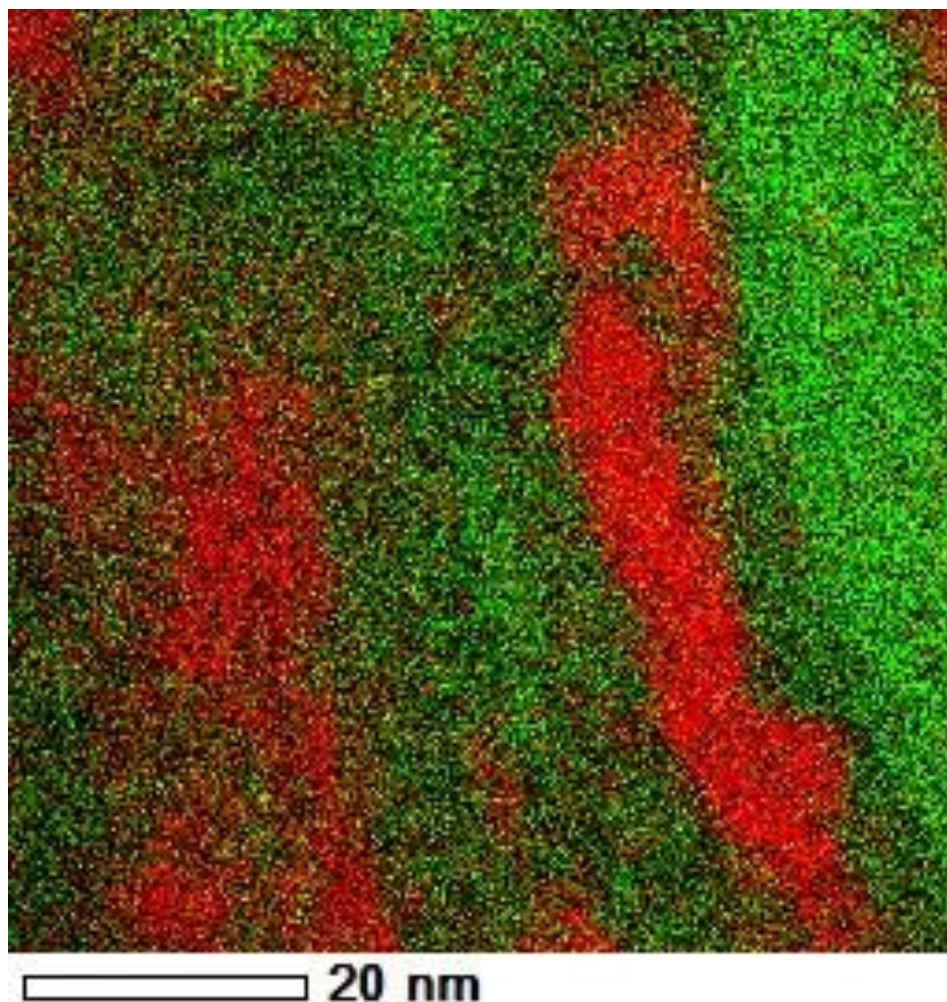
Таким образом, механическая обработка образцов методом КВД приводит к измельчению структуры почти на порядок. При этом сохраняется общая направленность (ориентировка) элементов структуры.

Отметим, что отдельные зёрна ниобия на поверхности исследованных образцов обогащены кислородом (рис. 4.24 *e*).

Кроме того, наблюдается значительное "перемешивание" в слоях меди и ниобия. Границы слоёв теряют чёткость (рис. 4.25). Как следствие, появляются области с равным соотношением данных элементов. Понятие "слой" утрачивает своё значение.



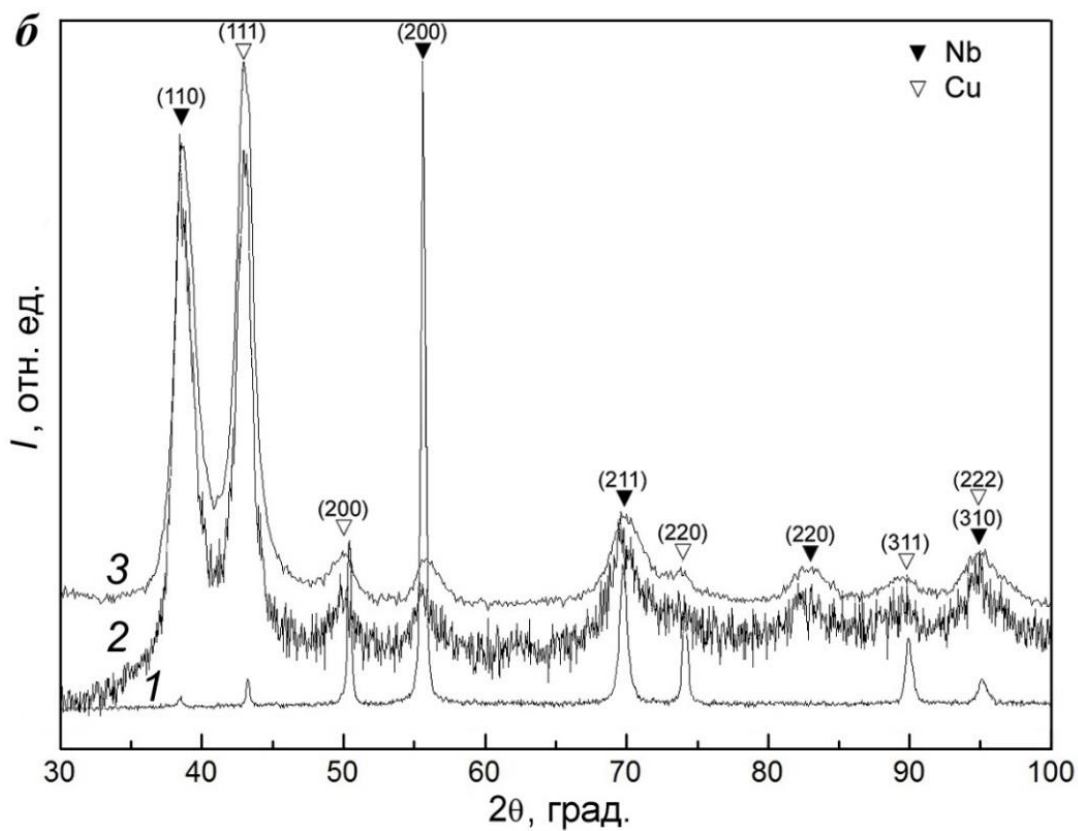
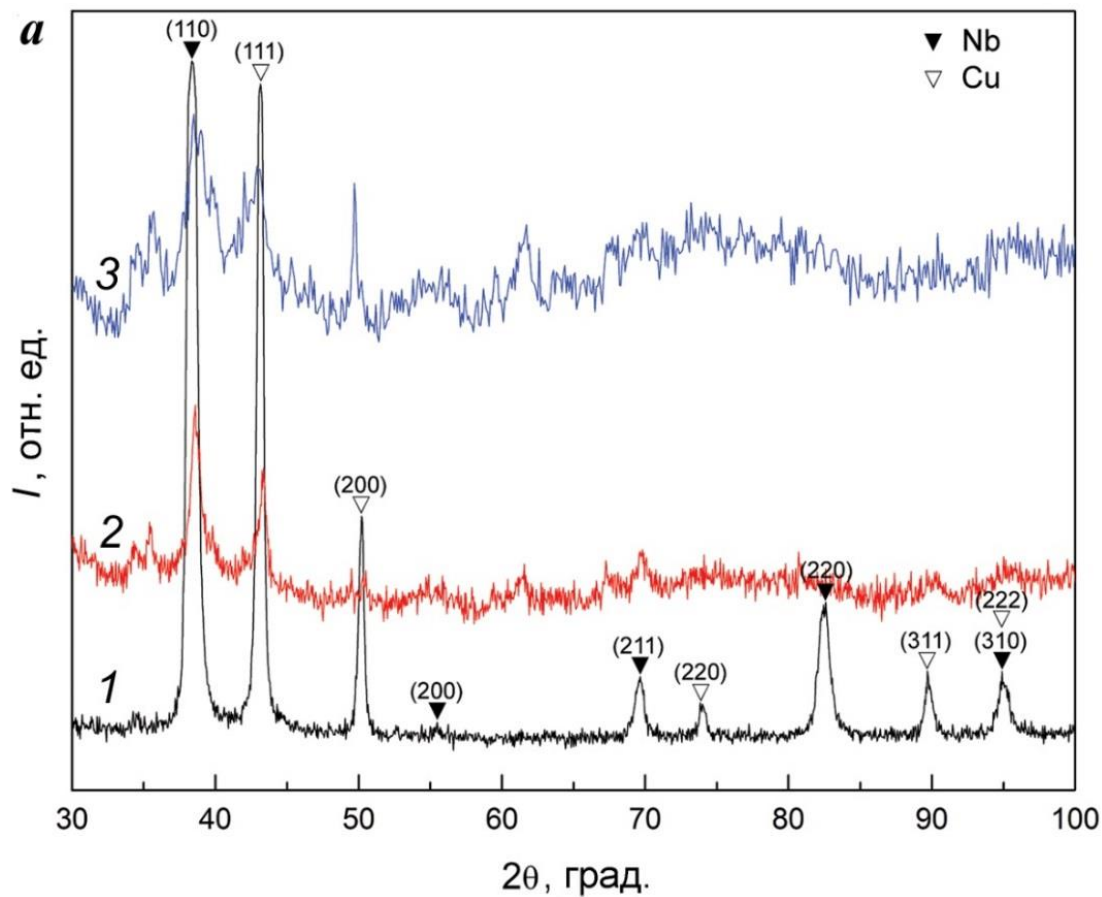
**Рис. 4.24** СП-СПЭМ изображение структуры образца после КВД при  $N = 4$  (*a*) и карты распределения элементов: медь – красный цвет (*б*), ниобий – зелёный цвет (*в*); кислород – синий цвет (*г*), совместное наложение на карту Cu и Nb (*д*), совместное наложение на карту Cu, Nb и O (*е*).



**Рис. 4.25** Увеличенный участок карты распределения элементов в образце после КВД при  $N = 6$ : Cu – красный, Nb – зелёный цвет.

Для того, чтобы комплексно проанализировать последовательность структурно-фазовых превращений при КВД в нанокompозитах Cu-Nb, наряду с ПЭМ проведены исследования методом РСА. На рис. 4.26 представлены рентгенограммы, снятые как с плоскости, так и с торца исследуемых образцов до и после их КВД в камере Бриджмена. Интенсивность  $I$  на рис. 4.26 масштабируется линейно. С помощью стандартных процедур идентификации установлено, что экспериментальный набор линий соответствует линиям меди (ICDD card № 00-004-0836, Fm-3m,  $a = 3.6150 \text{ \AA}$ ) и ниобия (ICDD card № 00-034-0370, Im-3m,  $a = 3.3033 \text{ \AA}$ ).





**Рис. 4.26** Рентгенограммы наноламинатов Cu/Nb 1 – до обработки ( $N = 0$ ) и после КВД: 2 – при  $N = 2$ , 3 – при  $N = 4$  (a – съёмка в плоскость образца, б – в торце).

При сравнении профилей спектров видно, что интенсивность рентгеновских максимумов после деформации снижается. Этот факт может быть связан с интенсивной фрагментацией зёрен и увеличением плотности дефектов. Кроме того часть максимумов "размывается", образуя диффузное гало, что является следствием начавшихся процессов деформационной аморфизации при  $N = 4$ , которые зафиксированы и при ПЭМ-исследованиях (рис. 4.23 *а, б*).

Таким образом, по мере накопления деформации происходит деградация наноламинатной структуры образцов: нарушается регулярность чередования слоёв, наблюдается их раздробление и искривление, отмечен частичный переход системы Cu/Nb из кристаллического состояния к рентгеноаморфному. В качестве предпосылки для образования пересыщенного твёрдого раствора в процессе КВД могут быть сформированы состояния с неоднородным распределением компонентов в объёме материала. С учётом того, что в наноламинате Cu/Nb присутствуют области с разной концентрацией одного из компонентов, это должно в какой-то степени изменить параметр решётки и, соответственно, положение линии на рентгенограмме. Линия сместится в сторону меньших углов, если объём обогащён вторым компонентом. В то же время обеднение остального объёма этим компонентом, вызывает уменьшение параметра, и, следовательно, должно сместить дифракционную линию в сторону больших углов. Данная неоднородность может вызывать незначительное уширение линий на рентгенограмме. На рис. 4.26 линия Cu (200) с увеличением числа оборотов смещается в сторону меньших углов на  $\sim 0.5$  град. В процессе миграции межфазной границы Cu/Nb возможно «встраивание» наноламеллы одного металла в другой с последующим образованием изолированных одноатомных кластеров. Кристаллическая структура искажена в областях кластера и ламеллы, что воспринимается как аморфизация межфазной границы в исследованиях методами ПЭМ высокого разрешения [391].

Пики вблизи 35-38 град. и 63-69 град. на рис. 4.26 *а* могут принадлежать карбиду вольфрама. Его появление на рентгенограммах обусловлено тем, что из него изготовлены бойки камеры Бриджмена, соответственно при больших

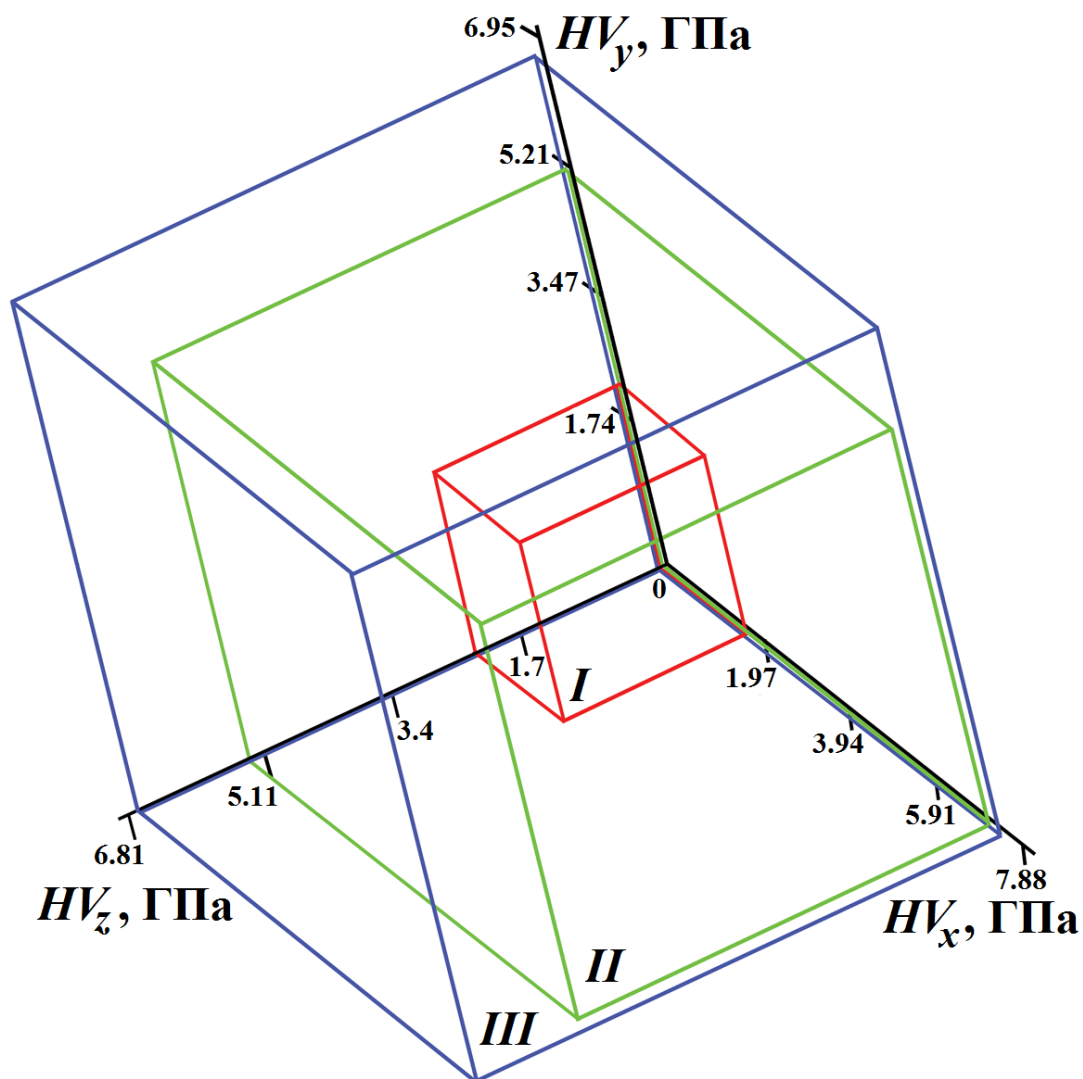
степенях деформации на поверхности деформированных образцов могут наблюдаться следы WC. При сопоставлении результатов РСА, полученных не только с плоскости, но и с торца образца (рис. 4.26 б), видно, что при съёмке в торец (при 35-38 град. и 63-69 град.) линий от фаз карбида вольфрама не наблюдается. Аналогичная ситуация с появлением дополнительных пиков на рентгенограммах Cu-Nb была обнаружена в работе [393].

Появление аморфной фазы в приграничных областях межфазных границ впервые экспериментально установлено в нашем исследовании методами ПЭМ прямого разрешения (рис. 4.23 а,б) и методом РСА (рис. 4.26). Это подтверждает гипотезу авторов работ [389-391] о возможности кластерного строения областей, содержащих одновременно атомы меди и ниобия. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что в достаточно обстоятельной работе [388] аморфных фаз после ИПД Cu/Nb наноламинатов не было обнаружено, но наблюдались неравновесные пересыщенные твёрдые растворы Cu-Nb (до 1.5 ат.% Nb) и Nb-Cu (до 10 ат.% Cu). По всей видимости, заметное расхождение наших результатов и результатов работы [388] связано с тем, что вследствие несколько иных условий ИПД в камере Бриджмена пересыщенные твёрдые растворы в нашем случае оказались менее термодинамически стабильными и претерпевали фазовый переход: кристалл (твёрдый раствор Nb-Cu и/или Cu-Nb)  $\Rightarrow$  аморфная фаза (Nb-Cu и/или Cu-Nb). В нашем случае, очевидно, выполняется соотношение (4.4):

$$U_{SS} > U_{AP}, \quad (4.4)$$

где  $U_{SS}$  и  $U_{AP}$  – свободные энергии неравновесных кристаллических твёрдых растворов и аморфных фаз Cu-Nb и Nb-Cu соответственно. Соотношение (4.4) реализуется при концентрациях твёрдых растворов выше критических. По-видимому, именно такие закритические концентрации растворённого компонента были достигнуты в наших экспериментах, но не были достигнуты в работе [388].

Нами установлен характер изменения микротвёрдости по Виккерсу  $HV$  нанокompозитов Cu-Nb в зависимости от степени деформации (рис. 4.27).



**Рис. 4.27** Поведение микротвёрдости нанокompозитов Cu-Nb в трёх взаимно перпендикулярных направлениях в зависимости от величины деформации: фигура *I* – до обработки ( $N = 0$ ), *II* и *III* – после обработки КВД при  $N = 2$  и  $N = 4$  соответственно.

В исходных образцах до обработки КВД наблюдается анизотропия механической характеристики  $HV$ . При индентировании двух взаимно перпендикулярных торцов значения микротвёрдости несколько выше (см. на оси  $Y$  и  $Z$  рис. 4.27), чем значение  $HV$  плоской поверхности дисковых образцов (см. на ось  $X$ ). На рис. 4.27 видно, что прямоугольный параллелепипед *I* имеет неравными между собой величины рёбер  $HV$ . По мере увеличения деформации отмечен существенный рост микротвёрдости во всех направлениях (см. прямоугольный параллелепипед *II* рис. 4.27). При  $N = 2$  наблюдается

максимальное отличие микротвёрдости на поверхности (значения по оси  $X$ ) по сравнению с торцами (по  $Y$  и  $Z$ ). Иными словами, при  $N = 2$  зафиксирован упрочняющий поверхностный эффект исследуемых наноламинатов. При КВД  $N = 4$  наблюдается переход от анизотропии к изотропии  $HV$  (на рис. 4.27 куб III с равными между собой значениям рёбер  $HV$ ).

Таким образом, мы наблюдаем две стадии упрочнения наноламината при КВД. Сначала происходит заметный рост микротвёрдости (прочности) в условиях сохраняющейся структурной анизотропии, обусловленной исходной пластинообразной формой структурных составляющих композита. Далее, на второй стадии происходит переход к изотропному росту  $HV$  за счёт заметно более однородного распределения по объёму наночастиц  $Cu$  и  $Nb$ , претерпевших под действием КВД трансформацию не только размеров, но и формы наночастиц (деградация наноламинарной структуры). Причиной скачкообразного возрастания  $HV$  являются комплексные изменения в структуре композитов  $Cu-Nb$  по мере усиления степени ИПД, а именно истончение нанослоёв, появление областей аморфной фазы и модификация межфазных границ нанокристаллов  $Cu$  и  $Nb$ , связанная с аморфизацией.

#### 4.4 Выводы

1. Показана эффективность использования КВД в качестве технологии создания двух новых видов высокопрочных композиционных материалов, содержащих аморфную и нанокристаллическую составляющую (при консолидации в камере Бриджмена аморфных лент разного химического состава или наноламинатов системы Cu-Nb), и прогрессивного метода по улучшению их структуры и управлению свойствами.
2. Степень измельчения структуры аморфно-нанокристаллических композитов, полученных при ИПД, зависит от режима обработки и от природы исходных материалов (в частности, от состава АС, температур стеклования и кристаллизации, степени и последовательности их упорядочения), а также преимущественных систем скольжения в образовавшихся кристаллах, энергии дефектов упаковки. Метод КВД способен обеспечить для композитов из АС формирование нанокристаллов в аморфной матрице размером до 5-20 нм. Для наноламинатов Cu-Nb постепенное измельчение нанокристаллической структуры может сопровождаться локальной аморфизацией и сохранением общей ориентированности структурных составляющих.
3. Установлены три стадии эволюции структурно-фазового состояния исследованных композитов, сформированных из АС  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  и  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ . На первой стадии деформации АС ( $N = 1-3$ ), составляющие композит, деформируются достаточно независимо друг от друга, обеспечивая лишь механическое “сцепление” соседних слоёв. На второй стадии КВД ( $N = 4-5$ ) происходит межфазное взаимодействие в тонких приграничных областях с образованием боридных фаз, которое ответственно за эффект неаддитивного (синергийного) упрочнения (т.е. усреднённое значение микротвёрдости композита, превосходит значение  $HV$  его отдельных компонентов – АС, из которых он образован). Наблюдается частичное вихревое перемешивание, однако фрагменты слоистой структуры всё ещё сохраняются. На третьей стадии КВД ( $N = 6-9$ ), по мере увеличения  $N$ , переносимые вихревые потоки вещества коагулируют вплоть до полного перемешивания и образования

гомогенного многокомпонентного сплава. По существу, это приводит к “исчезновению” исходного композита. Режим КВД  $P = 6$  ГПа,  $N = 4-6$ ,  $v = 1$  об/мин обеспечивает компромиссный баланс свойств для АНК на базе АС: удовлетворительную трещиностойкость, высокую твёрдость и оптимальные значения магнитомягких характеристик.

4. Установлено явление повышения трещиностойкости (рост  $K_{Ic}$  на  $\sim 6$  %) консолидированных при КВД аморфно-нанокристаллических композитов из АС  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  и  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$ . Применение ИПД позволило получить на их основе деформационно-индуцированные композиты с удовлетворительными значениями вязкости разрушения в сочетании с высокими показателями твёрдости и магнитомягких характеристик. Даже при высоких степенях деформации ( $N = 7-9$ ) значения  $K_{Ic}$  у композитов на основе АС остаются сопоставимыми с диоксид-циркониевой “керамической сталью” или ламинарными (слоистыми) композитами из оксида Al с диоксидом Zr.

5. Методами ПЭМ высокого разрешения и РСА после значительных величин ИПД ( $N = 4$ ) впервые обнаружено образование в композиционных материалах на основе наноламинатов Cu-Nb областей с аморфной структурой, непосредственно связанных с межфазными границами. Тем самым экспериментально подтверждены предсказания теоретического рассмотрения, проведённого в работах [389-391].

6. Установлено трехкратное увеличение микротвёрдости нанокompозитов системы Cu/Nb в процессе КВД (до обработки  $HV_{Init} = 2.28$  ГПа, а после  $N = 4 - HV_{SPD} = 6.84$  ГПа). Обнаружен двухстадийный переход от анизотропии микротвёрдости в исходном состоянии к изотропии  $HV$  при достижении  $N = 4$ . При  $N = 2$  наблюдается поверхностное упрочнение нанокompозитов системы Cu/Nb: разница между  $HV$  на поверхности и в объёме составляет 29 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны физические принципы создания многообразия АНК с улучшенными свойствами по двум сценариям: а) частичная нанокристаллизация аморфного состояния; б) частичная аморфизация нанокристаллического состояния. Реализация первого сценария осуществлялась альтернативными способами внешнего воздействия на структуру АС на основе железа и кобальта: – отжиг в определённых температурно-временных диапазонах; – импульсное лазерное облучение пространственно-распределённых зон (по поверхности / по объёму) и при выбранных параметрах эксимерного УФ лазера; – КВД при определённых степенях деформации (количестве оборотов подвижной наковальни Бриджмена). Реализация второго сценария осуществлялась путём влияния КВД при заданных параметрах на структуру слоистых наноламинатов Cu-Nb, полученных аккумулирующей прокаткой.
2. Установлено, что при термической обработке изменения механизма кристаллизации АС, фазового состава, морфологии и структурных параметров выделяющихся нанокристаллов существенным образом влияют на механические характеристики АНК. Показано, что отжигом АС в заданных температурно-временных интервалах можно добиться оптимального соотношения и распределения аморфной и кристаллической фаз. Это обеспечит композитному материалу уникальное сочетание механических свойств, т.е. повышенную прочность и, одновременно, сохранение удовлетворительной пластичности.
3. Явление вязко-хрупкого перехода присуще всем исследованным АС на основе переходных металлов. Оно проходит в одну или две стадии в зависимости от их химического состава, скорости закалки и режима отжига. Данный переход является мерой релаксационных процессов и показателем температурно-временной стабильности АС. Установлено, что явление охрупчивания для АС типа металл-металлоид обусловлено рядом факторов, связанных между собой: снижение склонности к пластическому течению в



аморфной матрице; резкое уменьшение сопротивления развитию магистральных квазихрупких трещин; наличие напряжений, вызванных структурным, композиционным или магнитным видом неоднородности. Обнаружено, что присутствие в составе АС нескольких металлоидов при приблизительно равном соотношении железа и кобальта способствует смещению охрупчивания в сторону бóльших температур. Снижение концентрации никеля в АС системы Fe-Ni-V также приводит к сдерживанию вязко-хрупкого перехода.

4. Установлены главные причины эффектов упрочнения АНК, полученных при отжиге АС, при объёмной доле кристаллов  $V_v \leq 0.5$ : а) разница между модулями упругости аморфной и нанокристаллической фаз; б) взаимодействие полос сдвига с нанокристаллами, выделяющимися в аморфной матрице. Предложена классификация актов данного взаимодействия в АНК на основании анализа структурных ПЭМ-изображений: поглощение, огибание, первичная и вторичная аккомодация, перерезание, торможение. Выявлено, что приоритетной причиной реализации того или иного акта является размер наночастиц. К факторам, окончательно определяющим характер взаимодействия полос сдвига и наночастиц, следует отнести: длительность отжига, тип кристаллической решётки нанокристаллов, скорость движения полос сдвига, их взаимная ориентация с наночастицами, химический состав выделяющихся фаз.
5. Обнаружен пластифицирующий эффект (возрастание параметра трещиностойкости) в области температур перехода в аморфно-нанокристаллическое состояние для АС на основе железа и кобальта. Проведён анализ структурных параметров, соответствующих данному явлению. Предложен оригинальный механизм торможения развивающихся квазихрупких трещин в окрестности наночастиц, обогащённой атомами металлоидов.

6. Установлена корреляция между изменением магнитных свойств и структурно-фазовыми состояниями сплавов  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  и  $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  при нагреве. Уровень магнитных характеристик АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  приемлем на практике при сохранении вязкого состояния после отжига  $T_{an} \leq 538$  К,  $t_{\text{выд}} = 10$  мин. Выявлено, что обработка при  $T_{an} = 713\text{-}748$  К,  $t_{\text{выд}} = 10$  мин эффективна для преобразования структуры АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  в аморфно-нанокристаллическое состояние с сохранением высокого уровня механических ( $HV \approx 16$  ГПа,  $K_{1c} \approx 12.5$  МПа·м<sup>1/2</sup>), магнитных ( $H_c \approx 11$  мЭ,  $\sigma_s \approx 53$  Гс·см<sup>3</sup>/Г) и коррозионных свойств. Для АС  $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  режим отжига  $T_{an} = 833$  К,  $t_{\text{выд}} = 1.5$  ч способствует достижению оптимального комплекса характеристик – максимальной твёрдости, удовлетворительной трещиностойкости, хороших магнитомягких параметров ( $HV = 13$  ГПа,  $K_{1c} = 22.3$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $H_c = 2.5$  А/м,  $B_s = 1.24$  Тл).
7. Показано, что АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  исключительно стойкий по коррозионно-электрохимическим свойствам в широком интервале температур. Ключевыми факторами, обуславливающими такое поведение в агрессивной среде, являются наличие хрома в составе, способствующего улучшению пассивационных характеристик, и особенности гомогенной структуры АС. Выявлено, что в процессе электрохимического воздействия происходит быстрое образование на поверхности отожжённого АС бездефектной оксидной плёнки с высокими защитными свойствами.
8. Изучена морфология микроотпечатков после индентирования на эластичной подложке ленточных АС (Co-Fe-Cr-Si-B, Fe-Ni-B, Fe-Cr-B), подвергнутых термической обработке. Обнаружены характерные видоизменения картин их деформации и разрушения при переходе из аморфного в кристаллическое состояние. На основании составленного с учётом соответствующих температурных интервалов «атласа» зон локального нагружения (наличие / отсутствие полос сдвига, трещин, их взаимное расположение) при разных нагрузках возможно дать приближённую экспресс-оценку структурного состояния сплавов.

9. Для группы АС реализован двухэтапный методический подход к лазерной обработке по принципу «численное моделирование для определения параметров лазерного воздействия → опытная реализация облучения по рассчитанным параметрам». Использование расчётных температурных полей при лазерном нагреве позволяет прогнозировать механические свойства, структурные изменения в АС в зависимости от их теплофизических свойств и энергетических характеристик лазерной установки. Даны рекомендации по режиму обработки АС в пределах аморфного состояния малыми дозами лазерного излучения (до 100 импульсов) для снятия внутренних закалочных напряжений и снижения магнитных потерь: при фиксированных параметрах эксимерного УФ лазера ( $\lambda = 248$  нм,  $\tau = 20$  нс,  $f = 2$  Гц,  $R_s = 4.2$  мм) энергию импульсов  $E$  можно варьировать, но она не должна превышать 155 мДж для АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ ;  $\leq 120$  мДж – для  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$  и  $\leq 40$  мДж – для АС  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ . Увеличение установленных значений  $E$  спровоцирует кристаллизацию, что может быть использовано на практике для изменения конфигураций чередующихся зон аморфной и кристаллической составляющей по поверхности и сечению лент АС.
10. Показано, что импульсным лазерным нагревом можно достигать кристаллизации в тонком поверхностном слое АС, формировать двухслойные, "сэндвичевые" структуры типа "кристаллическое-аморфное-кристаллическое", регулировать толщину кристаллического слоя и его фазовый состав, целенаправленно создавать АНК с определённым соотношением структурных составляющих и заданными свойствами. Установлена связь между структурно-фазовыми превращениями при лазерной обработке АС на основе переходных металлов и откликом их механических свойств. Предсказанное теоретически лазерное упрочнение исследуемых АС на основе компьютерного моделирования реализовано на практике, в частности при облучении эксимерным УФ лазером АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  зафиксировано двухстадийное увеличение микротвёрдости на  $\sim 20$  %.

11. Короткоимпульсная лазерная обработка магнитомягких АС системы Fe-Ni-B может быть использована как альтернативный метод оксидирования, способствующий формированию на поверхности прочной оксидной плёнки с высоким омическим сопротивлением. Данная технология создания резистивных слоёв позволит уменьшить потери мощности в сердечниках трансформаторов, где находят применение АС. Показано, что лазерная модификация АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  при малых дозах (до 200 импульсов) способствует улучшению качества поверхности, частично устраняя шероховатости, поры и снимая остаточные напряжения. Обработка эксимерным УФ лазером при  $f = 2$  Гц,  $E = 150$  мДж,  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup> в диапазоне  $0 < n \leq 500$  имп перспективна для повышения прочностных качеств, упругости и сохранения ненулевой пластичности АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ . При  $n = 200$  имп прирост его твёрдости и модуля упругости составляет 8-10 %, а при  $n = 500$  имп – 23-25 %.
12. Получены три вида композитов (плотно покрытые, полосовые, шахматные) представляющих собой аморфную матрицу, армированную кристаллическими областями, которые были сформированы в заданных технологических позициях по поверхности и в объёме АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  за счёт селективного воздействия эксимерного УФ лазера. Установлено, что чередование в шахматном порядке кристаллических и аморфных зон в соотношении 1:5 по объёмной доле, является оптимальным для сочетания высокой прочности и удовлетворительной пластичности АНК. Показано, что режим облучения АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  в диапазоне частот  $2 \text{ Гц} \leq f \leq 20 \text{ Гц}$  (при  $n = 100$  имп,  $E = 150$  мДж,  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>) улучшает и поддерживает высокие значения микротвёрдости  $HV = 9.12-9.45$  ГПа при сохранении аморфности в структуре.
13. Изучен эффект неоднородного травления АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ . Металлографически визуализируются дефекты атомного уровня локализации. Рассмотрена их связь с неоднородной пластической деформацией. Полученные фигуры травления соответствуют протяжённым

дефектам аморфной структуры. Установлено, что интенсивное химическое травление сильнолокализованных полос сдвига, сформировавшихся при деформации, обусловлено сегрегацией атомов металлоидов (бора и кремния) на неконтактной поверхности ленты АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ . Выявлены закономерности распространения полос сдвига в АС при КВД. На ранних стадиях деформации ( $N < 1$ ) обнаружено формирование двух морфологических типов полос сдвига – радиальных и дуговых.

14. Изучено поведение комплекса свойств АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  при КВД в сопоставлении с последовательностью их структурно-фазовых превращений. Установлены два упрочняющих эффекта в консолидированных образцах при  $N = 1/2$  и  $N = 2$ . Рост микротвёрдости на начальной стадии ИПД обусловлен выделением тепла при КВД и соответствующим эффектом низкотемпературного упрочнения АС. Второй пик  $HV$  связан с началом нанокристаллизации и оптимальным распределением кристаллов в аморфной матрице. Обработка КВД при  $P = 4$  ГПа и  $N = 2-3$  сохраняет высокий уровень магнитных и коррозионных свойств сплава  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  при его переводе в нанокристаллическое состояние. В процессе электрохимического воздействия на поверхности сплава, деформированного при  $0 < N < 3$ , возможно образование оксидных слоёв  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , обеспечивающих стойкость к процессам коррозии.
15. Доказана эффективность использования КВД в качестве технологии создания двух новых видов высокопрочных композитных материалов, содержащих аморфную и нанокристаллическую составляющую (при консолидации в камере Бриджмена аморфных лент разного химического состава или наноламинатов системы Cu-Nb), и прогрессивного метода по улучшению их структуры и управлению свойствами. Показано, что КВД деформационно-индуцированных композитов из АС обеспечивает формирование нанокристаллов в аморфной матрице размером до 5-20 нм. Для наноламинатов Cu-Nb постепенное измельчение нанокристаллической

структуры сопровождается локальной аморфизацией и сохранением общей ориентированности структурных составляющих.

16. Установлены три стадии эволюции структурно-фазового состояния композитов, сформированных из АС  $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  и  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{10.3}\text{B}_{17.2}$ . На первой стадии ( $N = 1-3$ ) АС, составляющие композит, деформируются достаточно независимо друг от друга, обеспечивая лишь механическое “сцепление” соседних слоёв. На второй стадии КВД ( $N = 4-5$ ) происходит межфазное взаимодействие в тонких приграничных областях с образованием боридных фаз, которое ответственно за эффект неаддитивного (синергийного) упрочнения (т.е. усреднённое значение микротвёрдости композита, превосходит значение  $HV$  его отдельных компонентов – АС, из которых он образован). Наблюдается частичное вихревое перемешивание, однако фрагменты слоистой структуры ещё сохраняются. На третьей стадии ( $N = 6-9$ ) переносимые вихревые потоки вещества коагулируют вплоть до полного перемешивания и образования гибридного гомогенного многокомпонентного сплава. Режим КВД  $P = 6$  ГПа,  $N = 4-6$ ,  $v = 1$  об/мин обеспечивает компромиссный баланс свойств для АНК на базе АС: удовлетворительную трещиностойкость, высокую твёрдость и оптимальные значения магнитомягких характеристик.
17. Методами ПЭМ высокого разрешения и РСА в композите на основе наноламинатов Cu-Nb после значительных степеней деформации при КВД ( $N = 4$ ) впервые обнаружено образование областей с аморфной структурой, непосредственно связанных с межфазными границами. Установлено трехкратное увеличение микротвёрдости нанокompозитов Cu/Nb в процессе КВД (до обработки  $HV_{\text{init}} = 2.28$  ГПа, а после  $N = 4$   $HV_{\text{SPD}} = 6.84$  ГПа). Обнаружен двухстадийный переход от анизотропии микротвёрдости в исходном состоянии к изотропии  $HV$  при достижении  $N = 4$ . При  $N = 2$  наблюдается поверхностное упрочнение нанокompозитов Cu/Nb: разница между  $HV$  на поверхности и в объёме составляет 29 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер, А.М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения / А.М. Глезер // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182, № 5. – С. 559-566.
2. Глезер, А.М. Методы упрочнения современных материалов путём экстремальных воздействий / А.М. Глезер // Проблемы чёрной металлургии и материаловедения. – 2021. – № 3. – С. 81-89.
3. Edalati, K. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances / K. Edalati, A. Bachmaier, V.A. Beloshenko [et al.] // Materials Research Letters. – 2022. – Vol. 10, N 4. – P. 163-256.
4. Валиев, Р.З. Объёмные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения / Р.З. Валиев, А.П. Жилияев, Т.Дж. Лэнгдон – Санкт-Петербург: Эко-Вектор, 2017. – 480 с.
5. Хомич, В.Ю. Механизмы и модели прямого лазерного наноструктурирования материалов / В.Ю. Хомич, В.А. Шмаков // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185, № 5. – С. 489-499.
6. Huang, M. Large area uniform nanostructures fabricated by direct femtosecond laser ablation / M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng [et al.] // Optics Express. – 2008. – Vol. 16, N 23. – P. 19354-19365.
7. Завестовская, И.Н. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов / И.Н. Завестовская // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40, № 11. – С. 942-954.
8. Глезер, А.М. Нанокристаллы, закалённые из расплава / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 360 с.
9. Абросимова, Г.Е. Эволюция структуры аморфных сплавов / Г.Е. Абросимова // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 12. – С. 1265-1281.
10. Greer, A.L. Metallic glasses / A.L. Greer // In: Physical metallurgy. 5th edition. D.E. Laughlin, K. Hono (Eds.) – Oxford, UK: Elsevier, 2014. – Vol. 1. – P. 305-385.
11. Быков, Ю.А. Способы получения конструкционных наноматериалов (в 2-х частях) / Ю.А. Быков, С.Д. Карпухин // Наноинженерия. – 2012. – № 6. – С. 11-20; № 7. – С. 25-34.

12. Пермякова, И.Е. Аморфно-нанокристаллические композиты: получение, структура, свойства / И.Е. Пермякова, А.М. Глезер // В кн.: «Перспективные материалы и технологии»: монография в 2 томах. Под ред. чл.-корр. В.В. Рубаника. – Витебск: УО "ВГТУ", 2019. – Т. 1, Гл. 1. – С. 5-21.
13. Глезер, А.М. Получение наноструктурных металлических материалов методом закалки из расплава / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова // В кн.: «Перспективные материалы»: учебное пособие. Под ред. Д.Л. Мерсона. – Тольятти: ТГУ, 2011. – Т. IV, Гл. 1. – С. 5-88.
14. Greer, A.L. Shear bands in metallic glasses / A.L. Greer, Y.Q. Cheng, E. Ma // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2013. – Vol. 74. – P. 71-132.
15. Khonik, V. Metallic glasses: A new approach to the understanding of the defect structure and physical properties / V. Khonik, N. Kobelev // *Metals*. – 2019. – Vol. 9, N 5, Art. No. 605. – P. 1-21.
16. Spaepen, F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses / F. Spaepen // *Acta Materialia*. – 1977. – Vol. 25. – P. 407-415.
17. Глезер, А.М. Механическое поведение аморфных сплавов / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.Е. Громов, В.В. Коваленко – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2006. – 416 с.
18. Глезер, А.М. Температурно-временная стабильность аморфных сплавов / А.М. Глезер, А.И. Потекаев, А.О. Черетаева – Томск: Изд-во НТЛ, 2015. – 192 с.
19. Egami, T. Mechanical properties of metallic glasses / T. Egami, T. Iwashita, W. Dmowski // *Metals*. – 2013. – Vol. 3, N 1. – P. 77-113.
20. Abrosimova, G.E. Phase transformations upon crystallization of amorphous Al-Ni-Re alloys / G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, I.I. Zver'kova, Y.V. Kir'yanov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2002. – Vol. 94, N 1. – P. 102-107.
21. Louzguine, D.V. Nanoparticles with icosahedral symmetry in Cu-based bulk glass former induced by Pd addition / D.V. Louzguine, A. Inoue // *Scripta Materialia*. – 2003. – Vol. 48, N 9. – P. 1325-1329.
22. Herzer, G. Modern soft magnets: amorphous and nanocrystalline materials / G. Herzer // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61, N 3. – P. 718-734.



23. Inoue, A. Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloy / A. Inoue // *Nanostructured Materials*. – 1995. – Vol. 6, N 1-4. – P. 53-64.
24. Moradi, S. Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: Effects of laser parameters on superhydrophobicity / S. Moradi, S. Kamal, P. Englezos, S.G. Hatzikiriakos // *Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 24, N 41, Art. No. 415302. – P. 1-12.
25. Lutey, A.H.A. Towards laser-textured antibacterial surfaces / A.H.A. Lutey, L. Gemini, L. Romoli [et al.] // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8, N 1, Art. No. 10112. – P. 1-10.
26. Ou, Z. The fluence threshold of femtosecond laser blackening of metals: The effect of laser-induced ripples / Z. Ou, M. Huang, F. Zhao // *Optics and Laser Technology*. – 2016. – Vol. 79. – P. 79-87.
27. Yao, J. Selective appearance of several laser-induced periodic surface structure patterns on a metal surface using structural colors produced by femtosecond laser pulses / J. Yao, C. Zhang, H. Liu [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258, N 19. – P. 7625-7632.
28. Drevinskas, R. Ultrafast laser-induced metasurfaces for geometric phase manipulation / R. Drevinskas, M. Beresna, J. Zhang [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2017. – Vol. 5, N 1, Art. No. 1600575. – P. 1-7.
29. Пермякова, И.Е. Влияние лазерного излучения на структуру и свойства аморфных сплавов (ОБЗОР) / И.Е. Пермякова // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2018. – Т. 82, № 9. – С. 1197-1206.
30. Павлов, В.А. Высокие пластические деформации и природа аморфизации и диспергирования кристаллических систем / В.А. Павлов // *Физика металлов и металловедение*. – 1989. – Т. 67, Вып. 5. – С. 924-944.
31. Segal, V.M. Fundamentals and engineering of severe plastic deformation / V.M. Segal, I.J. Beyerlein, C.N. Tome [et al.] – New York, USA: Nova Science Publ., 2010. – 542 p.

32. Глезер, А.М. Физика больших пластических деформаций / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 721-725.
33. Татьянанин, Е.В. Получение аморфного сплава TiNi при деформации сдвигом под давлением / Е.В. Татьянанин, В.Г. Курдюмов, В.Б. Фёдоров // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 62, № 1. – С. 133-137.
34. Brailovski, V. Structure and properties of the Ti-50 at.% Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing / V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, I.Y. Khmelevskaya [et al.] // Materials Transaction JIM. – 2006. – Vol. 47, N 3. – P. 795-804.
35. Татьянанин, Е.В. Аморфные полосы сдвига в деформированном TiNi-сплаве / Е.В. Татьянанин, Н.Ф. Боровиков, В.Г. Курдюмов, В.Л. Инденбом // Физика твёрдого тела. – 1997. – Т. 39, № 7. – С. 1237-1243.
36. Прокошкин, С.Д. Эволюция структуры при интенсивной пластической деформации сплавов с памятью формы на основе никелида титана / С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, С.В. Добаткин [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97, № 6 – С. 84-91.
37. Зельдович, В.И. Формирование аморфной структуры в никелиде титана при пластической деформации / В.И. Зельдович, Н.Ю. Фролова, В.П. Пилюгин [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 99, № 4. – С. 90-100.
38. Прокошкин, С.Д. Особенности формирования структуры никелида титана при ТМО, включающей холодную пластическую деформацию от умеренной до интенсивной / С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, А.В. Коротыцкий [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 110, № 3. – С. 305-320.
39. Столяров, В.В. Формирование высококоэрцитивного состояния в сплаве PrFeB методом интенсивной пластической деформации кручением / В.В. Столяров, А.Г. Попов, Д.В. Гундеров [и др.] // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. – 1997. – № 9. – С. 58-60.
40. Гундеров, Д.В. Фазовые превращения в кристаллическом и аморфном сплаве Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, подвергнутом интенсивной пластической деформации / Д.В. Гундеров,

А.Г. Попов, Н.Н. Щеголева [и др.] // Сб. «Проблемы нанокристаллических материалов». Под ред. В.В. Устинова, Н.И. Носковой – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – С. 358-367.

41. Носова, Г.И. Наблюдение аморфно – кристаллических фазовых переходов при мегапластической деформации сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  / Г.И. Носова, А.В. Шалимова, Р.В. Сундеев, А.М. Глезер // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 6. – С. 1111-1119.

42. Глезер, А.М. Фазовые превращения в кристаллическом сплаве Ti-Ni-Cu в процессе мегапластической деформации / А.М. Глезер, Г.И. Носова, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2010. – Т. 74, № 11. – С. 1576-1582.

43. Sherif El-Eskandarany, M. Cyclic phase transformations of mechanically alloyed  $Co_{75}Ti_{25}$  powders / M. Sherif El-Eskandarany, K. Aoki, K. Sumiyama, K. Suzuki // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50, N 5. – P. 1113-1123.

44. Глезер, А.М. Перспективные материалы на основе системы Cu-Nb: получение, свойства, применение / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова // В кн. «Перспективные материалы и технологии»: монография в 2 томах. Под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО "ВГТУ", 2017. – Т. 2, Гл. 3 – С. 54-72.

45. Путилов, А.В. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли / А.В. Путилов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 9-10. – С. 6-11.

46. Li, F.C. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications / F.C. Li, T. Liu, J.Y. Zhang // Materials Today Advances. – 2019. – Vol. 4, Art. No. 100027. – P. 1-20.

47. Permyakova, I. Amorphous-nanocrystalline composites prepared by high-pressure torsion / I. Permyakova, A. Glezer // Metals. – 2020. – Vol. 10, N 4, Art. No. 511. – P. 1-19.

48. Aronin, A. Specific features of structure transformation and properties of amorphous-nanocrystalline alloys / A. Aronin, G. Abrosimova // Metals. – 2020. – Vol. 10, N 3, Art. No. 358. – P. 1-34.

49. Fan, C. Ductility of bulk nanocrystalline composites and metallic glasses at room temperature / C. Fan, A. Inoue // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 77, N 1. – P. 46-48.
50. Klement, W. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys / W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez // *Nature*. – 1960. – Vol. 187. – P. 869-870.
51. Duwez, P. Metallic glasses-historical background / P. Duwez // In: *Glassy Metals I: Ionic Structure, Electronic Transport, and Crystallization*. H.-J. Güntherodt, H. Beck (Eds.) – Heidelberg, Germany: Springer, 1981. – Vol. 46, Ch. 2. – P. 19-23.
52. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото // Под ред. Ц. Масумото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
53. Аморфные металлические сплавы: Сб. науч. тр. / Под ред. Ф.Е. Люборского. – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.
54. Быстрозакалённые металлы: Сб. науч. тр. / Под ред. Б. Кантора. – М.: Металлургия, 1983. – 470 с.
55. Khan, M.M. Recent advancements in bulk metallic glasses and their applications: a review / M.M. Khan, A. Nemati, Z.U. Rahman [et al.] // *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. – 2018. – Vol. 43, N 3. – P. 1-36.
56. Ковнеристый, Ю.К. Механическое поведение массивных аморфных сплавов (ОБЗОР) / Ю.К. Ковнеристый, А.М. Глезер, И.Е. Пермякова // *Деформация и разрушение материалов*. – 2006. – № 11. – С. 2-12.
57. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 224 с.
58. Головин, Ю.И. Основы нанотехнологий / Ю.И. Головин – М.: Машиностроение, 2012. – 656 с.
59. Андриевский, Р.А. Наноматериалы на металлической основе в экстремальных условиях / Р.А. Андриевский – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. – 102 с.
60. Колмаков, А.Г. Основы технологий и применение наноматериалов / А.Г. Колмаков, С.М. Баринов, М.И. Алымов – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 208 с.

61. Глезер, А.М. Термическая стабильность металлических стекол (ОБЗОР). Часть 1. / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова // *Материаловедение*. – 2006. – № 8. – С. 23-29.
62. Глезер, А.М. Термическая стабильность металлических стекол (ОБЗОР). Часть 2. / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова // *Материаловедение*. – 2006. – № 9. – С. 30-36.
63. Глезер, А.М. Вязко-хрупкий переход и температурно-временная стабильность аморфных сплавов / А.М. Глезер, Е.Н. Блинова, И.Е. Пермякова, А.О. Черетаева // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2015. – Т. 79, № 9. – С. 1288-1293.
64. Глезер, А.М. К вопросу о физическом критерии температурно-временной стабильности механического поведения аморфных сплавов / А.М. Глезер, Е.Н. Блинова, И.Е. Пермякова, Н.А. Шурыгина // *Деформация и разрушение материалов*. – 2015. – № 3. – С. 2-6.
65. Кекало, И.Б. Процессы структурной релаксации и физические свойства аморфных сплавов / И.Б. Кекало – М.: Изд. дом МИСиС, 2016. – Т. 2. – 834 с.
66. Wang, W.H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses / W.H. Wang // *Progress in Materials Science*. – 2012. – Vol. 57. – P. 487-656.
67. Mitrofanov, Yu.P. Interrelationship between heat release and shear modulus change due to structural relaxation of bulk metallic glasses / Yu.P. Mitrofanov, D.P. Wang, W.H. Wang, V.A. Khonik // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 677. – P. 80-86.
68. Митрофанов, Ю.П. Сдвиговая упругость как интегральный индикатор структурной релаксации металлических стёкол: специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»: автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора физико-математических наук / Митрофанов Юрий Петрович – Воронеж. ВГПУ, 2019. – 35 с. – Текст непосредственный.
69. Могильников, П.С. Закономерности влияния процессов структурной релаксации на магнитные свойства и механическое поведение аморфных сплавов

на основе кобальта с очень низкой магнитострикцией ( $\lambda_s < 10^{-7}$ ): специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»: автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук / Могильников Павел Сергеевич – М.: МИСиС, 2016. – 23 с. – Текст непосредственный.

70. Пермякова, И.Е. Влияние внешних воздействий на магнитные свойства и коррозионную стойкость аморфного сплава  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  / И.Е. Пермякова, А.М. Глезер, Е.С. Савченко, И.В. Щетинин // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2017. – Т. 81, № 11. – С. 1458-1465.

71. Nabiałek, M. An investigation into the effect of isothermal annealing on the structure (XRD), microstructure (SEM, TEM) and magnetic properties of amorphous ribbons and bulk amorphous plates / M. Nabiałek, P. Pietrusiewicz, K. Błoch, M. Szota // International Journal of Materials Research. (formerly Z. Metallkd.) – 2015. – Vol. 106, N 7. – P. 682-688.

72. Носкова, Н.И. Особенности структуры и магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа и кобальта в зависимости от условий нанокристаллизации / Н.И. Носкова, В.В. Шулика, А.Г. Лаврентьев [и др.] // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75, Вып. 10. – С. 61-65.

73. Ushakov, I.V. Influence of etching and annealing on evolution of surface structure of metallic glass / I.V. Ushakov, V.A. Feodorov, I. Permyakova // Proceedings of SPIE (The International Society for Optical Engineering). – 2004. – Vol. 5400. – P. 265-268.

74. Пустов, Ю.А. Состояние поверхности и устойчивость к питтинговой коррозии аморфных сплавов на основе железа после изотермического отжига / Ю.А. Пустов, Ю.В. Балдохин, П.Я. Колотыркин, В.П. Овчаров // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 6. – С. 565-576.

75. Жданова, Л.И. Влияние термообработки на электрохимическое поведение и каталитическую активность аморфных лент сплава  $\text{Fe}_{76.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{13.8}\text{B}_{6.1}$  / Л.И. Жданова, В.И. Ладьянов, В.А. Волков, Е.Х. Шарипова // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 6. – С. 577-580.

76. Коч, К. Конструкционные нанокристаллические материалы: научные основы и приложения / К. Коч, И. Овидько, С. Сил, С. Вепрек // Пер. с англ., под ред. М.Ю. Гуткина – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 448 с.
77. Бриджмен, П.У. Исследования больших пластических деформаций и разрыва: влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов / П.У. Бриджмен // Пер. с англ., под ред. Л.Ф. Верещагина – М.: КД Либроком, 2010. – 444 с.
78. Koehler, J.S. Attempt to design a strong solid / J.S. Koehler // *Physical Review B*. – 1970. – Vol. 2, N 2. – P. 547-551.
79. Lehoczky, S.L. Retardation of dislocation generation and motion in thin-layered metal laminates / S.L. Lehoczky // *Physical Review Letters*. – 1978. – Vol. 41, N 26. – P. 1814-1818.
80. Lehoczky, S.L. Strength enhancement in thin-layered Al-Cu laminates // S.L. Lehoczky // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – Vol. 49, N 11. – P. 5479-5485.
81. Shinn, M. Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices / M. Shinn, L. Hultman, S.A. Barnett // *Journal of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7, N 4. – P. 901-911.
82. Barnett, S.A. Deposition and mechanical properties of superlattice thin films / S.A. Barnett // In: *Physics of thin films. Mechanic and dielectric properties. Advances in research and development*. M.H. Francombe, J.A. Vossen (Eds.) – New York, USA: Academic Press, 1993. – Vol. 17. – P. 1-77.
83. Vepřek, S. The search for novel, superhard materials / S. Vepřek // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1999. – Vol. 17, N 5. – P. 2401-2420.
84. Hovsepian, P.E. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings / P.E. Hovsepian, D.B. Lewis, W.-D. Münz // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 133-134. – P. 166-175.
85. Barnett, S.A. Stability of nanometer-thick layers in hard coatings / S.A. Barnett, A. Madan, I. Kim, K. Martin // *MRS Bulletin*. – 2003. – Vol. 28, N 3. – P. 169-172.
86. Chung, Y.-W. Superhard coating materials / Y.-W. Chung, W.D. Sproul // *MRS Bulletin*. – 2003. – Vol. 28, N 3. – P. 164-168.

87. Münz, W.-D. Large-scale manufacturing of nanoscale multilayered hard coatings deposited by cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering / W.-D. Münz // MRS Bulletin. – 2003. – Vol. 28, N 3. – P. 173-179.
88. Vasiliev, S.V. Fabrication of consolidated layered samples by high-pressure torsion processing of rapidly solidified Al-based ribbons with amorphous and crystalline structures / S.V. Vasiliev, A.I. Limanovskii, V.M. Tkachenko [et al.] // Materials Today Communications. – 2020. – Vol. 24, N 2, Art. No. 101080. – P. 1-6.
89. Vasiliev, S.V. Amorphous-crystalline Al-based laminates with enhanced plasticity produced by high pressure torsion / S.V. Vasiliev, A.I. Limanovskii, V.M. Tkachenko [et al.] // Materials Letters. – 2022. – Vol. 318, Art. No. 132155. – P. 1-3.
90. Sundeev, R.V. Effect of high-pressure torsion on the structure and properties of the natural layered amorphous-crystalline  $Ti_2NiCu$  composite / R.V. Sundeev, A.V. Shalimova, N.N. Sitnikov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Art. No. 156273. – P. 1-9.
91. Штремель, М.А. Прочность сплавов / М.А. Штремель // Ч. 2. Деформация: Учебник для ВУЗов. – М.: МИСиС, 1997. – 537 с.
92. Valiev, R.Z. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe // Journal of Materials Research. – 2002. – Vol. 17, N 1. – P. 5-8.
93. Wang, Y. High tensile ductility in a nanostructured metal / Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma // Nature. – 2002. – Vol. 419. – P. 912-915.
94. Валиев, Р.З. Новые исследования парадокса прочности и пластичности в наноматериалах / Р.З. Валиев // Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия. – 2020. – Т. 7, Вып. 1. – С. 112-127.
95. Koch, C.C. Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals / C.C. Koch // Scripta Materialia. – 2003. – Vol. 49, N 7. – P. 657-662.
96. Ovid'ko, I.A. Review on superior strength and enhanced ductility of metallic nanomaterials / I.A. Ovid'ko, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu // Progress in Materials Science. – 2018. – Vol. 94. – P. 462-540.



97. Morris, D.G. Mechanical behaviour of nanostructured materials / D.G. Morris // In: Materials Science Foundations, Series No. 2, M. Magini, F.H. Wohlbier (Eds.) – Uetikon-Zurich, Switzerland: Trans. Tech. Publication, 1998. – 86 p.
98. Ovid'ko, I.A. Superplasticity and ductility of superstrong nanomaterials / I.A. Ovid'ko // Reviews on Advanced Materials Science. – 2005. – Vol. 10, N 2. – P. 89-104.
99. Yoshizawa, Y. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64, N 10. – P. 6044-6046.
100. McHenry, M.E. Amorphous and nanocrystalline materials for application as soft magnet / M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin // Progress in Materials Science. – 1999. – Vol. 44. – P. 291-433.
101. Gheiratmand, T. Finemet nanocrystalline soft magnetic alloy: Investigation of glass forming ability, crystallization mechanism, production techniques, magnetic softness and the effect of replacing the main constituents by other elements / T. Gheiratmand, H.R. Madaah Hosseini // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 408. – P. 177-192.
102. Churyukanova, M. The effect of heat treatment on magnetic and thermal properties of Finemet-type ribbons and microwires / M. Churyukanova, S. Kaloshkin, E. Shuvaeva [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 492, Art. No. 165598. – P. 1-5.
103. Herzer, G. Amorphous and nanocrystalline materials. / G. Herzer // In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology. K.H.J. Buschow (Ed.) – New York, USA: Elsevier Science Ltd., 2001. – P. 149-157.
104. Ashby, M.F. Metallic glasses as structural materials / M.F. Ashby, A.L. Greer // Scripta Materialia. – 2006. – Vol. 54, N 3. – P. 321-326.
105. Лихачёв, В.А. Принципы организации аморфных структур / В.А. Лихачёв, В.Е. Шудегов – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 1999. – 228 с.
106. Trexler, M.M. Mechanical properties of bulk metallic glasses / M.M. Trexler, N.N. Thadhani // Progress in Materials Science. – 2010. – Vol. 55. – P. 759-839.

107. Schuh, C.A. Mechanical behavior of amorphous alloys / C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55, N 12. – P. 4067-4109.
108. Amorphous and nanocrystalline materials: preparation, properties, and applications / A. Inoue, K. Hashimoto (Eds.) – Berlin, Heidelberg, Germany: Springer, 2001. – 206 p.
109. Louzguine-Luzgin, D.V. Mechanical properties and deformation behavior of bulk metallic glasses / D.V. Louzguine-Luzgin, L.V. Louzguina-Luzgina, A.Y. Churyumov // *Metals*. – 2013. – Vol. 3, N 1. – P. 1-22.
110. Eckert, J. Mechanical properties of bulk metallic glasses and composites / J. Eckert, J. Das, S. Pauly, C. Duhamel // *Journal of Materials Research*. – 2007. – Vol. 22, N 2. – P. 285-301.
111. Абросимова, Г.Е. Формирование наноструктур в гомогенной и гетерогенной аморфной фазе / Г.Е. Абросимова, Д.В. Матвеев, А.С. Аронин // *Успехи физических наук*. – 2022. – Т. 192, № 3. – С. 247-266.
112. Qiao, J. Metallic glass matrix composites / J. Qiao, H. Jia, P.K. Liaw // *Materials Science and Engineering R: Reports*. – 2016. – Vol. 100. – P. 1-69.
113. Shi, Y.F. A computational analysis of the deformation mechanisms of a nanocrystal-metallic glass composite. / Y.F. Shi, M.L. Falk // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56. – P. 995-1000.
114. Hajlaoui, K. Shear delocalization and crack blunting of a metallic glass containing nanoparticles: In situ deformation in TEM analysis / K. Hajlaoui, A.R. Yavari, B. Doisneau [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 54. – P. 1829-1834.
115. Glezer, A.M. Approach to the theoretical strength of Ni-Ti-Cu alloy nanocrystals by grain boundary design / A.M. Glezer, N.A. Shurygina, E.N. Blinova, I.E. Permyakova, S.A. Firstov // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2015. – Vol. 31, N 1. – P. 91-96.
116. Permyakova, I. Mechanical behavior of Fe- and Co-based amorphous alloys after thermal action / I. Permyakova, A. Glezer // *Metals*. – 2022. – Vol. 12, N 2, Art. No. 297. – P. 1-17.

117. Wang, D.P. Structural perspectives on the elastic and mechanical properties of metallic glasses / D.P. Wang, Z.G. Zhu, R.J. Xue [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114, Art. No. 173505. – P. 1-5.
118. Zhou, H. On the shear modulus and thermal effects during structural relaxation of a model metallic glass: correlation and thermal decoupling / H. Zhou, V. Khonik, G. Wilde // Journal of Materials Science and Technology. – 2021. – Vol. 103. – P. 144-151.
119. Makarov, A.S. Thermodynamic approach for the understanding of the kinetics of heat effects induced by structural relaxation of metallic glasses / A.S. Makarov, G.V. Afonin, A.S. Aronin [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2022. – Vol. 34, N 12, Art. No. 125701.
120. Qiao, J.C. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys / J.C. Qiao, Q. Wang, J.M. Pelletier // Progress in Materials Science. – 2019. Vol. 104. – P. 250-329.
121. Устименко, Л. Наноматериалы для поглотителей электромагнитных волн и защиты информации / Л. Устименко, Е. Хандогина, Д. Владимиров // Компоненты и технологии. – 2010. – № 12. – С. 144-146.
122. Горынин, И.В. Исследования и разработки ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в области конструкционных наноматериалов / И.В. Горынин // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 3-4. – С. 36-57.
123. Park, K.-W. Plasticity of amorphous alloys assessed by their homogeneous flow rate / K.-W. Park, C.-M. Lee, E. Fleury, J.-C. Lee // Scripta Materialia. – 2009. – Vol. 61, N 4. – P. 363-366.
124. Lewandowski, J.J. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses / J.J. Lewandowski, W.H. Wang, A.L. Greer // Philosophical Magazine Letters. – 2005. – Vol. 85, N 2. – P. 77-87.
125. Федоров, В.А. Сравнительный анализ изменения пластичности отожженного металлического стекла  $U$ -методом и методом микроиндентирования на полимерных подложках / В.А. Федоров, И.В. Ушаков, И.Е. Пермякова // Материаловедение. – 2003. – № 8. – С. 21-24.

126. Ушаков, И.В. Определение пластичности термически обработанного металлического стекла микроиндентированием на подложках / И.В. Ушаков, В.А. Федоров, И.Е. Пермякова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2003. – Т. 69, № 7. – С. 43-47.
127. Ushakov, I.V. Determination of plasticity of thermally treated metallic glass by U-method and microindentation / I.V. Ushakov, V.A. Feodorov, I.E. Permyakova // Proceedings of SPIE (The international Society for Optical Engineering). – 2003. – Vol. 5127. – P. 246-251.
128. Botta, W.J. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys / W.J. Botta, J.E. Berger, C.S. Kiminami [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 586. – P. S105-S110.
129. Pang, S. Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance / S. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – P. 489-497.
130. Жданова, Л.И. Влияние условий получения металлических стёкол  $Fe_{76.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{13.8}B_{6.1}$  на их структуру и электрохимические свойства / Л.И. Жданова, В.И. Ладьянов, В.А. Ерёмина [и др.] // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 286-290.
131. Глезер, А.М. Современные представления о методах исследования механических свойств металлических стекол (ОБЗОР) / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова // Деформация и разрушение материалов. – 2006. – № 3. – С. 2-11.
132. Федоров, В.А. Особенности изменения механических свойств и кристаллизации отожженного аморфного сплава на основе кобальта / В.А. Федоров, И.В. Ушаков, И.Е. Пермякова // Металлы. – 2004. – № 3. – С. 108-113.
133. Krenitsky, D.J. Temperature dependence of the flow stress and ductility of annealed and unannealed amorphous  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  / D.J. Krenitsky, D.G. Ast // Journal of Materials Science. – 1979. – Vol. 14, N 2. – P. 275-286.

134. Зайченко, С.Г. Влияние поверхностной кристаллизации на напряжённое состояние в лентах аморфных металлических сплавов на основе железа / С.Г. Зайченко, В.М. Качалов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1994. – № 3. – С. 119-126.
135. Komatsu, T. Structural relaxation and embrittlement in Fe-Ni based metallic glasses / T. Komatsu, K. Matusita, R. Yokota // Journal of Materials Science. – 1985. – Vol. 20, N 4. – P. 1375-1382.
136. Luborsky, F.E. Stability of amorphous metallic alloys / F.E. Luborsky, J.L. Walter // Journal of Applied Physics. – 1976. – Vol. 47. – P. 3648-3650.
137. Глезер, А.М. Структурные причины отпускной хрупкости аморфных сплавов типа металл-металлоид / А.М. Глезер, Б.В. Молотилова, О.Л. Утевская // Физика металлов и металловедение. – 1984. – Т. 58, № 5. – С. 991-1000.
138. Kimura, H. Structural relaxation and embrittlement of amorphous  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  / H. Kimura, D.G. Ast // In: Proceedings of the 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals, Sendai, Japan, 24-28 August 1981. T. Masumoto, K. Suzuki (Eds.) – Sendai, Japan: Japan Institute of Metals, 1982. – Vol. 1. – P. 475-478.
139. ГОСТ 25.506-85. Расчёты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении = Design, calculation and strength testing. Methods of mechanical testing of metals. Determination of fracture toughness characteristics under the static loading: национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное: утверждён Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 марта 1985 г. № 902: введен впервые: дата введения 1986-01-01: Ограничение срока действия снято по протоколу № 5-94 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12-94) / разработан Академией наук СССР, Государственным комитетом СССР по стандартам. – М.: Из-во стандартов, 1985. – 66 с. – Текст: непосредственный.

140. Головин, Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твёрдых тел в субмикрообъёмах, тонких приповерхностных слоях и плёнках (обзор) / Ю.И. Головин // Физика твёрдого тела. – 2008. – Т. 50, Вып. 12. – С. 2113-2142.
141. Feodorov, V. Research of deformation and fracture of annealed metallic glass in high temperature area under the local loading / V. Feodorov, I. Ushakov, I. Permyakova // Journal of the Mechanical Behavior of Materials. – 2009. – Vol. 19, N 6. – P. 341-346.
142. Пятыхин, Л.И. Определение вязкости разрушения методом индентирования / Л.И. Пятыхин, А.Г. Валько, И.И. Папилов – М.: ЦНИИАтоминформ, 1987. – 25 с.
143. Новиков, Н.В. Методы микроиспытаний на трещиностойкость / Н.В. Новиков, С.Н. Дуб, С.И. Булычёв // Заводская лаборатория. – 1988. – Т. 54, № 7. – С. 60-67.
144. Майстеренко, А.Л. Прогнозирование износостойкости хрупких материалов по твёрдости и трещиностойкости / А.Л. Майстеренко, С.Н. Дуб // Заводская лаборатория. – 1991. – Т. 57, № 2. – С. 52-54.
145. Гогоци, Г.А. Исследование керамики при внедрении алмазной пирамиды Виккерса / Г.А. Гогоци, А.В. Башта // Проблемы прочности. – 1990. – № 9. – С. 49-54.
146. Evans, A.G. Fracture toughness determination by indentation / A.G. Evans, E.A. Charles // Journal of American Ceramic Society. – 1976. – Vol. 59, N 7. – P. 371-372.
147. Laugier, M.T. New formula for indentation toughness in ceramics / M.T. Laugier // Journal of Materials Science Letters. – 1987. – Vol. 6, N 3. – P. 355-356.
148. Dukino, R.D. Comparative measurement of indentation fracture toughness with Berkovich and Vickers indenters / R.D. Dukino, M.V. Swain // Journal of the American Ceramic Society. – 1992 – Vol. 75, N 12. – P. 3299-3304.
149. Petit, F. Toughness ( $K_{Ic}$ ) measurement by a sliding indentation method / F. Petit, P. Descamps, J.P. Erauw, F. Cambier // Key Engineering Materials. – 2001. – Vol. 206-213. – P. 629-632.

150. Feodorov, V.A. Microindentation as a perspective method for determination of mechanical properties of ribbon metallic glasses / V.A. Feodorov, I.E. Permyakova, A.N. Kapustin // *Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals*. – 2005. – Vol. 15, N 2-3. – P. 185-187.
151. Глезер, А.М. Трещиностойкость и пластичность аморфных сплавов при микроиндентировании / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.А. Федоров // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2006. – Т. 70, № 9. – С. 1396-1400.
152. Glezer, A.M. Mechanical behavior of metallic glasses at the viscous-brittle transition / A.M. Glezer, I.E. Permyakova, V.A. Feodorov // *Proceedings of SPIE (The International Society for Optical Engineering)*. – 2007. – Vol. 6597. – Art. No. 659715. – P. 1-4.
153. Lawn, B.R. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system / B.R. Lawn, A.G. Evans, D.B. Marshall // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1980. – Vol. 63. – P. 574-581.
154. Anstis, G.R. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness – I. Direct crack measurements / G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1981. – Vol. 64. – P. 533-538.
155. Laugier, M.T. Palmqvist indentation toughness in WC-Co composites / M.T. Laugier // *Journal of Materials Science Letters*. – 1987. – Vol. 6, N 8. – P. 897-900.
156. Чернявский, К.С. Стереология в металловедении / К.С. Чернявский – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
157. Permyakova, I.E. Mechanical behavior and crystallization features of amorphous alloys based on cobalt and iron after annealing / I.E. Permyakova, E.N. Blinova, A.A. Dmitrievskii // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. (ICMTMTE 2020)*. – 2020. – Vol. 971, Art. No. 032042. – P. 1-7.
158. Scott, M.G. Thermal stability and crystallization of metallic glasses / M.G. Scott // *Metals Technology*. – 1980. – Vol. 7. – P. 133-141.

159. Latuskiewicz, J. Role of iron and silicon in embrittlement of metallic glasses / J. Latuskiewicz, P. Zielinaki, M. Matyja // In: Proceedings of the 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals (Sendai, Japan, 24-28 August 1981). T. Masumoto, K. Suzuki (Eds.) – Sendai, Japan: Japan Institute of Metals, 1982. – Vol. 2. – P. 1381-1384.
160. Kimura, H. Strength, ductility and toughness – A study in model mechanics / H. Kimura, T. Masumoto // In: Amorphous Metallic Alloys. F.E. Luborsky (Ed.) – London, UK: Butterworth & Co. Ltd., 1983. – P. 187-230.
161. Zhang, H.-Y. Microstructure and magnetocaloric properties of partially crystallized  $Gd_{60}Co_{30}Fe_{10}$  amorphous alloy prepared by different solidification cooling rates / H.-Y. Zhang, Z.-Y. Zhang, Y.-F. Xu // Rare Metals. – 2021. – Vol. 41. – P. 246-253.
162. Yavari, A.R. Absence of thermal embrittlement in some Fe-B and Fe-Si-B glassy alloys / A.R. Yavari // Materials Science and Engineering. – 1988. – Vol. 98. – P. 491-493.
163. Chi, G.C. The influence of quenching procedures on the kinetics of embrittlement in a  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  metallic glass / G.C. Chi, H.S. Chen, C.E. Miller // Journal of Applied Physics. – 1978. – Vol. 49. – P. 1715-1717.
164. Allia, P. Improved ductility of nanocrystalline  $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$  obtained by direct-current joule heating / P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, F. Vinai // Applied Physics Letters. – 1993. – Vol. 63. – P. 2759-2761.
165. Hagiwara, M. The critical thickness for the formation of Ni-Si-B amorphous alloys / M. Hagiwara, A. Inoue, T. Masumoto // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1981. – Vol. 12. – P. 1027-1031.
166. Takahashi, M. Phase diagram of amorphous and crystallized Fe-B Alloy system / M. Takahashi, M. Koshimura, T. Abuzuka // Japanese Journal of Applied Physics. – 1981. – Vol. 20. – P. 1821-1832.
167. Ok, H.N. Mössbauer study of amorphous  $Fe_{82}B_{12}Si_6$  / H.N. Ok, A.H. Morrish // Physical Review B. – 1980. – Vol. 22. – P. 4215-4222.



168. Ohkubo, T. Structural modeling of Pd-Si and Fe-Zr-B amorphous alloys based on the microphase separation model / T. Ohkubo, H. Kai, Y. Hirotsu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – Vol. 304-306. – P. 300-304.
169. Глезер, А.М. Трещиностойкость и пластичность аморфных сплавов при микроиндентировании / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.А. Федоров // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2005. – Т. 2, № 4. – С. 13-16.
170. Feodorov, V. Evolution of mechanical characteristics of a metallic glass Co-Fe-Cr-Si at annealing / V. Feodorov, I. Permyakova, I. Ushakov // *Proceedings of SPIE (The International Society for Optical Engineering)*. – 2005. – Vol. 5831. – P. 143-147.
171. Бетехтин, В.И. Избыточный свободный объём и механические свойства аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова // *Физика твёрдого тела*. – 1998. – Т. 40, № 1. – С. 85-89.
172. Глезер, А.М. Структурные особенности кристаллизации и упрочнения аморфного сплава системы Fe-Cr-B / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, Н.А. Шурыгина, Т.В. Рассадина // *Материаловедение*. – 2011. – № 6. – С. 32-37.
173. Глезер, А.М. Влияние структурных параметров на механические свойства аморфно-нанокристаллических сплавов / А.М. Глезер, С.Е. Манаенков, И.Е. Пермякова, Н.А. Попкова // *Вестник Тамбовского Университета. Сер. Естественные и технические науки*. – 2010. – Т. 15, Вып. 3, Часть 2 – С. 1169-1176.
174. Глезер, А.М. Влияние нанокристаллизации на механическое поведение аморфных сплавов на основе Fe-Ni / А.М. Глезер, С.Е. Манаенков, И.Е. Пермякова, Н.А. Шурыгина // *Деформация и разрушение материалов*. – 2010. – № 8. – С. 1-10.
175. Chin, T.-S. Bulk nanocrystalline alloys / T.-S. Chin, C.Y. Lin, M.C. Lee [et al.] // *Materials Today*. – 2009. – Vol. 12. – P. 34-39.

176. Glezer, A.M. Pinning of nanocrystals growth at Fe-Ni-B amorphous alloy crystallization: Atom probe investigations / A.M. Glezer, M.V. Gorshenkov, D.G. Zhukov [et al.] // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 160. – P. 339-342.
177. Глезер, А.М. Структурные механизмы пластической деформации аморфных сплавов, содержащих наночастицы кристаллической фазы / А.М. Глезер, С.Е. Манаенков, И.Е. Пермякова // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2007. – Т. 71, № 12. – С. 1745-1750.
178. Глезер, А.М. Механизмы взаимодействия полос сдвига с наночастицами в аморфно-кристаллических сплавах / А.М. Глезер, С.Е. Манаенков, И.Е. Пермякова // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2008. – Т. 72, № 9. – С. 1335-1336.
179. Глезер, А.М. Взаимодействие полос деформационного сдвига и наночастиц в аморфно-нанокристаллических сплавах / А.М. Глезер, Н.А. Шурыгина, С.Г. Зайченко, И.Е. Пермякова // *Деформация и разрушение материалов*. – 2012. – № 4. – С. 2-12.
180. Глезер, А.М. Структура и механические свойства аморфных сплавов / А.М. Глезер, Б.В. Молотилов – М.: *Металлургия*, 1992. – 208 с.
181. Inoue, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48. – P. 279-306.
182. Глезер, А.М. Пластифицирующий эффект при переходе из аморфного состояния сплавов в нанокристаллическое / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, С.Е. Манаенков // *Доклады Академии наук*. – 2008. – Т. 418, № 2. – С. 181-183.
183. Hays, C.C. Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions / C.C. Hays, C.P. Kim, W.L. Johnson // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 84. – P. 2901-2904.
184. Qiao, J. In-situ dendrite / metallic glass matrix composites: A review / J. Qiao // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2013. – Vol. 29. – P. 685-701.
185. Финкель, В.М. Физические основы торможения разрушения / В.М. Финкель – М.: *Металлургия*, 1977. – 360 с.

186. Кекало, И.Б. Аморфные магнитные материалы / И.Б. Кекало – М.: МИСиС, 2002. – 172 с.
187. Федоров, В.А. Кристаллизация аморфного металлического сплава  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  под влиянием термической обработки / В.А. Федоров, И.В. Ушаков, И.Е. Пермякова, А.Е. Калабушкин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 1. – С. 108-112.
188. Федоров, В.А. Особенности структурных превращений в металлическом стекле системы Co-Fe-Cr-Si при термической обработке / В.А. Федоров, И.В. Ушаков, И.Е. Пермякова, А.Е. Калабушкин // Вестник Тамбовского Университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2004. – Т. 9, Вып. 3. – С. 385-389.
189. Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества / С. Тикадзуми – М.: Мир, 1983. – 304 с.
190. Shinohara, T. Nuclear magnetic resonance of  $\text{Co}^{59}$  in ferromagnetic cobalt compounds  $\text{Co}_3\text{B}$  and  $\text{Co}_2\text{B}$  / T. Shinohara, H. Watanabe // Journal of the Physical Society of Japan. – 1965. – Vol. 20, N 11. – P. 2020-2027.
191. Шурыгина, Н.А. Влияние нанокристаллизации на механические и магнитные свойства сплава типа Finemet ( $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ) / Н.А. Шурыгина, А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, Е.Н. Блинова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 1. – С. 52-59.
192. Пермякова, И.Е. Исследование коррозионной стойкости аморфного сплава на основе кобальта после отжига / И.Е. Пермякова // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 1226-1229.
193. Пермякова, И.Е. Деформационное поведение аморфных сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B на начальных стадиях мегапластической (интенсивной) деформации / И.Е. Пермякова, А.М. Глезер, К.В. Григорович // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2014. – Т. 78, № 10. – С. 1246-1250.

194. Бетехтин, В.И. Влияние химического состава и избыточного свободного объёма на поверхностную кристаллизацию аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, В.Е. Корсуков [и др.] // Письма в журнал технической физики. – 1998. – Т. 24, № 23. – С. 58-64.
195. Бетехтин, В.И. Врожденная субмикропористость и кристаллизация аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко // Физика твёрдого тела. – 2001. – Т. 43, Вып. 10. – С. 1815-1820.
196. Федоров, В.А. Особенности деформирования и разрушения лент термически обработанного металлического стекла системы Co-Fe-Cr-Si при микроиндентировании / В.А. Федоров, И.В. Ушаков, И.Е. Пермякова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2005. – Т. 69, № 9. – С. 1369-1373.
197. Федоров, В.А. Влияние термической обработки на механические свойства металлического стекла / В.А. Федоров, И.Е. Пермякова, И.В. Ушаков // Деформация и разрушение материалов. – 2005. – № 2. – С. 36-39.
198. LIA Handbook of laser materials processing / J.F. Ready, D.F. Farson, T. Feeley (Eds.) – Orlando, USA: Magnolia Publishing Inc., 2001. – 715 p.
199. Дьюли, У. Лазерная технология и анализ материалов / У. Дьюли – М.: Мир, 1986. – 504 с.
200. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок / Под ред. В.Я. Панченко. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 664 с.
201. Григорьянц, А.Г. Технологические процессы лазерной обработки: учебное пособие для ВУЗов. 2-е изд. / А.Г. Григорьянц, И.Н. Шиганов, А.И. Мисюров // Под ред. А.Г. Григорьянца – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 664 с.
202. Girzhon, V.V. Crystallization of metal-metalloid glasses under laser heating / V.V. Girzhon, Y.V. Rudnev, D.I. Anpilogov, A.V. Smolyakov // Scripta Materialia. – 1998. – Vol. 39, N 6. – P. 815-823.
203. Гиржон, В.В. Кристаллизация аморфного сплава  $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$  в условиях импульсных лазерных нагревов и изотермических отжигов / В.В. Гиржон,

- А.В. Смоляков, Т.С. Ястребова // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 96, № 6. – С. 73-77.
204. Гиржон, В.В. Особенности кристаллизации аморфных металлических сплавов системы Fe-Si-B под влиянием импульсных лазерных нагревов / В.В. Гиржон, А.В. Смоляков, Т.С. Ястребова, Л.М. Шейко // Физика металлов и металловедение. – 2002. – Т. 93, № 1. – С. 64-69.
205. Гиржон, В.В. Влияние импульсных лазерных нагревов на магнитные свойства аморфного сплава 30КСР / В.В. Гиржон, А.В. Смоляков, Н.И. Захаренко [и др.] // Физика металлов и металловедение. 2011. – Т. 111, № 6. – С. 587-591.
206. Гиржон, В.В. Структурно-фазовые изменения в кристаллических и аморфных сплавах на основе переходных металлов при термоциклических обработках: специальность 01.04.07 – "Физика твёрдого тела": диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук / Гиржон Василий Васильевич; Днепропетровский государственный университет. – Днепропетровск, 1999. – 333 с. – Текст непосредственный.
207. Брехаря, Г.П. Влияние термоциклической обработки на структурное состояние аморфных сплавов системы Fe-B / Г.П. Брехаря, В.В. Гиржон, А.В. Смоляков, В.В. Немошкаленко // Металлофизика и новейшие технологии. – 1997. – Т. 19, № 12. – С. 69-74.
208. Дьяконова, Н.Б. Кубические квазикристаллы в сплавах на основе железа / Н.Б. Дьяконова, И.В. Лясоцкий, Е.Н. Власова, Д.Л. Дьяконов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2001. – Т. 65, № 10. – С. 1436-1443.
209. Хмелевская, В.С. Кристаллизация аморфных сплавов на кобальтовой основе в радиационном поле и явление возврата аморфной фазы / В.С. Хмелевская, В.С. Крапошин, И.А. Антошина // Материаловедение. – 2005. – № 3. – С. 23-29.
210. Sato, T. Effect of laser irradiation on the 50 Hz core loss of thick amorphous alloy ribbon. In: Rapidly quenched metals / T. Sato, I. Yarnada, T. Ozawa // S. Steeb,

H. Warlimont (Eds.) – Amsterdam, Netherland: Elsevier (North-Holland Physics Publishing Division), 1985. – Vol. 2. – P. 1643-1646.

211. Драгошанский, Ю.Н. Влияние локальной лазерной обработки на магнитные потери в аморфных электротехнических сплавах / Ю.Н. Драгошанский, Б.К. Соколов, В.В. Губернаторов // Физика металлов и металловедение. – 1993. – Т. 75, Вып. 1. – С. 64-70.

212. Skulkina, N.A. The anomaly of frequency dependence of magnetic losses of rapidly quenched alloys / N.A. Skulkina, E.A. Stepanova, O.A. Ivanov, L.A. Nazarova // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2000. – Vol. 215-216. – P. 331-333.

213. Драгошанский, Ю.Н. Влияние лазерной обработки и неорганических магнитоактивных покрытий на динамические магнитные свойства магнитомягких материалов / Ю.Н. Драгошанский, В.И. Пудов // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 7. – С. 714-722.

214. Smith, C. Improved soft magnetic properties by laser de-vitrification of Fe-Si-B amorphous magnetic alloys / C. Smith, S. Katakam, S. Nag [et al.] // Materials Letters. – 2014. – Vol. 122. – P. 155-158.

215. Гиржон, В.В. Влияние импульсных лазерных нагревов на магнитные свойства аморфного сплава  $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$  / В.В. Гиржон, А.В. Смоляков, Н.Г. Бабич, М.П. Семенько // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108, № 2. – С. 133-138.

216. Семёнов, А.Л. Влияние лазерной обработки на магнитные свойства аморфных металлических лент / А.Л. Семёнов, А.А. Гаврилук, С.Н. Малов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2009. – Т. 52, № 12-3. – С. 278-282.

217. Гаврилук, А.А. Магнитоупругие свойства аморфных металлических лент прошедших лазерную обработку / А.А. Гаврилук, А.Л. Семёнов, Н.В. Морозова [и др.] // Материаловедение. – 2011. – № 10. – С. 19-24.

218. Скулкина, Н.А. Влияние лазерной обработки на магнитные свойства аморфного сплава Fe-B-Si-C / Н.А. Скулкина, М.А. Горланова, О.А. Иванов [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 83, № 5. – С. 54-63.

219. Panina, L.V. Giant magneto-impedance and magneto-inductive effects in amorphous alloys (invited) / L.V. Panina, K. Mohri, K. Bushida, M. Noda // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 76, N 10. – P. 6198-6203.
220. Кравец, В.Г. Магнитотранспортные, магнитооптические и магнитные свойства аморфных сплавов на основе Co / В.Г. Кравец, Д.Ю. Манько, Л.В. Поперенко, И.В. Юргелевич // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2011. – Т. 9, № 4. – С. 809-818.
221. Roozmeh, S.E. Magnetoimpedance effect in laser annealed  $\text{Co}_{68.25}\text{Fe}_{4.5}\text{Si}_{12.25}\text{B}_{15}$  amorphous ribbons / S.E. Roozmeh, M.M. Tehranchi, M. Ghanaatshoar [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 304. – P. e633-e635.
222. Mudry, S.I. Structural changes and mechanical properties of amorphous metallic ribbons Fe-(Ni, Co, Mn)-Mo-Si-B irradiated by powerful nanosecond laser pulses / S.I. Mudry, Yu.S. Nykyruy // *Chemistry of Metals and Alloys*. – 2011. – Vol. 4, N 1/2. – P. 85-88.
223. Bednarska, L. Nanocrystallization and structure of  $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$  amorphous alloy / L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354, N 35-39. – P. 4359-4362.
224. Mudry, S.I. Influence of pulse laser irradiation on structure and mechanical properties of amorphous  $\text{Fe}_{73.1}\text{Nb}_3\text{Cu}_{1.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$  alloy / S.I. Mudry, Yu.S. Nykyruy, Yu.O. Kulyk, Z.A. Stotsko // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2013. – Vol. 61, N 1. – P. 7-11.
225. Liu, W.D. Micro-nano scale ripples on metallic glass induced by laser pulse / W.D. Liu, L.M. Ye, K.X. Liu // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109, Art. No. 043109. – P. 1-5.
226. Фёдоров, В.А. Влияние внешних воздействий на структуру и свойства аморфных металлических сплавов / В.А. Фёдоров, А.В. Яковлев, П.М. Кузнецов // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. Специальный выпуск*. – 2011. – Т. 36. – С. 74-78.
227. Фёдоров, В.А. Механические свойства и рельеф поверхности объёмных аморфных металлических сплавов на основе циркония и палладия,

сформированные под действием лазерного излучения / В.А. Фёдоров, А.В. Яковлев, Т.Н. Плужникова [и др.] // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2010. – Т. 15, Вып. 6. – С. 1820-1824.

228. Fedorov, V.A. Influence of laser irradiation on change properties of bulk amorphous Zr-Pd metallic alloys / V.A. Fedorov, A.V. Yakovlev, T.N. Pluzhnikova [et al.] // IOP Conference Series: Material Science and Engineering. XII International Conference Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials (4-12 Sept. 2016, Tomsk, Russia). – 2017. – Vol. 168, Art. No. 012052. – P. 1-6.

229. Fedorov, V.A. Influence of the millisecond laser irradiation on the morphology and crystallization of a thermo-activation zone in bulk amorphous alloy Zr-Cu-Ag-Al / V.A. Fedorov, A.A. Shlykova, M.F. Gasanov // Proceedings of the 14th Sino-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. (28 Nov. – 01 Dec. 2017, Sanya, Hainan Island, China). – Beijing, China: The Metallurgical Industry Press, 2017. – P. 224-229.

230. Liu, X. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses / X. Liu, D. Du, G. Mourou // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1997. – Vol. 33, N 10. – P. 1706-1716.

231. Mannion, P.T. The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air / P.T. Mannion, J. Magee, E. Coyne [et al.] // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 233, N 1-4. – P. 275-287.

232. Nolte, S. Ablation of metals by ultrashort laser pulses / S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs [et al.] // Journal of the Optical Society of America: B. – 1997. – Vol. 14, N 10. – P. 2716-2722.

233. Wang, X. Noncrystalline micromachining of amorphous alloys using femtosecond laser pulses / X. Wang, P. Lu, N. Dai [et al.] // Materials Letters. – 2007. – Vol. 61. – P. 4290-4293.

234. Jia, W. The effect of femtosecond laser micromachining on the surface characteristics and subsurface microstructure of amorphous FeCuNbSiB alloy / W. Jia,



- Z. Peng, Z. Wang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 253, N 3. – P. 1299-1303.
235. Quintana, I. Micromachining of amorphous and crystalline Ni<sub>78</sub>B<sub>14</sub>Si<sub>8</sub> alloys using micro-second and pico-second lasers / I. Quintana, T. Dobrev, A. Aranzabe [et al.] // *Proceedings of the 4th International Conference on Multi-Material Micro Manufacture* (09-11 Sept. 2008, Cardiff, UK). S. Dimov, W. Menz (Eds.) – Cardiff, UK: Published by Whittles Publishing Ltd., 2008. – P. 183-186.
236. Захаренко, Н.И. Эллипсометрическое исследование быстрозакалённых лент Fe-Cr-B, подвергнутых лазерной обработке / Н.И. Захаренко, Л.В. Поперенко, И.В. Юргелевич // *Физика металлов и металловедение*. – 1998. – Т. 85, Вып. 5. – С. 28-31.
237. Кравец, В.Г. Эффект воздействия лазерного и термического отжига на оптические и структурные свойства металлических аморфных сплавов / В.Г. Кравец, И.А. Косско, М.А. Колесник, Л.В. Поперенко // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2002. – Т. 45, № 4. – С. 29-36.
238. Dikan, V.A. Device for nanoobject manipulation based on two-layer composite with shape memory / V.A. Dikan, D.I. Zakharov, A.V. Irzhak [et al.] // *Journal of Communications Technology and Electronics*. – 2016. – Vol. 61, N 3. – P. 302-310.
239. Патент № 2713527 С2, Российская Федерация, МПК В25J 7/00(2006.01), В81В 3/00(2006.01), Н01Н 61/04(2006.01), F03G 7/06(2006.01), В32В 5/14(2006.01). Устройство для манипулирования микро- и нанообъектами: № 2018112437: заявл. 06.04.2018: опубл. 05.02.2020 / Шеляков А.В., Тимофеев А.А., Ситников Н.Н., Каргин Н.И., Менушенков А.П., Бородако К.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО НИЯУ "МИФИ". – 19 с.: 6 ил. – Текст непосредственный.
240. Borodako, K.A. Application of laser radiation for fabrication of micromechanical actuator based on two-way shape memory effect / K.A. Borodako, K.A. Dmitrieva, A.V. Shelyakov [et al.] // *Knowledge E Energy & Physics. VII International Conference on Photonics and Information Optics* (24-26 Jan. 2018, Moscow, Russia). – 2018. – Vol. 2018. – P. 343-348.

241. Ситников, Н.Н. Обратимый эффект памяти формы в высоколегированных быстрозакалённых сплавах системы TiNi-TiCu при лазерной обработке / Н.Н. Ситников, А.В. Шеляков, И.А. Хабибуллина, К.А. Бородако // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2018. – Т. 82, № 9. – С. 1250-1256.
242. Shelyakov, A.V. The formation of the two-way shape memory effect in rapidly quenched TiNiCu alloy under laser radiation / A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, D.V. Sheyfer [et al.] // Smart Materials and Structures. – 2015. – Vol. 24, N 11, Art. No. 115031. – P. 1-7.
243. Пушин, В.Г. Особенности атомной структуры сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , полученного быстрой закалкой из расплава / В.Г. Пушин, А.В. Пушин, Н.Н. Куранова // Кристаллография. – 2020. – Т. 65, № 1. – С. 17-22.
244. Алексашин, Б.А. Предпереходные явления и мартенситное превращение в сплаве  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  с нанокристаллической структурой: ЯМР  $^{63}Cu$  и магнитная восприимчивость / Б.А. Алексашин, Е.Г. Герасимов, В.В. Кондратьев [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 95, № 3. – С. 19-31.
245. Shape memory materials / K. Otsuka, C.M. Wayman (Eds.) – Cambridge, UK: Cambridge Press, 1999. – 284 p.
246. Блонский, И.В. Влияние поперечного размера факела лазерно-индуцированной плазмы на процессы обработки материалов / И.В. Блонский, А.Я. Данько, В.Н. Кадан [и др.] // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75, Вып. 3. – С. 74-80.
247. Solodov, A. Differential models. An introduction with Mathcad / A. Solodov, V. Ochkov – Berlin, Germany: Springer, 2005. – 232 p.
248. Вейко, В.П. Сборник задач по лазерным технологиям. Изд. 3-е испр. и дополн. / В.П. Вейко, Е.А. Шахно – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. – 67 с.
249. Гундеров, Д.В. Трансформация структуры и физико-механических свойств кристаллических и аморфных сплавов систем Nd(Pr)-Fe-B и Ti-Ni при воздействии интенсивной пластической деформации: специальность 01.04.07 "Физика конденсированного состояния": диссертация на соискание учёной

степени доктора физико-математических наук / Гундеров Дмитрий Валерьевич; Уфимский государственный авиационный университет. – Уфа, 2011. – 287 с. – Текст непосредственный.

250. Schlossmacher, P. Crystallization studies of amorphous melt-spun  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  / P. Schlossmacher, N. Boucharat, H. Rösner [et al.] // Journal de Physique IV. France. (Proceedings). – 2003. – Vol. 112. – P. 731-734.

251. Пермякова, И.Е. Моделирование тепловых полей в аморфных сплавах при импульсной обработке эксимерным лазером / И.Е. Пермякова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2020. – Т. 84, № 7. – С. 1014-1019.

252. Пермякова, И.Е. Композиты, полученные лазерным воздействием на аморфные сплавы / И.Е. Пермякова, А.А. Иванов, А.В. Шеляков // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. Приложение к журналу. – 2018. – Т. 23, № 123. – С. 496-500.

253. Рыкалин, Н.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник / Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, И.В. Зуев, А.Н. Кокора – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.

254. Пермякова, И.Е. Механические свойства лазерно-модифицированного аморфного сплава системы Fe-Ni-B / И.Е. Пермякова, А.А. Иванов, О.П. Черногорова // Деформация и разрушение материалов. – 2022. – № 8. – С. 28-33.

255. Пермякова, И.Е. Применение лазерного дизайна аморфных сплавов на основе железа и кобальта для создания аморфно-кристаллических композитов / И.Е. Пермякова, А.М. Глезер, А.А. Иванов, А.В. Шеляков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 9. – С. 115-122.

256. Мудрый, С.И. Влияние лазерной обработки на структуру и магнитные характеристики  $Fe_{73.5}Cu_3Nb_1Si_{15.5}B_7$  / С.И. Мудрый, Ю.С. Никируй, А.К. Борисюк // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 387-394.

257. Бетехтин, В.И. Влияние отжига на избыточный свободный объём и прочность аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, Е.Л. Гюлиханданов,

- А.Г. Кадомцев [и др.] // Физика твёрдого тела. – 2000. – Т. 42, № 8. – С. 1420-1424.
258. Черемской, П.Г. Поры в твёрдом теле / П.Г. Черемской, В.В. Слёзов, В.И. Бетехтин – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.
259. Załuska, A. Current pulse heating of Co-Fe-Si-B metallic glasses / A. Załuska, H. Matyja // Materials Science and Engineering. – 1987. – Vol. 89. – P. L11-L13.
260. Усеинов, А. К. ISO – это просто! / А. Усеинов, В. Решетов, И. Маслеников, К. Кравчук // Наноиндустрия. – 2015. – № 7. – С. 52-60.
261. Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7, N 6. – P. 1564-1583.
262. ISO 14577-1. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method. – Geneva, Switzerland: ISO Central Secretariat, 2002. – 25 p.
263. Фирстов, С.А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский, Н.А. Мамека // Материаловедение. – 2007. – № 11. – С. 26-31.
264. Lawn, B.R. Elastic recovery at hardness indentations / B.R. Lawn, V.R. Howes // Journal of Materials Science. – 1981. – Vol. 16. – P. 2745-2752.
265. Veprék, S. The search for novel superhard material / S. Veprék // Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. – 1999. – Vol. 17, N 5. – P. 2401-2420.
266. Пермякова, И.Е. Применение лазерного облучения аморфных сплавов для получения аморфно-нанокристаллических композитов / И.Е. Пермякова, А.А. Иванов, А.В. Шеляков // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – Т. 85, № 7. – С. 978-983.
267. Wetzig, K. The relaxation behaviour of strength and fracture toughness of amorphous metal-metalloid alloys / K. Wetzig, W. Pompe, H. Fiedler, V.P. Aljochin // Crystal Research and Technology. – 1983. – Vol. 18, N 9. – P. 1181-1190.

268. Алёхин, В.П. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов / В.П. Алёхин, В.А. Хоник – М.: Металлургия, 1992. – 248 с.
269. Глезер, А.М. Особенности образования трещин в зоне лазерного отжига аморфных сплавов / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.А. Федоров // Физика и механика материалов. – 2016. – Т. 25, № 1. – С. 62-67.
270. Ушаков, И.В. Изучение закономерностей образования трещин при микроиндентировании отожженного металлического стекла в высокотемпературной области / И.В. Ушаков, И.Е. Пермякова, В.А. Федоров [и др.] // Вестник Тамбовского Университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2003. – Т. 8, Вып. 2. – С. 248-250.
271. Severe plastic deformation technology / A. Rosochowski (Ed.) – Dunbeath, Scotland: Whittles Publishing, 2017. – 272 p.
272. Nanostructured materials by high-pressure severe plastic deformation / Y.T. Zhu, V. Varyukhin (Eds.) NATO Science series II. Vol. 212. – Netherlands: Springer, 2006. – 312 p.
273. Investigations and applications of severe plastic deformation / T.C. Lowe, R.Z. Valiev (Eds.) NATO Science Partnership Subseries: 3. Vol. 80. – Netherlands: Springer, 2000. – 394 p.
274. Langdon, T.G. Twenty-five years of ultrafine-grained materials: delivering exceptional properties through grain refinement / T.G. Langdon // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61. – P. 7035-7059.
275. Langdon, T.G. Processing by severe plastic deformation: historical development and current input / T.G. Langdon // Materials Science Forum. – 2011. – Vol. 667-669. – P. 9-14.
276. Botta Filho, W.J. Consolidation of partially amorphous aluminium-alloy powders by severe plastic deformation / W.J. Botta Filho, J.B. Fogagnolo, C.A.D. Rodrigues [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vol. 375-377, N 1-2. – P. 936-941.
277. Abrosimova, G.E. The formation of nanocrystalline structure in amorphous Fe-Si-B alloy by severe plastic deformation / G.E. Abrosimova, A.S. Aronin,

- S.V. Dobatkin [et al.] // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. – 2005. – Vol. 24-25. – P. 69-72.
278. Валиев, Р.З. Использование интенсивных деформаций для получения объёмных нанокристаллических материалов из аморфных сплавов / Р.З. Валиев, В.Г. Пушин, Д.В. Гундеров, А.Г. Попов // *Доклады Академии наук*. – 2004. – Т. 398, № 1. – С. 54-56.
279. Sort, J. Cold-consolidation of ball-milled Fe-based amorphous ribbons by high pressure torsion / J. Sort, D.C. Ile, A.P. Zhilyaev [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2004. – Vol. 50, N 9. – P. 1221-1225.
280. Boucharat, N. Nanocrystallization of amorphous  $Al_{88}Y_7Fe_5$  alloy induced by plastic deformation / N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, N 7. – P. 823-828.
281. Ivanisenko, Yu. High-pressure torsion-extrusion as a new severe plastic deformation process / Yu. Ivanisenko, R. Kulagin, V. Fedorov [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 664. – P. 247-256.
282. Zhilyaev, A.P. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications / A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon // *Progress in Materials Science*. – 2008. – Vol. 53. – P. 893-979.
283. Edalahi, K. A review on high-pressure torsion from 1935 to 1988 / K. Edalahi, Z. Horita // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 652. – P. 325-352.
284. Дегтярёв М.В. Деформационное упрочнение и структура конструкционной стали при сдвиге под давлением / М.В. Дегтярёв, Т.И. Чащухина, Л.М. Воронова, [и др.] // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. – Т. 90, № 6. – С. 83-90.
285. Андриевский, Р.А. Наностёкла и аморфные нанокристаллические материалы: некоторые новые подходы / Р.А. Андриевский // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2012. – Т. 76, № 1. – С. 44-51.
286. Ubyivovk, E.V. HPT-induced shear banding and nanoclustering in a TiNiCu amorphous alloy / E.V. Ubyivovk, E.V. Boltynjuk, D.V. Gunderov [et al.] // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 209. – P. 327-329.

287. Valiev, R.Z. Nanocrystallization induced by severe plastic deformation of amorphous alloys / R.Z. Valiev, D.V. Gunderov, A.P. Zhilyaev [et al.] // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2004. – Vol. 22. – P. 21-26.
288. Czeppe, T. Properties of Ni-based amorphous ribbons consolidated by high pressure torsion / T. Czeppe, G.F. Korznikova, P. Ochin [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98, Art. No. 062035. – P. 1-4.
289. Gunderov, D. Influence of HPT deformation on the structure and properties of amorphous alloys / D. Gunderov, V. Astanin // Metals. – 2020. – Vol. 10, N 3, Art. No. 415. – P. 1-29.
290. Абросимова, Г.Е. Нанокристаллизация аморфного сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> под действием интенсивной пластической деформации / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, С.В. Добаткин [и др.] // Физика твёрдого тела. – 2007. – Т. 49, Вып. 6. – С. 983-989.
291. Glezer, A.M. Severe plastic deformation of amorphous alloys / A.M. Glezer, S.V. Dobatkin, M.R. Plotnikova, A.V. Shalimova // Materials Science Forum. – 2008. – Vol. 584-586. – P. 227-230.
292. Ширнина, Д.П. Образование нанокристаллов в аморфных сплавах на основе алюминия при деформации / Д.П. Ширнина, Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин // Дизайн. Материалы. Технология. – 2011. – № 3(18). – С. 80-83.
293. Гундеров, Д.В. Структурные и фазовые превращения в аморфном быстрозакалённом сплаве Ti-Ni-Cu, подвергнутом интенсивной пластической деформации и термообработке / Д.В. Гундеров, В.В. Пушкин, Р.З. Валиев, Э.З. Валиев // Деформация и разрушение материалов. – 2006. – № 4. – С. 22-25.
294. Chen, H. Deformation-induced nanocrystal formation in shear bands in amorphous alloys / H. Chen, Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon // Letters to Nature. – 1994. – Vol. 367, N 2. – P. 541-543.
295. Глезер, А.М. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. I. Структура и механические свойства / А.М. Глезер, М.Р. Плотникова, А.В. Шалимова, С.В. Добаткин // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2009. – Т. 73, № 9. – С. 1302-1309.

296. Плотникова, М.Р. Закономерности нанокристаллизации при мегапластической деформации аморфных сплавов на основе железа: специальность 01.04.07 "Физика конденсированного состояния": диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук / Плотникова Маргарита Романовна; ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П. Бардина". – Москва, 2011. – 156 с. – Текст непосредственный.
297. Глезер, А.М. Самоблокировка полос сдвига и делокализация пластического течения в аморфных сплавах при мегапластической деформации / А.М. Глезер, М.Р. Плотникова, Р.В. Сундеев, Н.А. Шурыгина // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 11. – С. 1687-1692.
298. Hóbor, S. High pressure torsion of amorphous  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  alloy / S. Hóbor, Á. Révész, P.J. Szabó [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104, Art. No. 033525. – P. 1-8.
299. Valiev, R.Z. Paradoxes of severe plastic deformation / R.Z. Valiev // Advanced Engineering Materials. – 2003. – Vol. 5, N 5. – P. 296-300.
300. Révész, A. Structural anisotropy in a  $\text{Zr}_{57}\text{Ti}_5\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8$  bulk metallic glass deformed by high pressure torsion at room temperature / A. Révész, E. Schafner, Z. Kovács // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92, Art. No. 011910. – P. 1-3.
301. Fogagnolo, J.B. Correlation between heat- and deformation-induced crystallization of amorphous Al alloys / J.B. Fogagnolo, R.D. Sa Lisboa, C. Bolfarini [et al.] // Philosophical Magazine Letters. – 2008. – Vol. 88, N 12. – P. 863-870.
302. Gunderov, D.V. Phase transformation in crystalline and amorphous rapidly quenched Nd-Fe-B alloys under SPD / D.V. Gunderov, A.G. Popov, N.N. Schegoleva [et al.] // Proceedings of the International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (Dec. 9-13, 2002, Vienna, Austria). – 2002. – P. 165-169.
303. Stolyarov, V.V. High coercive states in Pr-Fe-B-Cu alloy processed by equal channel angular pressing / V.V. Stolyarov, D.V. Gunderov, A.G. Popov [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – Vol. 242-245. – P. 1399-1401.



304. Пушин, В.Г. Сочетание интенсивной пластической деформации и холодной прокатки для создания наноструктурных сплавов никелида титана с эффектами памяти формы / В.Г. Пушин, Д.В. Гундеров, Р.З. Валиев [и др.] // Сборник "Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов", под ред. В.В. Устинова, Н.И. Носковой. Т. 1. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2005. – С. 21-35.
305. Ma, E. Amorphization in mechanically driven material systems / E. Ma // Scripta Materialia. – 2003. – Vol. 49, N 10. – P. 941-946.
306. Тейтель, Е.И. Влияние больших деформаций на структуру и магнитные свойства сплава MnAl-C / Е.И. Тейтель, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1990. – № 7. – С. 95-104.
307. Popov, A.G. A new method of formation of high coercivity state in PrFeBCu-alloy / A.G. Popov, D.V. Gunderov, V.V. Stolyarov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1996. – Vol. 157/158. – P. 33-34.
308. Stolyarov, V.V. The influence of severe plastic deformation on the structure and magnetic properties of the PrFeBCu alloy / V.V. Stolyarov, D.V. Gunderov, A.G. Popov, V.S. Gaviko // Annali di Chimica. France. – 1996. – Vol. 21. – P. 515-520.
309. Stolyarov, V.V. High coercivity in ultra-fine grained PrFeBCu alloy prepared by torsion deformation / V.V. Stolyarov, D.V. Gunderov, R.Z. Valiev [et al.] // Magnetic hysteresis in novel magnetic material, NATO ASI Series, Ser. E: Applied Sciences. – 1997. – Vol. 338. – P. 673-676.
310. Столяров, В.В. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и магнитные свойства сплава Pr-Fe-B-Cu / В.В. Столяров, А.Г. Попов, Д.В. Гундеров [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 83, № 2. – С. 100-108.
311. Глезер, А.М. О природе сверхвысокой пластической (мегапластической) деформации / А.М. Глезер // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2007. – Т. 71, № 12. – С. 1764-1772.

312. Глезер, А.М. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. II. Магнитные свойства. / А.М. Глезер, М.Р. Плотникова, А.В. Шалимова, Н.С. Перов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2009. – Т. 73, № 9. – С. 1310-1314.
313. Патент № 2391414 С2 Российская Федерация, МПК С21D 6/04(2006.01), С22F 1/00(2006.01), H01F 1/153(2006.01). Способ обработки изделий из магнитно-мягких аморфных сплавов интенсивной пластической деформацией: № 2008129403/02: заявл. 18.07.2008: опубл. 10.06.2010 / Глезер А.М., Добаткин С.В., Перов Н.С., Плотникова М.Р., Шалимова А.В.; заявитель и патентообладатель ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П. Бардина". – 5 с.: 1 табл. – Текст непосредственный.
314. Wilde, G. Bulk nanostructured materials from amorphous solids / G. Wilde // In: Bulk nanostructured materials. M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu (Eds.) – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2009. – P. 293-310.
315. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению / М. Беккерт, Х.М. Клемм – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.
316. Seleznev M. Shear bands topology in the deformed bulk metallic glasses / M. Seleznev, A. Vinogradov // Metals. – 2020. – Vol. 10, N 3, Art. No. 374. – P. 1-14.
317. Qu, R.T. Revealing the shear band cracking mechanism in metallic glass by X-ray tomography / R.T. Qu, S.G. Wang, X.D. Wang [et al.] // Scripta Materialia. – 2017. – Vol. 133, N 5. – P. 24-28.
318. Huang, H. Investigating shear band interaction in metallic glasses by adjacent nanoindentation / H. Huang, J. Yan // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 704. – P. 375-385.
319. Hufnagel, T.C. Deformation of metallic glasses: Recent developments in theory, simulations, and experiments / T.C. Hufnagel, C.A. Schuh, M.L. Falk // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 109, N 5. – P. 375-393.
320. Глезер, А.М. Электронно-микроскопическое изучение полос деформации при негетогенном пластическом течении аморфных сплавов / А.М. Глезер,

- Б.В. Молотилов, О.Л. Утевская // Доклады Академии наук СССР. – 1985. – Т. 283, № 1. – С. 106-109.
321. Zhang, Y. Thickness of shear bands in metallic glasses / Y. Zhang, A.L. Greer // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89, Art. No. 071907. – P. 1-3.
322. Pampillo, C.A. Localized shear deformation in glassy metals / C.A. Pampillo // Scripta Metallurgica. – 1972. – Vol. 6. – P. 915-918.
323. Скаков, Ю.А. О фигурах травления в аморфных сплавах / Ю.А. Скаков, М.В. Финкель // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. – 1986. – № 9. – С. 84-88.
324. Пшеничнов, Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов. Справочник / Ю.П. Пшеничнов – М.: Металлургия, 1974. – 528 с.
325. Пермякова, И.Е. Эффекты травления аморфных сплавов / И.Е. Пермякова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2019. – Т. 83, № 10. – С. 1379-1383.
326. Иващенко, Ю.Н. Сегрегация элементов внедрения при разрушении аморфного сплава  $Fe_{84}V_{16}$  / Ю.Н. Иващенко, Ю.В. Мильман, С.В. Пан, С.С. Пономарёв // Металлофизика. – 1985. – Т. 7, № 5. – С. 104-106.
327. Бокштейн, Б.С. Диффузия атомов и ионов в твёрдых телах / Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев – М.: МИСиС, 2005. – 362 с.
328. Бокштейн, Б.С. Диффузия в аморфных металлических сплавах. Методы и результаты. Обзор / Б.С. Бокштейн, И.В. Карпов, Л.М. Клиндер // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. – 1985. – № 11. – С. 87-99.
329. Бокштейн, Б.С. Исследование диффузии бора в аморфном металлическом сплаве / Б.С. Бокштейн, И.В. Карпов, Л.М. Клиндер [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1990. – № 6. – С. 159-163.
330. Bakker, H. Diffusion in solid metals and alloys / H. Bakker, H.P. Bonzel, S.M. Bruff [et al.] // H. Mehrer (Ed.) Landolt-Börnstein. New Series. Group III. Series: Condensed Matter. Vol. 26. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. – 809 p.

331. Chen, H.M. Flow serration and shear-band propagation in bulk metallic glasses / H.M. Chen, J.G. Huang, S.X. Song [et al.] // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 94, N 14, Art. No. 141914. – P. 1-3.
332. Georgarakis, K. Shear band melting and serrated flow in metallic glasses / K. Georgarakis, M. Aljerf, Y. Li [et al.] // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93, N 3, Art. No. 031907. – P. 1-3.
333. Greer, A.L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses / A.L. Greer, J.J. Lewandowski // Nature Materials. – 2006. – Vol. 5, N 1. – P. 15-18.
334. Пермякова, И.Е. Структурные изменения и механическое поведение аморфного сплава системы Co-Fe-Cr-Si-B при кручении под высоким давлением / И.Е. Пермякова, М.В. Горшенков, И.В. Щетинин // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 1230-1234.
335. Носкова, Н.И. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы / Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. Ин-т физики металлов, 2003. – 279 с.
336. Мэттью, Ф.Л. Композитные материалы. Механика и технология / Ф.Л. Мэттью, Р.Д. Ролингс – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
337. Gibson, R.F. Principles of composite material mechanics. 4th edition. / R.F. Gibson – Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2016. – 698 p.
338. Strong, A.B. Fundamentals of composites manufacturing materials, methods and applications. 2nd edition. / A.B. Strong – Dearborn, USA: Society of manufacturing engineers, 2008. – 640 p.
339. Hernández-Escobar, D. Metal hybrids processed by high-pressure torsion: synthesis, microstructure, mechanical properties and developing trends / D. Hernández-Escobar, M. Kawasaki, C.J. Boehlert // International Materials Reviews. – 2022. – Vol. 67, N 3. – P. 231-265.
340. Perrière, L. Phases distribution dependent strength in metallic glass-aluminium composites prepared by spark plasma sintering / L. Perrière, Y. Champion // Materials Science and Engineering: A. – 2012. – Vol. 548. – P. 112-117.

341. Wang, Y. Ductile crystalline-amorphous nanolaminates / Y. Wang, J. Li, A.V. Hamza, T.W. Barbee // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2007. – Vol. 104, N 27. – P. 11155-11160.
342. Donohue, A. Suppression of the shear band instability during plastic flow of nanometer-scale confined metallic glasses / A. Donohue, F. Spaepen, R.G. Hoagland, A. Misra // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91, Art. No. 241905. – P. 1-3.
343. Умнов, П.П. Дефекты и их влияние на физико-механические свойства композиционного микропровода «аморфная металлическая жила – стеклянная оболочка» / П.П. Умнов, В.В. Молоканов, Н.В. Куракова [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2007. – № 10. – С. 40-46.
344. Умнов, П.П. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении микропровода из магнитомягкого сплава  $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$  / П.П. Умнов, Н.В. Куракова, Ю.С. Шалимов // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – № 2. – С. 28-33.
345. Shelyakov, A. Study of two-way shape memory behavior of amorphous-crystalline TiNiCu melt-spun ribbon / A. Shelyakov, N. Sitnikov, S. Saakyan [et al.] // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 738-739. – P. 352-356.
346. Глезер, А.М. Аморфно-нанокристаллические сплавы / А.М. Глезер, Н.А. Шурыгина – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 452 с.
347. Inoue, A. Bulk nanocrystalline and nanocomposite alloys produced from amorphous phase / A. Inoue, D.V. Louzguine // In: Nanostructured metals and alloys. Processing, microstructure, mechanical properties and applications. S.H. Whang (Ed.) – Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2011. – P. 152-177.
348. Козлов, Э.В. Основы пластической деформации наноструктурных материалов / Э.В. Козлов, А.М. Глезер, Н.И. Конева [и др.] // Под ред. А.М. Глезера – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. – 304 с.
349. Разумов, И.К. Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации / И.К. Разумов, А.Е. Ермаков,

Ю.Н. Горностырев, Б.Б. Страумал // Успехи физических наук. – 2020. – Т. 190, № 8. – С. 785-810.

350. Пермякова, И.Е. Трехстадийная эволюция структуры и эффект неаддитивного упрочнения слоистых композитов из аморфных сплавов при кручении под высоким давлением / И.Е. Пермякова, А.М. Глезер, А.И. Ковалев, В.О. Вахрушев // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 113, Вып. 7. – С. 468-474.

351. Пермякова, И.Е. Композиты на основе аморфных сплавов, полученные кручением под высоким давлением / И.Е. Пермякова, Е.Н. Блинова, И.В. Щетинин, Е.С. Савченко // Деформация и разрушение материалов. – 2019. – № 1. – С. 24-31.

352. Пермякова, И.Е. Аморфизация структуры и механические свойства наноламинатов системы "медь – ниобий" при кручении под высоким давлением / И.Е. Пермякова, А.М. Глезер, М.И. Карпов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61, № 3. – С. 28-37.

353. Yasuna, K. Bulk metallic multilayers produced by repeated press-rolling and their perpendicular magnetoresistance / K. Yasuna, M. Tarauchi, A. Otsuki [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1997. – Vol. 82, N 5. – P. 2435-2438.

354. Huang, B. Bulk nano-scale Fe/Cu multilayers produced by repeated pressing-rolling and their magnetoresistance / B. Huang, K.N. Ishihara, P.H. Shingu // Journal of Materials Science Letters. – 2000. – Vol. 19, N 19. – P. 1763-1765.

355. Shtansky, D.V. Characterization of nanostructured multiphase Ti-Al-B-N thin films with extremely small grain size / D.V. Shtansky, K. Kaneko, Y. Ikuhara, E.A. Levashov // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 148, N 2-3. – P. 206-215.

356. Cao, Y. Unusual macroscopic shearing patterns observed in metals processed by high-pressure torsion / Y. Cao, M. Kawasaki, Y.B. Wang [et al.] // Journal of Materials Science. – 2010. – Vol. 45. – P. 4545-4553.

357. Kawasaki, M. The significance of strain reversals during processing by high-pressure torsion / M. Kawasaki, T.G. Langdon // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 498, N 1-2. – P. 341-348.
358. Kulagin, R. Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion / R. Kulagin, Y. Beygelzimer, Yu. Ivanisenko [et al.] // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 222. – P. 172-175.
359. Korznikova, G.F. Intermetallic growth kinetics and microstructure evolution in Al-Cu-Al metal-matrix composite processed by high pressure torsion / G.F. Korznikova, K.S. Nazarov, R.K. Khisamov [et al.] // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 253. – P. 412-415.
360. Beygelzimer, Y. Vortices and mixing in metals during severe plastic deformation / Y. Beygelzimer // *Materials Science Forum*. – 2011. – Vol. 683. – P. 213-224.
361. Bokeloh, J. Tracer measurements of atomic diffusion inside shear bands of a bulk metallic glass / J. Bokeloh, S.V. Divinski, G. Reglitz, G. Wilde // *Physical Review Letters*. – 2011. – Vol. 107, Art. No. 23550. – P. 1-5.
362. Кантор, Б. Диффузия атомов в аморфных сплавах / Б. Кантор, Р.В. Кан // В кн.: *Аморфные металлические сплавы*. Под ред. Ф.Е. Люборского – М.: Металлургия, 1987. – С. 489-511.
363. Белащенко, Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ / Д.К. Белащенко – М.: МИСиС, 2005. – 408 с.
364. Страумал, Б.Б. Фазовые превращения в твёрдых растворах медь-олово при кручении под высоким давлением / Б.Б. Страумал, А.Р. Кильмаметов, И.А. Мазилкин [и др.] // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2019. – Т. 110, Вып. 9. – С. 622-627.
365. Faupel, F. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts / F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht [et al.] // *Reviews of Modern Physics*. – 2003. – Vol. 75, N 1. – P. 237-280.
366. Кесарев, А.Г. К теории диффузии в неоднородных средах. Тонкоплёночный источник диффузанта / А.Г. Кесарев, В.В. Кондратьев, И.Л. Ломаев // *Физика металлов и металловедение*. – 2017. – Т. 118, № 9. – С. 917-923.

367. Horvath, J. Tracer diffusion of  $^{59}\text{Fe}$  in amorphous  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  / J. Horvath, H. Mehrer // *Crystal lattice defects and amorphous materials*. – 1986. – Vol. 13, N 1. – P. 1-14.
368. Scharwaechter, P. Diffusion in amorphous metallic alloys, particularly  $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ . Part I: Self- and  $^{182}\text{Ta}$  diffusion: a contribution to establishing the diffusion mechanisms in metallic glasses / P. Scharwaechter, W. Frank, H. Kronmuelle // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1996. – Vol. 87, N 11. – P. 885-891.
369. Ермаков, А.Е. Явление деформационно-стимулированной фазовой неустойчивости нанокристаллических сплавов / А.Е. Ермаков, В.Л. Гапонцев, В.В. Кондратьев, Ю.Н. Горностырев // *Физика металлов и металловедение*. – 1999. – Т. 88, № 3. – С. 5-12.
370. Kondratyev, V.V. Grain boundary diffusion in nanocrystalline materials produced by severe plastic deformation / V.V. Kondratyev, A.G. Kesarev, I.L. Lomaev // *Diffusion Foundations*. – 2015. – Vol. 5. – P. 129-143.
371. Гапонцев, В.Л. Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации / В.Л. Гапонцев, В.В. Кондратьев // *Доклады Академии наук*. – 2002. – Т. 385. – С. 608-611.
372. Гогоци, Г.А. Сопротивление керамики разрушению: базовая диаграмм и R-линия / Г.А. Гогоци // *Проблемы прочности*. – 2006. – № 3. – С. 60-74.
373. Schuller, I.K. New class of layered materials / I.K. Schuller // *Physical Review Letter*. – 1980. – Vol. 44, N 24. – P. 1597-1600.
374. Beyerlein, I.J. Interface-driven microstructure development and ultra-high strength of bulk nanostructured Cu-Nb multilayers fabricated by severe plastic deformation / I.J. Beyerlein, N.A. Mara, J.S. Carpenter [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2013. – Vol. 28, N 13. – P. 1799-1812.
375. Carpenter, J.S. Bulk texture evolution of Cu-Nb nanolamellar composites during accumulative roll bonding / J.S. Carpenter, S.C. Vogel, J.E. LeDonne // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60, N 4. – P. 1576-1586.



376. Карпов, М.И. Возможности метода вакуумной прокатки как способа получения многослойных композитов с нанометрическими толщинами слоёв / М.И. Карпов, В.И. Внуков, К.Г. Волков [и др.] // *Материаловедение*. – 2004. – № 1. – С. 48-53.
377. Karpov, M.I. Nanolaminate-bulk multilayered Nb-Cu composite: technology, structure, properties / M.I. Karpov, V.I. Vnukov, N.V. Medved [et al.] // *Proceedings of 15th International Plansee-Seminar (28 May-1 June, 2001. Reutte, Austria)*. – 2001. – Vol. 4. – P. 97-107.
378. Karpov, M.I. The formation of the structure and mechanical properties of multilayered metallic composites with nanometrical layers thickness / M.I. Karpov, B.A. Gnessin, V.I. Vnukov [et al.] // *Proceedings of 16th International Plansee-Seminar (30 May-3 June, 2005. Reutte, Austria)*. – 2005. – Vol. 1. – P. 785-795.
379. Коржов, В.П. Многослойные одно- и двухкомпонентные металлические микро- и нанокompозиты. Их механические свойства и структура / В.П. Коржов, М.И. Карпов // *Физика и техника высоких давлений*. – 2011. – Т. 21, № 2. – С. 92-102.
380. Karpov, M.I. Texture and mechanical properties of the bulk multilayered Nb-Cu composite / M.I. Karpov, B.A. Gnessin, V.I. Vnukov [et al.] // *Proceedings of the International Conference «Advanced metallic materials» (5-7 November, 2003. Smolenice Castle, Slovakia)*. – 2003. – P. 141-143.
381. Ovid'ko, I.A. On mechanisms for solid state amorphizing transformations in metallic materials / I.A. Ovid'ko // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1991. – Vol. 24, N 12. – P. 2190-2195.
382. Бетехтин, В.И. Исследование упруго-пластических свойств наноламината системы Cu-Nb / В.И. Бетехтин, Ю.Р. Колобов, Б.К. Кардашев [и др.] // *Письма в журнал технической физики*. – 2012. – Т. 38, № 3. – С. 88-94.
383. Saber, M. Thermodynamic stabilization of nanocrystalline binary alloys / M. Saber, H. Kotan, C.C. Koch, R.O. Scattergood // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113, Art. No. 063515. – P. 1-10.

384. Andrievski, R.A. Thermal stability of consolidated metallic nanomaterials / R.A. Andrievski // Russian Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 83, N 4. – P. 365-375.
385. Zheng, S. High-strength and thermally stable bulk nanolayered composites due to twin-induced interfaces / S. Zheng, I.J. Beyerlein, J.S. Carpenter [et al.] // Nature Communications. – 2013. – Vol. 4. – P. 1696-1703.
386. Beyerlein, I.J. Emergence of stable interfaces under extreme plastic deformation / I.J. Beyerlein, J.R. Mayeur, S. Zheng [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2014. – Vol. 111. – P. 4386-4390.
387. Кузнецов, А.В. Влияние холодной прокатки и отжига на микроструктуру, механические свойства и электропроводность микрокомпозиционного сплава Cu-18%Nb, полученного методом сборки / А.В. Кузнецов, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев [и др.] // Металлы. – 2010. – № 6. – С. 96-104.
388. Ekiz, E.H. Microstructural evolution of nanolayered Cu-Nb composites subjected to high-pressure torsion / E.H. Ekiz, T.G. Lach, R.S. Averback [et al.] // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 72. – P. 178-191.
389. Липницкий, А.Г. Термодинамика и компьютерное моделирование на атомном уровне металлических систем с наноразмерной структурой: специальность 01.04.07 "Физика конденсированного состояния": диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук / Липницкий Алексей Геннадьевич; БелГУ – Белгород, 2010. – 264 с. – Текст непосредственный.
390. Липницкий, А.Г. Молекулярно-динамическое моделирование многослойного композита Cu/Nb / А.Г. Липницкий, И.В. Неласов, Д.Н. Клименко [и др.] // Материаловедение. – 2009. – № 6. – С. 7-10.
391. Неласов, И.В. Исследование эволюции межфазной границы Cu/Nb методом молекулярной динамики // И.В. Неласов, А.Г. Липницкий, Ю.Р. Колобов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2009. – Т. 52, № 11. – С. 73-78.
392. Wei, S. Metastable structures of immiscible  $Fe_xCu_{100-x}$  system induced by mechanical alloying / S. Wei, H. Oyanagi, C. Wen [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9, N 50. – P. 11077-11083.

393. Advani, A.H. Shock-induced reaction synthesis of isomorphous (Cu-Ni) and immiscible (Cu-Nb) compounds / A.H. Advani, N.N. Thadhani // Metallurgical and materials transactions A. – 1999. – Vol. 30A, N 5. – P. 1367-1379.