

PACS numbers: 61.43.Dq, 62.20.mj, 62.20.mt, 62.20.Qp, 68.35.Dv

Теплові ефекти в швидкозагартованих стрічках типу NANOMET після інтенсивної пластичної деформації

М. О. Васильєв*, Б. М. Мордюк***, І. В. Загорулько*, С. М. Волошко**,
В. К. Носенко*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна

У роботі обґрунтовано актуальність нових шляхів модифікування структури та властивостей аморфних металевих стопів (АМС) методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД) з метою одержання нанокристалічних матеріалів з новими фізичними та механічними властивостями. У цій роботі вперше вивчено особливості деформаційної нанокристалізації одного з представників матеріалу такого класу типу NANOMET, легованого Фосфором, — стопу $\text{Fe}_{81}\text{V}_7\text{Si}_{10}\text{P}_{10}\text{Cu}_1$. Для здійснення ІПД використано методу високочастотного ударного оброблення (ВЧУО) в режимах, що забезпечують максимальний ефект зміцнення порівняно з вихідними швидкозагартованими аморфними стрічками. Вивчено особливості структури та кінетики деформаційної кристалізації аморфної стрічки даного стопу, підданого ІПД методом ВЧУО. Виявлено два кристалізаційні ефекти за умов нагрівання аморфних стрічок, підданих ВЧУО до досягнення максимальної твердості: перший — зсув критич-

Corresponding author: Iryna Viktorivna Zagorulko
E-mail: zagorylko@ukr.net

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

**National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Beresteyskiy Prosp., UA-03056 Kyiv, Ukraine

Citation: M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, I. V. Zagorulko, S. M. Voloshko, and V. K. Nosenko, Heat Effects in Rapidly-Quenched NANOMET Type Ribbons after Intense Plastic Deformation, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 3:293–310 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.03.0293](https://doi.org/10.15407/mfint.45.03.0293)

них температур екзотермічних піків ДСК у напрямку низьких температур і другий — пониження енергії активації кристалізації порівняно із недеформованим аморфним зразком. Встановлено причини зміни термодинамічних характеристик АМС, викликаних ПД.

Ключові слова: аморфний стоп, інтенсивна пластична деформація, нанокристалізація, енергія активації, ударне оброблення, мікротвердість.

This work grounds the relevance of the new ways for modifying the structure and properties of amorphous metallic alloys using severe plastic deformation (SPD) resulting the formation of nanocrystalline materials with new physical and mechanical properties. In this work, for the first time, the peculiarities of deformation nanocrystallization of one of the representatives of this class of material, such as NANOMET doped with phosphorus, namely, alloy $Fe_{81}B_7Si_{10}P_{10}Cu_1$ are studied. To perform SPD, the method of high-frequency mechanical-impact (HFMI) treatment is used in modes, which will ensure the maximum hardening effect as compared to the original rapidly solidified amorphous ribbon. The special features of the structure and kinetics of the deformation-induced crystallization of the alloy underwent the SPD by the HFMI method are studied. Two crystallization effects are established during heating of the amorphous ribbon of maximum hardness induced by the applied HFMI. First one, this is the shift of critical temperatures towards low exothermal temperatures, and second one, this is the lowering of the activation energy for crystallization as compared to the undeformed amorphous sample. The reasons of the observed SPD-induced changes in thermodynamic characteristics are established.

Key words: amorphous alloy, severe plastic deformation, nanocrystallization, activation energy, impact treatment, microhardness.

(Отримано 20 грудня 2022 р.; остаточн. варіант — 12 січня 2023 р.)

1. ВСТУП

З моменту свого відкриття аморфні стопи є об'єктом підвищеного наукового інтересу через унікальні механічні властивості (висока міцність, велике пружне видовження, менший пружний модуль в порівнянні з кристалічними аналогами), магнетні властивості, підвищену біосумісність, високу корозійну стійкість, здатність до формування стану переохолодженої рідини. Зазначені властивості визначають застосування аморфних стопів на сьогоднішній день в наступних областях: медицина — хірургічне обладнання, біосумісні імпланти (висока міцність, низький модуль пружності, висока корозійна стійкість); спорт — спортивний інвентар (висока міцність, великі значення пружної деформації); мікроелектроніка — мікроелектромеханічні системи (висока міцність і пружність, підвищена зносостійкість, формування в стані переохоло-

джених рідин); військова промисловість — броньовані снаряди, деталі броні (висока міцність). Однак широке застосування аморфних стопів істотно обмежується їх крихкістю [1—3]. Тому було здійснено численні спроби підвищення пластичності аморфних стопів. Можна виділити основні підходи для досягнення підвищеної пластичності: створення аморфно-кристалічного композиту або підбір оптимального хемічного складу. Однак традиційні можливі схеми деформації (наприклад, вальцювання чи кручення) не дозволяють досягти великих деформацій в крихких й водночас твердих аморфних стопах.

В останні роки велика увага приділяється дослідженням впливу інтенсивної пластичної деформації (ІПД) на зміни структурно-фазового стану аморфних стопів, які, як відомо, не мають таких структурних дефектів, як дислокації і межзеренні межі. Питання про механізм деформації та деформаційної структури в аморфних металевих стопах (АМС), поряд з вивченням особливостей їх будови, є одним з найважливіших і найцікавіших при пошуку нових шляхів модифікування структури та властивостей таких матеріалів. Результати недавніх досліджень показали, що ІПД металів в аморфному стані може бути одним з контрольованих способів одержання нанокристалічних матеріалів з новими властивостями. Цей метод уможливило отримання нанокристалічного стану в аморфних стопах, коли його неможливо одержати традиційними термічними обробленнями [4]. Вивчення деформаційної нанокристалізації в АМС на основі Fe за кімнатної температури проводилося, в основному, за впливу двох способів ІПД: за умов зсуву під тиском (в камері Бріджмена) і за оброблення в кульових млинах. Вперше утворення кристалів із розмірами 10 – 15 нм в аморфній стрічці складу $Fe_{81}Si_7B_{12}$ при інтенсивній зсувній деформації під високим тиском було встановлено авторами роботи [5]. У роботах [6, 7] було показано, що такий самий спосіб ІПД аморфної стрічки $Fe_{80}B_{20}$ також призводить до формування нанокристалів (5–15 нм), кількість яких збільшується з ростом ступеня деформації. Великий інтерес викликають також дослідження нанокристалізації за оброблення шматочків аморфних стрічок в кульових млинах (КМ). Так, наприклад, формування нанокристалів виявлено за розмелювання АМС систем: $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ [8] і $Fe_{73}Cu_1Nb_{1,5}V_2Si_{13,5}B_9$ [9].

Аморфні металеві стопи на основі заліза відносяться до класу магнетом'яких матеріалів і відрізняються від кристалічних аналогів унікальним поєднанням високих магнетних, електричних і механічних властивостей [10]. Такі стопи характеризуються більш низькими втратами на перемагнетування у порівнянні з трансформаторної крицею (Fe–Si), мають підвищену міцність і більш низьку чутливість магнетних властивостей до деформації.

Відомо, що магнетом'які АМС типу FINEMET (Fe–Cu–Nb–Si–B) і NANOPERM (Fe–MB (M — Zr, Hf, Nb)), отримані методом надшвидкого загартування розплаву, після відповідного термооброблення мають магнетом'які властивості в аморфно-нанокристалічному стані, що обумовлює їх широке практичне застосування замість криці Fe–Si. Однак досі залишається актуальним завдання подальшого покращення магнетних характеристик та пониження вартості магнетом'яких матеріалів. Одним із шляхів вирішення цього питання є заміна дорогих компонентів АМС (Nb, Ta, Zr, W чи V) атомами Фосфору. Новий клас магнетом'якого нанокристалічного стопу, який одержав назву NANOMET (Fe–Si–B–P–Cu), був розроблений авторами [11].

До теперішнього часу, в основному, були встановлені загальні закономірності термічної нанокристалізації при відпалі АМС на основі Fe. Однак на сьогоднішній день питання про механізм нанокристалізації аморфних стопів під дією ІПД залишається відкритим.

На жаль, магнетом'які аморфні стопи не позбавлені й недоліків, одним з яких є недостатній рівень механічних властивостей за кімнатних температур, що може звужувати область їх практичного застосування.

У зв'язку з актуальністю проблеми розширення сфери промислового застосування стрічкових АМС на основі Fe можна відзначити зростаючий науковий і технологічний інтерес до вивчення основних механізмів макроскопічної і мікроскопічної деформації, відповідальних за міцність і пластичність даних матеріалів за відносно низьких температур. Наприклад, деформаційна поведінка в цьому діапазоні температур становить певний інтерес для використання в коливальних пристроях, таких як гіроскопи, швидкодійні пружини і деталі мікро-електромеханічних систем, спортивного інвентарю, броні. При виготовленні та експлуатації магнетні осердя піддаються різним навантаженням, які можуть привести до зміни їх властивостей. Тому дуже важливо розуміти механічну поведінку таких матеріалів.

Один із сучасних і ефективних способів ІПД металевих поверхонь за відносно низьких гомологічних температур заснований на використанні енергії потужних ультразвукових коливань [12–14]. Численні дослідження показують, що ультразвукове ударне оброблення (УЗУО) або високочастотне ударне оброблення (ВЧУО) металевих поверхонь виробів є більш технологічним і керованим процесом в порівнянні з вальцюванням або обробленням в кульових млинах і в камері Бріджмена. Встановлено, що під дією вказаних оброблень відбувається подрібнення мікроструктури металів і стопів з утворенням мікро- та наноструктур, що призводить до зростання механічної міцності, а також форму-

вання внутрішніх напружень стиснення, які забезпечують підвищення експлуатаційних характеристик виробів і конструкцій. Процеси наноструктурування в швидкозагартованій аморфній стрічці складу $\text{Fe}_{73,6}\text{Si}_{15,8}\text{B}_{7,2}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{2,4}$ (типу FINEMET) в результаті УЗУО за кімнатної температури вперше було досліджено в роботі [15]. Автори [16] вперше виявили ефект підвищення пластичності поверхні масивного АМС складу $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{11}\text{Be}_{25}$ після УЗУО.

Оскільки АМС знаходяться в нерівноважному стані, то за таких дестабілізуючих впливів, як температура, деформація чи опромінення, атоми їх компонентів збільшують свою рухливість, в результаті чого відбуваються перетворення, що переводять АМС в більш стійкий термодинамічний стан. Критерієм стабільності АМС є температура, за якої стає помітною зміна їх структури. При цьому можливі як зсуви критичних температур, так і зміни характеру кінетики кристалізації нових фаз у аморфній матриці.

Ефективним методом дослідження температурно-часової стабільності АМС є диференційно-сканувальна калориметрія (ДСК), що застосовується для визначення критичних температур склування та кристалізації, а також ентальпії зазначених процесів. За профілями ДСК-термограм і значеннями енергії активації можна судити про структурні зміни, що відбулися в зразках після ІПД різної тривалості [17–21].

Метою даної роботи є вивчення кінетики наноструктурування нового стопу типу NANOMET, легованого Фосфором, в процесі інтенсивної деформації методом ВЧУО із застосуванням ДСК.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У даній роботі досліджувалася стрічка нового класу феромагнітного аморфного стопу типу NANOMET, що містить Фосфор: $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_{10}\text{P}_{10}\text{Cu}_1$. Стрічки товщиною 25 мкм і шириною 15 мм були отримані шляхом швидкого гартування розтопу зазначеного складу на мідному диску, що обертається (метода спінінгування). Швидкість охолодження розплаву при цьому складала $\sim 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ [22, 23]. Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, стрічки були в аморфному стані («рентгеноаморфні»). Структурний стан стрічок до і після інтенсивної пластичної деформації контролювали за допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСА) та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ).

Рентгеноструктурний аналіз у мідному випромінненні CuK_α ($\lambda = 0,15418 \text{ нм}$) проводили з використанням дифрактометра Rigaku Ultima IV. Для дослідження зразків використано схему фокусування за Бреґгом–Брентано. Умови проведення досліджень: інтервал кутів — $2\theta = 20\text{--}120^\circ$, крок реєстрації — $0,04^\circ$,

час витримки в точці — 2 с, тривалість реєстрації дифракційної картини одного зразка — 90 хв. [24].

Спостереження ТЕМ проводили за допомогою мікроскопа JEM 100 CX-II. Плівкові ТЕМ-фолії були виготовлені з різних ділянок оброблених зразків. Їх механічно полірували на необробленій стороні зразка з подальшим електрополіруванням за допомогою техніки подвійного струменя. Для одержання фолії з зовнішнього поверхневого шару використовувалася одностороннє полірування [25].

Для визначення температур склування та кристалізації, а також енергій активації фазових перетворень, що відбуваються за нагрівання зразків із постійною швидкістю, застосовували методу ДСК. Вимірювання проводили на приладі Netzsch DSC 404 F1 Pegasus. Досліджувані зразки нагрівали у атмосфері гелію зі швидкостями нагрівання 5, 10, 20 і 40 К/хв.

ВЧУО виконували на установці [26], яка складається із генератора частотою 21 кГц, потужністю 0,6 кВт і вібратора зі ступінчастим концентратором. На вібраторі розміщувалася ударна голівка з бойком циліндричної форми (діаметер 5 мм, довжина — 18 мм), виготовленого із загартованої криці ШХ15. Частота ударного впливу становила 1—2 кГц. ВЧУО зразків проводили за кімнатної температури на повітрі. Тривалість оброблення варіювали від 10 до 70 с. Оброблення тривалістю понад 70 с спричиняло руйнування зразків.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Як показано в роботі [27], зростання тривалості деформаційної дії ВЧУО для стрічки складу $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ до 60 с призводить до різкого монотонного зростання величини мікротвердості (ефект зміцнення складає 30%). Детальний структурний і ДСК аналізи виконані для зразків, оброблених ВЧУО до досягнення максимальної твердості (рис. 1). Результати такого аналізу методами РСА і ТЕМ зразків до ВЧУО наведені на рис. 2, а і свідчать про те, що структура зразка є аморфною без ознак кристалізації. На дифрактограмах швидкозагартованого стопу спостерігалися лише два широкі дифракційні рефлекси на кутах $2\theta = 57^\circ$ і $2\theta = 92^\circ$, характерні для аморфної структури стопів на основі Fe [28]. Відсутність навіть незначної кількості кристалічних фаз у швидкозагартованих стрічках стопу $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ підтверджується також даними ТЕМ (рис. 3, а). На електроннограмі, як і на рентгенівській дифрактограмі, отриманій від даного зразка, зазвичай присутнє лише дифузне гало (вставка електроннограми на рис. 3, а).

Авторами робіт [29–34] було встановлено взаємозв'язок між

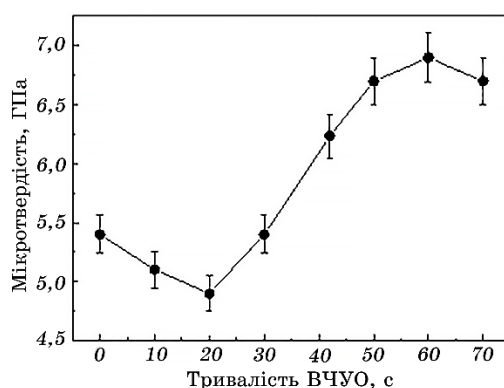


Рис. 1. Залежність величини мікротвердості аморфної стрічки стопу $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ від тривалості ВЧУО [27].

Fig. 1. The dependence of the amorphous ribbon microhardness of the alloy $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ on the duration of HFMI [27].

умовами одержання, хемічним складом, структурно-фазовим станом і фізичними властивостями легованих швидкозагартованих стопів базових систем FINEMET (Fe–Si–B–Cu–Nb) як у вихідному аморфному стані, так і після термооброблення з утворенням нанофазних композитів. В процесі термооброблення у температурному інтервалі 773–823 K такі стопи кристалізуються із утворенням нанокристалічної структури, в якій кожен кристал твердого розчину $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ розміром 10–12 нм оточений тонким прошарком залишкової аморфної фази. Так утворюється так звана однодоменна магнетна структура (один кристалик — один домен) з 80% об'єму кристалічної фази, яка визначає унікальне поєднання високих магнетних властивостей магнетом'яких стопів цього класу.

Формування нанокомпозитної структури в аморфних магнетом'яких стопах типу NANOMET (Fe–B–Si–P–Cu) в процесі термічного оброблення детально вивчено у роботах [11, 35, 36]. За результатами аналізу ДСК та РСА доведено двостадійний характер переходу аморфного стопу в кристалічний стан при температурах відпалу, вищих за відповідні максимуми на термограмах. Зокрема, встановлено, що після першої стадії кристалізації структура зразка складається з кристалів $\alpha\text{-Fe}$ та залишкової аморфної матриці, а після другої — стоп має повністю кристалічну структуру, що складається із кристалів $\alpha\text{-Fe}$, боридів та фосфідів заліза. Розмір зерна нанокристалів зростає від 16 до 21 нм при нагріванні від 370°C до 470°C. Зазначимо, що характер переходу аморфної фази в кристалічний стан є типовим для всіх складів стопів типу NANOMET.

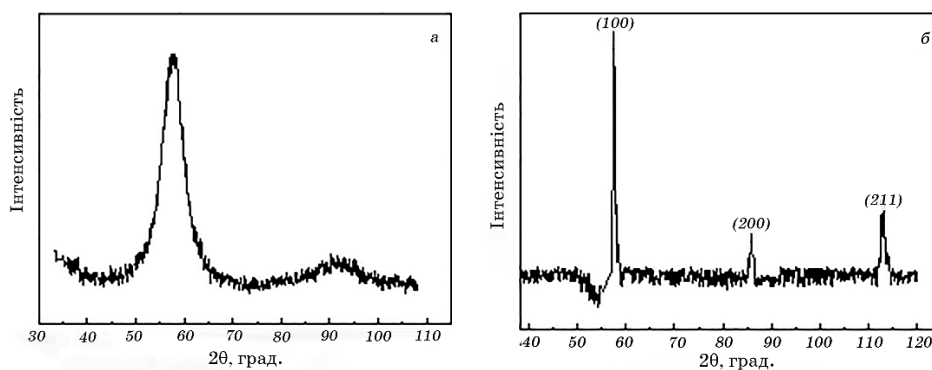


Рис. 2. Рентгенограми швидкозагартованого ступу $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ до (а) і після ВЧУО 60 с (б).

Fig. 2. X-ray patterns of rapidly solidified $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ alloy before (a) and after HFMI 60 s (b).

Після ВЧУО тривалістю 60 с у дослідженій стрічці складу $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ спостерігаються суттєві структурні зміни у порівнянні з вихідним аморфним станом. Рентгеноструктурний аналіз свідчить про те, що деформовані зразки містять аморфну фазу і нанокристали ОЦК $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ з дифракційними максимумами (110), (200) і (211), які утворюються також при термічно індукваній кристалізації досліджуваного ступу (рис. 2, б). Проте, за зазначеної деформації не формуються частинки боридів, що є характерним і для інших способів ПД аморфних стрічок [3]. За даними ТЕМ (рис. 3, б), основна деформаційно-індукована модифікація структури пов'язана із утворенням великої кількості гомогенно розподілених наночастинок, розміри яких знаходяться в діапазоні 5–25 нм. Окремі області електроннограм показують, що виділення представляють собою ОЦК $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ з випадковими кристалографічними орієнтаціями (рис. 3, б, вставка).

Додаткова інформація про структурні фазові переходи у дослідженому ступі була отримана з даних ДСК.

Як відомо, аморфний стан металевих ступів є метастабільним, тому для переходу в більш стабільний стан необхідно підвищити температуру і тим самим прискорити дифузійні процеси. В результаті нагрівання за певної температури відбувається перехід із аморфного стану у кристалічний. Оскільки АМС віддає тепло впродовж кристалізації, то цей процес на кривих ДСК проявляється у вигляді екзотермічних піків, за положенням яких визначаються температури початку відповідних стадій кристалізації.

Відомо, що під час нагрівання АМС на основі Fe доєвтектичного складу реалізується двостадійна кристалізація. У цьому випадку

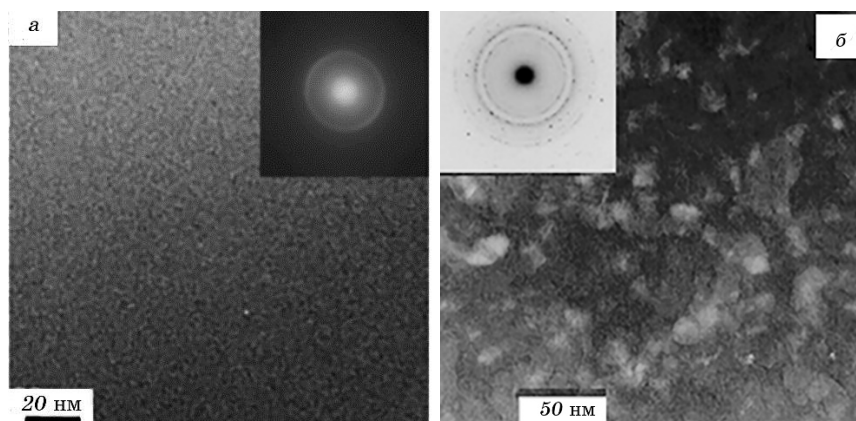


Рис. 3. ТЕМ-зображення зразка аморфної стрічки $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$: *a* — вихідний; *b* — після ВЧУО (60 с).

Fig. 3. TEM-image of an amorphous ribbon sample $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$: *a*—initial; *b*—after HFMI (60 s).

дку на кривих ДСК присутні два піки кристалізації за критичних температур, що позначаються T_{x1} і T_{x2} , відповідно (рис. 4).

Добре відомою є залежність критичних температур фазових перетворень від швидкості нагрівання зразка. З метою вибору оптимального режиму нагрівання для дослідження ефектів впливу ВЧУО на характеристики екзотермічних теплових ефектів структурних фазових перетворень у цій роботі було проведено серію реєстрацій ДСК із різною швидкістю зміни температури (5, 10, 20 та 40 К/хв). Зі збільшенням швидкості нагрівання екзотермічні піки кристалізації (рис. 4) зміщуються у бік більш високих температур, що свідчить про термічно активовані структурні зміни, які характеризуються певними енергіями активації. Аналогічний ефект був раніше встановлений для аморфного стопу $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5)_{99}\text{Y}_1$ [37] і стопу $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ типу FINEMET [38]. Кристалізаційна поведінка аморфного стопу визначається швидкістю нагрівання та характеризується лінійними залежностями (рис. 5).

У даній роботі калібрування приладу ДСК проводили для швидкості 40 К/хв., яка була обрана оптимальною для більшої достовірності кількісного визначення теплоти кристалізації аморфних стопів.

На рисунку 6 наведені ДСК-криві вихідного та обробленого аморфного стопу $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ для різної тривалості ВЧУО. Характерні температури екзотермічних реакцій і енергії активації фазових перетворень винесені у табл. 1. Як і у випадку термічно індукованої кристалізації, перший екзотермічний пік T_{x1} за тем-

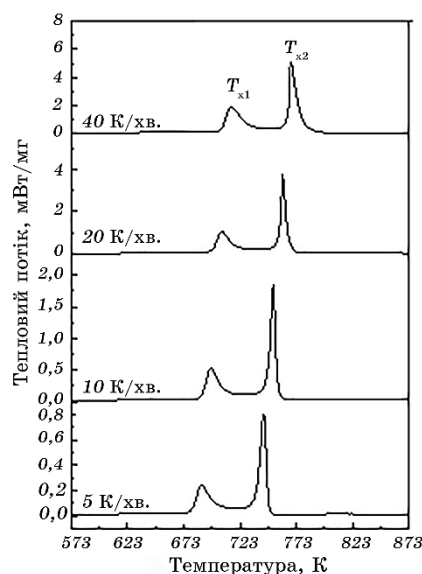


Рис. 4. ДСК-криві для різних швидкостей нагріву аморфної стрічки $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$.

Fig. 4. DSC curves for different heating rates of the amorphous ribbon $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$.

ператури близько 706,2 К (максимальний потік тепла) зумовлений формуванням нанокристалів ОЦК $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Другий пік T_{x2} (765,4 К) зумовлений кристалізацією боридної фази. Слід підкреслити, що за даними ДСК обидві нанокристалічні фази виділяються у залишковій аморфній матриці після деформації.

Результати аналізу ДСК демонструють два кристалізаційних ефекти ВЧУО. Перший з них полягає в зміщенні критичних температур у бік більш низьких значень, а другий — у зниженні енергії активації кристалізації порівняно із недеформованим аморфним зразком. Як видно з даних, представлених у табл. 1, після інтенсивної пластичної деформації (ВЧУО) тривалістю 60 с ефективна енергія активації першої стадії кристалізації знижується від $307 \pm 7,9$ кДж/моль до 280,1 кДж/моль, у той час як енергія активації другої стадії кристалізації після ВЧУО знижується більш істотно: від 402,16 кДж/моль у вихідному стані до 310,2 кДж/моль (майже на 23%).

Основні дослідження впливу ІПД на структурну трансформацію АМС на основі заліза виконані із застосуванням кульових млинів (КМ). В цьому випадку за допомогою ДСК досліджували порошки, які утворювалися за умов подрібнення вихідної аморфної стрічки. Вплив високоенергетичної деформації в КМ на стру-

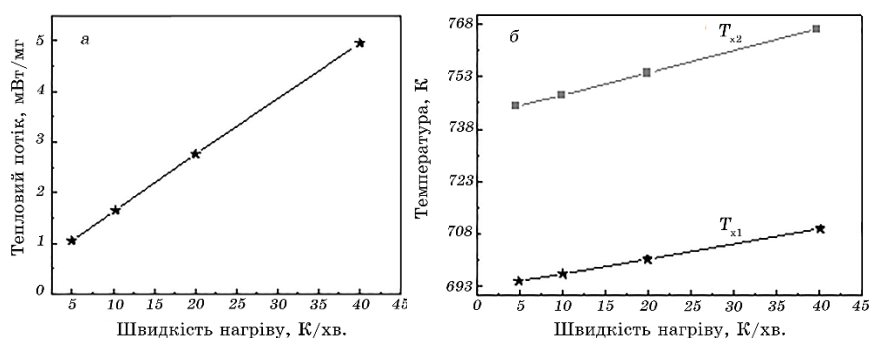


Рис. 5. Вплив швидкості нагрівання аморфної стрічки на інтенсивність теплового потоку (а) та температуру екзотермічних піків T_{x1} та T_{x2} (б).

Fig. 5. Influence of amorphous tape heating rate on heat flux intensity (a) and temperature of exothermic peaks T_{x1} and T_{x2} (b).

ктурні перетворення в аморфних стрічках стопів $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{18}\text{Si}_1\text{B}_{15}$ і $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ вивчали автори [39–42].

Аналогічні дослідження для стопу $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ були проведені в роботі [43], а стопу $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (FINEMET) — у роботах [44–46]. У цих роботах встановлено, що перший екзотермічний ДСК-пік обумовлений виділенням α -Fe(Co), а другий максимум тепловиділення є результатом формуванням боридних фаз (Fe_{23}B_6

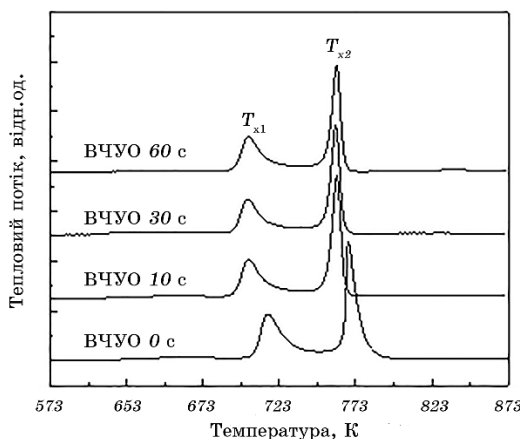


Рис. 6. Криві ДСК, отримані при нагріванні зі швидкістю 40 К/хв аморфного стопу $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ у початковому (вихідному) стані та після ВЧУО.

Fig. 6. DSC curves obtained by heating at a rate of 40 K/min of amorphous alloy $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ in the initial state and after HFMI.

ТАБЛИЦЯ 1. Температури структурних екзотермічних перетворень та енергії активації процесу кристалізації.

TABLE 1. The structural exothermic transformations temperatures and activation energy of the crystallization process.

Стан	T_{x1} , К	T_{x2} , К	ΔT_x	E_{x1} , кДж/моль	E_{x2} , кДж/моль
Початковий (Original)	715,7	768,1	52,4	307,9	402,1
ВЧУО 60 с (HFMI)	706,2	765,4	59,2	280,1	310,2

і Fe_3B). Зі зростанням тривалості деформації у КМ ці піки зміщуються в область більш низьких температур. Отже, результати представленої роботи узгоджуються з літературними даними.

Таким чином, зміна термодинамічних властивостей за умов нагрівання аморфних стрічок стопу на основі Fe, підданих ВЧУО до досягнення максимальної твердості, проявляється у зменшенні температур екзотермічних піків ДСК та енергій активації обох стадій нанокристалізації залишкової аморфної матриці порівняно із аналогічними параметрами для вихідного повністю аморфного зразка. Ці факти свідчать про пониження термічної стабільності аморфного стопу внаслідок інтенсивної пластичної деформації.

Як неодноразово було встановлено, механізми термічної та деформаційної нанокристалізації суттєво відрізняються між собою. У першому випадку зародження та зростання наночастинок кристалічної фази відбувається з формуванням випадкових центрів кристалізації в гомогенній аморфній фазі. В результаті ПД відбувається розшарування аморфної фази при кімнатній температурі, а центрами нанокристалізації стають місця інтенсивної негетерогенної деформації по смугах зсуву та у вільному об'ємі, де істотно підвищується швидкість міграції атомів [3]. Саме в смугах зсуву або поблизу них і можливе зародження нанокристалів завдяки підвищенню локального ближнього порядку. Процес нанокристалізації за такої деформації має переважно атермічну природу. Однак, якщо інтенсивність оброблення недостатньо висока, то утворення зародків кристалічних фаз в аморфній матриці не є термодинамічно і кінетично сприятливим. Таким чином, аморфний стан частково зберігається, що і спостерігається у даній роботі.

Слід зазначити, що зареєстровані ДСК-максимуми для деформованого зразка зумовлені процесами термічної кристалізації у

залишковій аморфній фазі. У випадку повної деформаційної нанокристалізації такі максимуми повинні бути відсутні [47]. Однак кінетика двостадійної термічної кристалізації після деформації відрізняються через присутність деформаційних дефектів та локального підвищення температури в області смуг зсуву. Для подолання енергетичного бар'єру зародження центрів кристалізації за кімнатної температури, що відбувається в області смуг зсуву, інтенсивність ІПД має бути досить високою. При цьому можлива реалізація трьох каналів дисипації пружної енергії при ВЧУО: пластичної деформації, фазових перетворень та виділення тепла [48]. Суттєві локальні напруження у аморфній фазі, які виникають за умов ВЧУО, стимулюють пониження енергії термічно активованого процесу нанокристалізації при нагріванні зразка в камері ДСК.

4. ВИСНОВКИ

Вперше вивчено особливості процесу нанокристалізації аморфної стрічки стопу типу NANOMET ($\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$), які відбуваються внаслідок інтенсивної пластичної деформації, проведеної методом високочастотного ударного оброблення в режимах, що забезпечують максимальний ефект зміцнення порівняно із вихідними швидкозагартованими аморфними стрічками. Після ВЧУО стрічки спостерігаються суттєві структурні зміни у порівнянні з вихідним аморфним станом. Зокрема, встановлено, що основною особливістю деформаційно-індукованої модифікації структури аморфної стрічки є утворення великої кількості гомогенно розподілених наночастинок ОЦК- α -Fe(Si) з випадковими кристалографічними орієнтаціями, розміри яких знаходяться в діапазоні 5–25 нм.

Методом диференційної сканувальної калориметрії при неперервному нагріві із сталою швидкістю встановлено, що у дослідженій аморфній стрічці кристалізація відбувається у два етапи як у вихідному стані, так і після ВЧУО при режимі, який забезпечує максимальну твердість. ДСК криві демонструють два кристалізаційні ефекти: перший з них полягає в зміщенні критичних температур у бік нижчих значень, а другий – у зниженні ефективною енергії активації кристалізації порівняно із аналогічним параметром недеформованих аморфних зразків.

Встановлено, що в результаті ІПД стрічок стопу $\text{Fe}_{81}\text{B}_7\text{Si}_1\text{P}_{10}\text{Cu}_1$ відбувається розшарування аморфної фази при кімнатній температурі, а центрами нанокристалізації стають місця інтенсивної негомогенної деформації по смугах зсуву та вільного об'єму, де швидкість міграції атомів істотно підвищена, що і приводить до пониження температури початку термічно активованого процесу

нанокристалізації при нагріванні в камері ДСК.

Дослідження виконано при підтримці Національної академії наук України в рамках бюджетної програми КПКВК 6541230-2А «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» та МОН України (проект № 2405ф-0121U109752).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. М. Глезер, Б. В. Молотилев, *Структура и механические свойства аморфных сплавов* (Москва: Металлургия: 1992).
2. В. П. Алехин, В. А. Хоник, *Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов* (Москва: Металлургия: 1992).
3. М. О. Vasylyev, V. K. Nosenko, I. V. Zagorulko, and S. M. Voloshko, *Progress in Physics of Metals*, **21**: 319 (2020).
4. М. А. Васильев, Г. И. Прокопенко, В. С. Филатова, *Успехи физики металлов*, **5**: 345 (2004).
5. Н. И. Носкова, Н. Ф. Вильданов, Р. И. Кузнецов, *Физ. Мет. Металловед.*, **65**: 669 (1988).
6. S. Aronin, G. E. Abrosimova, I. I. Zver'kova, D. Lang, and R. Luck, *J. Non-Cryst. Solids.*, **208**: 139 (1996).
7. Г. Е. Абросимова, А. В. Серебряков, Ж. Д. Соколовская, *Физ. мет. металловед.*, **66**: 468 (1988).
8. M. Kondo, T. Shibata, H. Kawanowa Y. Gotoh, and R. Souda, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B*, **232**: 134 (2005).
9. B. Chen, Sh. Yang, X. Liu, B. Yan, and W. Lu, *J. Alloys Comp.*, **448**: 234 (2008).
10. M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.*, **44**: 291 (1999).
11. A. Makino, T. Hatanai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng. A*, **226–228**: 594 (1997).
12. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
13. Г. І. Прокопенко, Б. М. Мордюк, М. О. Васильєве, С. М. Волошки, *Фізичні основи ультразвукового ударного зміцнення металевих поверхонь* (Київ: Наукова думка: 2017).
14. Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, С. М. Волошко, С. О. Соловей, І. М. Ключков, Г. О. Линник, Т. А. Красовський, М. В. Вісоколян, *Ультразвукова ударна обробка конструкцій і споруд транспортного машинобудування* (Суми: Університетська книга: 2020).
15. М. О. Васильєв, В. А. Тиньков, Ю. М. Петров, С. М. Волошко, Г. Г. Галстян, В. Т. Черепин, А. С. Ходаковський, *Металофіз. новітні технол.*, **35**, № 5: 667 (2013).
16. C. Ma, H. Qin, Zh. Ren, S. C. O'Keefe, J. Stevick, G. L. Doll, Y. Dong, B. Winiarski, and Chang Ye, *J. Alloys Comp.*, **718**: 246 (2017).
17. D. Gunderov, V. Slesarenko, A. Lukyanov, A. Churakova, E. Boltynjuk, V. Pushin, E. Ubyivovk, A. Shelyakov, and R. Valiev, *Advanced Engineering Materials*, **17**, Iss. 12: 1728 (2015).
18. Н. Ф. Шкодич, А. С. Рогачев, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалев,

- А. А. Непапущев, С. С. Рувимов, А. С. Мукасян, *Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов*, **2**: 14 (2017).
19. Г. Ф. Корзникова, Е. А. Корзникова, *Письма о материалах*, **2**: 25 (2012).
 20. D. Gunderov and V. Astanin, *Metals*, **10**, No. 3: 415 (2020).
 21. А. М. Глезер, М. Р. Плотникова, *Научные ведомости. Серия: Математика. Физика*, **23**: 159 (2011).
 22. А. Г. Ильинский, Г. М. Зелинская, В. В. Маслов, В. К. Носенко, Ю. В. Лепеева, *Металлофизика*, **26**: 1501 (2004).
 23. В. В. Маслов, Д. Ю. Падерно, *Аморфные металлические сплавы* (Киев: Наукова думка: 1987), с. 52.
 24. М. А. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, I. O. Kruhlov, and V. I. Zakiev, *Surf. Coat. Technol.*, **361**: 413 (2019).
 25. М. А. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Coat. Technol.*, **343**: 57 (2018).
 26. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vib.*, **308**: 855 (2007).
 27. М. О. Васильев, В. М. Шиванюк, Б. М. Мордюк, І. В. Загорулько, С. М. Волошко, *Металофіз. новітні технол.*, **43**, № 5: 655 (2021).
 28. В. В. Маслов, А. Г. Ильинский, В. К. Носенко, А. П. Бровко, И. К. Евлаш, *Металлофиз. новейшие технол.*, **22**: 45 (2000).
 29. В. К. Носенко, В. В. Кирильчук, А. П. Кочкубей, В. З. Балан, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, №2: 135 (2015).
 30. В. В. Маслов, В. К. Носенко, Л. Е. Тараненко, А. П. Бровко, *Физ. мет. металловед.*, **91**: 47 (2001).
 31. V. V. Nemoshkalenko, V. V. Maslov, and V. K. Nosenko, *Mater. Technol.*, **17**, Iss. 1: 33 (2002).
 32. V. V. Nemoshkalenko, L. E. Vlasenko, A. V. Romanova, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, A. P. Brovko, and Yu. N. Petrov, *Metallofiz. Noveish. Tekhnol.*, **20**: 22 (1998).
 33. В. В. Маслов, В. К. Носенко, А. Г. Ильинский, Л. Е. Власенко, И. К. Евлаш, *Вопросы атомной науки и техники*, **1**: 8 (1998).
 34. G. Ilinsky, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, and A. P. Brovko, *J. Mater. Sci.*, **35**: 4495 (2000).
 35. A. Makino, *IEEE Trans. Magn.*, **48**, Iss. 4: 1331 (2012).
 36. Z. Zhang, P. Sharma, and A. Makino, *J. Appl. Phys.*, **112**, 103902 (2012).
 37. S. O. Bakai, O. A. Scheretskiy, K. S. Bakai, V. M. Gorbatenko, and O. I. Volchok, *Problems of Atomic Science and Technology*, **2** (102): 78 (2016).
 38. W. Z. Chen and P. L. Ryder, *Mater. Eng.*, **B24**: 204 (1995).
 39. M. L. Trudeau and R. Schulz, *Phys. Rev. Lett.*, **64**: 99 (1990).
 40. R. Schulz, M. Trudeau, D. Dussault, and A. Van Neste, *Journal de Physique Colloques*, **51**: C4-259 (1990).
 41. M. L. Trudeau, J. Y. Huot, R. Schulz D. Dussault, A. Van Neste, and G. l'Esperance, *Phys. Rev. Lett.*, **64**: 4626 (1992).
 42. M. L. Trudeau, L. Dignard-Bailey, R. Schulz, D. Dussault and A. Van Neste, *Nanostructured Materials*, **2**: 361 (1993).
 43. G. J. Fan, M. X. Quan, Z. Q. Hu, W. Loser, and J. Eckert, *J. Mater. Res.*, **9**: 3765 (1999).
 44. W. Lu, L. Yang, B. Yan, and W. Huang, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **202**: 1733

- (2005).
45. B. Chena, Sh. Yang, X. Liu, B. Yana, and W. Lub, *J. Alloys Comp.*, **234–237**: 448 (2008).
 46. H. R. Gheiratmand, M. Hosseini, P. Davami, G. Ababei, and M. Song, *Metall Mater. Trans. A*, **46**: 2718 (2015).
 47. F. Q. Guo and K. Lu, *Metall Mater. Trans. A*, **28**: 1123 (1997).
 48. А. М. Глезер, М. Р. Плотникова, А. В. Шалимова, С. В. Добаткин, *Известия РАН. Серия физическая*, **73**: 1302 (2009).

REFERENCES

1. А. М. Glezer and B. V. Molotilov, *Struktura i Mekhanicheskiye Svoystva Amorfnykh Splavov* [Structure and Mechanical Properties of Amorphous Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1992) (in Russian).
2. V. P. Alekhin and V. A. Khonik, *Struktura i Fizicheskiye Zakonomernosti Deformatsii Amorfnykh Splavov* [Structure and Physical Regularities of Deformation of Amorphous Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1992) (in Russian).
3. М. О. Vasylyev, V. K. Nosenko, I. V. Zagorulko, and S. M. Voloshko, *Prog. Phys. Met.*, **21**: 319 (2020).
4. М. А. Vasil'ev, G. I. Prokopenko, and V. S. Filatova, *Progr. Phys. Met.*, **5**, No. 3: 345 (2004) (in Russian).
5. N. I. Noskova, N. F. Vildanov, and R. I. Kuznetsov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **65**: 669 (1988) (in Russian).
6. S. Aronin, G. E. Abrosimova, I. I. Zver'kova, D. Lang, and R. Luck, *J. Non-Cryst. Solids.*, **208**: 139 (1996).
7. G. E. Abrosimova, A. V. Serebryakov, and Zh. D. Sokolovskaya, *Fiz. Met. Metalloved.*, **66**: 468 (1988) (in Russian).
8. M. Kondo, T. Shibata, H. Kawanowa Y. Gotoh, and R. Souda, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B*, **232**: 134 (2005).
9. B. Chen, S. Yang, X. Liu, B. Yan, and W. Lu, *J. Alloys Comp.*, **448**: 234 (2008).
10. M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.*, **44**: 291 (1999).
11. A. Makino, T. Hatanai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng. A*, **226–228**: 594 (1997).
12. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
13. G. I. Prokopenko, B. M. Mordyuk, M. O. Vasiliev, and S. M. Voloshko, *Fizychni Osnovy Ultrazvukovoho Udarnoho Zmitsnennya Metalevykh Pov-erkhon'* [Physical Foundations of Ultrasonic Impact Testing of Metal Surfaces] (Kyiv: Naukova Dumka: 2017) (in Ukrainian).
14. B. M. Mordyuk, G. I. Prokopenko, S. M. Voloshko, S. O. Solovei, I. M. Klochkov, G. O. Linnyk, T. A. Krasovskiy, and M. V. Visokolyan, *Ultrazvukova Udarna Obrobka Konstruktsiy i Sporud Transportnoho Mashynobuduvannya* [Ultrasonic Shock Treatment of Structures And Structures of Transport Engineering] (Sumy: University Book: 2020) (in Ukrainian).
15. M. O. Vasiliev, V. A. Tynkov, Yu. M. Petrov, S. M. Voloshko, H. G. Galstyan, V. T. Cherepin, and A. S. Khodakovskiy, *Metallfiz. Noveish. Tekhnol.*, **35**, No. 5: 667 (2013) (in Ukrainian).
16. Ch. Ma, H. Qin, Zh. Ren, S. C. O'Keefe, J. Stevick, G. L. Doll, Y. Dong,

- B. Winiarski, and Ch. Ye, *J. Alloys Comp.*, **718**: 246 (2017).
17. D. Gunderov, V. Slesarenko, A. Lukyanov, A. Churakova, E. Boltynjuk, V. Pushin, E. Ubyivovk, A. Shelyakov, and R. Valiev, *Advanced Engineering Materials*, **17**, Iss. 12: 1728 (2015).
 18. N. F. Shkodych, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, I. D. Kovalev, A. A. Nepapushev, S. S. Ruvimov, and A. S. Mukasyan, *Theory and Processes of Forming and Sintering of Powder Materials*, **2**: 14 (2017) (in Russian).
 19. G. F. Korznikova and E. A. Korznikova, *Letters About Materials*, **2**: 25 (2012) (in Russian).
 20. D. Gunderov and V. Astanin, *Metals*, **10**, No. 3: 415 (2020).
 21. A. M. Glezer and M. R. Plotnikova, *Scientific Bulletins. Series: Mathematics. Physics*, **23**: 159 (2011).
 22. A. G. Ilyinskii, G. M. Zelinskaya, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, and Yu. V. Lepeeva, *Metallofiz. Noveish. Tekhnol.*, **26**: 1501 (2004) (in Russian).
 23. V. V. Maslov and D. Yu. Paderno, *Amorfnyye Metallicheskie Splavy* [Amorphous Metal Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1987), p. 52 (in Russian).
 24. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, I. O. Kruhlov, and V. I. Zakiev, *Surf. Coat. Technol.*, **361**: 413 (2019).
 25. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Coat. Technol.*, **343**: 57 (2018).
 26. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vib.*, **308**: 855 (2007).
 27. M. O. Vasylyev, V. M. Shivanyuk, B. M. Mordyuk, I. V. Zagorulko, and S. M. Voloshko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 5: 655 (2021) (in Ukrainian).
 28. V. V. Maslov, A. G. Il'inskiy, V. K. Nosenko, A. P. Brovko, and I. K. Yevlash, *Metallofiz. Noveish. Tekhnol.*, **22**: 45 (2000) (in Russian).
 29. B. K. Nosenko, V. V. Kiril'chuk, A. P. Kochkubey, and V. Z. Balan, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 2: 135 (2015) (in Russian).
 30. V. V. Maslov, V. K. Nosenko, L. E. Taranenko, and A. P. Brovko, *Fiz. Met. Metalloved.*, **91**: 47 (2001) (in Russian).
 31. V. V. Nemoshkalenko, V. V. Maslov, and V. K. Nosenko, *Mater. Technol.*, **17**, Iss. 1: 33 (2002).
 32. V. V. Nemoshkalenko, L. E. Vlasenko, A. V. Romanova, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, A. P. Brovko, and Yu. N. Petrov, *Metallofiz. Noveish. Tekhnol.*, **20**: 22 (1998).
 33. V. V. Maslov, V. K. Nosenko, A. G. Il'inskiy, L. Ye. Vlasenko, I. K. Yevlash, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **1**: 8 (1998) (in Russian).
 34. A. G. Ilinsky, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, and A. P. Brovko, *J. Mater. Sci.*, **35**: 4495 (2000).
 35. A. Makino, *IEEE Trans. Magn.*, **48**, Iss. 4: 1331 (2012).
 36. Z. Zhang, P. Sharma, and A. Makino, *J. Appl. Phys.*, **112**: 103902 (2012).
 37. S. O. Bakai, O. A. Scheretskiy, K. S. Bakai, V. M. Gorbatenko, and O. I. Volchok, *Problems of Atomic Science and Technology*, **2** (102): 78 (2016).
 38. W. Z. Chen and P. L. Ryder, *Mater. Eng.*, **B24**: 204 (1995).
 39. M. L. Trudeau and R. Schulz, *Phys. Rev. Lett.*, **64**: 99 (1990).
 40. R. Schulz, M. Trudeau, D. Dussault, and A. Van Neste, *Journal de Physique*

- Colloques*, **51**: C4-259 (1990).
41. M. L. Trudeau, J. Y. Huot, R. Schulz, D. Dussault, A. Van Neste, and G. l'Esperance, *Phys. Rev. Lett.*, **64**: 4626 (1992).
 42. M. L. Trudeau, L. Dignard-Bailey, R. Schulz, D. Dussault, and A. Van Neste, *Nanostructured Materials*, **2**: 361 (1993).
 43. G. J. Fan, M. X. Quan, Z. Q. Hu, W. Loser, and J. Eckert, *J. Mater. Res.*, **9**: 3765 (1999).
 44. W. Lu, L. Yang, B. Yan, and W. Huang, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **202**: 1733 (2005).
 45. B. Chena, Sh. Yang, X. Liu, B. Yan, and W. Lu, *J. Alloys Comp.*, **234–237**: 448 (2008).
 46. H. R. Gheiratmand, M. Hosseini, P. Davami, G. Ababei, and M. Song, *Metall Mater. Trans. A*, **46**: 2718 (2015).
 47. F. Q. Guo and K. Lu, *Metall Mater. Trans. A*, **28**: 1123 (1997).
 48. A. M. Glezer, M. R. Plotnikova, A. V. Shalimova, and S. V. Dobotkin, *Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya*, **73**: 1302 (2009) (in Russian).