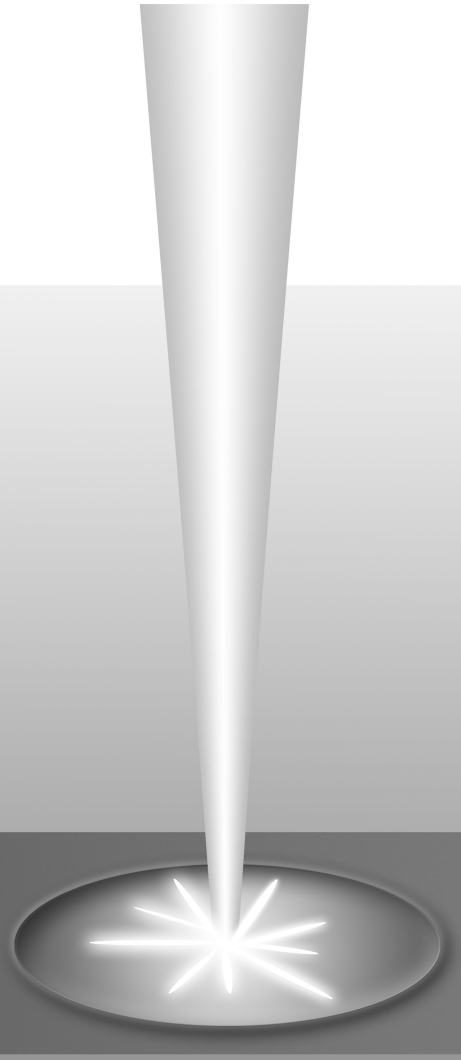
Мудрий С.І., Никируй Ю.С.

ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА СТРУКТУРУ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ



Львів 2017

УДК 539.213:669.017.1:66.088
ББК В371.24+386-5
М-89

Р е ц е н з е н т и:

д.х.н., проф. Казіміров В. П., Київський національний університет імені Тараса Шевченка

д.ф.-м.н., доц. Федосов С. А., Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

к.ф.-м.н., доц. Трохимчук П. П., Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

Мудрий С.І., Никируй Ю.С. ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА СТРУКТУРУ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2017. – 126 с.

Іл. 102, табл. 10, бібл. 154 назв

У монографії досліджено структурні зміни, кінетику та механізми структурно-фазових перетворень в аморфних металевих сплавах систем Fe-Si-B, Co(Fe)-Si-B легованих Nb, Cu та Mo, Co, Mn, Ni, зумовлених лазерним випромінюванням. З'ясовано особливості структурних перетворень у кристалічних та аморфних матеріалах залежно від параметрів лазерного випромінювання. Розглянуто вплив лазерного опромінення на магнітні та механічні властивості аморфних сплавів з метою виявлення їх взаємозв’язку зі змінами структури.

Для працівників матеріалознавчих та інженерно-технічних спеціальностей, а також викладачів і студентів вищих навчальних закладів.

ББК В371.24+386-5

Рекомендовано до друку Вченою Радою Львівського національного університету імені Івана Франка

(протокол № 8/10 від 28 жовтня 2015)

С.І. Мудрий, Ю.С. Никируй , 2017

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень 5

Вступ 7

1 . Взаємодія матеріалів із високоенергетичним випромінюванням. 10

1.1.Опромінення іонами, нейтронами, електронами, γ-опромінення. 11

1.2. Лазерне випромінювання. 13

2. Лазерна обробка аморфних металевих сплавів. 24

2.1.Фізичні параметри лазерного опромінення. 24

2.2.Методика обчислення теплового поля. 27

3. Температурне поле під час лазерного опромінення. 31

3.1. Обчислення просторового розподілу температури, зумовленого лазерним опроміненням. 31

3.2. Дослідження стану поверхні методом растрової електронної мікроскопії та зіставлення з результатами обчислення температури 39

3.3. Дослідження структурних змін методом атомно-силової мікроскопії. 53

4. Лазерно-індуковані структурні перетворення в аморфних сплавах. 56

4.1. Сплави системи Fe-Nb-Cu-Si-B. 56

4.2.Лазерно-індукована кристалізація у сплавах системи Fe-Mo-Me-Si-B (Me = Co, Ni, Mn). 69

4.3. Лазерно – індукована структурна релаксація та кристалізація в аморфному сплаві $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$. 72

4.4. Особливості лазерно-індукованої кристалізації. 78

5. Вплив лазерного опромінення на фізичні властивості аморфних сплавів. 84

5.1.Вплив лазерного опромінення на магнітні властивості сплавів системи Fe-Nb-Cu-Si-B . 84

5.2.Магнітні властивості сплаву $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$. 96
5.3.Вплив лазерного опромінення на мікротвердість аморфних сплавів. 99
5.4.Кореляція між лазерно-індукованими структурними змінами та змінами фізичних властивостей 104
Список літератури. 109

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АМС – аморфні металеві сплави

РСА – рентгеноструктурний аналіз

ДРП – дифракція рентгенівських променів

АНК – аморфно–нанокристалічні композити

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

АСМ – атомно-силова мікроскопія

$T_{кр}$ – температура початку кристалізації

$T_{пл}$ – температура плавлення

E – енергія сфокусованого лазерного випромінювання

τ – тривалість імпульсу

$d_{т}$ – діаметр зони термічного впливу

$d_{пл}$ – діаметр зони плавлення

$d_{еф}$ – ефективний діаметр лазерної (фокусної) плями

$r_{еф}$ – ефективний радіус лазерної (фокусної) плями

l – відстань між центрами фокусних плям (крок сканування)

I – інтенсивність розсіяння рентгенівських променів

θ – кут розсіяння рентгенівських променів

s – хвильовий вектор розсіяння

r_1 – найбільш імовірна міжатомна віддаль

X – відсотковий вміст кристалічних фаз

$L_{кл}$ – розмір кластерів

$L_{кр}$ – розмір нанокристалів

T_C – температура Кюрі

H_c – коерцитивна сила

μ – магнітна проникність

M – намагніченість

σ– питома намагніченість

σ_S – питома намагніченість насичення

χ – магнітна сприйнятливість

$\overline{H_V}$ – середнє значення мікротвердості

ВСТУП

Традиційні технології покращення властивостей матеріалів різного типу практично вичерпали свої можливості, тому доцільно розробляти нові методики, які здатні впливати на основні властивості матеріалів набагато ефективніше. Характерна особливість нових технологій – локальна дія на рівні наномасштабному та протікання таких фізико-хімічних процесів, які відбуваються в термодинамічних умовах, далеких від рівноважних. Саме в цих умовах виявляються нові явища та процеси, які ще потребують фундаментального вивчення.

Лазерне випромінювання вже використовують у багатьох напрямках індустрії, пов'язаних зі створенням нових матеріалів та з покращенням їхніх властивостей. Ефективними є методи лазерної абляції для отримання фулеренів, фулеритів і нанотрубок. Лазерне опромінення використовують і для зміни властивостей різних матеріалів, зокрема аморфних сплавів. На жаль, досі не встановлено взаємозв'язок між термодинамічними та кінетичними умовами формування різних фаз, зокрема метастабільних, з їхніми властивостями і передусім тими, що є визначальними у практичному застосуванні.

У монографії висвітлено фізичні основи використання імпульсного лазерного випромінювання для покращення властивостей аморфних металевих сплавів шляхом ініціювання структурних змін у фазах або утворення нових фаз із принципово відмінними властивостями. Зосереджено увагу на впливі імпульсного лазерного випромінювання на структуру та властивості аморфних металевих сплавів на основі заліза, які мають магнітні властивості.

У першому розділі висвітлено фізичні основи різних видів високоенергетичного впливу на матеріали та акцентовано на особливостях лазерного опромінення.

У другому розділі описано фізичні процеси, які відбуваються в аморфних металевих сплавах під дією імпульсного лазерного випромінювання. Зокрема, з'ясовано, якою мірою енергетичні параметри такого випромінювання впливають на структурні зміни і, як результат, на зміни основних фізичних властивостей, відповідальних за експлуатаційні параметри. Також розглянуто основний фактор зміни таких характеристик – теплове поле, яке утворюється в зоні дії опромінення, та його кількісні параметри.

У третьому розділі проаналізовано результати обчислення просторового розподілу температури. Зміни температурного розподілу використано для визначення термодинамічних та кінетичних умов, у яких відбуваються структурні перетворення, і, зокрема, утворення нових фаз.

У четвертому розділі розглянуто вплив лазерного опромінення на структуру аморфних сплавів на основі заліза. Детально висвітлено залежності структурних змін від енергії лазерного випромінювання та тривалості опромінення. З'ясовано особливості протікання структурної релаксації, нанокристалізації та типової кристалізації в умовах такого нерівноважного типу термічного впливу, як лазерне оплавлення. Наведено результати дослідження структурних змін після лазерного оплавлення в аморфних сплавах на основі заліза та кобальту, важливих як з фундаментального погляду, так і стосовно практичного використання для виготовлення матеріалів із покращеними магнітними властивостями.

У п’ятому розділі монографії представлені результати досліджень впливу опромінення лазерними променями на основні фізичні властивості аморфних сплавів. Встановлено кореляцію між параметрами лазерного опромінення та характером структурних змін і фізичних властивостей. З'ясовано, що доцільно використовувати лазерне випромінювання для отримання гетерогенних нанокомпозитних систем із прогнозованими властивостями.

Вплив лазерного випромінювання на структуру та властивості аморфних металевих сплавів потребує ґрунтовного дослідження.

ВЗАЄМОДІЯ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ

Серед зовнішніх чинників, які мають здатність змінювати фізичні характеристики матеріалів, особливе місце належить високоенергетичному опроміненню, під дією якого відбуваються зміни у кристалічній структурі, які й зумовлюють зміну властивостей матеріалу. Вивчення взаємозв'язку між параметрами та умовами опромінення і змінами властивостей матеріалів спрямоване не тільки на поглиблення фундаментальних знань щодо особливостей фізичних змін, а й має важливе прикладне застосування. Зокрема, це пошук радіаційно-стійких матеріалів, визначення та розширення допустимих умов їх застосування, можливість створення нових метаматеріалів з унікальним комплексом властивостей шляхом контрольованої зміни останніх, тощо.

Індуковані високоенергетичним опроміненням ефекти в матеріалах визначаються типом, енергією та умовами опромінення. Зазвичай використовують лазерне випромінювання, α, β, γ – випромінювання, пучки іонів, електронів, нейтронів. Під дією такого випромінювання відбуваються зміни в матеріалах, зокрема зменшення ступеня впорядкованості у розміщенні атомів у кристалічній ґратці внаслідок виникнення дефектів, радіаційне зміцнення, пришвидшена дифузія, радіаційно-зумовлені фазово-структурні перетворення, радіаційне розпушення, формування нанопор та інші [1]. Явища радіаційно-стимульованого впливу особливо помітні у випадку гетерогенних сплавів, коли кожна зі складових фаз змінюється під дією опромінення незалежно одна від одної. За допомогою радіаційного опромінення напівпровідників у ґратці матеріалу створюють дефекти як донорного, так і акцепторного типів, а ефективність їх впливу на властивості напівпровідника залежать від рівня легування та типу провідності вихідного

матеріалу. Рухливість утворених радіаційних дефектів, їх анігіляція та відпал залежать від типу матеріалу і температури [2].

1.1. Опромінення іонами, нейтронами, електронами, γ – опромінення

У працях [3, 4] дослідники вивчали вплив γ-випромінювання (^{60}Co з енергією γ-квантів 1.2 МеВ, доза опромінення ~2×10^9Р) на динамічні магнітні властивості тороїдальних сердечників виготовлених з аморфних і нанокристалічних сплавів системи Fe-Si-B, легованих Ni, Mo та Cu, Nb, Co. З'ясовано, що γ-опромінення здатне як погіршувати, так і покращувати характеристики аморфних металевих сплавів (АМС), зокрема значення амплітудної магнітної проникності μ_1, μ_{max} і півширини динамічної петлі перемагнічування H_C. Попереднє γ-опромінення аморфних сплавів впливає на поведінку їхніх магнітних властивостей під час кристалізації у процесі наступних термообробок. Виявлено, що залежно від хімічного складу та структурних особливостей сплавів індуковані радіацією зміни магнітних параметрів можуть прогресувати, релаксувати або ж залишатися незмінними під час тривалої витримки за кімнатної температури.

Вплив іонного опромінення на структуру АМС на основі кобальту досліджено у працях [5, 6]. Опромінювання виконували іонами Ar з енергією 30 кеВ (густина струму 50 кА/см^2, густина потоку випромінювання 1.5×10^{18} іон/см^2) в іонному прискорювачі за різних температур мішені (20 – 600°C). Встановлено, що радіаційно-індукована кристалізація АМС має суттєві відмінності у порівнянні з термічно індукованою (без радіаційного опромінення), що виявляється у зниженні температурного порогу формування кристалічних зародків в радіаційному полі. Наприклад, для сплаву $CoFe_{3.6}Si_{2.7}Mn_{3.5}B_{3.5}$ радіаційно-індукована кристалізація починається за температури 200°C, а під час термічного відпалу – за температури 500°C. У процесі кристалізації утворюється нерівноважна фаза α–Mn з аперіодичною структурою типу A12.

Під час пострадіаційних відпалів в інтервалі температур 200–500°C виявлено "повернення" аморфної фази [7, 8]. Зокрема було встановлено, що після опромінення сплаву $CoFe_{3.6}Si_{2.7}Mn_{3.5}B_{3.5}$ за температури 200°C почався кристалізаційний процес, і на дифрактограмі на фоні аморфного гало з'явилися дифракційні піки кристалічних фаз. Однак термічний відпал сплаву за більш високих температур (250 і 300°C) спричинив повернення до аморфного стану – на дифрактограмі знову спостерігали аморфне гало.

Вплив опромінення високоенергетичними іонами Ar, Kr, Xe, Bi на структуру аморфного сплаву $Fe_{77}Ni_2Si_{14}B_7$ досліджували у працях [9, 10]. Виявлено, що внаслідок непружної взаємодії іонів опромінення з атомами відбувається радіаційно-індукована кристалізація з утворенням кристалічної фази α-Fe(Ni, Si) в циліндричних областях уздовж розігрітих треків іонів та фаз $Fe_{50}Si_{50}$ і Fe_2B, розміщених навколо цих треків. Процес кристалізації спостерігали лише при значеннях енергетичних втрат іонів більших за 3.4 кеВ/Å і кількість кристалічних фаз зростала зі збільшенням маси іона.

У працях [11, 12] досліджували зміни структури АМС на основі заліза під впливом опромінення іонами Pb та кластерами C_n (n = 5, 10, 60). Виявлено часткову кристалізацію в сплаві $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ після опромінення (5 ГеВ, густина потоку 1×10^{11} іонів/см^2) з формуванням нанокристалічних фаз бориду заліза. Зауважимо, що формування фази Fe(Si), яке можна було очікувати у цьому випадку, не виявлено. Кристалізацію пов’язують із формуванням механічних напружень, зумовлених ударною хвилею стиску, яка дестабілізує аморфну структуру та спричиняє зародкоутворення кристалітів.

Структуру, сформовану в нанокристалічних плівках залізо-вуглець у результаті впливу пучка електронів, вивчали в дослідженні [13]. Плівки отримували методом імпульсно-плазмового випаровування з наступним осадженням на підкладку. Під дією електронного пучка в плівках відбувалась вибухова кристалізація, що протікала зі швидкістю близько 1 см/с і призводила до формування дендритних та комірково-дендритних

"нестабільностей". При цьому в процесі кристалізації спочатку формувався центр кристалізації, від якого розходилися гілки з дендритною структурою, які ініціювали появу нових кристалізаційних центрів. Зазначимо, що електронограма, отримана від однієї дендритної гілки, має точковий вигляд і не відповідає жодній з відомих структур як чистого заліза, так і сполук у системі залізо-вуглець. Ініційовану електронним пучком вибухову кристалізацію спостерігали також в аморфних плівках систем Fe–Ni, Dy–Co, Pr–Ni, Fe, в результаті якої формувались різного типу дендритні структури [14,15,16].

Нейтронне опромінення аморфного сплаву $Fe_{77}Ni_2Si_{14}B_7$ спричинило кристалізацію фази α-Fe(Ni, Si), вміст якої становив 54% [17]. Електронно-мікроскопічні дослідження опроміненої поверхні допомогли виявити нанокристалічну фазу – дендрити розміром 50 – 1000 нм. Встановлено, що ця кристалізація відбулася в результаті ядерної реакції захоплення повільних нейтронів атомами бору [18].

1.2. Лазерне випромінювання

З появою нових високоефективних джерел потужного лазерного випромінювання розпочалися інтенсивні дослідження взаємодії цього випромінювання з матеріалами, а також створення і впровадження технологій лазерного модифікування поверхонь твердих тіл, генерації наночастинок та формування мікро- і наноструктур. Лазерне випромінювання доступне для технологічного використання в широкому діапазоні потужності випромінювання від мікроват до гігават, спектральному діапазоні від 0.2 мкм до 15 мкм та часовому діапазоні від неперервного режиму до імпульсного з тривалістю 10^{-15} с [19, 20], а модуляцією лазерного випромінювання можна створювати різноманітні умови теплового впливу в межах довільної ділянки одного матеріалу. Можливість змінювати поверхневі властивості шляхом лазерної обробки матеріалу, зокрема зміцнювати поверхню, змінювати локальний хімічний склад, модифікувати

топологію, тощо [21, 22, 23] відкривають широкі перспективи для розвитку лазерних мікро- і нанотехнологій. Обробку матеріалів короткими та ультракороткими лазерними імпульсами використовують для створення складних мікро- і наноструктур у діелектриках, напівпровідниках, металах і сплавах у процесах виробництва приладів опто- та наноелектроніки, в технологіях зберігання інформації, в методиках управління механічними і оптичними властивостями твердих тіл, для біомедичних застосуваннь, а також для створення та наукових досліджень метаматеріалів [24].

Найбільш дослідженими є, мабуть, процеси лазерного термозміцнення сталей [25, 26]. Термічне зміцнення лазерним випромінюванням полягає в дії інтенсивного потоку лазерного випромінювання на локальну ділянку поверхні матеріалу, поглинанні енергії цього випромінювання в поверхневих шарах і, як наслідок, швидкому їх нагріванні до високих температур. Після припинення дії випромінювання нагріта ділянка швидко охолоджується за рахунок тепловідводу у внутрішній об’єм матеріалу, а також унаслідок тепловіддачі з поверхні. При лазерному нагріванні сталей так само, як і при інших методах інтенсивного нагріву, кінетика $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення у сталях лімітується дифузією вуглецю, що призводить до зсуву критичних точок температури фазового переходу. Залежно від структурного стану сталі (щільності дефектів, дисперсності та морфології фаз) реальні температури фазових перетворень відрізняються від зазначених на діаграмі станів Fe – C. Перегрів над точкою рівноваги фаз переводить систему в метастабільний стан, і виникають зародки високотемпературної фази аустеніту без підготовчого інкубаційного періоду. У процесі наступного швидкого охолодження відбуваються фазові бездифузійні перетворення гранецентрованої кубічної ґратки аустеніту в спотворену об’ємноцентровану кубічну ґратку мартенситу, характерними особливостями якого є висока твердість і міцність, з одного боку, і низька пластичність і схильність до крихкого руйнування, з іншого. Кінцеві властивості загартованої зони залежать від швидкості і температури нагрівання, часу витримки в нагрітому

стані, від кінетики охолодження, а також від вихідної структури (тобто попередньої термообробки).

За певних умов лазерного опромінення в матеріалах може відбуватися локальна зміна хімічного складу. Відомо із дослідження [27], що під час нагрівання металів і сплавів у повітрі внаслідок хімічної взаємодії на їх поверхні утворюються тонкі кольорові інтерференційні плівки. При лазерному впливі цей ефект може бути локалізований у межах зони опромінення, що дає змогу, наприклад, створити технологію кольорового лазерного маркування [28, 29]. Під час нагрівання поверхні нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т шляхом сканування лазерними імпульсами тривалістю $\tau = 100$ нс до температури 700 К у повітрі в результаті протікання реакції взаємодії основних компонентів сталі та повітря утворюється поверхнева багатокомпонентна плівка з таким фазовим складом: Fe_2O_3, CrO_2, NiO. За температур 700 – 1000 К сполука CrO_2 частково відновлюється до Cr_2O_3, що зумовлює зміну хімічного складу поверхневої плівки: Fe_2O_3, Cr_2O_3, NiO. Від хімічного складу утвореної плівки залежить забарвлення поверхні, а отже, шляхом зміни потужності лазерного імпульсу можна формувати кольорові зображення на поверхні металів та сплавів [30].

Завдання дослідження фазово-хімічних змін поверхні при лазерному опроміненні є актуальним, наприклад, у методі лазерного формування дифракційних оптичних елементів на плівках хрому [31], при лазерному структуруванні поверхні кремнію для підвищення його поглинальної здатності з метою інтенсифікації теплового впливу лазерного випромінювання [32] тощо.

Мікро- та наноструктурування поверхні

Морфологія поверхні матеріалів є своєрідним "ключем", що дає змогу контролювати її оптичними, механічними, хімічними, біологічними властивостями. Модифікація поверхні за допомогою лазерного випромінювання може відбуватись у різних масштабах в діапазоні від

нанометрового до мікронного. Залежно від умов опромінення та виду матеріалу можливе формування ансамблів поверхневих структурних нанометрових та мікронних неоднорідностей різної природи, а також утворення періодичних решіток рельєфу з різною геометрією та періодом. Однією з найбільш досліджуваних з часу її відкриття в напівпровідниках [33] є лазерно-індукована поверхнева періодична структура (ЛІПП). Це регулярні мікроканали, які орієнтовані перпендикулярно до вектора поляризації падаючого випромінювання, а їх період співмірний із довжиною хвилі лазера. Формування цієї структури пояснюють інтерференцією падаючого лазерного випромінювання зі збудженими поверхневими плазмонами, що спричиняє періодичний просторовий розподіл енергії на поверхні [34].

Розроблено методики опромінення, які забезпечують формування на поверхні матеріалу таких мікро- та наноструктур, що спричиняють зміну параметрів, відповідальних за змочування, і матеріал набуває супергідрофільних чи супегідрофобних властивостей, залежно від параметрів випромінювання, зокрема від густини потоку випромінювання або частоти імпульсів. Поверхня з гідрофобними властивостями зазвичай формується за низьких значень густини потоку випромінювання (< 2 Дж/см^2), тоді як гідрофільна поверхня – за більших. У дослідженнях [35, 36] з'ясовано, що формування періодичної структури – паралельних мікроканалів із наноструктурованою поверхнею, період яких становить близько 100 мкм, зумовлює зменшення кута змочування до ~ 0°. Ефект суперзмочування продемонстровано для низки твердих матеріалів, зокрема метали, кремній, скло і біологічні тверді тканини. У працях [37, 38, 39] виявлено збільшення гідрофобності кремнію, нержавіючих сталей і титанових сплавів, які після опромінення фемтосекундними лазерними імпульсами змінюють здатність до змочування від гідрофільності до гідрофобності, а з плином часу навіть до супергідрофобності, що пов’язують не лише зі зміною структури поверхні, а й зі зміною її хімічного стану. РЕМ і АСМ дослідження опромінених поверхонь виявляють лазерно-індуковану багатомасштабну морфологію

поверхні (multi-scale surface), сформовану з хвилеподібних мікро і наноструктрур, що накладаються.

Лазерна аморфізація поверхні кристалічних матеріалів

Відомо із досліджень [40, 41, 42], що у разі потужної та короткотривалої дії лазерного випромінювання на кристалічні матеріали, спостерігається ефект "лазерної аморфізації" поверхні. В основі цього методу лежить здатність лазерного випромінювання створювати на малій ділянці поверхні високу щільність теплового потоку (10^5–10^{10} Вт/см^2), достатню для плавлення поверхневого шару. Основна частина випромінювання, яке проникає в матеріал, поглинається поверхневим шаром. Товщина цього шару залежить від довжини хвилі випромінювання та виду матеріалу, зокрема у випадку взаємодії інфрачервоного випромінювання з металами товщина шару становить менше 1 мкм. Розплавлений поверхневий шар унаслідок інтенсивного теплообміну з внутрішнім об’ємом зразка твердне з високою швидкістю, що може сягати 10^{10} К/с. За такої швидкості охолодження процеси кристалізації пригнічуються і розплав твердне зі збереженням структури переохолодженої рідини. Такий стан речовини відповідає аморфному стану, який є структурно метастабільним і термодинамічно нерівноважним. Аморфний стан характеризується відсутністю дальнього порядку у положенні атомів і атомно-структурною та фазовою однорідністю.

Зміна стану речовини супроводжується зміною фізичних властивостей. Відсутність властивої кристалам періодичності в структурі аморфних матеріалів зумовлює їх високу міцність, магнітом’якість, низькі акустичні втрати, високий, порівняно з кристалічними аналогами, електроопір [43]. Міцність аморфних металів і сплавів у 5 – 10 разів вища за кристалічні аналоги, що пов’язано з відсутністю дислокацій та границь зерен. Поряд із високою міцністю, аморфні матеріали характеризуються хорошою пластичністю у разі стиску (до 50%) та згинання [44, 45]. Деякі аморфні металеві сплави мають високу корозійну стійкість.

Модифікація структури та властивостей аморфних матеріалів методом лазерного опромінення

Лазерне випромінювання ефективно застосовують також і для модифікації структури аморфних сплавів. Вплив опромінення на структуру цих матеріалів може бути різним, залежить це від просторово-часових та енергетичних характеристик лазерного випромінювання та від типу матеріалу, який опромінюють. Щодо опромінення аморфних матеріалів, то внаслідок короткочасного лазерного нагрівання поверхні та інтенсивного тепловідводу у внутрішній об'єм також можуть виникнути умови для додаткового гартування поверхні, атомного розупорядкування та руйнування кристалічних зародків, які утворюються на вільній поверхні стрічок під час їх виготовлення. Однак збільшення тривалості опромінення спричиняє зменшення швидкості охолодження поверхні, яка за певних умов стає меншою, ніж критична швидкість охолодження, що зумовлює структурну релаксацію та кристалізацію [46, 47, 48]. При цьому можуть відбуватися процеси структурної перебудови, відмінні від тих, що протікають під час ізотермічної витримки чи нагрівання аморфних матеріалів з постійною швидкістю. Зокрема в дослідженнях [49, 50] виявлено, що кристалізація аморфного сплаву $Fe_{61}Co_{20}Si_5B_{14}$ під дією імпульсного опромінення та ізотермічних відпалів відбувається за різними схемами. На відміну від ізотермічного відпалу, після лазерного опромінення, окрім бориду $Fe_3B^{т}$, відбувається формування метастабільного орторомбічного бориду Fe_3B^{o}, а збільшення потужності випромінювання не призводить до їх розпаду.

У працях [10, 51] висвітлено, що у сплавах на основі заліза та кобальту після їх імпульсного лазерного опромінення формуються тетраедричні щільно упаковані фази, кристалічна структура яких складається з багатогранників Франка–Каспера. Деякі з них ідентифіковані як аперіодичні структури з кубічною симетрією на базі структури типу A12 (тип α-Mn). Також у сплавах системи Fe-Nb-Cu-Si-B (типу "Finemet") із вмістом 1% Cu на початковому етапі лазерно-індукованих структурних перетворень виявлено

метастабільні фази: χ-фаза зі структурою типу α-Mn та кубічна квазіперіодична фаза [52].

Опромінення аморфних сплавів системи Fe-Si-B неперервним лазерним випромінюванням спричиняє однорідну нанокристалізацію з виділенням фази α-Fe на межі опроміненої області вздовж треку опромінення, тоді як у його центрі простежується переважно аморфна фаза [53, 54]. Температура на межі опроміненої області, як було з'ясовано у цих дослідженнях, є нижчою, ніж температура початку кристалізації, визначена методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), відтак кристалізація, на думку дослідників [53, 54], зумовлена локалізованими стискаючими напруженнями.

Вплив лазерного опромінення на властивості АМС досліджували у працях [55–65]. Виявлено, що низькоенергетичне лазерне термоциклювання двокомпонентних аморфних сплавів $Fe_{85}B_{15}$ та $Fe_{75}B_{25}$ спричинило підвищення їх термічної стабільності. Для обох досліджуваних сплавів характерне зростання температури початку кристалізації зі збільшенням кратності лазерної обробки [55]. Водночас лазерно-індукована часткова кристалізація сплавів $(FeM)_{85}B_{15}$ (M=Cr, Ni), яку спричиняє високо-енергетичне опромінення, призвела до зростання температури Кюрі та зменшення температури початку кристалізації в процесі постраціаційного термічного відпалу, тобто понизила термічну стабільність сплаву [56].

Опромінення поверхні аморфних стрічок $Fe_{77}Co_{21}Si_2$ у режимі, що не ініціює кристалізації, спричиняє руйнування магнітної анізотропії та нелінійно впливає на величину намагніченості насичення сплаву: у випадку невеликої потужності опромінення спостерігається зростання намагніченості насичення, а збільшення потужності опромінення призводить до її зменшення [57]. Вплив лазерної обробки в режимах, що індукують кристалізацію, на магнітні властивості АМС вивчали дослідники у праці [58] на прикладі сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$. Встановлено, що лазерне опромінення сплаву в поздовжньому магнітному полі спричинило значне збільшення прямокутності петлі гістерезису, зростання залишкової намагніченості та

коерцитивної сили. А опромінення в поперечному і перпендикулярному магнітних полях призвело до незначного зростання коерцитивної сили. Залишкова намагніченість після опромінення в поперечному полі збільшилася, тоді як у перпендикулярному полі практично не змінилася. В АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6.7}B_{13.3}$, опроміненому в зовнішньому магнітному полі, виявлено необоротну відносно повторного лазерного нагрівання зміну магнітних властивостей: повторна лазерна обробка в магнітному полі іншого напрямку не вплинула суттєво на магнітні властивості зразка [59].

Також виявлено вплив опромінення на збільшення магніто-імпедансного ефекту в аморфному сплаві $Co_{59}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{15}$ [60, 61]. Під час лазерної обробки в магнітному полі у кристалічних фазах α-Co виникає ще й магнітна анізотропія та зміщення гістерезисних кривих намагнічування. У праці [62] з'ясовано, що лазерне опромінення спричиняє зростання поверхневого опору матеріалу та зниження втрат на вихрові струми до 50%.

У дослідженнях [63, 64] виявлено зміну механічних характеристик АМС на основі Co після їх імпульсного лазерного опромінення. Зокрема, мікротвердість змінюється залежно од віддалі від центру опроміненої зони та зростає на границі зони оплавлення.

На прикладі аморфної плівки $Ni_{78}B_{14}Si_8$ встановлено, що лазерне опромінення можна використовувати як інструмент для мікрообробки з метою утворення отворів із мінімальними термічними ушкодженнями [65]. Лазерна обробка як пікосекундними імпульсами з довжиною хвилі 532 нм, так і мікросекундними з довжиною 1064 нм – перспективний метод для високоточної мікрообробки аморфних стрічок, оскільки не призводить до кристалізації матеріалу.

Лазерно-індуковані процеси самоорганізації в аморфних та кристалічних матеріалах

У метастабільних матеріалах, до яких зокрема належать матеріали з аморфною структурою, під дією високоенергетичного випромінювання

спостерігають ефект вибухової кристалізації [66]. Як відомо, метастабільні матеріали характеризуються високим ступенем нерівноважності. За умови низького тепловідведення можливе прискорення процесу кристалізації без будь-якого зовнішнього впливу. В результаті інтенсивного виділення скритої теплоти відбувається значне розігрівання фронту кристалізації. За таких умов можливе утворення рідкої зони і кристалізацію у такому режимі називають вибуховою. Вибухову кристалізацію, ініційовану лазерним імпульсом, пучком електронів, а також термічним нагрівом фіксували в аморфних напівпровідниках, металах та сплавах.

Явище лазерно-індукованої вибухової кристалізації полягає в кристалізації аморфного сплаву за межами зони лазерного опромінення. Типова структура перекристалізованої аморфної плівки – певна послідовність областей дрібно і крупнозернистого полікристалу. Фізичний механізм, що спричиняє формування такої структури, як доведено у працях [67, 68], ґрунтується на послідовності структурних перетворень. Після імпульсного лазерного впливу відбувається плавлення опроміненої зони. Наступна кристалізація розплаву, що супроводжується утворенням кристалічних зародків та їх ростом, приводить до виділення прихованої теплоти, якої достатньо для плавлення прилеглих областей аморфного матеріалу, які не підлягали опроміненню. На границі фаз кристаліти-розплав продовжується ріст кристалів. Теплота кристалізації, що виділяється в ході цього процесу, забезпечує плавлення аморфного матеріалу. Рідкий прошарок радіально зміщується від зони опромінення, утворюючи кільце, всередині якого знаходяться кристаліти, а на периферії – аморфний матеріал. У процесі такого руху частина тепла втрачається внаслідок випромінювання та інших теплових втрат, і глибина переохолодження розплаву зростає, що відповідно зумовлює зростання швидкості утворення кристалічних зародків. Інтенсивне зародкоутворення підсилює виділення теплоти кристалізації, що знижує переохолодження розплаву і спричиняє переважаюче зростання розмірів кристалітів. Такі процеси можуть повторюватися аж до повного затухання

кристалізації внаслідок необоротних втрат енергії або ж до повної кристалізації аморфного матеріалу. Області, під час кристалізації яких переважали процеси нуклеації, характеризуються дрібнозернистою полікристалічною структурою, натомість області з переважаючим ростом кристалітів – крупнозернистою. Ефект вибухової кристалізації спостерігали на аморфних плівках Si, Ge, $Ga_{50}Sb_{50}$, $Fe_{70}Ni_{30}$, $(In_{1-x}Ga_x)_{50}Sb_{50}$ ($0,52<x<1$) та ін. [69].

Швидкість руху фронту вибухової кристалізації може сягати 1 – 20 м/с. За таких умов можуть формуватися дендритні структури різного типу. Формування дендритних і коміркових утворень нестабільності при вибуховій кристалізації є прикладом процесів самоорганізації [70]. Часто ці процеси фіксують у сильно нерівноважних системах за умови зростаючої нестабільності. Розрізняють явища організації та самоорганізації. Вважають, що самоорганізація є самовільним процесом структуроутворення у відкритих нерівноважних системах (протікання процесу забезпечується внутрішніми джерелами самої системи), тоді як процеси організації відбуваються завдяки зовнішнім енергетичним джерелам. Із цього погляду вибухова кристалізація є самоорганізаційним процесом, оскільки попри те, що ініціюється зовнішнім енергетичним джерелом, процес відбувається за рахунок енергії, акумульованої в самому матеріалі.

Отримання наночастинок методом лазерної абляції в рідинах

Останнім часом лазерне випромінювання часто застосовують для отримання напівпровідникових та металевих частинок. Особливої уваги заслуговує метод імпульсної лазерної абляції у рідинних середовищах [71, 72]. Суть методу полягає в опроміненні поверхні мішені короткими лазерними імпульсами, які призводять до її руйнування, а після цього до викидання матеріалу з наступним формуванням нанокластерів. Розміри нанокластерів залежать від параметрів випромінювання і складу буферного середовища [73].

Унаслідок лазерної абляції можна отримати колоїдні розчини наночастинок у різних рідких середовищах. Переваги абляції в рідинах полягають у відносній простоті процесу, можливості отримання готових колоїдних розчинів, зручних для транспортування та збереження наночастинок, а також отримання наночастинок меншого розміру порівняно з іншими методами. Крім того, цей метод дає змогу змінювати хімічний склад наночастинок шляхом підбору буферної рідини.

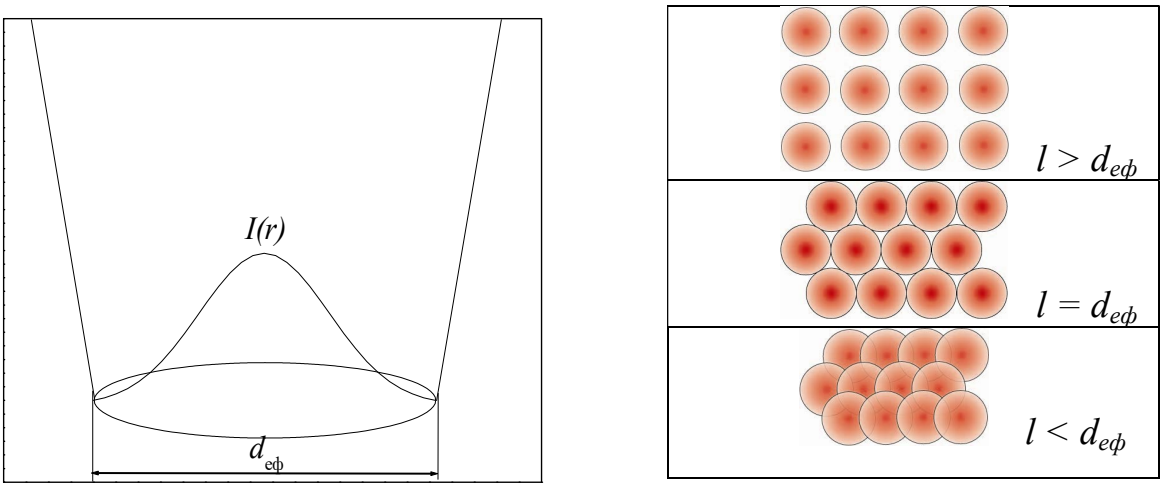
Лазерну абляцію в рідинах тривалий час використовували для отримання наночастинок благородних металів (Au, Ag, Pd), розмір яких 2–8 нм [74]. Також отримують і напівпровідникові квантові точки. Зауважимо, що використовують різні рідинні середовища (вода, зріджений азот, тощо). У багатьох дослідженнях описано отримання наночастинок кремнію з використанням абляції нано-, піко- і фемптосекундними лазерним імпульсами у воді та рідкому азоті. Причому електронна дифракція наночастинок у воді виявила аморфну і кристалічну фази кремнію.

Прикладні застосування лазерного випромінювання різноманітні. Детальніший опис технологій, що ґрунтуються на використанні лазерного випромінювання та їх класифікація подані у працях [75, 76, 77, 78, 79]. Зосередимо увагу на дослідженнях можливостей лазерного опромінення для модифікації структури аморфних металевих сплавів.

2.ЛАЗЕРНА ОБРОБКА АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

2.1. Фізичні параметри лазерного опромінення

Лазерна обробка матеріалів ґрунтується на здатності лазерного випромінювання створювати на малій ділянці поверхні високу щільність теплового потоку, достатню для нагрівання, плавлення або випаровування матеріалу. Для досягнення максимальної густини потужності випромінювання лазерний промінь зазвичай фокусують на поверхні матеріалу. Фокусна пляма – зона, на яку потрапляє випромінювання одиничного імпульсу, характеризується ефективним діаметром $d_{еф}$ (рис. 2.2.1.а) та певною формою (коло, кільце, прямокутник, та ін.). У дослідженнях, вказаних у монографії, фокусна пляма мала форму кола. В деяких процесах лазерної обробки використовували послідовне накладання одиничних плям. Важливим параметром при цьому є коефіцієнт перекриття, який визначають за формулою $K_П = l / d_{еф}$, де l – відстань між центрами сусідніх фокусних плям (крок сканування) [80].



а) б)

Рис. 2.2.1. Схематичне зображення фокусної плями (а) і схема розташування фокусних плям залежно від коефіцієнта перекриття $K_П$.

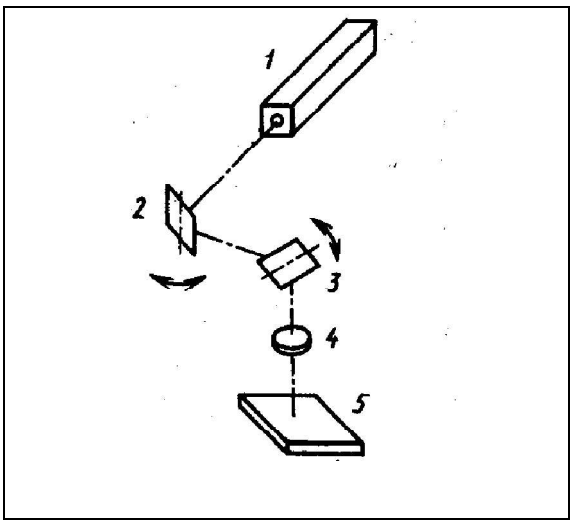
Відпал аморфних стрічок проводили в повітряній атмосфері за нормальних умов з використанням різного типу випромінювання у режимі сканування поверхні одиночними імпульсами:

1) випромінювання імпульсного волоконного лазера із довжиною хвилі λ = 1.06 мкм, потужністю P = 50 Вт,;

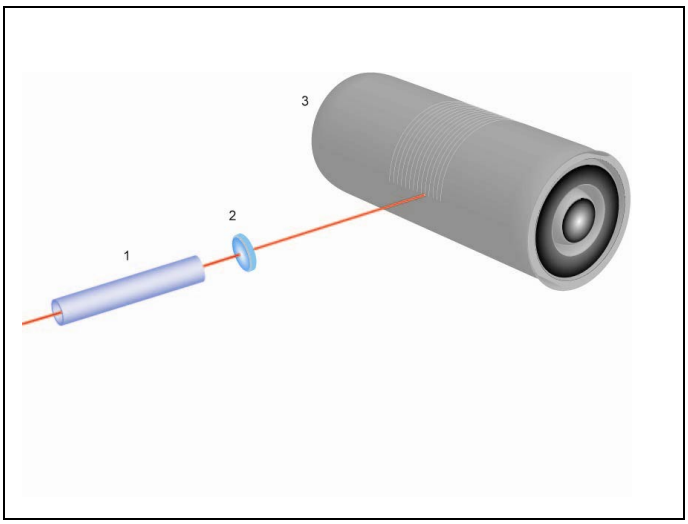
2) неперервного волоконного лазера, λ = 1.06 мкм, P = 50 Вт;

3) неперервного CO_2 лазера, λ = 10.6 мкм, P = 30 Вт.

Під час використання неперервного лазера досягали квазіімпульсного режиму, застосовуючи модулятор випромінювання. На рис. 2.2.2. наведено принципові схеми опромінення. За умови використання обладнання 1) та 3) опромінення виконували відповідно до схеми а) цього рисунка. Зразки закріплювали на плоскому столі 5, а переміщення лазерного променя відбувалось унаслідок повороту дзеркал 2 та 3. Випромінювання фокусували на поверхню зразка за допомогою об’єктива 4. За умови використання обладнання 2) опромінювання виконували згідно схеми б) рисунок 2.2.2. Зразок сплаву кріпили на барабані 3, який, обертаючись, забезпечував переміщення зразка по координаті *X*, а лазерний промінь переміщався паралельно осі барабану вздовж координати *Y*. У процесі опромінення лазерний промінь фокусували на поверхню матеріалу. Параметри лазерного випромінювання, які були використані для відпалу аморфних стрічок, наведено в таблиці 2.2.1. Випромінювання одномодове, з гаусівським розподілом інтенсивності по перерізу променя.



а)



б)

Рис. 2.2.2. Принципова схема лазерного опромінення.

Таблиця 2.2.1.

Параметри лазерного випромінювання: довжина хвилі випромінювання (λ), тривалість імпульсу (τ), енергія імпульсу (*E*), частота імпульсів (*f*), крок сканування (*l*), ефективний діаметр фокусної плями ($d_{еф}$).

Параметр	Режим 1	Режим 2	Режим 3	Режим 4	Режим 5
λ, мкм	1.06	1.06	1.06	1.06	10.6
τ, с	1.30×10^{-7}	1.30×10^{-7}	6×10^{-6}	2×10^{-5}	$(0.1–1)\times10^{-3}$
$E \times 10^{-3}$, Дж	0.134–0.245	0.062–0.740	0.194–0.248	0.40 – 0.60	2.60 – 26.0
f, Гц	50×10^{3}	50×10^{3}	150×10^{3}	50×10^{3}	300
l, мкм	23	45	20	20	100
$d_{еф}$, мкм	30	30	10	10	35
С. о.*	а)	а)	б)	б)	а)

* схема опромінення відповідно до рис. 2.2.2

2.2. Методика обчислення теплового поля

Основні та найбільш апробовані сьогодні моделі взаємодії лазерного випромінювання з матеріалом описані у працях [81, 82, 83]. Лазерне випромінювання, спрямоване на поверхню матеріалу, частково відбивається від неї, а частково проходить у глибину. Відбита хвиля формується в поверхневому шарі (скін – шар), товщина якого в металах для інфрачервоної області оптичного діапазону < 1 мкм. Інтенсивність відбивання визначається коефіцієнтом відбивання (A), який залежить від матеріалу та довжини хвилі випромінювання. Коефіцієнт A може зменшуватися в міру нагрівання поверхні, так що середнє його значення на протязі усього імпульсу є меншим від початкового.

У металах поглинання світла зумовлене його взаємодією з електронами. Збуджені електрони взаємодіють із фононами та з іншими електронами, передаючи їм свою енергію, що й забезпечує перенесення тепла. Середній час між зіткненнями електронів у провіднику – 10^{-13} с. Оскільки значення тривалості лазерного імпульсу, використані в експериментах, значно більші (10^{-7} – 10^{-3} с), то для обчислення часової залежності температурного поля можна використовувати класичну теорію теплопровідності [84].

У працях [70, 85] представлені аналітичні рівняння для опису теплових процесів у різних умовах лазерної обробки матеріалів. Однак результати обчислень згідно цих формул не завжди узгоджуються з експериментальними даними [75], а практичне використання цих рівнянь обмежується оціночними розрахунками температур, які є нижчими за температури плавлення. Це зумовлено тим, що в реальних процесах лазерного нагрівання теплофізичні параметри не є постійними. Для точнішого обчислення треба враховувати характер температурної залежності теплофізичних властивостей матеріалу в умовах швидкого нагрівання та охолодження. Виникає необхідність розв’язати нелінійні диференційні рівняння теплопровідності. Розв’язання задачі ускладнюється залежністю

поглинаючої здатності від температури, а також нелінійністю граничних умов. Рівняння теплопровідності для задачі лазерної обробки є складною системою нелінійних диференційних рівнянь, загальні методи розв'язання яких із врахуванням вказаних нелінійностей у теорії теплопровідності відсутні. З цієї причини використовують наближені методи та розв'язання на основі аналітичних представлень, чисельних методів, та ін.

Для розв'язання задачі теплопровідності застосовують чисельний метод скінченних різниць [86]. На першому етапі цього методу розкладаємо досліджувану область (зону опромінення) на відповідну кількість невеликих об'ємів, застосувавши метод побудови тривимірної рівномірної сітки з розміром сторін комірки δ = 1 мкм. Передача теплоти між такими мікрооб'ємами відбувається через умовні стінки. В нестаціонарному стані в кожному мікрооб'ємі відбувається притік та відтік тепла, а також змінюється його внутрішня енергія. В обчисленнях температур в зоні лазерного опромінення враховується розподіл інтенсивності випромінювання по перерізу променя $E(r) = E \times e^{-r^2/r_0^2}$, згідно якого визначається "доза" випромінювання E^{xy}, що потрапляє на умовну комірку з відповідними координатами *x, y* (рис. 2.2.3). Для розв'язання задачі поширення тепла застосовано метод покоординатного розщеплення [87, 88], який полягає у розщепленні рівняння на простіші – по рівнянню вздовж кожної з осей (*X, Y, Z*). Передача тепла між комірками відбувається за законом Фур'є, який для одномірного випадку запишемо формулою $q = -k\,(dT/dx)$. Застосувавши метод скінченних різниць, запишемо загальну кількість тепла, що передається між комірками за час Δt :

$$E_т = q\,\Delta t\,S = -(k/\delta)\,\Delta T\,\Delta t\,S,$$

де ΔT – різниця температур між суміжними комірками, k – коефіцієнт теплопровідності, а S – площа передачі тепла, яка для одномірного випадку $S = \delta\times\delta$, δ – довжина сторони комірки.

Зміна внутрішньої енергії у розглянутій комірці за час Δt дорівнює:

$$E_n' = c_p \rho V \Delta T' = c_p \rho V (T'-T),$$

де T – температура у комірці в момент часу t,

T' – температура в момент часу $t + \Delta t$,

c_p та ρ – питома теплоємність та густина відповідно.

Під час застосування чисельного методу скінченних різниць розрахункове співвідношення зводиться до виду, де оцінювана "майбутня" температура мікрооб'єму є функцією часу, "теперішньої" температури цього мікрооб'єму та "теперішньої" температури сусідніх мікрооб'ємів. Такі рівняння складаються для всіх мікрооб'ємів досліджуваної області.

Для того, щоб отримати формули обчислення, використовують метод теплових балансів. Зв'язок між основними джерелами енергії та видами енерговитрат встановлюється за допомогою наступного рівняння балансу:

$$E - (A \times E + E_т + E_{пл} + E_{вип}) = E_n',$$

де E – енергія лазерного імпульсу;

A – коефіцієнт відбивання;

$E_т$ – енергія, відведена унаслідок теплопровідності;

$E_{пл}$, та $E_{вип}$ – енергія, витрачена на плавлення та випаровування матеріалу відповідно;

E_n' – внутрішня енергія мікрооб'єму .

У момент закінчення імпульсу потік випромінювання припиняється, тому в наступні моменти часу температурний розподіл визначається в основному процесом теплопередачі. Отримані в результаті описаних вище розрахунків значення температури апроксимували та будували просторовий розподіл температури і його часову залежність.

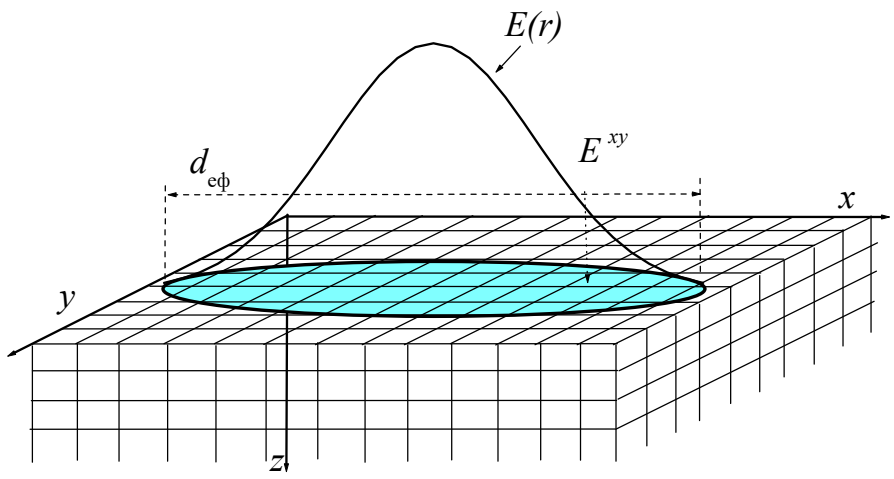


Рис. 2.2.3. Схематичне зображення розподілу енергії в зоні опромінення

Для обчислення використовували середньостатистичні лінійно інтерпольовані температурні залежності показників теплоємності та теплопровідності, отримані на підставі експериментальних даних для аморфних сплавів на основі заліза [89, 90, 91]:

c_p = 401+0.51×T, за умови $T_{кім}<T<T_{пл}$; c_p = 938 Дж/кг×К, за умови $T > T_{пл}$

k = 3 + 0.021 × T, за умови $T_{кім}<T<T_{пл}$; k = 40 Вт/м×К, за умови $T > T_{пл}$

Значення A, ρ, $E_{пл}$ та $E_{вип}$, використані в розрахунках, відповідають значенням для кристалічного заліза A (Fe) = 0.65 за умови λ=1.06 мкм [92, 93].

3. ТЕМПЕРАТУРНЕ ПОЛЕ ПІД ЧАС ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ

3.1. Обчислення просторового розподілу температури, зумовленого лазерним опроміненням

Обчислення розподілу температури в зонах лазерного впливу проведено згідно методики, описаної в розділі 2.2 [94]. На рис. 3.1.1 представлено результати обчислень для параметрів режиму 2 (таблиця 2.2.1), для значень енергії E = 0.134 (а), 0.197 (б) та 0.245 мДж (в). Для значення енергії E = 0.134 мДж у момент закінчення імпульсу температура в центрі фокусної плями $T(r_0)$ зростає до $T_{пл}$ заліза, а радіус зони оплавлення, який визначається з графіка, становить $r_{пл} \approx 7$ мкм. У разі значення енергії E = 0.197 мДж температура $T(r_0)$ у момент закінчення імпульсу зростає до температури кипіння заліза ($T_{кип}$ (Fe) ~ 3134 K). Радіус зони розплаву збільшується до $r_{пл} \approx$ 10 мкм, а відсоток випаруваної речовини в центрі зони, згідно розрахунків, досягає ~ 7%. Збільшення енергії імпульсу до E = 0.245 мДж призводить до зростання швидкості нагрівання, а температура $T(r_0)$ досягає значення $T_{пл}$ (Fe) протягом першої третини імпульсу і до його закінчення також сягає значення $T_{кип}$ (Fe). Радіус зони оплавлення відповідно зростає і в момент закінчення імпульсу досягає значення $r_{пл} \approx 11$ мкм, а відсоток випаруваної речовини в центрі розплаву наближається до 22%. Також зі збільшенням значень E зростає температура на границі фокусної плями ($T\ (r_{еф})$), і в разі досягнення значень $E > 0.245$ мДж, $T\ (r_{еф}) > 1000$ K.

Результати обчислення температурного розподілу дають змогу визначити розмір та форму області, в якій встановиться сприятлива для кристалізації температура $T_{кр} \leq T \leq T_{пл}$. Уразі малих значень $E < 0.10$ мДж ця область матиме форму круга радіусом $r_{кр}$, однак якщо $E > 0.11$ мДж, вона набуде форми кільця, радіуси якого відповідатимуть $r_{кр}$ та $r_{пл}$.

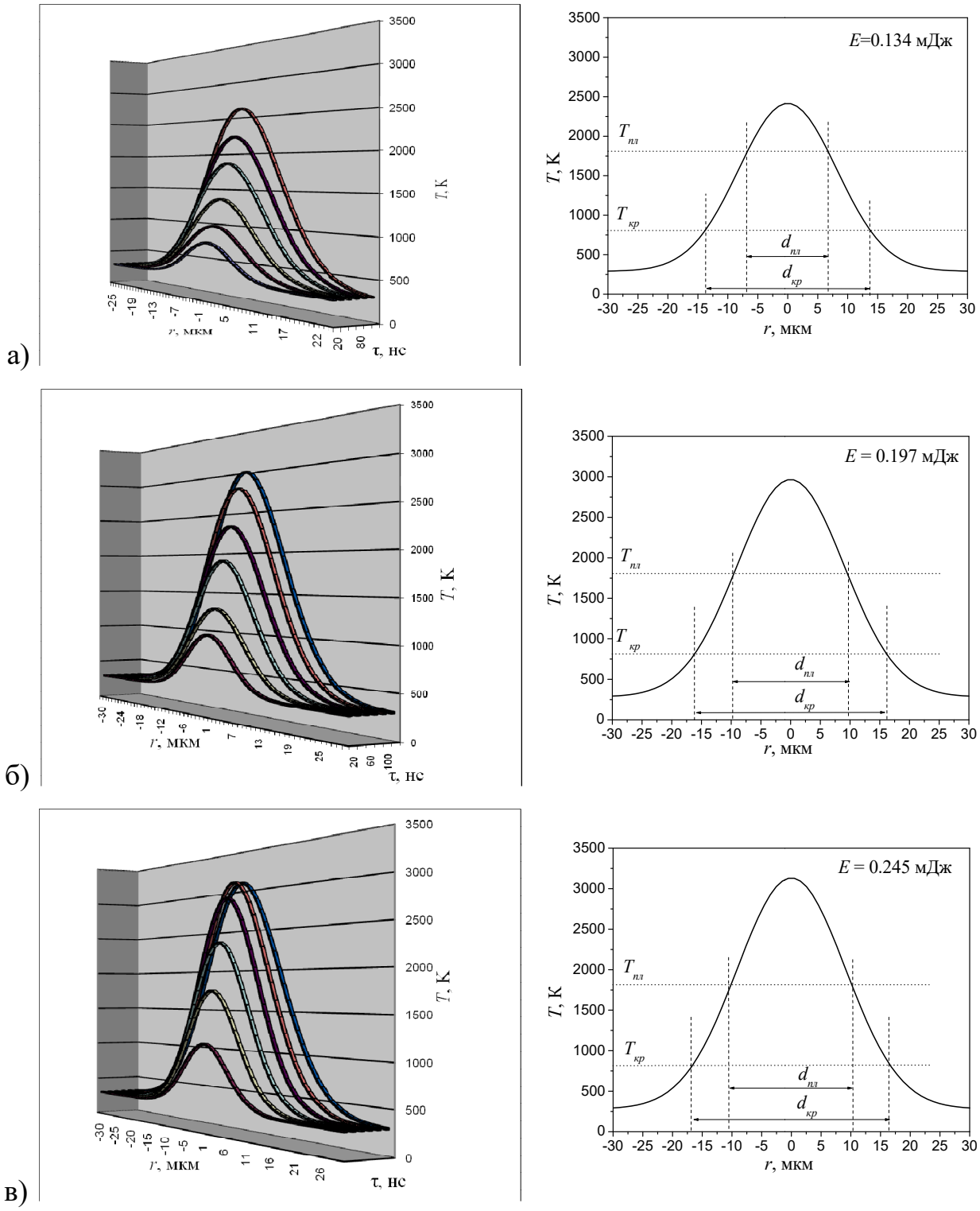
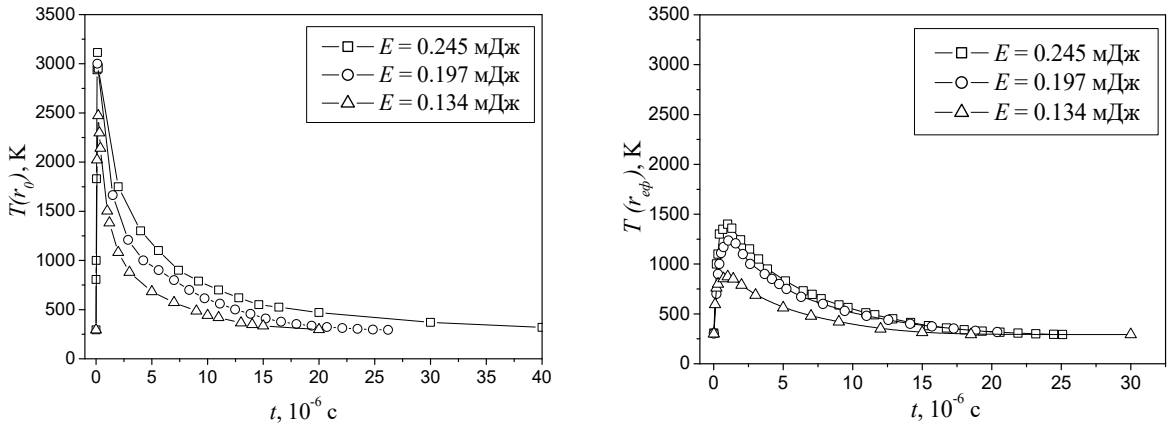


Рис. 3.1.1. Еволюція температурного поля протягом імпульсу (зліва) та розподіл температури в момент закінчення імпульсу $\tau = 1.30\times10^{-7}$ с, для значень $E = 0.134$ (а), 0.197 (б) та 0.245 мДж (в); $d_{кр}$ – діаметр області кристалізації, $d_{пл}$ – діаметр області плавлення; $T_{кр}$ – середньостатистичне значення температури початку кристалізації для сплавів системи Fe-Nb-Cu-Si-B , $T_{кр} = 800$ K.

На рис 3.1.2. показано часову залежність температури у центрі $T(r_0)$ та на границі $T(r_{еф})$ опроміненої зони для $\tau = 1.3\times10^{-7}$ с та вказаних значень енергії імпульсу E. Ця залежність дає змогу оцінити швидкість охолодження, яка становить ~ 10^9 К/с та поступово знижується до 10^7 К/с, що переважає значення критичної швидкості охолодження для даних сплавів у процесі виготовлення АМС методом гартування розплаву ~ 10^6 К/с.



а) б)

Рис 3.1.2. Часова залежність температури у центрі (а) та на границі (б) опроміненої зони, для $\tau = 1.3 \times 10^{-7}$ с за вказаних значень енергії імпульсу.

Оскільки частота імпульсів для цього режиму опромінення (таблиця 2.2.1) – 50 кГц, то часовий інтервал між імпульсами становить 20 мкс. Згідно розрахунків для E = 0.134 мДж до початку наступного імпульсу температура опроміненої зони знижується до величини ~ 300 К, тоді як для E = 0.197 та 0.245 мДж у момент початку наступного імпульсу зона нагріта до температури T ~ 500 К. Якщо крок сканування $l < d_{еф}$, що відповідає режиму 1, відбувається додаткове нагрівання попередньої зони температурними хвилями від наступних "сусідніх" опромінених зон. Для цього випадку часова залежність температури у центрі фокусної плями зображена на рисунку 3.1.3, а поверхневий розподіл температурного поля зображений на рисунку 3.1.4.а. Отже, за умови $l < d_{еф}$ відбувається кількаразове зростання температури в попередньо опроміненій зоні, що збільшує загальну тривалість

дії локального теплового поля. У випадку $l > d_{еф}$ накладання "сусідніх" опромінених зон відсутнє, і розподіл температури визначається розподілом інтенсивності лише одного імпульсу.

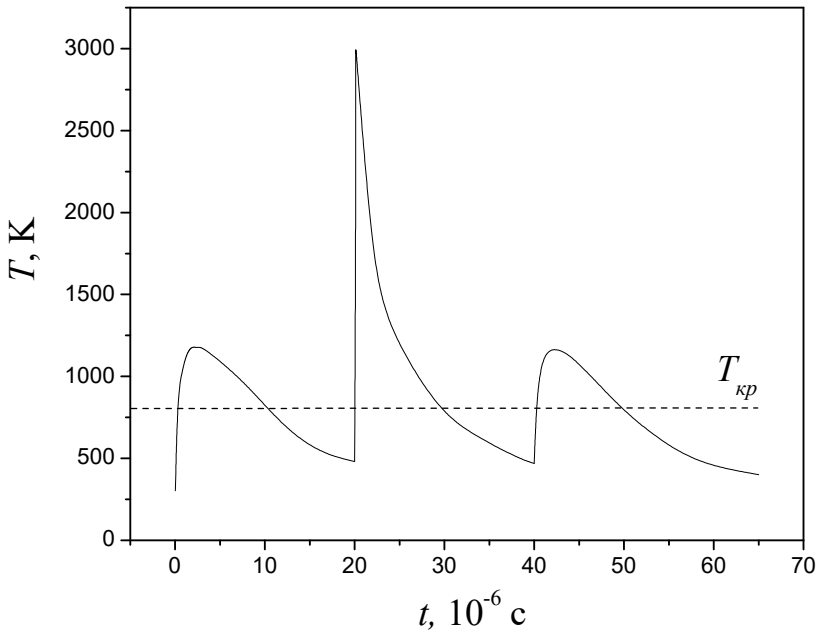
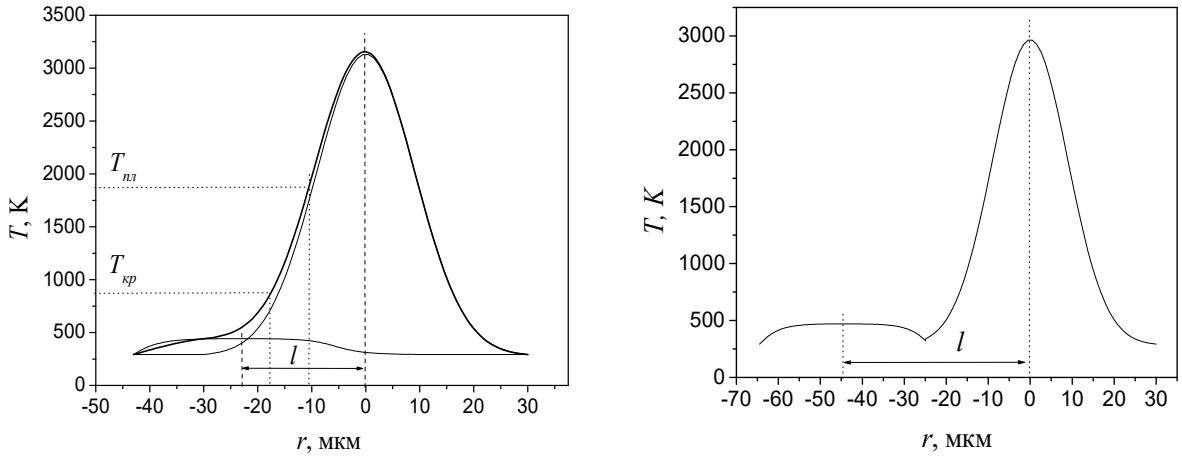


Рис. 3.1.3. Часова залежність температури в центрі опроміненої зони за умови $l<d_{еф}$, для E = 0.197 мДж, $\tau = 1.3\times10^{-7}$ с (режим 1).

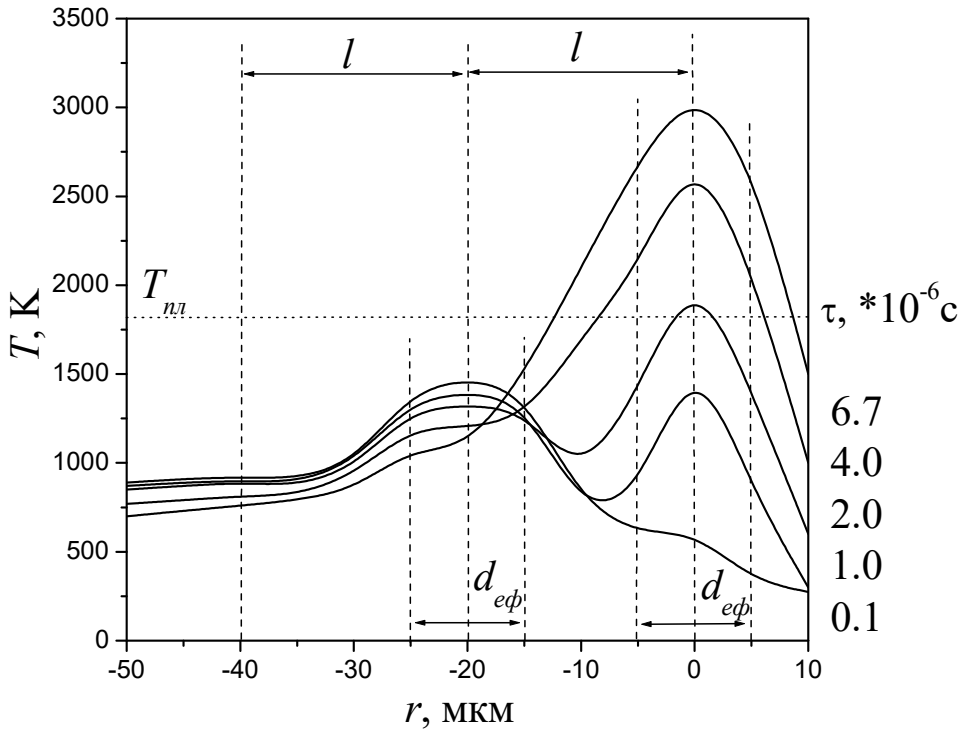


а) б)

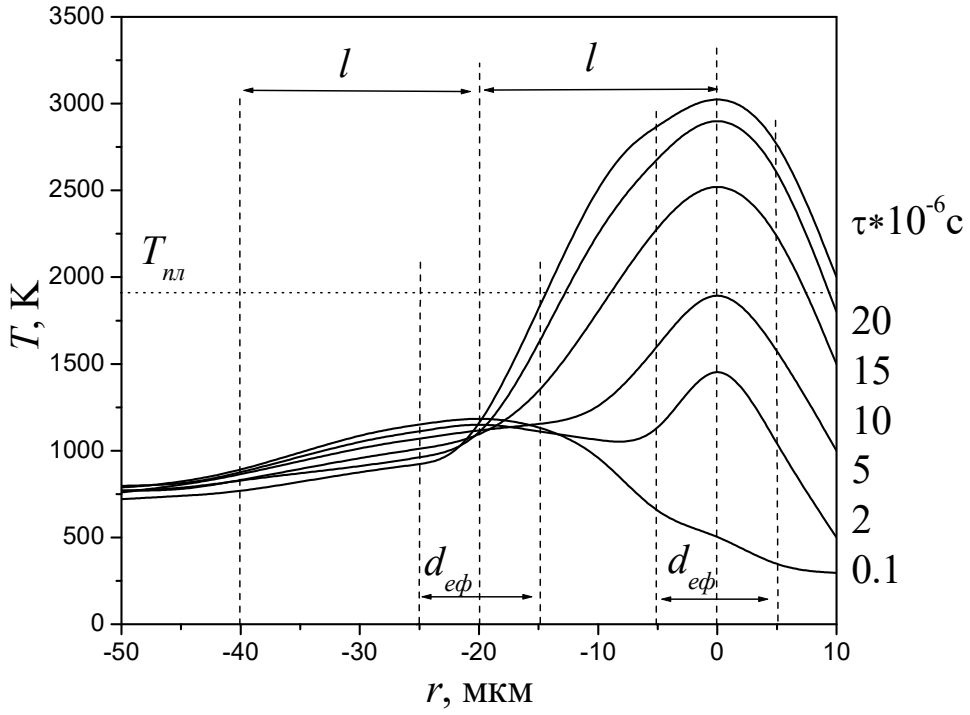
Рис. 3.1.4. Просторовий розподіл температури в момент закінчення імпульсу за умови E = 0.245 мДж, $l < d_{еф}$ (а) та $l > d_{еф}$ (б)

Для параметрів опромінення, що відповідають режимам 3 та 4 (таблиця 2.2.1), побудована модель еволюції просторового розподілу температурного поля для трьох послідовних імпульсів з урахуванням охолодження відповідних опромінених зон (див. рис. 3.1.5). Зазначимо, що тривалість лазерного імпульсу для режимів 3 і 4 становила $\tau = 6.7\times10^{-6}$ та 2×10^{-5} с відповідно. Температурне поле за час тривалості імпульсу для обох значень τ поширюється за межі фокусної плями в результаті процесу теплопровідності, і, як наслідок, діаметр зони термічного впливу стає значно більшим, ніж за режимів 1 та 2, для яких $\tau = 1.3\times10^{-7}$ с. Це призводить до того, що навіть за умови $l > d_{еф}$ (а для режимів 3 і 4 $l = 2d_{еф}$) відбувається накладання теплових полів сусідніх опромінених зон, як і під час режиму 1, а розподіл температури в зоні опромінення визначається не тільки розподілом інтенсивності по січенню променя, а й розподілом температури в "сусідніх" зонах.

У момент початку наступного імпульсу температура в зоні попереднього досить висока, сягає 1500 K (а) та 1200 K (б). З урахуванням температурної залежності коефіцієнту теплопровідності, яка має зростаючий характер, очевидно, що в нагрітій області температура збільшуватиметься більш стрімко, ніж на передній частині температурного "фронту", що спричиняє певну асиметрію температурного розподілу відносно центру фокусної плями (рис. 3.1.5). До моменту закінчення імпульсу в центрі зони опромінення температура зростає до $T_{кип}$ (Fe).



а)



б)

Рис. 3.1.5 Температурне поле, зумовлене опроміненням відповідно до режиму 3, *E*=0.221 мДж (а), та режиму 4, *E*=0.440 мДж (б) в різні моменти тривалості імпульсу.

На рис. 3.1.6. наведено часові залежності температури, обчислені для значень тривалості імпульсу $\tau = 6.7 \times 10^{-6}$ та $\tau = 2 \times 10^{-5}$ с для поверхні опроміненої зони z = 0, на глибині z = 10 мкм та z = 25 мкм, що відповідає зворотній поверхні. Швидкість нагрівання поверхні під час імпульсу та охолодження в перші моменти після його припинення сягає значень 10^8 К/с і поступово знижується до 10^6 К/с, що збігається зі значенням критичної швидкості охолодження в процесі виготовлення АМС методом гартування розплаву ~ 10^6 К/с. Швидкість охолодження зворотної поверхні нижча, ніж для z=10 та z=0 мкм, що зумовлено, мабуть, зростанням коефіцієнта теплопровідності з температурою, характерне для аморфних сплавів. Згідно розрахунків для $\tau=6.7\times10^{-6}$ с, на глибині z=10 мкм температура близька до значення $\sim T_{кр}$ протягом $\sim10^{-5}$ с, а температура зворотної поверхні не досягає значення $T_{кр}$. Тоді як при $\tau=2\times10^{-5}$ с температура зворотної поверхні, а також на глибині z = 10 мкм, сягає значень $T > T_{кр}$ і утримується на цьому рівні протягом ~ 10^{-4} с.

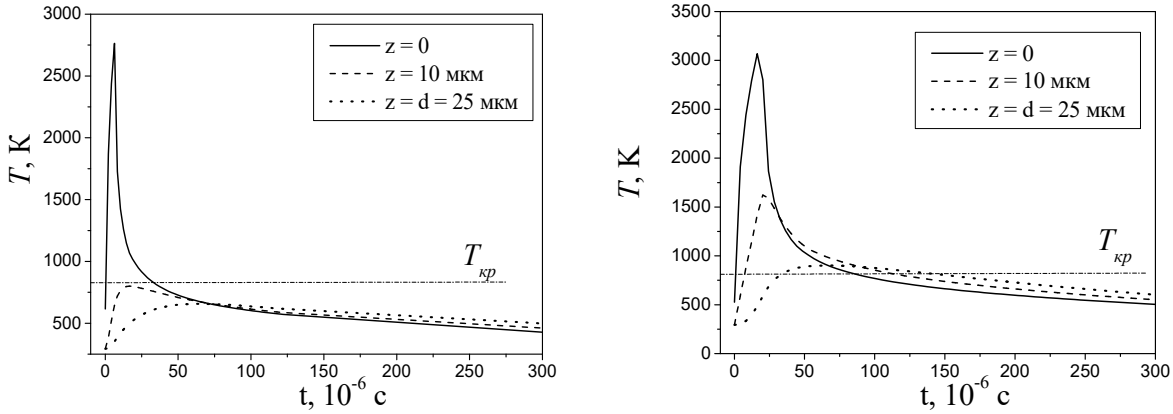


Рис. 3.1.6. Часова залежність температури в центрі фокусної плями для $\tau=6.7\times10^{-6}$ с, E = 0.221 мДж (а), та $\tau=2\times10^{-5}$ с, E = 0.440 мДж (б).

Обчислення температури дає змогу визначити діапазони значень параметрів опромінення, які придатні для лазерної обробки АМС без їх

руйнування. Унаслідок лазерного опромінення матеріалу в його поверхневих шарах формується такий просторово-часовий розподіл температури, результатом якого повинні бути структурні зміни на атомному і наномастабному рівнях. Часовий інтервал температур, що перевищують $T_{кр}$, знаходиться в межах від 10^{-6} до 10^{-3} с та залежить від енергетично-часових параметрів імпульсу. Після закінчення дії імпульсу швидкість зниження температури поверхневого шару до значення $T_{кр}$ перевищує критичне значення, потрібне для аморфізації сплаву. У випадку накладання теплових полів часова залежність температури в центрі довільної опроміненої зони має осцилюючий характер із максимальним значенням у момент безпосереднього опромінення.

3.2. Дослідження стану поверхні методом растрової електронної мікроскопії та зіставлення з результатами обчислення температури

На рис. 3.2.1. показано РЕМ–зображення поверхні стрічки $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, параметри опромінення якої відповідають режиму 1 (таблиця 2.2.1). Опромінення виконували у тестовій формі, схематично зображеній у таблиці 3.2.1. Тест складався з набору квадратних зон розміром 1×1 мм, опромінюваних із почерговим збільшенням енергії імпульсу у кожному наступному квадраті.

У "квадратах", опромінених з енергією в імпульсі >0.114 мДж, помітні зміни рельєфу поверхні, які, на нашу думку, є слідами локальних розплавів. Збільшення енергії імпульсу до 0.164 мДж спричинило формування "кратерів", які, мабуть, є наслідком локального плавлення і випаровування. Зі збільшенням енергії в наступних "квадратах" діаметр "кратерів" збільшується і вони накладаються один на одного, починаючи з величини E = 0.188 мДж.

У зонах, опромінених за умови E = 0.254 мДж, спостерігаються "бризки". Кількість та інтенсивність "бризків" зростає зі збільшенням енергії імпульсу, що також свідчить про зростання температури розплаву аж до температури кипіння (нижній ряд на рис. 3.2.1). Аналогічні результати РЕМ дослідження отримано для сплавів $Fe_{75}Mo_{2.5}Mn_{2.5}Si_6B_{14}$, $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$, $Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$, $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_2B_{16}$.

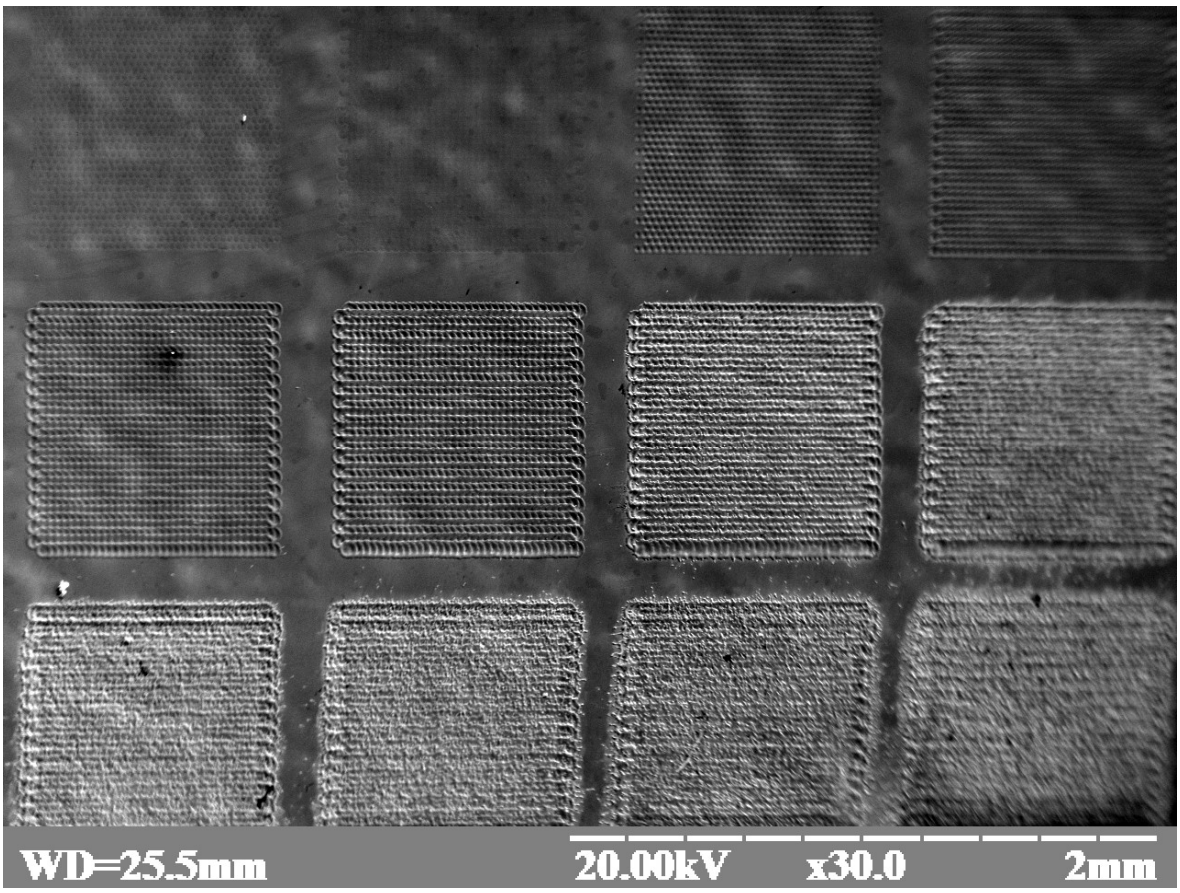


Рис 3.2.1. Мікроструктура поверхні славу $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, режим вторинних електронів.

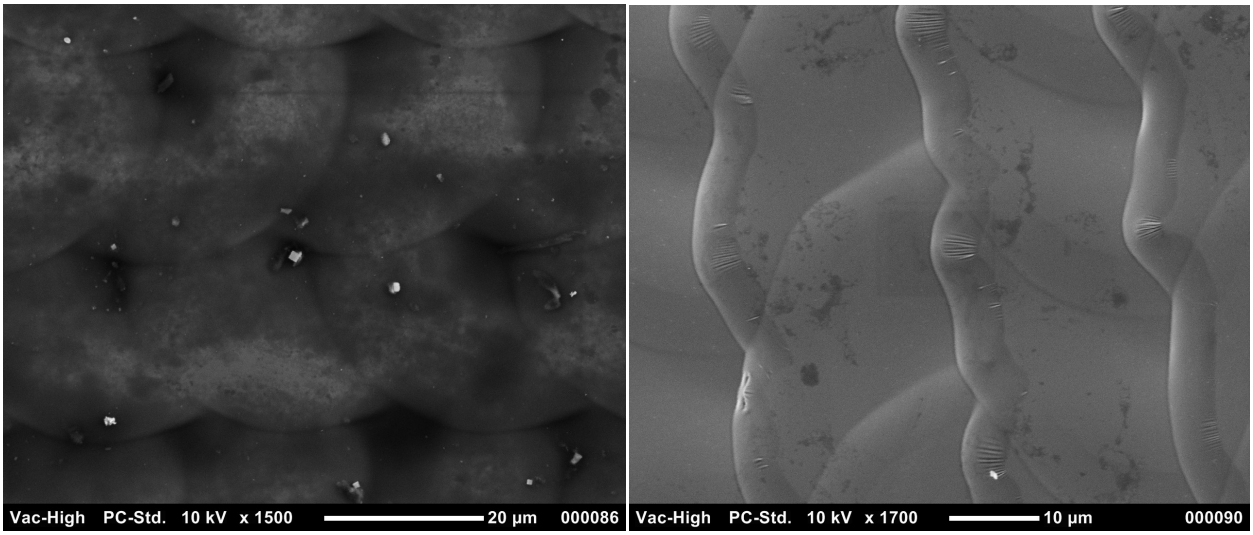
Таблиця 3.2.1.

Значення енергії імпульсу [мДж], за яких були опромінені квадратні зони, зображені на рис. 3.2.1 відповідно.

0.114	0.138	0.164	0.188
0.216	0.236	0.254	0.278
0.298	0.318	0.338	0.392

На рис. 3.2.2. представлені збільшені зображення поверхні зразків, які були опромінені зі значеннями E = 0.160 та 0.197 мДж. На цих фотографіях чітко простежуються межі зони термічного впливу, а також коефіцієнт їх перекриття. У зразку, опроміненому при 0.160 мДж, переважно дво- і

трикратне перекриття, а для зразка, опроміненого при 0.197 мДж, спостерігається три- та чотирикратне перекриття.



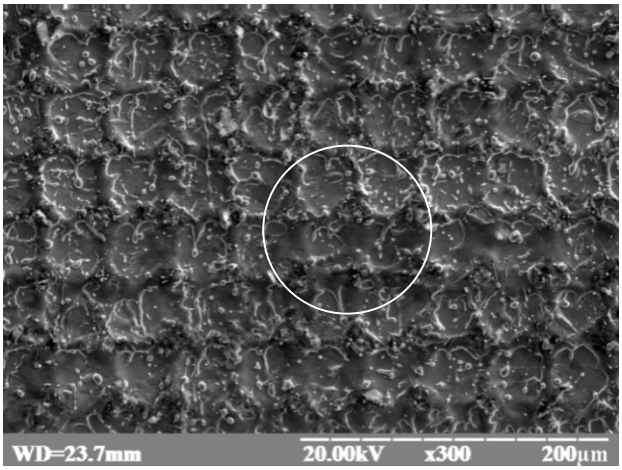
а) б)

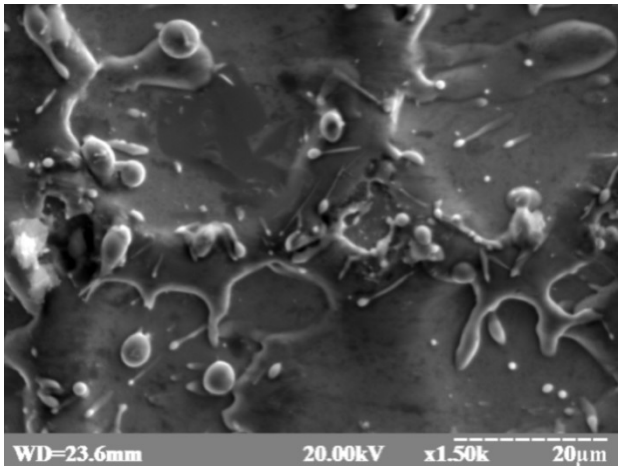
Рис. 3.2.2. Поверхня сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ після опромінення (E = 0.160 (а) та 0.197 мДж (б).)

Границя опромінених зон за умови 0.197 мДж характеризується утворенням поверхневих "зморшок", імовірно зумовлених генерацією капілярних хвиль пов’язаних із залежністю поверхневого натягу рідини від температури, оскільки згідно дослідження [95], опромінення тонкого шару рідини за рахунок термокапілярних сил може зумовлювати формування викривлень рельєфу поверхні рідини. Такі ефекти свідчать про формування під дією випромінювання зони розплаву з високою температурою та водночас є підтвердженням обчислених у параграфі 3.1 значень температури, які передбачають плавлення за умови вище вказаних значень E.

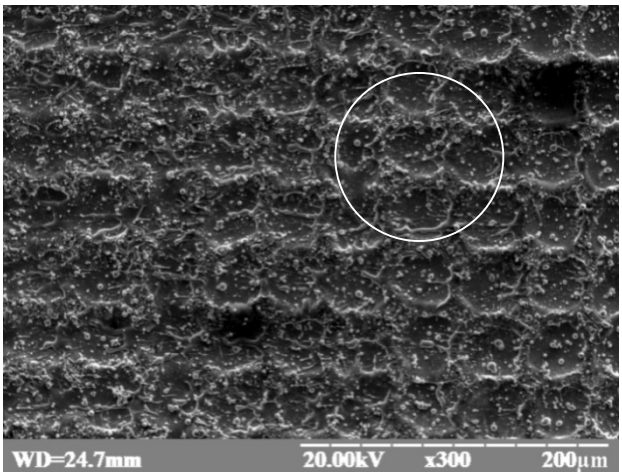
На рис. 3.2.3. зображено поверхню сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опромінювали який відповідно до параметрів випромінювання режиму 2 (E = 0.40, 0.61 та 0.67 мДж) [96]. На поверхні помітні "кратери" та застиглі "бризки" розплаву, що теж свідчить про високі температури нагрівання, які перевищують $T_{пл}$. Згідно обчислень температури, проведених за методикою описаною в розділі 2.2.2, за умови E = 0.740 мДж частка випаруваної речовини за час дії імпульсу випромінювання становитиме близько 90 %, що

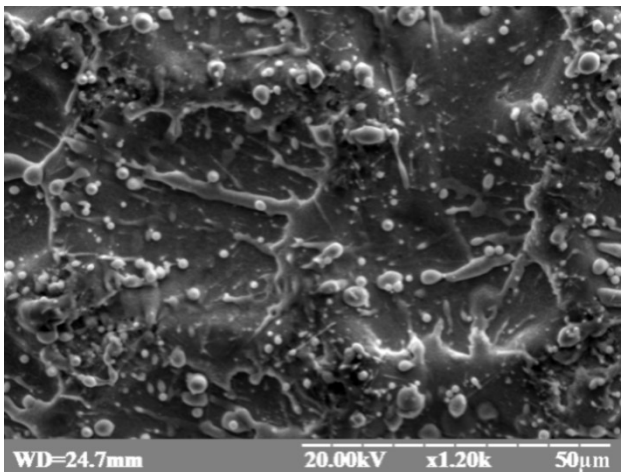
дає змогу визначити механізм утворення "кратерів" – локальне випаровування матеріалу.



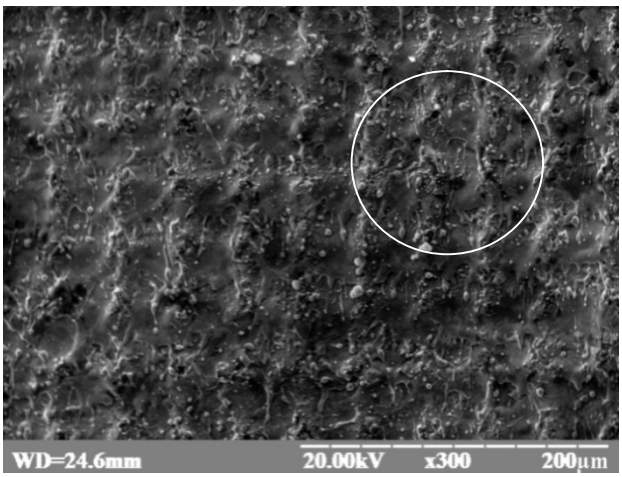


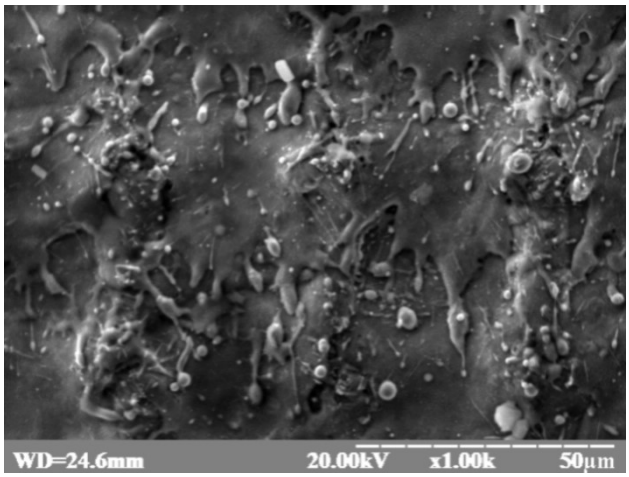
а)





б)





в)

Рис. 3.2.3. Поверхня сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ після опромінення (E = 0.400 (а) , 0.610 (б) та 0.670 мДж (в)).

Оскільки поглинання випромінювання відбувається в скін-шарі, товщина якого для металів приблизно 0.5–1 мкм, то можна припустити, що глибина сформованих "кратерів" теж становитиме близько ~ 1 мкм. Цю глибину визначали за допомогою фокусування оптичного мікроскопа приладу ПМТ-3. З'ясовано, що глибина "кратерів" збільшується зі зростанням E від ~0.6 до ~1 мкм. Утворення "бризків", які спостерігаються на поверхні, імовірно спричинене ударною хвилею, яка формується в результаті швидкого розширення парової фази. За умови $E \geq 0.20$ мДж температура поверхні у центрі фокусної плями сягає $T_{кип}$(Fe). Наступне збільшення E призводить до зростання інтенсивності випаровування, що спричиняє утворення насиченої пари над поверхнею розплаву. Пари металу екранують та поглинають випромінювання, внаслідок чого стрімко зростає їх температура і тиск, відбувається адіабатне розширення парогазової фази та формується імпульс тиску на поверхню розплаву [97], під дією якого відбувається розбризкування.

У процесі детального дослідження поверхні цих зразків виявлено застиглі нанокраплі розміром 200 – 2000 нм (рис. 3.2.4), які, як ми припускаємо, є "замороженими" краплями розплаву, вибитими ударною хвилею. Більшість нанокрапель мають правильну, сферичну форму, що свідчить про те, що у момент дії імпульсу тиску вони перебували в твердому стані. Натомість нанокраплі з несиметричною формою, перебуваючи в рідкому стані, під дією ударної хвилі зазнали деформацій. Оскільки в результаті рентгенографічного дослідження цих зразків (див. розділ 4.1.) кристалічних фаз не виявлено, можемо стверджувати, що структура нанокрапель є аморфною.

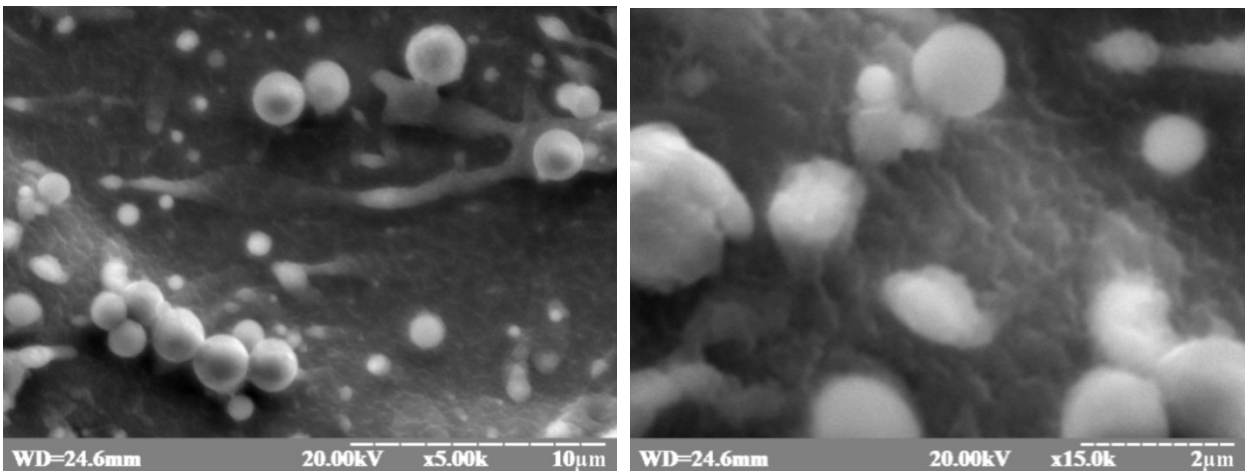


Рис. 3.2.4. Нанокраплі, утворені на поверхні зразка сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опроміненого при E = 0.610 мДж.

Порівнявши зразки, опромінені імпульсами з різною енергією, бачимо, що більша кількість таких нанокрапель утворилися на поверхні зразка, опроміненого при E = 0.610 мДж. Зі збільшенням E кількість таких утворень зменшується. Зменшення їх кількості, після досягнення деякої потужності, може свідчити про зростання ролі випаровування.

Дослідження залежності мікроструктури поверхні опромінених зразків від енергії імпульсу проводили на підставі аналізу геометричних параметрів опроміненої зони та її топології. На рис. 3.2.5 подано залежність радіусу зони оплавлення від енергії імпульсу $r_{пл}(E)$, яку визначали шляхом аналізу РЕМ-зображень, та аналогічну залежність, отриману на підставі розрахунків, проведених у п. 3.1. Значення радіусів зон плавлення є близькими до експериментально виміряних для відповідних значень E.

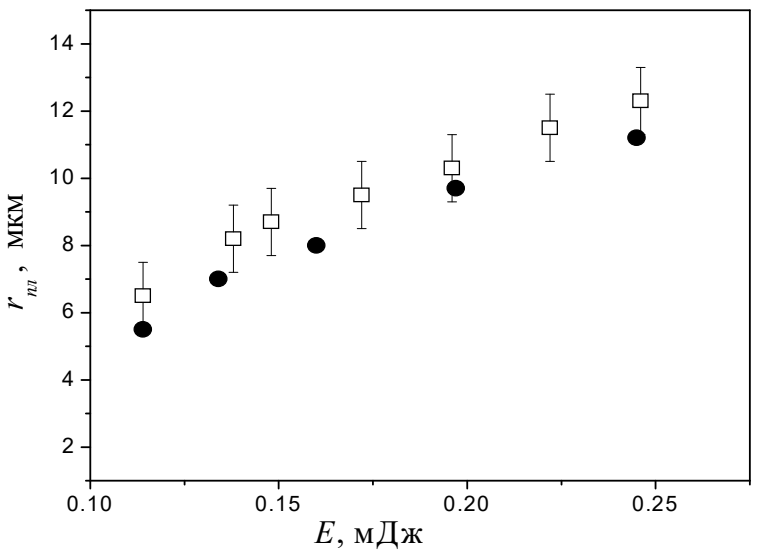
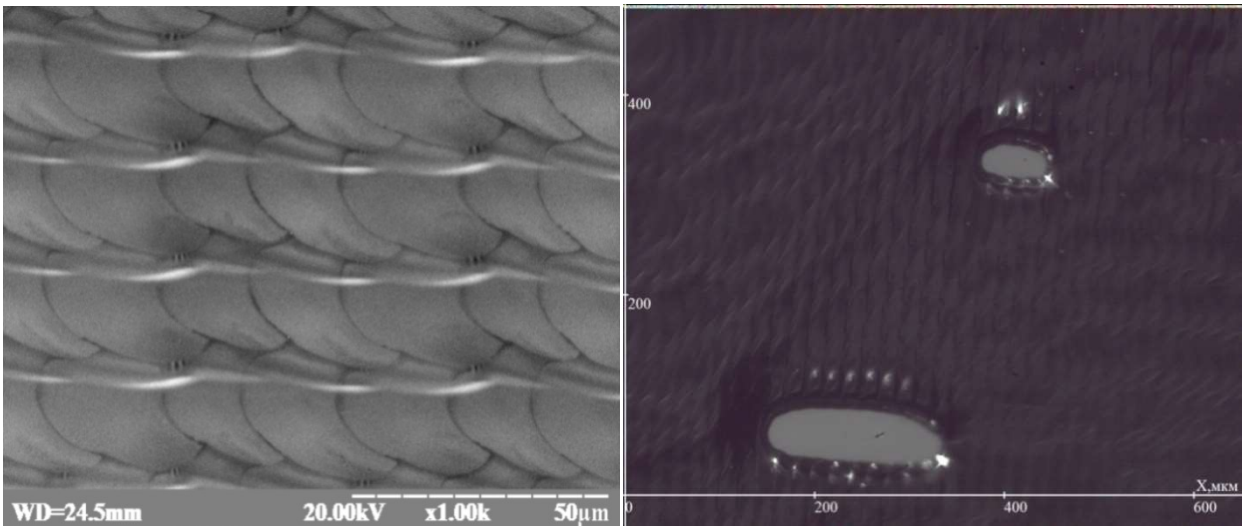


Рис. 3.2.5. Залежність радіусу зони оплавлення від енергії імпульсу E (□ – експеримент, ● – обчислення).

Порівняльний аналіз результатів обчислення температурного поля та дослідження опромінених поверхонь методом РЕМ виявляє такі кореляції. Для режимів опромінення 1 та 2 розрахункові дані засвідчують, що при E = 0.134 мДж температура є меншою, ніж $T_{кип}$, а при E = 0.197 мДж температура досягає значення $T_{кип}$ у центрі зони. За температур кипіння відбувається інтенсивне випаровування, що призводить до утворення "кратерів". А спостереження таких кратерів на опроміненій поверхні є свідченням зростання температури до значення $T_{кип}$. Отже, після опромінення в діапазоні значень $E = 0.134 \div 0.197$ мДж на поверхні аморфної стрічки мали б з'явитися "кратери". Результати РЕМ підтверджують утворення кратерів за умови $E \geq$ 0.160 мДж. Крім того, радіус оплавлення, з'ясований на підставі розрахункових кривих розподілу температури, збігається з експериментально визначеним радіусом зони оплавлення в межах 10 – 12 %. Отже, використаний метод обчислення задовільно описує просторово-часовий розподіл температури, а використані наближення, зокрема застосування лінійної інтерполяції температурних залежностей теплоємності та теплопровідності, можна використовувати для опису розподілу температури, спричиненого лазерним опроміненням.

На рис. 3.2.6. зображено поверхню сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, який опромінено відповідно до параметрів режиму 3 (див. табл. 2.2.1), зокрема, енергія імпульсів становила E = 0.221 (а) та 0.248 (б) мДж. Опромінення при значенні енергії E = 0.221 мДж призводить до плавлення поверхні, а при більшій енергії (E = 0.248 мДж) утворюються наскрізні отвори.

З аналізу РЕМ зображень визначимо розміри зон оплавлення. Порівняння цих даних із розрахунковими виявляє такі особливості: значення радіусу зони оплавлення становить ~24 мкм, а експериментально визначене ~26 мкм. Також згідно обчислень для значення E = 0.221 мДж температура в центрі зони у момент закінчення імпульсу сягає $T_{вип}$, а при E = 0.248 мДж до закінчення імпульсу випаровується ~ 30% матеріалу з зони опромінення, а значить подальше збільшення E повинно призводити до руйнування аморфної стрічки внаслідок випаровування. Експериментально доведено, що утворюються наскрізні отвори уже при E = 0.248 мДж.



а) б)

Рис. 3.2.6. Поверхня сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ після опромінення (E = 0.221 (а) та 0.248 (б) мДж. $\tau = 6.7\times10^{-6}$ с),

На рис. 3.2.7 зображено стан поверхні сплаву, опроміненого відповідно до режиму 4 з енергією імпульсу E = 0.520 мДж. Утворення ниткоподібних

структур зумовлено тим, що під дією лазерних імпульсів матеріал швидко розігрівається аж до температур кипіння, що призводить до випаровування. Пари металу у формі "хмари" поглинають та екранують випромінювання від наступних імпульсів, що спричиняє адіабатне збільшення температури парової "хмари" і як наслідок її зникнення. Унаслідок періодичності таких процесів у зонах, над якими відбувалось екранування, матеріал не випарувався. Тому й утворились ниткоподібні структури діаметром близько 100 мкм (рис. 3.2.7.а), поверхня яких вкрита наноструктурованим шаром, що нагадує дендритні острівки (рис. 3.2.7.б).

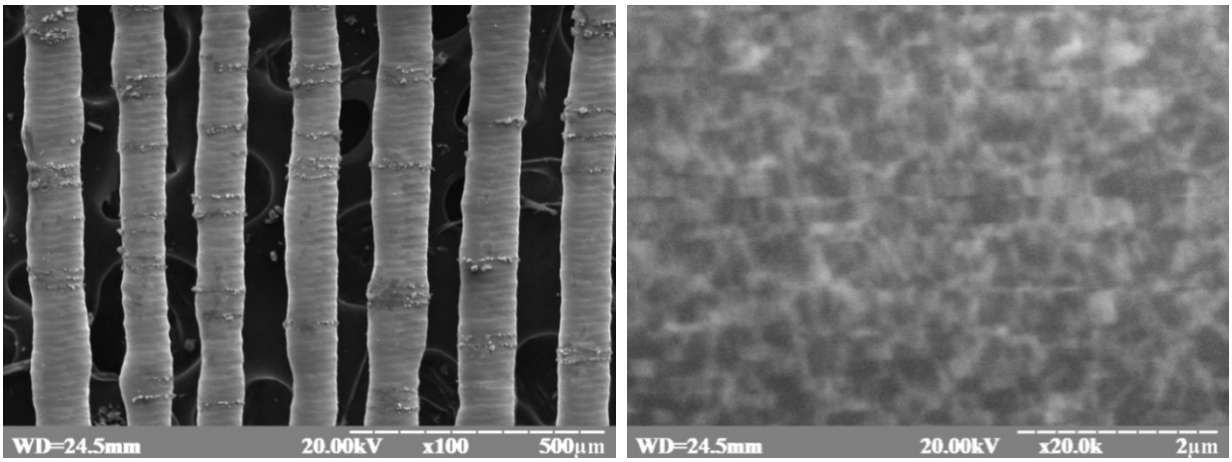


Рис. 3.2.7. РЕМ – зображення зразка опроміненого при E = 0.520 мДж.

На рисунку 3.2.8 в композиційному контрасті (РЕМ) зображено поверхню сплаву $Fe_{73.7}Nb_{2.4}Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, який опромінювали відповідно до режиму 5 (таблиця 2.2.1), шляхом сканування поверхні за умови $l \sim 3d_{еф}$, а тривалість імпульсів збільшували в межах від 0.1 до 1 мс із кроком 0.05 мс [98].

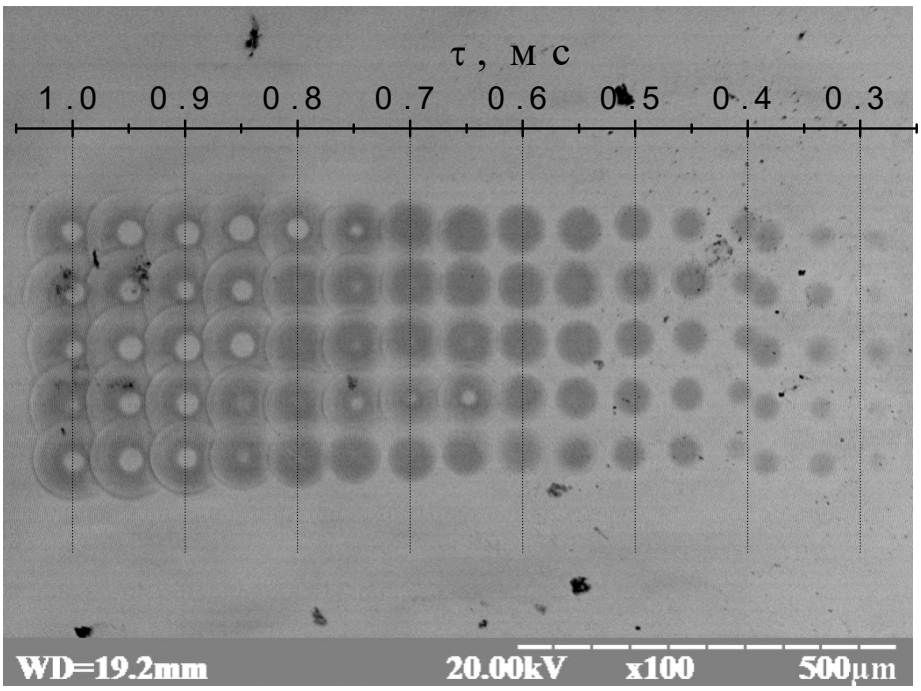


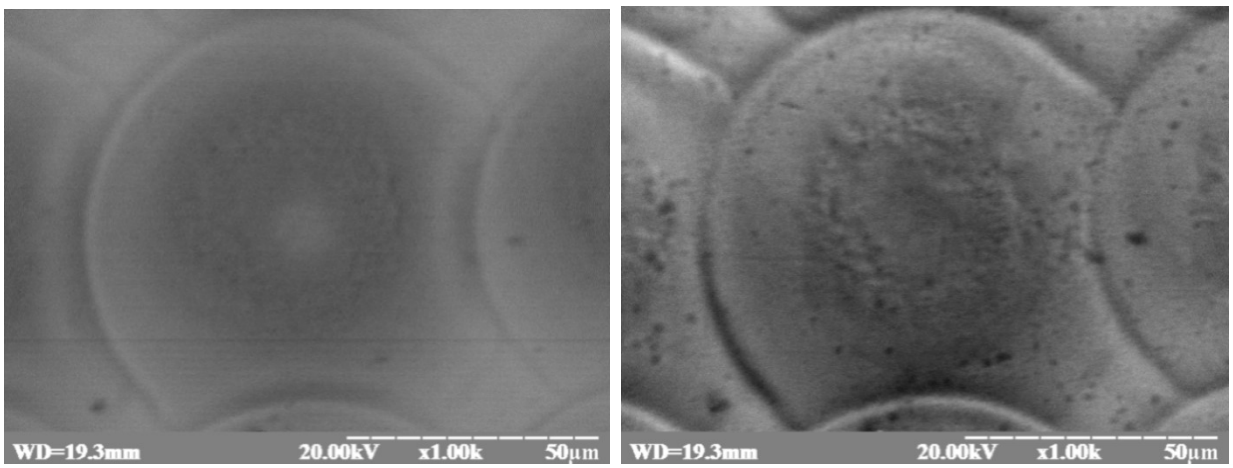
Рис. 3.2.8. Зміни локальної концентрації елементів сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ залежно від тривалості імпульсу в інтервалі 0.1 – 1 мс (РЕМ, композиційний контраст).

Зони, опромінені за умови $0.25 < \tau < 0.7$ мс, набули більш темного відтінку. У випадку більших значень $\tau > 0.7$ мс вони змінили відтінок до світлішого, що зумовлене змінами в розподілі елементів. Беручи до уваги особливості роботи електронного мікроскопа в режимі композиційного контрасту, робимо висновок, що, починаючи з тривалості імпульсу $\tau \geq 0.25$ мс, у центрі зон починає збільшуватися вміст "легких" елементів (забарвлені в темний колір). Очевидно, це елементи B та Si, які під час нагрівання дифундують з об'єму на поверхню аморфної стрічки. При $\tau = 0.65 \div 0.70$ мс у центрі зон зростає концентрація важких елементів, що зумовлює забарвлення у світлий колір. Границі світлих зон набувають більшої чіткості якщо тривалість імпульсу ~ 1.0 мс. Результати рентгеноструктурного аналізу (див. розділ 4, рис. 4.1.6) переконують у тому, що за тривалості імпульсу 0.75 мс в аморфній стрічці після її опромінення формуються нанокристалічні фази Fe_3Si та $Fe_{23}B_6$. Кристалізація у сплавах цього типу, як доведено у дослідженні [99], супроводжується витісненням важких елементів (Nb).

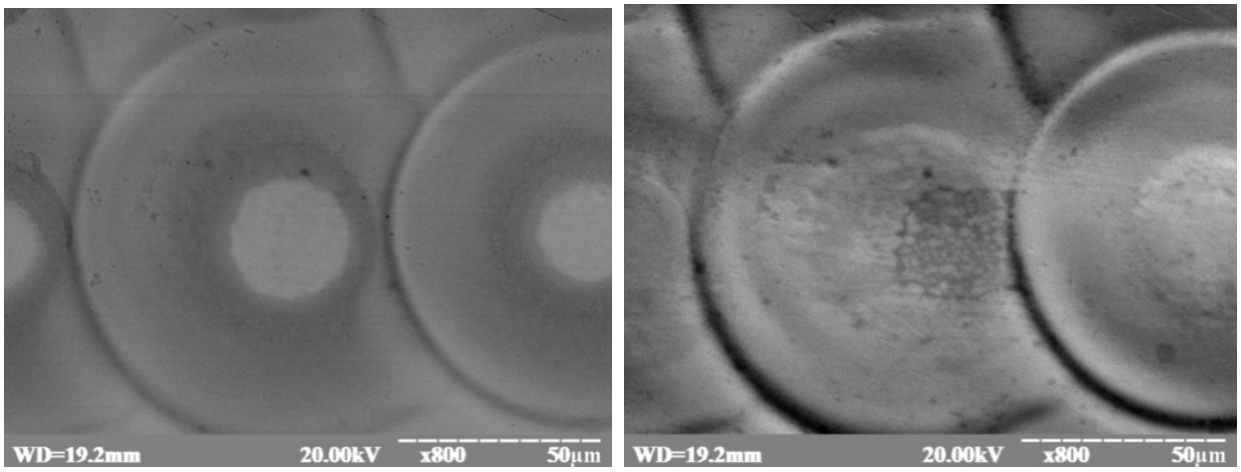
Отже, забарвлення опромінених зон у світлий відтінок може бути зумовлене збільшенням вмісту цього важкого елемента.

При більших значеннях тривалості імпульсу спостерігаємо появу концентричних хвиль стиску навколо опромінених зон, які можуть бути спричинені тепловим розширенням речовини при дуже швидкому виділенні теплової енергії [74]. Зауважимо, що ці деформаційні хвилі з'являються одночасно зі зміною відтінку опромінених зон від темного до світлого.

На рис. 3.2.9. наведено збільшені РЕМ – зображення локальних зон, що відповідають τ=0.7 та 0.9 мс, отриманих у режимі композиційного контрасту (зліва) та вторинних електронів (справа). У центрі зон фіксуємо світлу ділянку, яка свідчить про збільшення концентрації важких елементів. У режимі вторинних електронів бачимо, що рельєф поверхні змінюється, починаючи з тривалості імпульсу $\tau \sim 0.7$ мс, найбільше – поблизу границі опроміненої зони. Це свідчить про те, що за таких параметрів імпульсу кристалізація відбувається не в центрі опроміненої зони, а в деякій ділянці, яка має форму кільця. Це припущення узгоджується з результатами обчислення температурних полів, відповідно до яких температура, сприятлива для формування кристалічних фаз, виникає в "зоні кристалізації", що має форму кільця, внутрішній діаметр якого ($d_{пл}$) визначається температурою плавлення сплаву, а зовнішній діаметр ($d_{кр}$) температурою кристалізації аморфної фази (див. рис. 3.1.1)



а)



б)

Рис. 3.2.9. Поверхня опромінених зон (РЕМ): τ = 0.7 (а) та 0.9 мс (б), зліва – режим композиційного контрасту, справа – режим вторинних електронів.

Зі збільшенням тривалості опромінення > 1 мс температура в зоні лазерного впливу зростає до $T_{пл}$, відбувається локальне оплавлення поверхневого шару. Методом РЕМ на поверхні аморфної стрічки $Fe_{73.7}Nb_{2.4}Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ після такого опромінення виявлені дендритні структури розміром < 10 мкм, які орієнтовані в напрямку до центру опроміненої зони (рис. 3.2.10). Як відомо, великі градієнти температур є однією з умов утворення дендритів. Подібні дендритні утворення також виявлені на поверхні аморфного сплаву $Fe_{77}Ni_2Si_{14}B_7$ після його опромінення нейтронами [20]. При τ ≥ 3 мс у зоні опромінення відбувається плавлення та

утворюється розплав із температурою, яка близька до температури кипіння (рис. 3.2.11.)

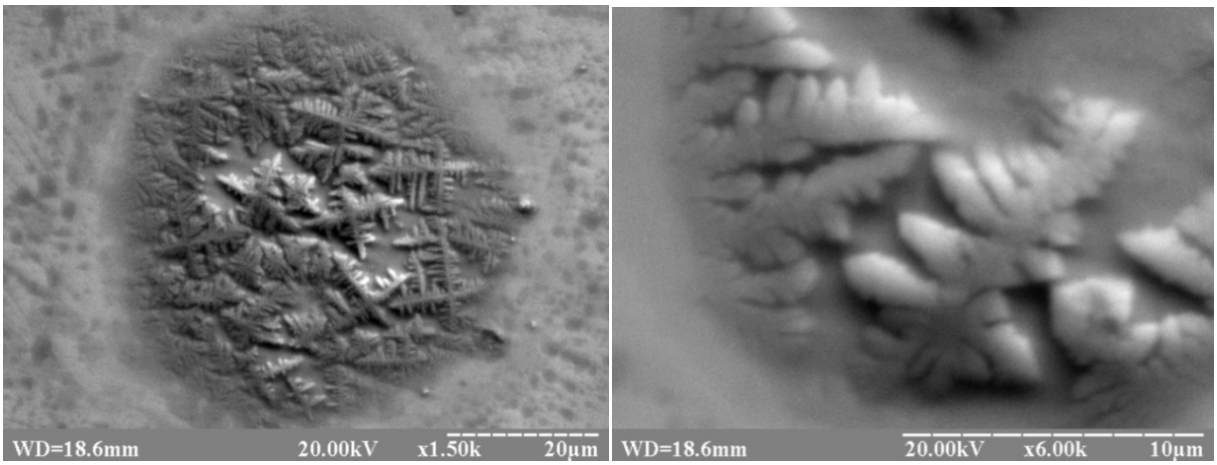


Рис. 3.2.10. Дендритні структури на поверхні аморфного сплаву в зонах опромінення.

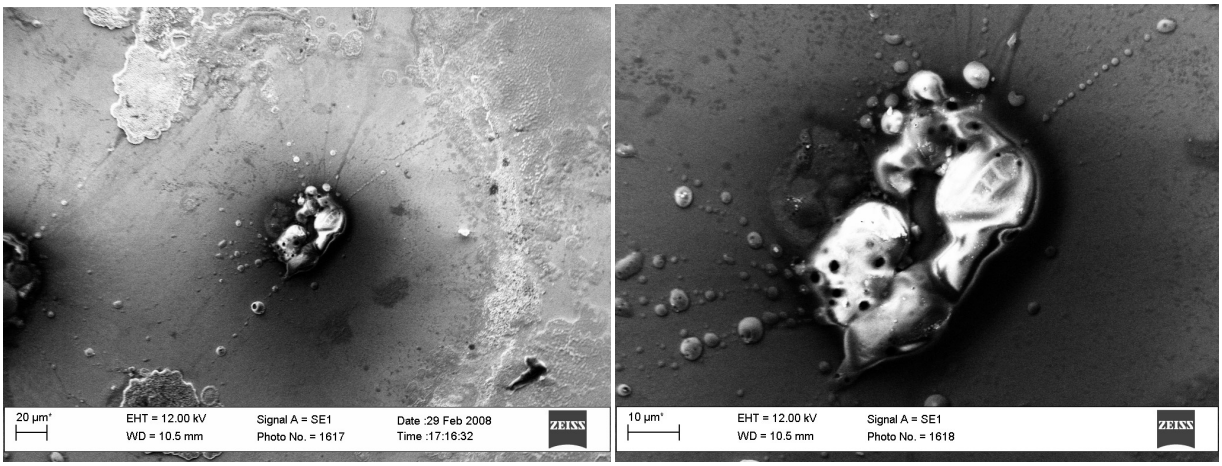


Рис. 3.2.11. Сліди розплаву в зоні лазерного опромінення, τ ~3 мс (режим 5)

Процеси лазерної обробки матеріалів описують, використовуючи поняття порогової густини потужності випромінювання ($Q^{пор}$), яке визначає нагрівання матеріалу без руйнування. Характерне значення $Q^{пор}$, перевищення якого призводить до інтенсивного плавлення, випаровування та руйнування, для більшості металів становить 10^5 – 10^7 Вт/см^2, залежить від теплоти випаровування, теплопровідності та тривалості нагрівання [82, 100].

Зважаючи на потужність випромінювання, під час якого починається руйнування сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ (спричинене випаровуванням),

експериментально визначено порогове значення густини потужності $Q^{пор}$ для значень тривалості лазерного імпульсу $\tau=1.3\times10^{-7}$, 6.7×10^{-6}, 2.0×10^{-5}, та $\sim10^{-3}$ с (рис. 3.2.12). Значення $Q^{пор}$ зменшується зі зростанням τ. Отримані значення $Q^{пор}$ збігаються з даними для кристалічного заліза при малій тривалості імпульсу, а зі збільшенням τ, величина $Q^{пор}$ для АМС зменшується відносно значення для кристалічного заліза, що найімовірніше зумовлено меншим значенням коефіцієнта теплопровідності.

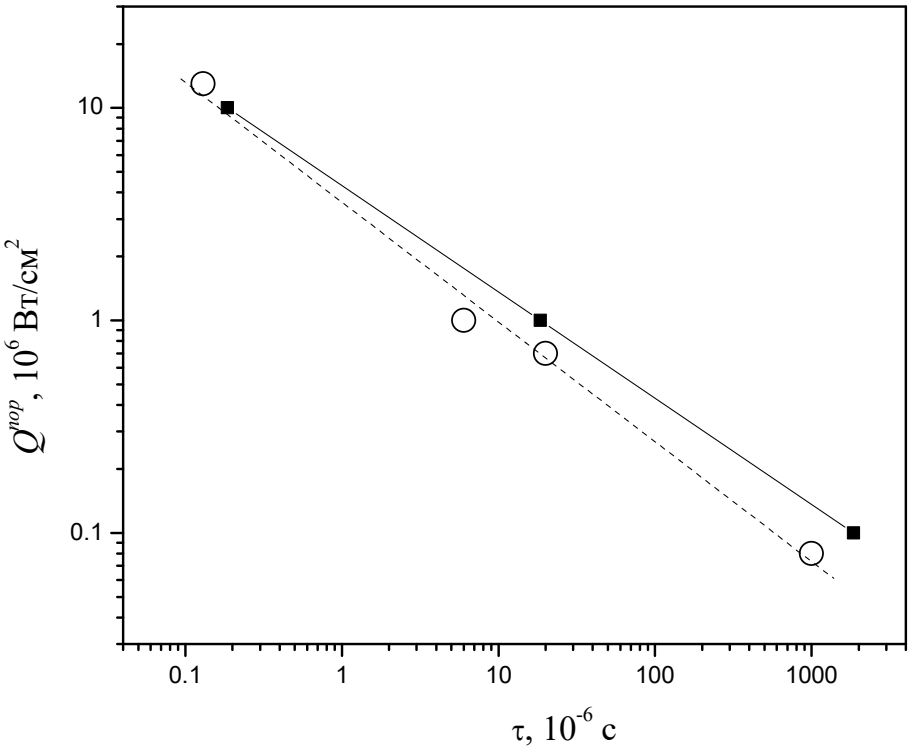
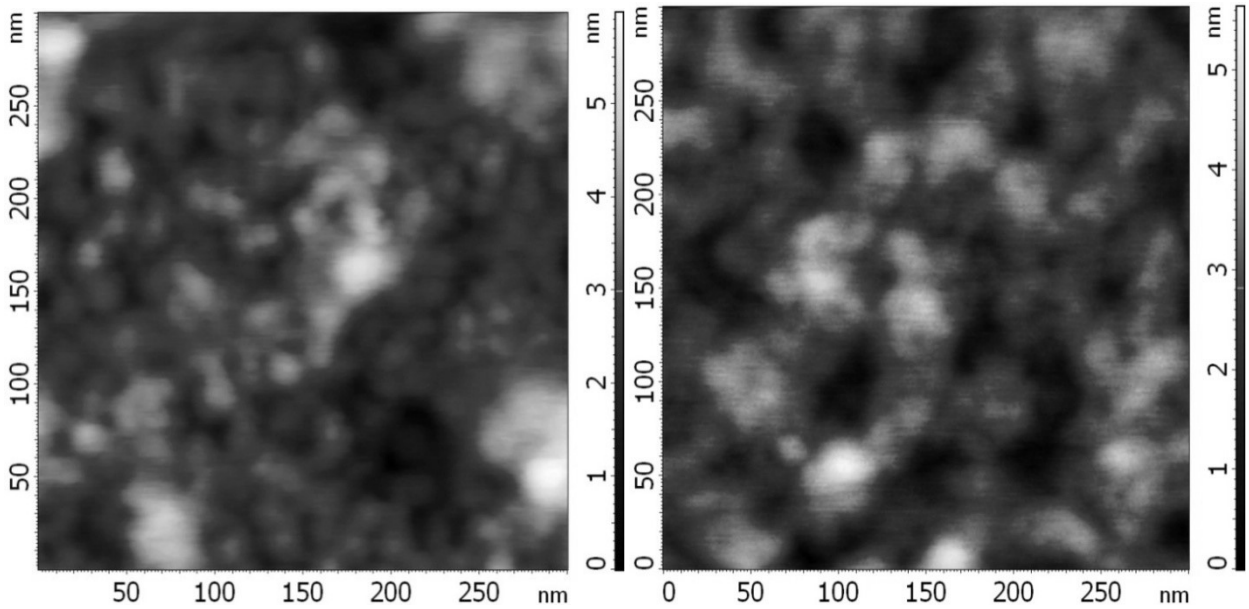


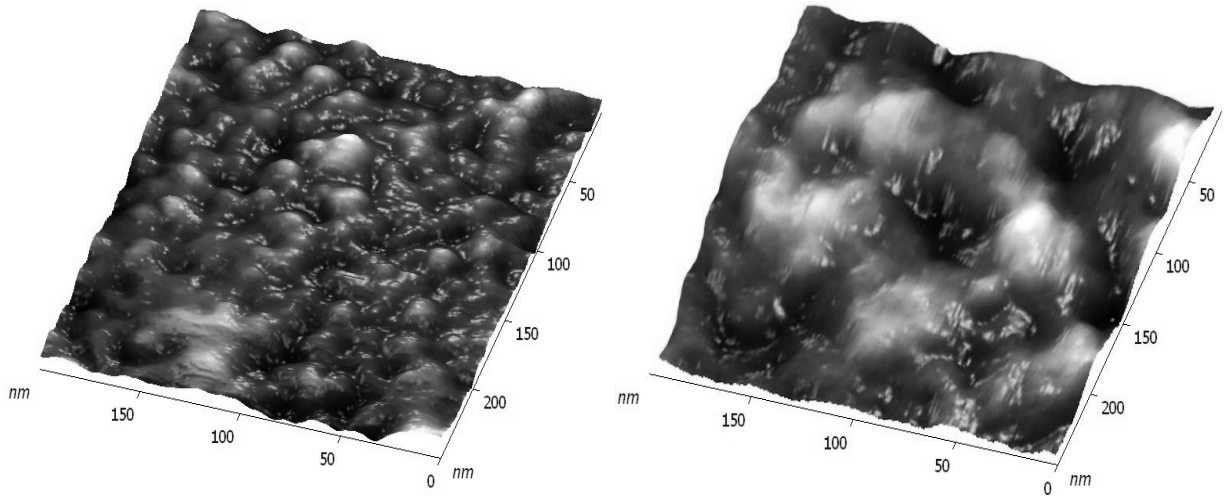
Рис. 3.2.12. Залежність "порогового" значення густини енергії $Q^{пор}$ від тривалості імпульсу τ (○ – для аморфного сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, ■ – для кристалічного заліза [74]).

3.3. Дослідження структурних змін методом атомно-силової мікроскопії

На рис. 3.3.1 зображено топографію поверхні, опроміненої лазерним імпульсом із параметрами режиму 5 (таблиця 2.2.1), тривалістю τ=1.0 мс, та неопроміненої поверхні того ж зразка. Порівнюючи поверхні, зауважуємо, що топологія поверхні після опромінення змінилась, вона стала більш дрібнодисперсною.



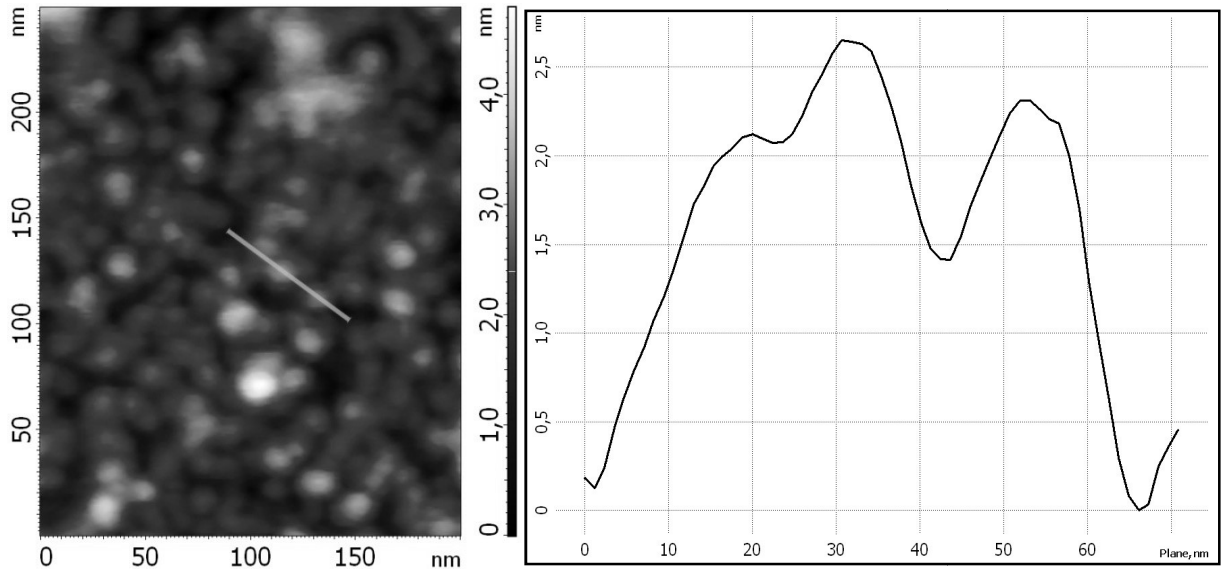
а) 2-D зображення поверхні



б) 3-D – візуалізація рельєфу поверхні

Рис. 3.3.1. АСМ – зображення поверхні (зліва — поверхня, опромінена лазерним імпульсом тривалістю 1.0 мс; справа – неопромінена поверхня).

За методом АСМ аналізували такі основні характеристики рельєфу, як шорсткість і розмір поверхневих неоднорідностей (рис 3.3.2), а також параметр асиметрії R_{sk}, який описує форму функції розподілу імовірності висот і заглиблень відносно середнього значення і характеризує ступінь фрактальності поверхні. Профіль з додатнім коефіцієнтом асиметрії характеризується чіткими високими піками, тоді як профіль з від'ємним коефіцієнтом асиметрії характеризується глибокими впадинами на фоні гладкого плато. Результати аналізу наведено в таблиці 3.3.1. Як бачимо, параметр асиметрії R_{sk} змінює знак, що є явним свідченням того, що в опроміненій зоні відбулась структурна перебудова.



а) б)

Рис. 3.3.2. АСМ — зображення опроміненої поверхні з тривалістю 1.0 мс (а), та профіль цієї поверхні (б)

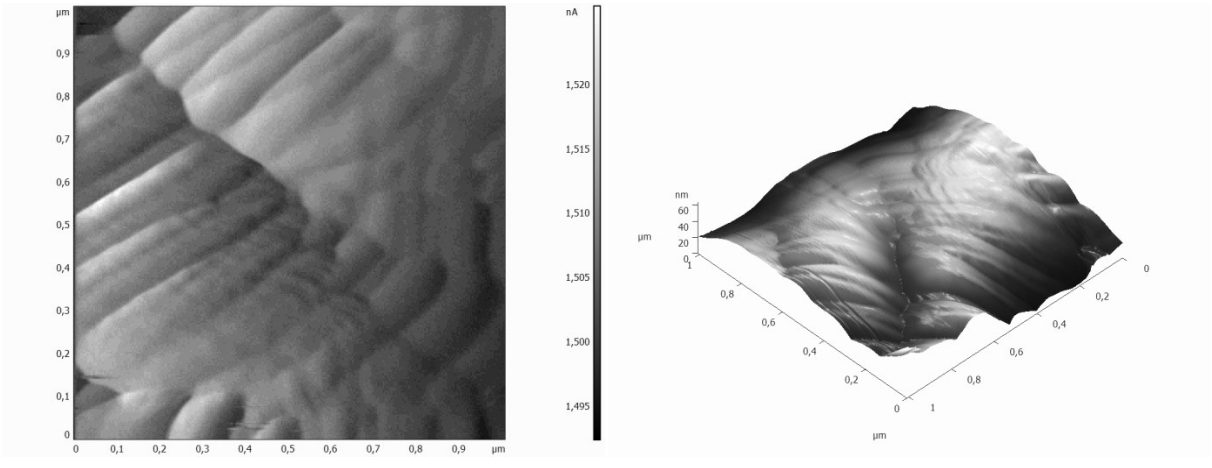
Таблиця 3.3.1.

Середнє R_a та середньоквадратичне R_q значення шорсткості поверхні та параметр асиметрії R_{sk}.

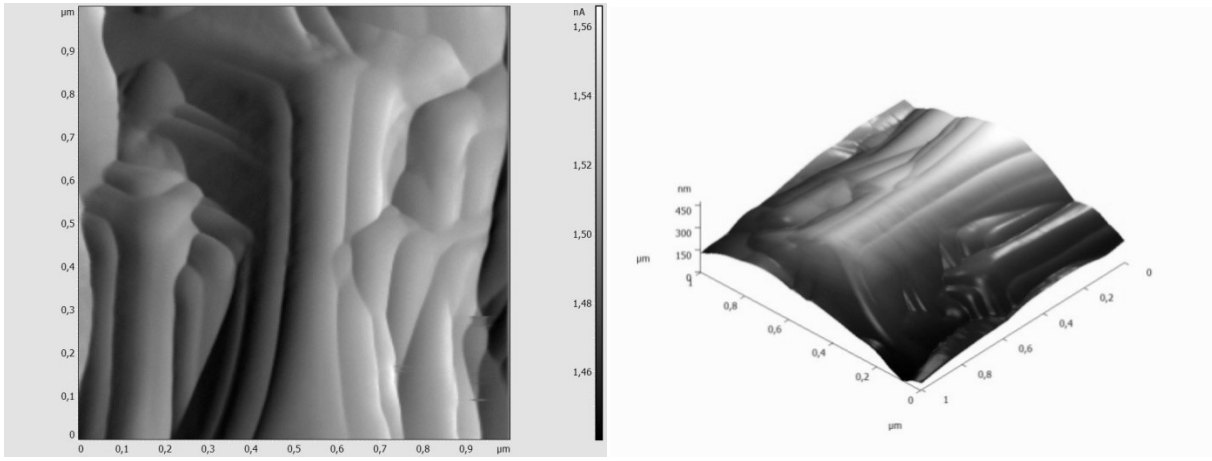
Поверхня\параметр	R_a, нм	R_q, нм	R_{sk}
Неопромінена	0.63	0.79	- 0.15
Опромінена	0.61	0.78	0.35

Профіль поверхні та АСМ – зображення опроміненої зони дають змогу визначити розмір зерна, який відповідає інтервалу 10 – 20 нм, що корелює з даними, отриманими методом рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.1.6).

На рис. 3.3.3 показано АСМ – зображення поверхні для зразків сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ опромінених з енергією в імпульсі 0.197 та 0.245 мДж, відповідно до режиму 1 (таблиця 2.2.1). Згідно з даними ДРП ці зразки мають кристалічну структуру (рис. 4.1.7). Структура поверхні, опроміненої відповідно до режиму 1, відрізняється від такої, що опромінена відповідно до режиму 5, зокрема тут спостерігаються видовжені регулярні структури на відміну від кулеподібних (рис.3.3.1).



а)



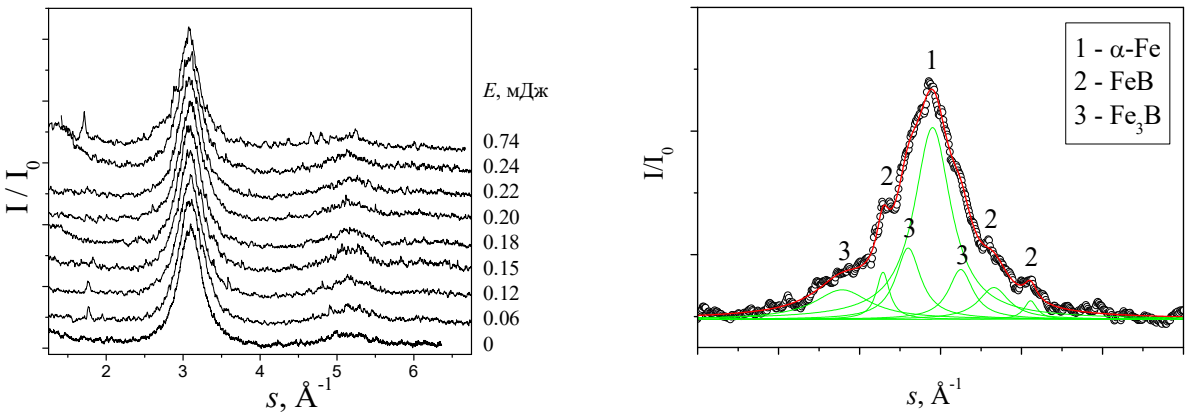
б)

Рис. 3.3.3. АСМ – зображення поверхні сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, опроміненого відповідно до режиму 1: E = 0.197 (а); 0.254 (б) мДж.

4. ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНІ СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В АМОРФНИХ СПЛАВАХ

4.1. Сплави системи Fe-Nb-Cu-Si-B

Зразки аморфного сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ опромінювали за різних значень енергії імпульсу *E* відповідно до режиму 2 (таблиця 2.2.1) [101]. Криві інтенсивності опромінених зразків характеризують аморфний стан (рис. 4.4.1а). Згідно з розрахунками температурного поля, проведеного у розділі 3.1 (рис. 3.1.1.), а також за результатами РЕМ можна зробити висновок, що поверхневий шар у процесі опромінення за значень $E > 0.12$ мДж був нагрітий до температури вищої за температуру початку кристалізації аморфної фази. Однак піки, які б однозначно вказували на кристалічні фази, на кривих інтенсивності відсутні.



а) б)

Рис. 4.1.1. Криві інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання для зразків сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опромінених відповідно до режиму 2 - (а); профіль головного максимуму кривої інтенсивності *E*= 0.740 мДж - (б).

На рис. 4.1.1.б) зображено фрагмент кривої, яка відповідає значенню *E*=0.740 мДж. На деяких кутах розсіяння в межах головного максимуму зареєстровано невеликі піки інтенсивності. В результаті відтворення профілю за допомогою функцій Лоренца виявлено їх відповідність кристалічним

фазам FeB, Fe_3B і α-Fe, що може свідчити про утворення кристалоподібних кластерів.

Криві інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання (дифрактограми) отримали за допомогою дифрактометра ДРОН-3 і використовували їх для обчислення структурних факторів та парних функцій атомного розподілу *g(r)* (рис. 4.1.2). Для неопроміненого зразка функція *g(r)* характеризується незначним розщепленням другого максимуму, очевидно, внаслідок «загартованих» напружень у сплаві. Натомість для опромінених зразків, які відповідають значенням *E*=0.15–0.25 мДж, спостерігається більш чітке роздвоєння другого максимуму *g(r)*. Відомо, що роздвоєння є критерієм протікання релаксаційних процесів. У такий спосіб ми виявили структурну релаксацію, результатом якої є зникнення напружень, що утворилися під час гартування і часто є причиною погіршення експлуатаційних параметрів аморфних сплавів.

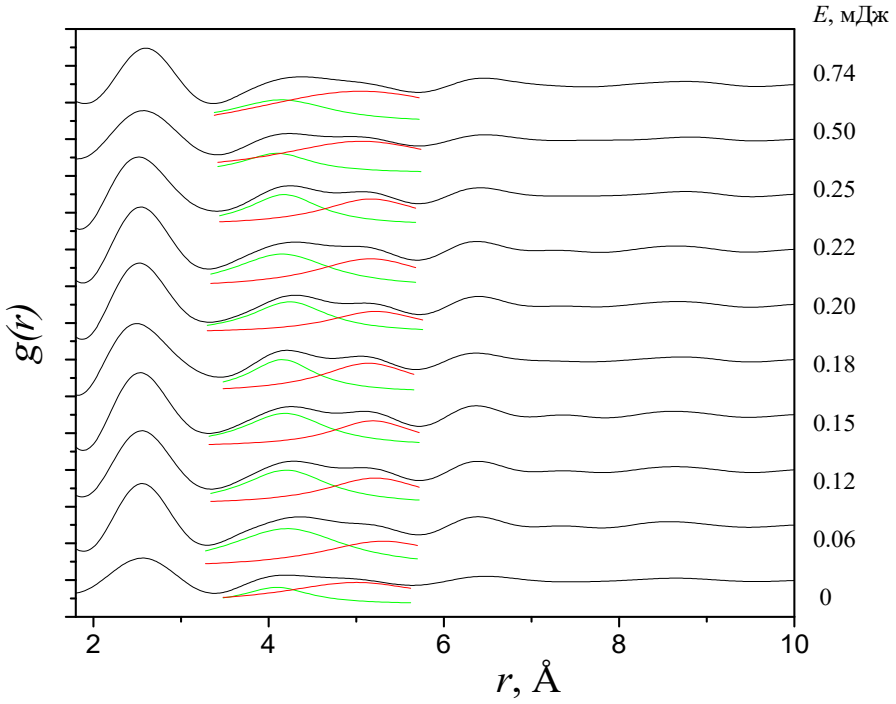


Рис. 4.1.2. Парні функції атомного розподілу для сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опроміненого при різних значеннях *E*.

Структурні зміни, що відбуваються в процесі нагрівання аморфних сплавів, досить різноманітні і не обмежуються лише структурною релаксацією та кристалізацією. Зокрема, згідно дослідження [102] треба враховувати такі типи структурних перетворень:

1) значне зменшення вільних проміжків між атомами (зменшення вільного об'єму),

2) формування геометричного (топологічного) ближнього порядку,

3) формування хімічного порядку.

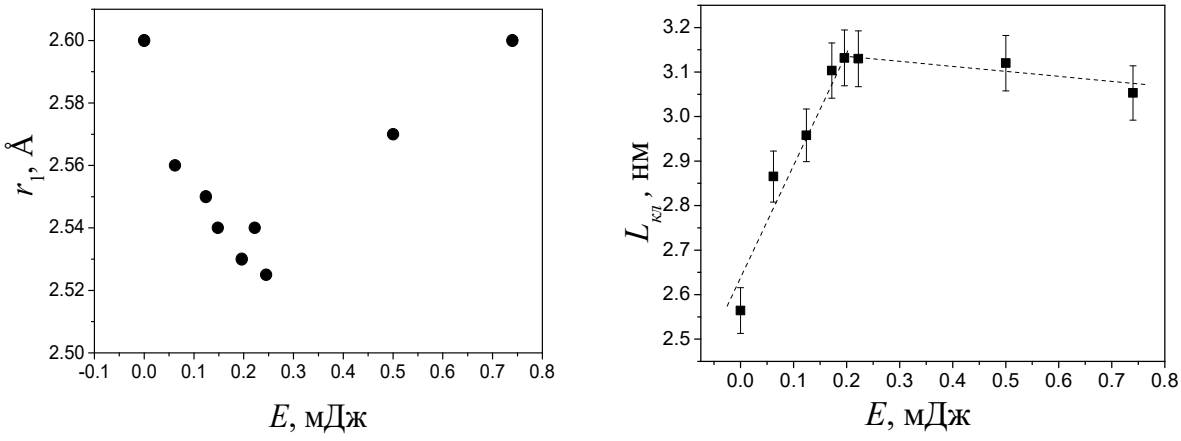
Зміни, що характеризуються зменшенням вільного об'єму, є одним із процесів структурної релаксації, а зміни, що супроводжуються формуванням топологічного та хімічного упорядкування, передують кристалізації. Як було доведено у дослідженні [103] перед кристалізацією виникають невеликі кристалоподібні кластери, що відповідає формуванню топологічного ближнього порядку, а процес фазового розшарування, описаний зокрема у дослідженні [104], відповідає хімічному упорядкуванню. Імовірно, що процеси, які відбуваються під час нагрівання аморфного сплаву, накладаються, що значно ускладнює їх виявлення та вивчення.

Отже, крім структурної релаксації аморфні металеві сплави зазнають різних структурних перетворень, які також виявляються на тонкій структурі другого дифракційного максимуму функції атомного розподілу. У праці [105] з'ясовано, що у разі структурної релаксації висота другого основного максимуму зростає, а висота бічного зменшується, тоді як зміни, зумовлені нанокристалізацією та звичайною кристалізацією, протилежні: висота другого основного піку зменшується, а побічного збільшується. Детальний аналіз другого максимуму функцій $g(r)$ вказує на зростання висоти основного піку після опромінення у випадку відносно низьких значень E, що свідчить про структурну релаксацію, а за вищих значень (E=0.18–0.25 мДж) починає зростати висота побічного піку, що означає початок процесу кристалізації.

Структурні зміни в процесі релаксації повинні супроводжуватися зміною структурних параметрів, зокрема найбільш імовірної міжатомної

відстані (r_1), яку визначали з положення першого максимуму функцій *g(r)*. Значення r_1 представлені як залежність від значень енергії імпульсу *E* (рис. 4.1.3.а). Графік $r_1(E)$ спершу виявляє спадаючу залежність, яка після досягнення мінімуму при $E \approx 0.2$ мДж, починає зростати аж до свого початкового значення. Така залежність дає змогу стверджувати, що в діапазоні значень *E*=0.18–0.22 мДж відбувається ущільнення атомного розподілу, яке відповідає процесу релаксації, пов'язаному зі зменшенням вільного об'єму в атомному розподілі.

Розмір кластерів $L_{кл.}$, який визначали за формулою $L_{кл} = \frac{2\pi}{\Delta s}$, де Δs – півширина головного максимуму дифракційної кривої, також представлено як залежність від *E* (рис. 4.1.3.б). Розмір кластерів зростає лише в діапазоні *E* < 0.2 мДж у межах значень 2.5 – 3.1 нм, що може бути зумовлено тим, що атоми Nb, як доведено зокрема у праці [106], гальмують дифузійний процес, і стримують ріст нанозерен.



а) б)

Рис. 4.1.3. Залежності найбільш імовірної міжатомної віддалі (а) та розміру кластерів (б) від енергії імпульсу для сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$.

Отже, опромінення відповідно до режиму 2 зі значеннями енергії імпульсу $E = 0.2 \pm 0.05$ мДж спричиняє релаксацію загартованих напружень та структурну релаксацію першого типу, яка характеризується зменшенням

вільного об'єму. Збільшення енергії імпульсу вище вказаного значення призводить до структурної перебудови, яка характеризується збільшенням висоти побічного піку з одночасним зменшенням висоти основного піку другого максимуму *g(r)*, а також зростанням r_1 та деяким зменшенням $L_{кл}$. Отже, відбувається формування кристалоподібних кластерів, кількість яких зростає зі збільшенням *E*, але розмір їх не збільшується в силу обмеженого дифузійного процесу. Як було зазначено вище, ці ознаки характеризують процес, який передує кристалізації. Однак сформувати нанокристалічну структуру, використовуючи цей режим опромінення, неможливо. Оскільки, згідно розрахунків та мікроскопічних досліджень опромінених зразків енергія лазерного променя є достатньою для розігріву до температури $T_{кр}$, тому очевидно, що тривалість нагрівання не є достатньою для формування кристалічної структури.

На рис. 4.1.4 зображено криві інтенсивності зразків сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опромінених відповідно до режиму 3 (таблиця 2.2.1), який у порівнянні з режимом 2 характеризується більшою тривалістю імпульсу (τ = 6.7 мкс). Енергія імпульсів змінювалась у діапазоні E = 0.194 – 0.248 мДж. Криві інтенсивності (див. рис. 4.1.4) також характеризуються широким гало та відсутністю піків, які б однозначно виявляли кристалічні фази. Крива інтенсивності зразка, опроміненого зі значенням E ~ 0.222 мДж, має дещо змінений вигляд. Зокрема, спостерігається суттєве розширення першого максимуму, і на загальному фоні кривої з’являються менші максимуми, які не можуть інтерпретуватися як прояви структурних змін, а найімовірніше пов’язані зі спотворенням поверхні зразка значними термічними напруженнями, які можуть виникати внаслідок часткового розплавлення і подальшого нерівноважного затвердівання. На поверхні цих зразків методом РЕМ (рис. 3.2.6.) виявлено, що були зони оплавлення, а, отже, під час опромінення температура поверхневих шарів відповідала умові $T > T_{кр}$. Це дає змогу стверджувати, що тривалість імпульсу 6.7 мкс все ще не є достатньою для того, щоб відбулася кристалізація.

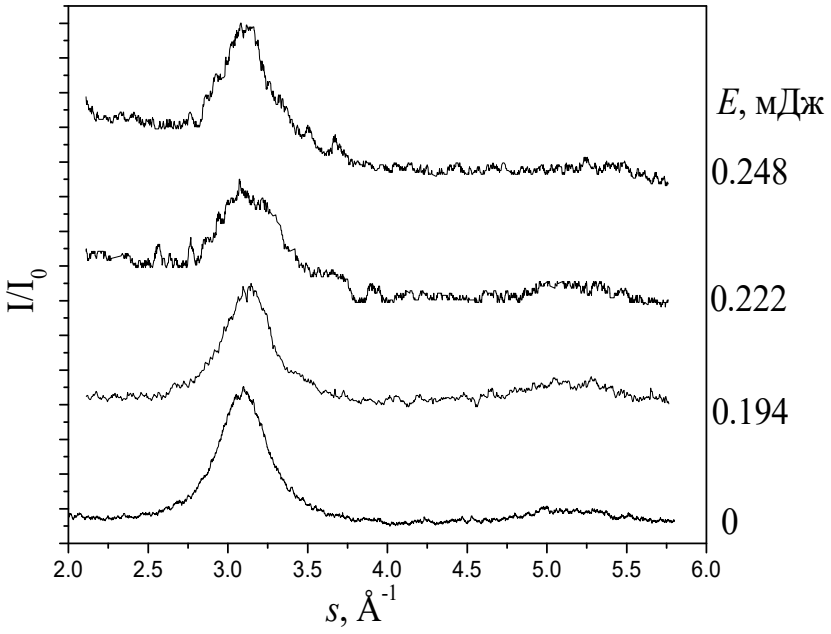
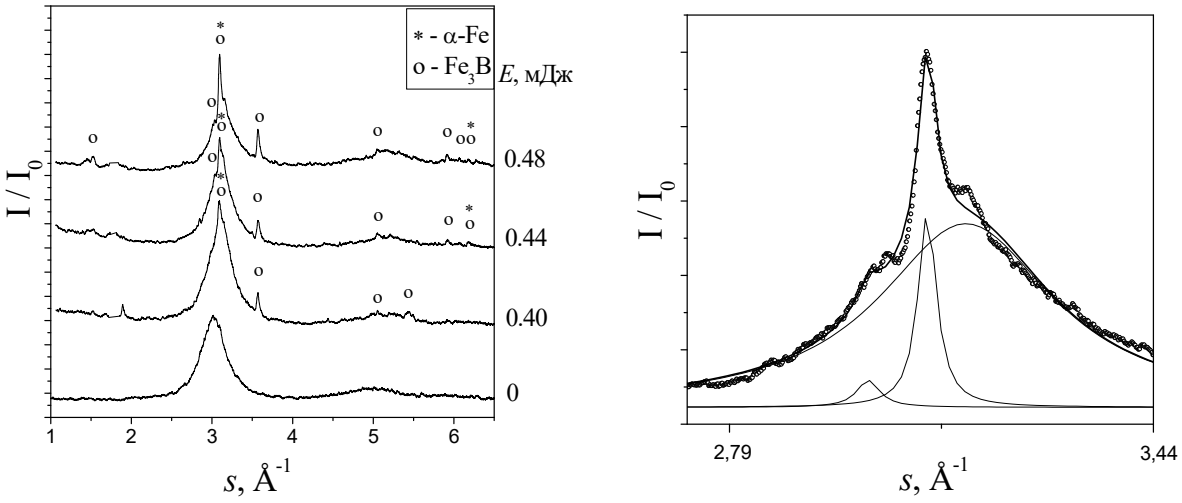


Рис. 4.1.4. Криві інтенсивності зразків сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опромінених із різними значеннями енергії імпульсу (τ = 6.7 мкс)

Рисунок 4.1.5. демонструє криві інтенсивності для зразків АМС $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опромінення яких відбувалося відповідно до режиму 4 (таблиця 2.2.1), який відрізняється від попередніх режимів збільшеною до 20 мкс тривалістю імпульсу. Ці криві інтенсивності характеризуються значно вужчими піками, що свідчить про зростання ступеня топологічної та хімічної впорядкованості ближнього порядку. Крім того, на фоні дифракційної кривої з'являються невеликі гострі піки, які свідчать про початок утворення нанокристалів, вміст яких, визначений за формулою $X = \frac{I_{кр}}{I_{кр} + I_{ам}}$, зростає зі збільшенням E і досягає X = 20 % при E = 0.48 мДж. Ідентифікація піків виявила фази α-Fe із середнім розміром зерна 25–30 нм та Fe_3B. Фаза Fe_3Si, яка формується у разі ізотермічного відпалу АМС аналогічного складу [107, 108, 109], не виявлена. Кількість піків значно менша, ніж характерна для даних фаз, що може свідчити про орієнтований ріст кристалічних зерен та текстурування поверхневих шарів під час кристалізації.



а) б)

Рис. 4.1.5. Криві інтенсивності зразків сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опромінених відповідно до режиму 4 (τ = 20 мкс) (а); фрагмент дифрактограми, що відповідає *E*= 0.48 мДж (б).

Хоча *X* зростає зі збільшенням *E,* повної кристалізації у разі використання цього режиму опромінення досягнути важко з огляду на інтенсивне локальне плавлення по всій товщині стрічки, яке крім того супроводжується випаровуванням і, як наслідок, руйнуванням матеріалу (див. п. 3.2, рис. 3.2.7).

На рис. 4.1.6 зображено криві інтенсивності зразків сплаву $Fe_{73.7}Nb_{2.4}Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, опромінених відповідно до режиму 5 із тривалістю імпульсу τ = 0.7 та 0.9 мс. Криві характеризуються чіткими піками, які відповідають фазам Fe_3Si та $Fe_{23}B_6$ із розміром зерна 10-20 нм. Вміст кристалічних фаз зростає із збільшенням тривалості опромінення. Гало, що є свідченням аморфної фази, зумовлене неопроміненими ділянками між опроміненими зонами, що пов’язано в цьому випадку з великим кроком сканування.

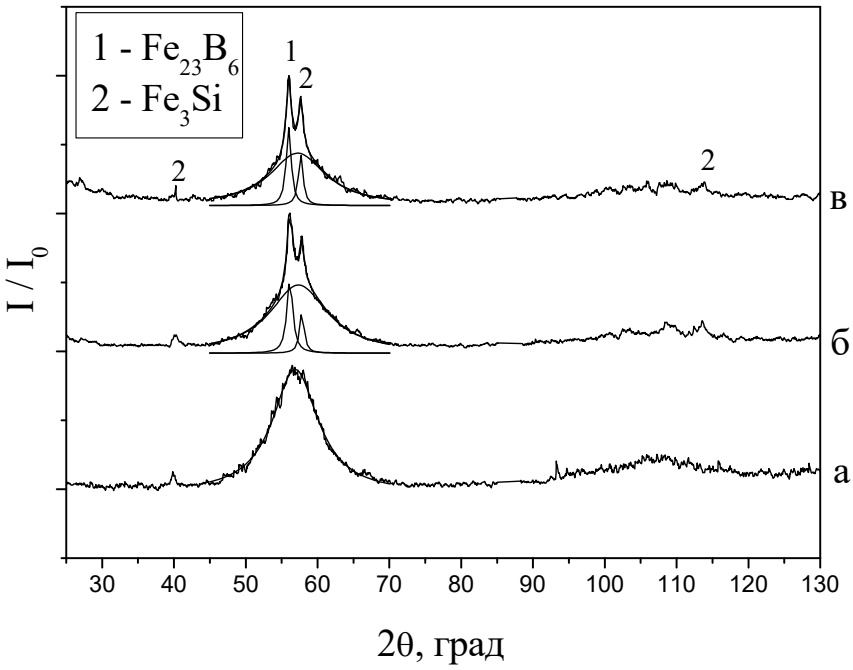


Рис. 4.1.6. Криві інтенсивності сплаву $Fe_{73.7}Nb_{2.4}Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ (режим 5); вихідний зразок (а), опромінений при τ= 0.7 мс (б), опромінений при τ = 0.9 мс (в),

Лазерне опромінення зі значеннями тривалості імпульсу ~ 10^{-7}, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4} с та при відповідній енергії випромінювання зумовлює нагрівання сплаву до температур, які значно перевищують температуру початку кристалізації $T_{кр}$, однак кристалічні фази виявлені лише у випадку $\tau > 10^{-5}$ с. На нашу думку, зумовлене це тим, що тривалість імпульсу $\tau \leq 10^{-6}$ с не достатня для дифузійного процесу формування кристалічних фаз, тоді як опромінення при $\tau \geq 10^{-5}$ с, із відповідними значеннями енергії, вже індукує процес кристалізації. Отже, процес лазерно-індукованої кристалізації АМС характеризується "пороговим" значенням тривалості опромінення ($\tau^{пор}$), нижче якого кристалізація не відбувається навіть при високих значеннях потужності цього випромінювання. Найімовірнішою причиною цьому є низька дифузійна активність атомів при короткій тривалості опромінення. Встановлено, що для сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ $\tau^{пор} \approx 2\times10^{-5}$ с.

Вище наведені результати досліджень лазерно-індукованих структурних перетворень отримано для зразків АМС, опромінених згідно

режимів 2–5, спільною особливістю яких була умова $l > d_{еф}$, тобто крок сканування задано більшим, ніж ефективний діаметр фокусної плями. На відміну від них, для режиму 1 характерна протилежна умова, тобто $l < d_{еф}$. Результати рентгеноструктурного аналізу зразків, опромінених згідно режиму 1, представлено на рис. 4.1.7. Обчислення температурного поля (п. 3.1.) для цього режиму передбачає, що, починаючи зі значення енергії імпульсу E=0.134 мДж, діаметр зони, в якій температура перевищує значення $T_{кр}$, є більшим, ніж крок сканування l, і зростає зі збільшенням E. Це призводить до перекриття теплових полів "сусідніх" опромінених зон і, як наслідок, – кількаразового нагрівання поверхні, що й виявляє відмінність від режиму опромінення 2. Передбачене розрахунками перекриття теплових полів виявлено методом РЕМ як накладання зон термічного впливу (рис. 3.2.1).

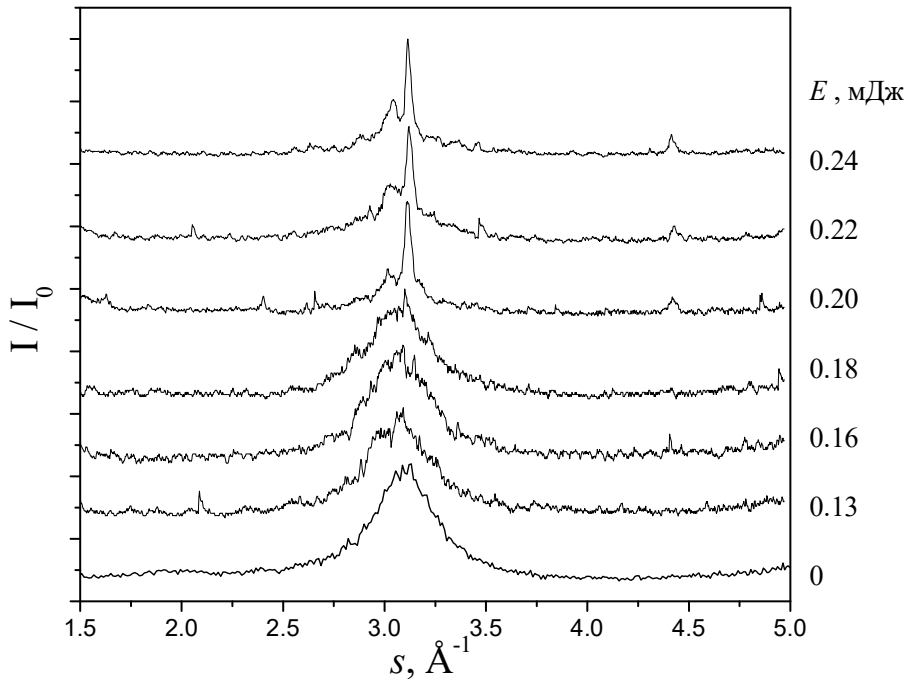


Рис. 4.1.7. Криві інтенсивності зразків сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, (режим 1)

Якщо значення E в межах 0.20 – 0.24 мДж, криві інтенсивності характеризуються чіткими піками, які свідчать про кристалізацію опромінених зразків, на відміну від тих, що були опромінені за цих же значень енергії відповідно до режиму 2 (рис. 4.1.1). Згідно результатів РЕМ (рис. 3.2.2), кратність нагрівання для значення E ~ 0.2 мДж становить не менше ніж 4 рази, а обчислена часова залежність температури (рис. 3.1.2) засвідчує, що в опроміненій ділянці відбувається кількаразове зростання температури вище значення $T_{кр}$. Отже, одноразове нагрівання від імпульсу, параметри якого $\tau = 1.3\times10^{-7}$ с, E ~ 0.2 мДж, призводить до процесів структурної перебудови, які лише передують кристалізації, тоді як таке кількаразове нагрівання спричиняє формування кристалічних фаз.

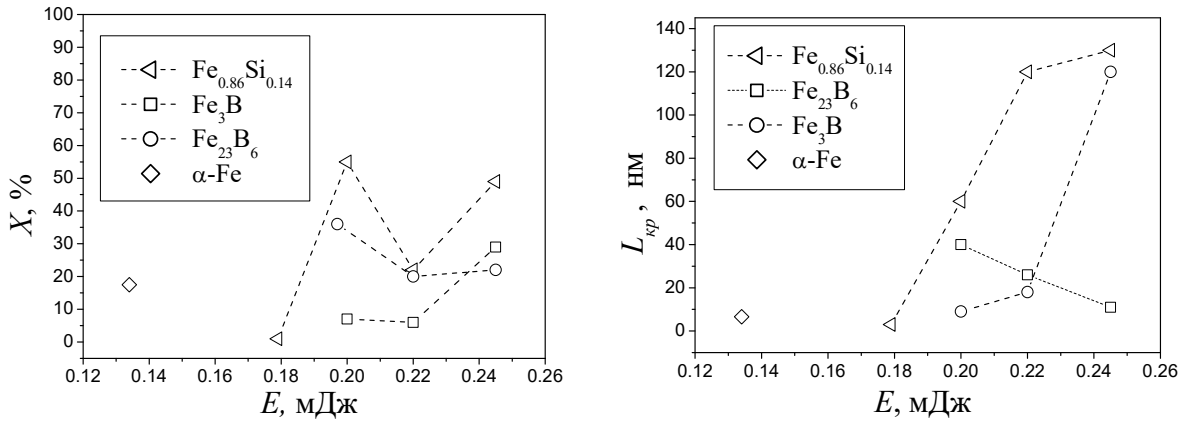
У таблиці 4.1.1. представлено фазовий склад зразка сплаву, опроміненого за E=0.24 мДж. В результаті лазерно-індукованої кристалізації формуються бориди Fe_3B та $Fe_{23}B_6$. Крім того, зіставлення положень піків, що відповідають міжплощинним віддалям d = 2.0187 та 1.4240 Ǻ (таб. 4.1.1.), з відповідним параметром фаз, які можуть утворюватися в результаті кристалізації цього сплаву, виявляє більшу збіжність із фазою $Fe_{0.86}Si_{0.14}$ ($Fe_{1.72}Si_{0.28}$ ht, ОЦК Fe – Si, 14 at.% Si; $d_{(101)}$ = 2.017 Å, $d_{(020)}$ = 1.426 Å [110]), ніж з α-Fe чи Fe_3Si.

На підставі аналізу дифрактограм та згідно формули $X = \frac{I_{кр}}{I_{кр} + I_{ам}}$ визначено процентний вміст сформованих кристалічних фаз, а згідно формули Дебая-Шеррера встановлено середній розмір зерен цих фаз ($L_{кр}$) та побудовано залежності фазового складу і середнього розміру зерен від енергії імпульсу (рис. 4.1.7).

Таблиця 4.1.1.

Фазовий склад сплаву, опроміненого при E = 0.24 мДж

№	s, Å^{-1}	d, Å	I/I_o	hkl	Фаза
1	2.5501	2.4639	9.0	331	$Fe_{23}B_6$
2	2.6306	2.3885	11.2	420	$Fe_{23}B_6$
3	2.6629	2.3596	9.2	301	Fe_3B
4	2.8765	2.1843	13.5	422	$Fe_{23}B_6$
5	3.0105	2.0871	25.6	231	Fe_3B
6	3.0515	2.0591	45.2	333	$Fe_{23}B_6$
7	3.1125	2.0187	100.0	220	$Fe_{0.86}Si_{0.14}$
8	3.2064	1.9596	13.5	112	Fe_3B
9	3.2690	1.9221	12.1	440	$Fe_{23}B_6$
10	3.3699	1.8645	9.0	411	Fe_3B
11	3.4638	1.8140	9.0	531	$Fe_{23}B_6$
12	4.4124	1.4240	19.2	400	$Fe_{0.86}Si_{0.14}$



а) б)

Рис. 4.1.7. Залежність фазового складу (а) та розміру зерен (б) від енергії імпульсу для сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$

Залежність $X(E)$ характеризується максимумами та мінімумами, виявлено певні проміжні значення E, коли відбувається часткова або повна кристалізація, а збільшення E або не призводить до кристалізації, або кількість кристалічних фаз менша. Зокрема, лазерне опромінення енергією E = 0.13 мДж призводить до формування в аморфній матриці фази α-Fe з розміром зерна $L_{кр}$ ~ 7 нм, вміст якої сягає 17 %. Однак зразок, опромінений при більшій енергії (E = 0.16 мДж), характеризується аморфною структурою, а зразок, опромінений за E = 0.18 мДж – наявністю кристалічної фази $Fe_{0.86}Si_{0.14}$ із незначним її вмістом X ~ 1 %. Збільшення енергії опромінення до E = 0.20 мДж спричинило повну кристалізацію АМС з формуванням фаз $Fe_{0.86}Si_{0.14}$ (X = 54%; $L_{кр}$ = 60 нм), фази Fe_3B (X = 7%; $L_{кр}$ = 40 нм) та $Fe_{23}B_6$ (X = 39 %; $L_{кр}$ ~ 8 нм). Опромінення при більшій енергії імпульсу E = 0.22 мДж спричинило лише часткову кристалізацію: цей зразок містив фази $Fe_{0.86}Si_{0.14}$ (X = 22 %; $L_{кр}$ = 120 нм), Fe_3B (X = 6%; $L_{кр}$ = 26 нм) та $Fe_{23}B_6$ (X = 20 %; $L_{кр}$ ~ 18 нм). Опромінення при енергії E = 0.24 мДж також зумовило повну кристалізацію стрічки, але на відміну від зразка, опроміненого за E = 0.20 мДж, простежується інший розподіл кристалічних фаз із більшими розмірами зерен: $Fe_{0.86}Si_{0.14}$ (X = 49%; $L_{кр}$ = 130 нм), Fe_3B (X = 29%; $L_{кр}$ ~ 11 нм) та $Fe_{23}B_6$ (X = 22%; $L_{кр}$ =120 нм).

Зменшення вмісту кристалічних фаз при збільшенні енергії імпульсу виявлено також для сплаву $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$, про який згадано в п. 4.2. Крім того, аналогічний ефект спостерігали автори праці [111] під час лазерного опромінення АМС на основі Co. Згідно результатів, отриманих методом РЕМ (розділ 3.2), кристалізація відбувається в області радіусом $r_{пл} < r < r_{кр}$, що близько границі опроміненої зони, і перекриття температурних полів призводить до її кількаразового нагрівання. Водночас зі збільшенням енергії імпульсу радіус $r_{пл}$ зони, в якій $T > T_{пл}$, зростає. За певного значення E сформується такий розподіл температурних полів, при якому наступний імпульс буде ініціювати оплавлення з наступним надшвидким охолодженням (реаморфізацію) в попередньо опроміненій зоні, що в результаті зумовить

зниження загального вмісту кристалічних фаз у зразку, не зважаючи на збільшення енергії опромінення.

Зіставляючи характер лазерно-індукованих структурних перетворень, спричинених опроміненням відповідно до режиму 1 та 2, робимо висновок, що одиничний лазерний імпульс, тривалість якого ~ 10^{-7} с ($E \approx 0.1$–0.7 мДж), не ініціює формування кристалічних фаз у зоні його дії. Натомість, кількаразове нагрівання такими короткими імпульсами за певних значень E (0.18–0.25 мДж) індукує процес кристалізації.

Зауважимо, що для режиму 1 частота імпульсів становить 50 кГц, відповідно інтервал між імпульсами ~10^{-5} с, і згідно часової залежності температури опромінена зона не встигає повністю охолонути до початку наступного імпульсу. У дослідженні [57] з'ясовано, що при аналогічному режимі опромінення, однак із різницею в частоті імпульсів (f = 5 кГц, інтервал між імпульсами становить ~10^{-4} с), кристалізація АМС не відбувається. Це свідчить про те, що у випадку опромінення АМС коротко-імпульсним випромінюванням з метою сформування у них нанокристалічних фаз необхідні дві умови: крок сканування l, який забезпечить накладання опромінених зон і, відповідно, кількаразове нагрівання, а також таке значення частоти імпульсів, коли часовий інтервал між ними є меншим, ніж час, потрібний для повного охолодження опроміненої зони.

4.2. Лазерно-індукована кристалізація у сплавах системи Fe-Mo-Me-Si-B (Me = Co, Ni, Mn)

Розглянемо лазерно-індуковані структурні зміни в аморфних сплавах системи Fe-Mo-Si-B легованих Co, Ni, Mn: $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$, $Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$, $Fe_{75}Mo_{2.5}Mn_{2.5}Si_6B_{14}$, $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_2B_{16}$, які були опромінені відповідно до режиму 2 (таблиця 2.2.1) зі значеннями енергії імпульсу в діапазоні E = 0.134 ÷ 0.245 мДж [112].

Криві інтенсивності опромінених зразків цих сплавів наведено на рис. 4.2.1 (Fe-Kα, λ=1.9373Å), а в таблиці 4.2.1. представлено схеми їх кристалізації. Опромінення сплавів із відносно низькою енергією (0.134 ÷ 0.197 мДж) не спричиняє кристалізації, однак простежується зміщення головного максимуму в сторону менших значень s, що свідчить про структурну релаксацію, пов'язану зі зменшенням вільного об`єму, а також зміна форми профілів кривих, яка найімовірніше свідчить про фазове розшарування. Після опромінення з більшою енергією, E = 0.213 мДж, простежується часткова кристалізація сплаву $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$ з виділенням фази $Fe_{23}B_6$, вміст якої X = 42%, сплаву $Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$ з виділенням фаз α-Fe та $Fe_{23}B_6$ вмістом X = 6 та 10 % відповідно, та сплаву $Fe_{75}Mo_{2.5}Mn_{2.5}Si_6B_{14}$ із незначним вмістом $Fe_{23}B_6$, $X \approx 3\%$. Після опромінення з енергією імпульсу E = 0.245 мДж спостерігається повна кристалізація сплавів $Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$, $Fe_{75}Mo_{2.5}Mn_{2.5}Si_6B_{14}$, та $Fe_{75.5}Ni_{3.5}Mo_{3.0}Si_2B_{16}$, про що свідчить максимальне звуження піків на відповідних кривих інтенсивності. Винятком є сплав $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$ (рис. 4.2.1.а), дифрактограма відповідного зразка якого не виявляє кристалічних фаз. Оскільки опромінення стрічок відбувалося за однакових умов, то очевидно, що часткове заміщення Mo елементами Co, Mn та Ni в аморфному сплаві Fe-Mo-Si-B сприяє кристалізації. Такий висновок корелює з результатами [113], згідно яких температура початку кристалізації для сплаву $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$

становить 898 К, тоді як для сплавів $Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$, та $Fe_{75}Mo_{2.5}Mn_{2.5}Si_6B_{14}$, є значно меншою та становить 836 та 837 К відповідно. Розмір зерен кристалічних фаз, визначений за формулою Дебая-Шеррера, в опромінених сплавах становить 50 – 70 нм.

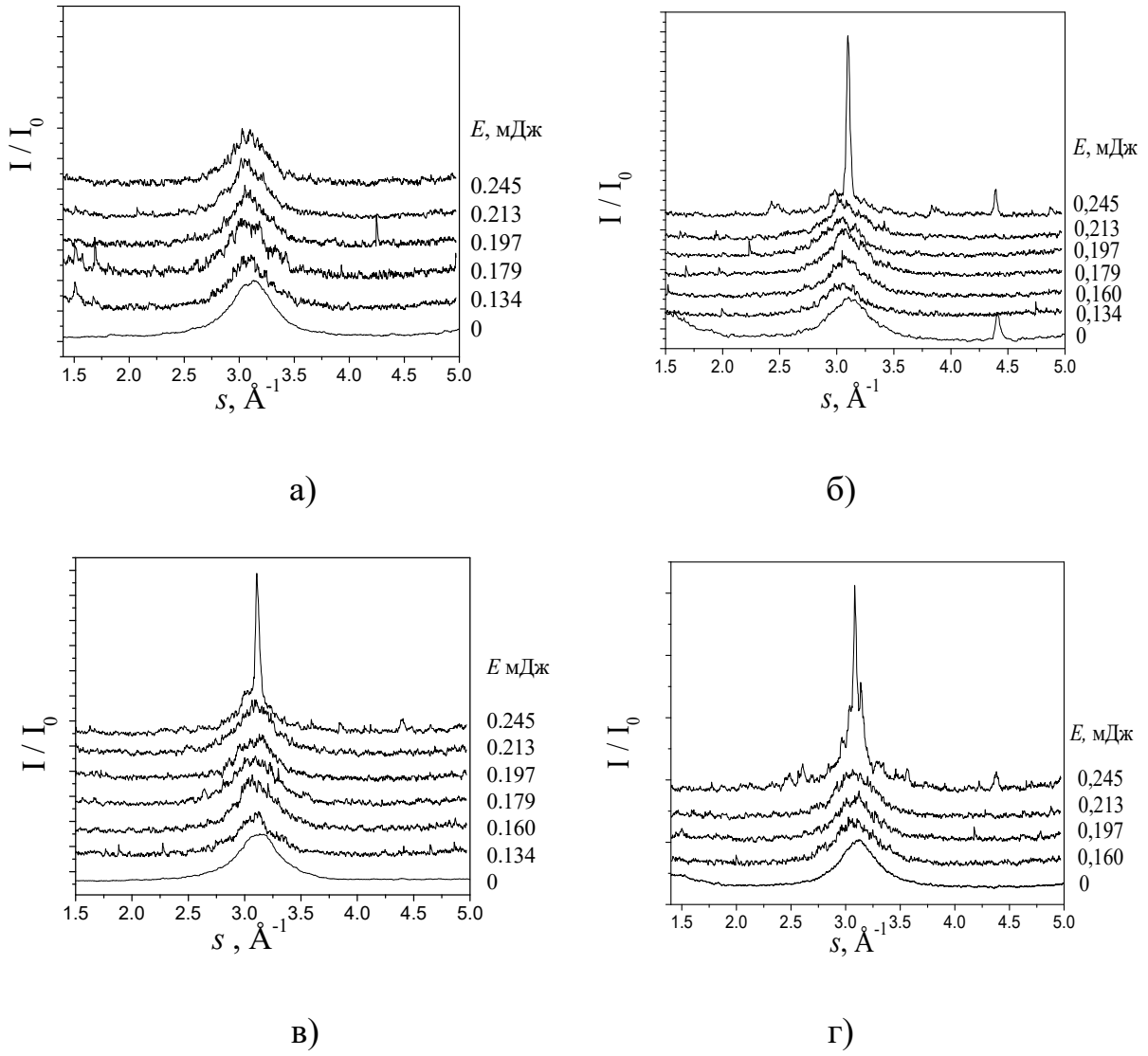


Рис. 4.2.1. Криві інтенсивності опромінених сплавів. а) - $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$, б) - $Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$, в) - $Fe_{75}Mo_{2.5}Mn_{2.5}Si_6B_{14}$, г) - $Fe_{75.5}Mo_{3.0}Ni_{3.5}Si_2B_{16}$.

Таблиця 4.2.1.

Продукти кристалізації сплавів

Сплав	*E*, мДж	
	0,213	0,245
$Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$	A + 42% $Fe_{23}B_6$	A
$Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$	A + 6% α-Fe + 10%$Fe_{23}B_6$	90% α-Fe + 10%$Fe_{23}B_6$
$Fe_{75}Mo_{2.5}Mn_{2.5}Si_6B_{14}$	A + 3% $Fe_{23}B_6$	80% α-Fe + 20% $Fe_{23}B_6$
$Fe_{75.5}Mo_{3.0}Ni_{3.5}Si_2B_{16}$	A	52% α-Fe + 34%Fe_3B + 14%$Fe_{23}B_6$

A – аморфна фаза

Порівняння процесів лазерно-індукованої кристалізації систем Fe-Me-Mo-Si-B (Me = Co Mn, Ni) та Fe-Nb-Cu-Si-B виявляє такі відмінності: повна кристалізація сплавів системи Fe-Me-Mo-Si-B відбувається при більшій енергії опромінення, що свідчить про меншу термодинамічну нестабільність цього типу сплавів, навіть у разі меншого вмісту аморфізуючих елементів B та Si (18 – 20% у сплавах Fe-Me-Mo-Si-B порівняно з 22.5% у Fe-Nb-Cu-Si-B). У результаті лазерно-індукованої кристалізації сплавів системи Fe-Me-Mo-Si-B аморфна фаза розпадається на α-Fe та бориди, тоді як у сплавах Fe-Nb-Cu-Si-B за аналогічних умов опромінення формується $Fe_{0.86}Si_{0.14}$ і бориди, що пов’язано з меншим вмістом Si.

4.3. Лазерно – індукована структурна релаксація та кристалізація в аморфному сплаві $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$

Аморфний сплав $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$ опромінювали відповідно до режимів 2, 3 та 4 (таблиця 2.2.1) за різних значень енергії випромінювання. Рисунок 4.3.1 демонструє криві інтенсивності сплаву, опроміненого відповідно до режиму 4 [114]. Криві, які відповідають енергії імпульсу E = 0 – 0.44 мДж, характеризують аморфну структуру, головні максимуми цих кривих мають симетричну форму, однак дещо змінюються залежно від E. Зокрема, висота основного піку збільшується, і пік стає вужчим. Така поведінка є доказом зростання топологічної впорядкованості, яка може бути зумовлена атомним перегрупуванням унаслідок дифузійного процесу, а також зменшенням вільного об'єму. Крім того, зменшення півширини піку вказує на збільшення розмірів зон когерентного розсіяння, які зазвичай розглядають як кластери.

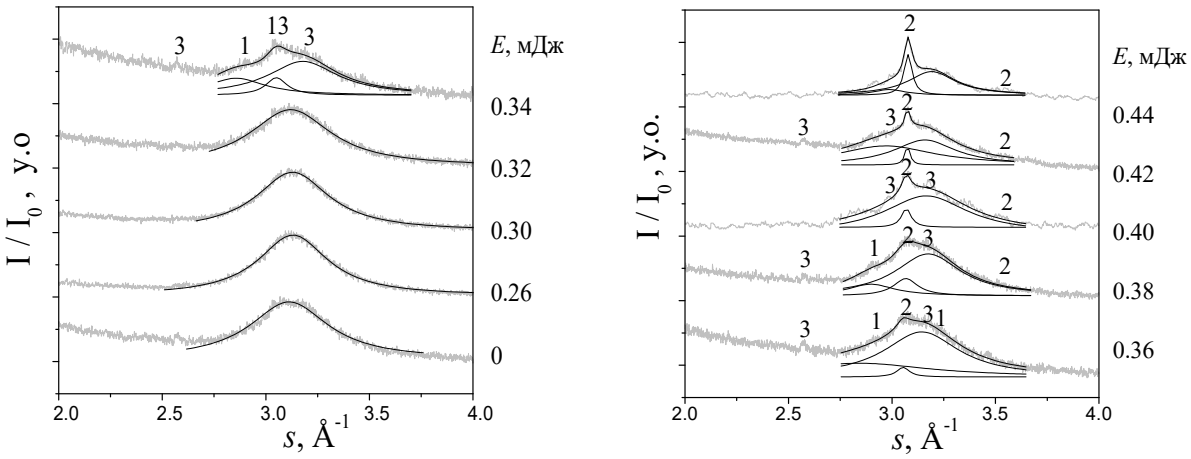


Рис. 4.3.1. Криві інтенсивності опромінених зразків сплаву $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$ – α-Co (1); β-Co (2); Co_3B (3)

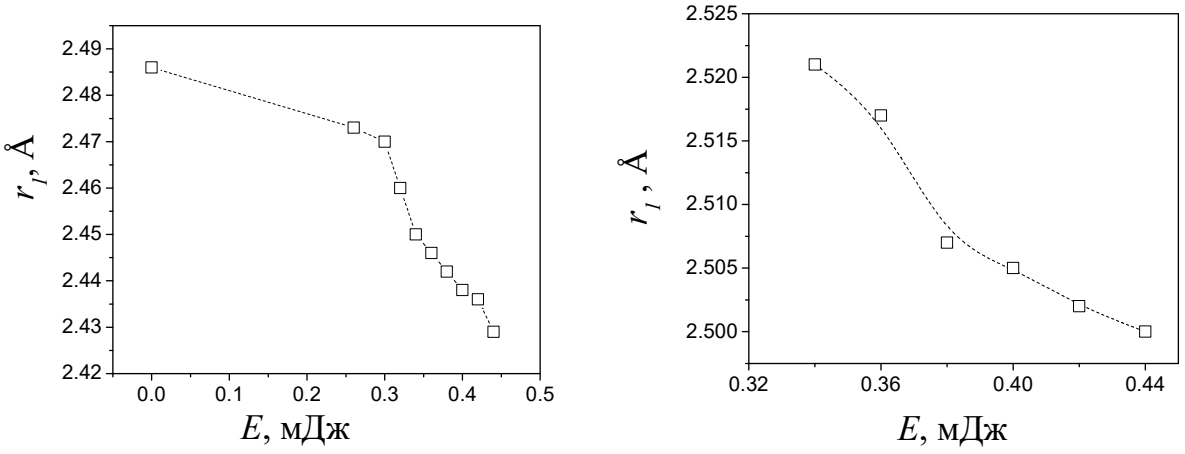
У разі E > 0.34 мДж спостерігається асиметрія та розщеплення головного максимуму, що очевидно пов'язано з процесом формування більш складної структури, яка складається з двох чи більше видів кластерів. Більш

того, криві інтенсивності, які відповідають E = 0.34 – 0.42 мДж, характеризуються невеликими піками інтенсивності, ідентифікація яких виявила, що вони близькі до ліній кристалічних фаз Co_3B, β-Co і α-Co, які зазвичай формуються під час кристалізації аморфних сплавів системи Co-Si-B [115, 116]. Отже, у разі значень E > 0.34 мДж відбувається формування кластерів зі структурою, близькою до структури цих кристалічних фаз. Безумовно, що всі зазначені кластери не можуть досягти критичного розміру, щоб трансформуватися в стабільні зародки, з яких за відповідних термодинамічних і кінетичних умов відбувається формування нанокристалів. Отже, лазерним опроміненням спричинено формування кластерів з іншою структурою, ніж структура аморфної матриці, що можна розглядати як попередній до кристалізації процес.

Очевидно, що виявлені зміни структури мають супроводжуватися зміною такого параметра, як найбільш імовірна міжатомна відстань (r_1). Цей параметр для аморфної фази (рис. 4.3.2а) зменшується зі збільшенням енергії імпульсу, але при низьких значеннях E це зниження помітно менше, ніж при більш високих E. Така поведінка залежності дає змогу припустити, що невелике зниження r_1 пов'язане із зменшенням вільного об’єму під час релаксації, тоді як більш різке зниження відбувається внаслідок упорядковування атомного розподілу.

Структурне перетворення при низьких E можна віднести до структурних змін першого типу, коли відстань між найближчими сусідами зменшується, тоді як зміни структури у разі вищих значень E можуть бути віднесені до структурних перетворень другого типу – формування топологічного ближнього порядку, коли відбувається утворення дрібних кристалічних кластерів, імовірно β-Co. Після опромінення в діапазоні значень E = 0.38–0.42 мДж міжатомна відстань цих кластерів швидко зменшується (рис. 4.3.2.б). Цей процес відповідає третьому типу структурних змін, коли відбувається фазове розшарування та формується хімічний ближній порядок.

Якщо E=0.42–0.44 мДж, то параметр r_1 для β-Co кластерів наближається до відповідного параметра кристалічного β-Co.



а) б)

Рис. 4.3.2. Залежність найбільш імовірної міжатомної віддалі від енергії імпульсу для аморфної фази (а) та фази β-Co (б).

Перехід від кластерної структури до нанокристалічної супроводжується збільшенням розміру кластера. Дотепер немає загальноприйнятого означення критичного розміру кластера, коли відбувається перехід від кластерів до нанокристалів. Ознакою такого переходу у разі збільшення розміру кластера є поява симетрії в атомному розподілі нанокристалів [117]. Таку симетрію можна виявити шляхом детального аналізу дифракційних кривих. У випадку кластерної структури фіксують тільки один дифракційний пік, тоді як для нанокристалів характерна більша кількість піків. Детальний аналіз кривих інтенсивності в безпосередній близькості від першого і другого максимумів для кристалічного β-Co представлено на рис. 4.3.3. На кривій, що відповідає E = 0.38 мДж, фіксуємо лише один пік, близький до основного рефлексу кристалічного β-Co (111), d = 0.2040 нм, що свідчить про кластерну структуру β-Co фази. Другий пік, який близький до рефлексу (002), d = 0.1767 нм, можна виділити, якщо E > 0.40 мДж, що свідчить про формування нанокристалів.

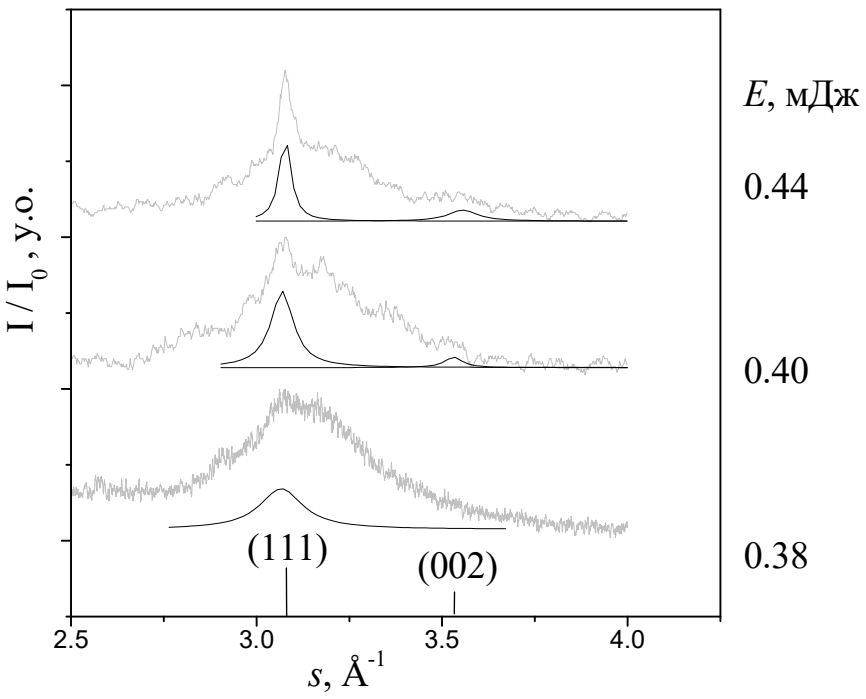
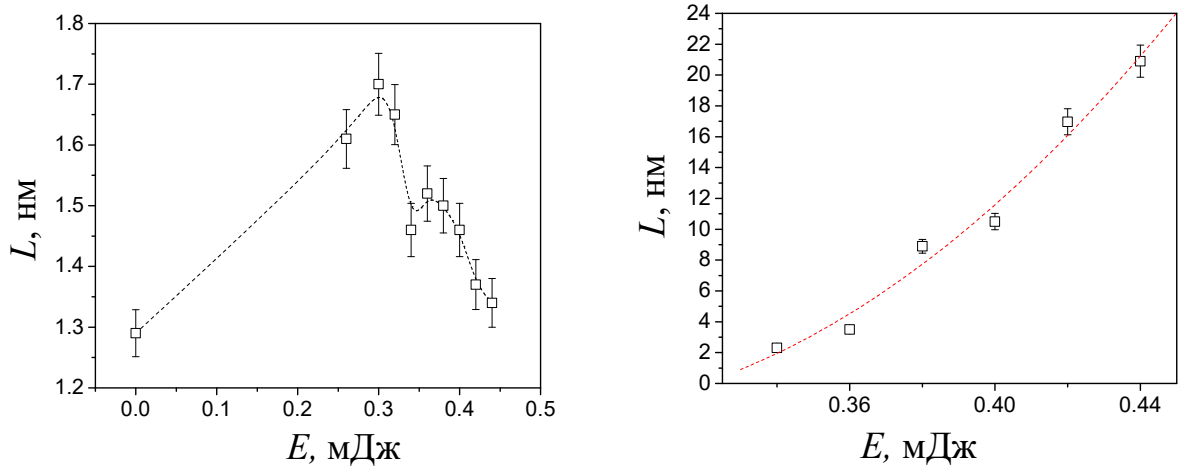


Рис. 4.3.3 Фрагменти кривих інтенсивності поблизу першого і другого максимумів кристалічного β-Co.

Розмір нанокластерів в аморфній фазі оцінювали за півшириною головного максимуму дифракційної кривої для кожного значення *E* згідно формули $L_{кл} = \frac{2\pi}{\Delta s}$. Залежності розміру кластерів від густини енергії імпульсу для аморфної та β-Co фаз представлено на рис. 4.3.4. Розмір кластерів *L* аморфної фази зростає зі збільшенням *E* і досягає значення 1.7 нм при *E* = 0.30 мДж. У разі подальшого збільшення *E* розмір кластерів зменшується, що свідчить про розпад аморфної фази. Інша залежність простежується для кристалічних кластерів, вона характеризується зростанням у заданому діапазоні значень *E,* досягаючи 22 нм при *E* = 0.44 мДж.



а) б)

Рис. 4.3.4. Залежність розміру кластерів від густини енергії імпульсу для аморфної (а) та β-Co (б) фаз.

Вміст фази β-Co зростає до ~ 12% при E = 0.44 мДж. Під дією імпульсів з більшими значеннями E відбувається інтенсивне плавлення і випаровування, що призводить до руйнування матеріалу. Тому, використовуючи цей режим опромінення, важко завершити процес кристалізації. Це може бути спричинено надто короткою тривалістю імпульсів та великою швидкістю охолодження, яка властива процесам лазерної обробки.

Зауважимо, що піків, які б дали змогу ідентифікувати твердий розчин кремнію чи силіциди, не виявлено, як і в структурних перетвореннях у сплаві системи Fe-Nb-Cu-Si-B, зумовлених опроміненням відповідно до цього ж режиму 4. Крім того, в результаті зіставлення кривих інтенсивності виявлено, що процес лазерно-індукованої кристалізації сплаву на основі кобальту починається при менших значеннях E, ніж сплаву на основі заліза. Температури кристалізації цих сплавів, визначені з температурних залежностей намагніченості (п. 5.1), майже однакові ($T_{кр}$ (Co-сплаву) = 788 K, та $T_{кр}$ (Fe-сплаву) = 795 K), отже, ця відмінність, очевидно, зумовлена

різними значеннями теплоємкостей основних компонентів – Co та Fe (c_p (Co) = 414 Дж/г×K, c_p (Fe) = 456 Дж/г×K)

Аморфний сплав $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$ опромінювали відповідно до режимів 2 та 3. Криві інтенсивності відповідних зразків характеризують аморфну структуру, а результати РЕМ виявляють сліди оплавлення поверхні. Це свідчить про те, що аналогічно до сплавів системи Fe-Nb-Cu-Si-B, "порогове" значення тривалості імпульсу для $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$ становить $\tau^{пор} \sim 20$ мкс.

4.4. Особливості лазерно-індукованої кристалізації

Процес лазерно-індукованої кристалізації має деякі особливості у порівнянні з ізотермічним відпалом чи стаціонарним нагріванням аморфних сплавів. Одна з найважливіших особливостей – "порогове" значення тривалості імпульсу стосовно впливу лазерного опромінення на структуру. Під дією імпульсу, тривалість якого нижча "порогового" значення, за умови відносно низької густини енергії опромінення, відбувається релаксація аморфної структури, в процесі якої змінюються основні структурні параметри ближнього порядку (найбільш імовірна міжатомна віддаль, розмір кластерів), однак у цьому випадку тип ближнього порядку не змінюється, тоді як при збільшенні *E* відбувається формування нанокластерів із ближнім порядком відмінним від структури аморфної матриці. Подальше збільшення енергії імпульсу зумовлює локальне нерівноважне плавлення поверхневого шару, випаровування, а після припинення дії лазерного опромінення відбувається його швидке охолодження та "відтворення" аморфної структури. Кристалізації досягнути надзвичайно важко унаслідок низької активності дифузійних процесів.

На прикладі сплавів системи Fe-Nb-Cu-Si-B виявлено, що залежно від тривалості імпульсу, за умови $\tau > \tau^{пор}$, з аморфної матриці виділяються фази різного хімічного складу (див. табл. 4.4.1). Зокрема, коли $\tau \sim \tau^{пор}$ у процесі кристалізації формуються нанокристали α-Fe, тоді як при дещо більшому його значенні формується твердий розчин Fe(Si) (14 ат. % Si), а при τ, що суттєво перевищує $\tau^{пор}$ – Fe_3Si.

Отже, методом підбору параметрів лазерного випромінювання можна отримувати багатофазні сплави з різним типом фаз, які розподілені за певним законом і характеризуються різним розміром зерен, хімічним складом та іншими параметрами, які й визначають експлуатаційні характеристики.

Таблиця 4.4.1

Фазовий склад після кристалізації залежно від тривалості опромінення

Тривалість імпульсу	$\tau \sim \tau^{пор}$ (~ 20 мкс)	$\tau > \tau^{пор}$	$\tau >> \tau^{пор}$ (~ 1 мс)
Продукти кристалізації	α-Fe, Fe_3B	Fe_3B, $Fe_{23}B_6$, Fe(Si) (14 ат.% Si)	$Fe_{23}B_6$, Fe_3Si

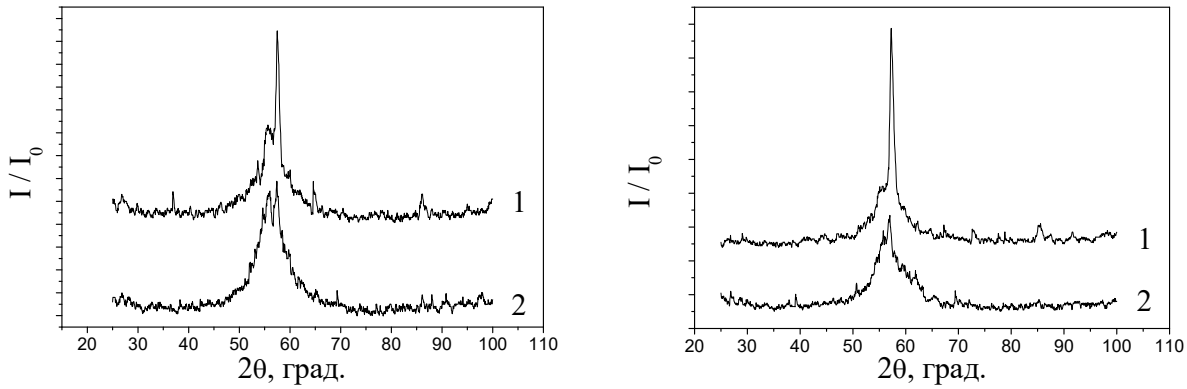
В умовах нерівноважного нагрівання, спричиненого випромінюванням із тривалістю імпульсу $\tau \sim \tau^{пор}$, збільшення розміру кристалітів відбувається переважно внаслідок об’єднання малих кластерів у великі і значно меншою мірою внаслідок дифузії атомів до фронту кристалізації, що спричинено низькою дифузійною активністю атомів, тоді як за умови $\tau > \tau^{пор}$ процес росту кристалітів набуває дифузійно-контрольованого характеру. Такий механізм описано у працях [118, 119, 120], де доведено, що в результаті нагрівання аморфних сплавів Fe-Si-B-Nb-Cu з невеликою швидкістю (~ 5 К/хв), а також при ізотермічній витримці, на 1-й стадії кристалізації з аморфної матриці виділяється фаза Fe_3Si. На підставі аналізу кінетики фазових перетворень в ізотермічних умовах з'ясовано, що ріст нанозерен Fe_3Si під час первинної кристалізації обмежується дифузією атомів Nb від міжфазної межі нанокристали – аморфна фаза.

У сплавах типу Fe-Nb-Cu-Si-B особливістю є висока стійкість до формування фази α-Fe [121]. За допомогою лазерного опромінення за умови тривалості імпульсу близької до порогового значення виявлено можливість формування нанокристалічної фази α-Fe. Ця можливість підтверджується також результатами праць [53, 54].

Іншою особливістю є локальність процесів, що відбуваються в аморфних сплавах під дією температури, зокрема структурної релаксації та кристалізації. Це дає змогу формувати аморфно–нанокристалічні композити методом лазерної обробки аморфних сплавів. За допомогою методу РЕМ

(див. розділ 3), при відповідних параметрах опромінення на поверхні аморфної стрічки можна формувати локальні, довільно розташовані ділянки з нанокристалічною структурою. Зокрема, задавши крок сканування $l < d_{еф}$, на поверхні аморфної стрічки можна сформувати суцільний нанокристалічний шар, що підтверджують результати наших досліджень.

Зразки АМС $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ та $Fe_{75}Mo_{2,5}Mn_{2,5}Si_6B_{14}$, що були опромінені відповідно до режиму 1 (таблиця 2.2.1), досліджено методом ДРП з обох сторін (з опроміненої та з протилежної). Криві інтенсивності (рис. 4.4.1.) свідчать, що опромінена поверхня стрічок є в основному нанокристалічна, а неопромінена характеризується переважно аморфною структурою.



а) б)

Рис. 4.4.1. Криві інтенсивності сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, опроміненого за E=0.20 мДж (а); та $Fe_{75}Mo_{2,5}Mn_{2,5}Si_6B_{14}$, E = 0.245 мДж (б). 1 – опромінена поверхня, 2 – протилежна до опроміненої.

На підставі аналізу кривих інтенсивності визначено процентний вміст, фазовий склад та розмір зерен кристалічних фаз (таблиця 4.4.2 та 4.4.3). Суттєва відмінність між структурою поверхневих шарів не тільки у процентному вмісті кристалічних фаз, а також значно різняться розмір зерен та фазовий склад. Отже зміною просторово-часових параметрів лазерного випромінювання можна формувати локальні зони чи суцільні шари з

контрольваною просторовою локалізацією та заданими параметрами структурного впорядкування.

Таблиця 4.4.2.

Результати рентген–дифракційного дослідження для сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$

Поверхня	Fe(Si) (14 ат.% Si)		Fe_3B		$Fe_{23}B_6$	
	Розмір зерен, нм	Вміст, %	Розмір зерен, нм	Вміст, %	Розмір зерен, нм	Вміст, %
Опромінена	120	22	26	6	18	20
Протилежна	8.5	10.7	–	–	63	4.3

Таблиця 4.4.3.

Результати рентген–дифракційного дослідження для сплаву $Fe_{75}Mo_{2.5}Mn_{2.5}Si_6B_{14}$

Поверхня	α-Fe		$Fe_{23}B_6$	
	Розмір зерен, нм	Вміст, %	Розмір зерен, нм	Вміст, %
Опромінена	148	80	49	20
Протилежна	67	4.3	-	-

За певних умов лазерної обробки відбувається деформація аморфних стрічок. На рис. 4.4.2. наведено фотографію стрічок, які "закрутилися" після опромінення, параметри якого такі: λ = 1.064 мкм, $\tau = 4 \times 10^{-6}$ с, f = 250 кГц, $d_{еф}$ = 10 мкм; l = 20 мкм, E = 0.08 мДж. При вказаних параметрах проводили повторне опромінення, з кількістю повторів від 1-го до 7-ми разів. Закручування відбувається в сторону опроміненої поверхні після першого ж опромінення, а зі збільшенням кількості повторних опромінень радіус згину зменшується. Зразки, які були опромінені з кількістю повторів 3 та 7,

досліджували методом ДРП, за результатами якого встановлена їх аморфна структура.

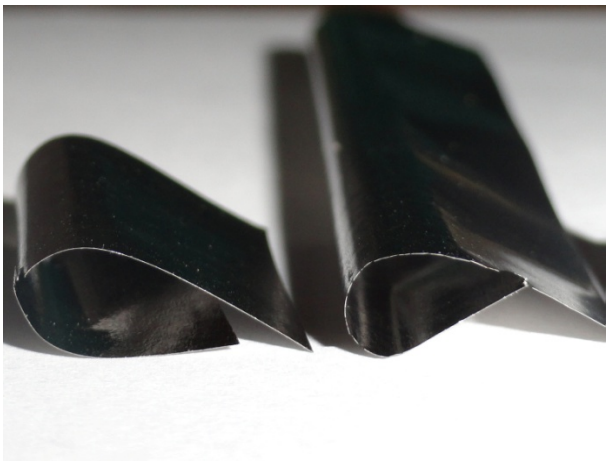


Рис. 4.4.2. Фотографія стрічки деформованої після опромінення.

У дослідженні [122] на прикладі швидко загартованих аморфних стрічок $Fe_{79}B_{16}Si_5$ загальною товщиною 20 мкм, експериментально встановлено, що обидва поверхневі шари стрічки (~ 4 мкм) знаходяться під впливом стискаючих напружень (~ 20 МПа), тоді як у центральній частині є розтягуючі напруження (до 18 МПа). Виявлено також, що в процесі відпалу, зі збільшенням температури, рівень напружень знижується, і при температурі ~ 400 °C стрічки стають повністю вільними від напружень. Отже, в результаті лазерного опромінення стрічки відбулося таке нагрівання поверхневого шару, яке спричинило односторонню релаксацію стискаючих напружень, у той час як напруження в центральній частині стрічки та на протилежній стороні залишились, що і призвело до "скручування" стрічки. Те, що радіус згину дещо зменшується після повторних опромінень, може бути зумовлено додатковою релаксацією напружень у процесі наступного опромінення.

Лазерно-індуковані структурні перетворення в АМС, а лазерно-індукована кристалізація зокрема, характеризуються більш ширшим діапазоном зміни параметрів аморфної та нанокристалічної структури, що

дає змогу цілеспрямованіше змінювати властивості аморфних сплавів або нанокомпозитів на їх основі.

ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

5.1. Вплив лазерного опромінення на магнітні властивості сплавів системи Fe-Nb-Cu-Si-B

Методом Фарадея вимірювали питому магнітну сприйнятливість χ_m аморфного сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, опроміненого за різних значень E згідно режиму 1 [123]. На підставі співвідношення $\mu = 1 + 4\pi\chi$ визначено значення відносної магнітної проникності μ (див. рис. 5.1.1). Встановлене нами значення μ неопроміненого зразка є характерним для цього типу сплавів [124]. Опромінені зразки характеризуються зменшеними значеннями μ, окрім зразка, опроміненого за умови E = 0.22 мДж, проникність якого незначно збільшилася.

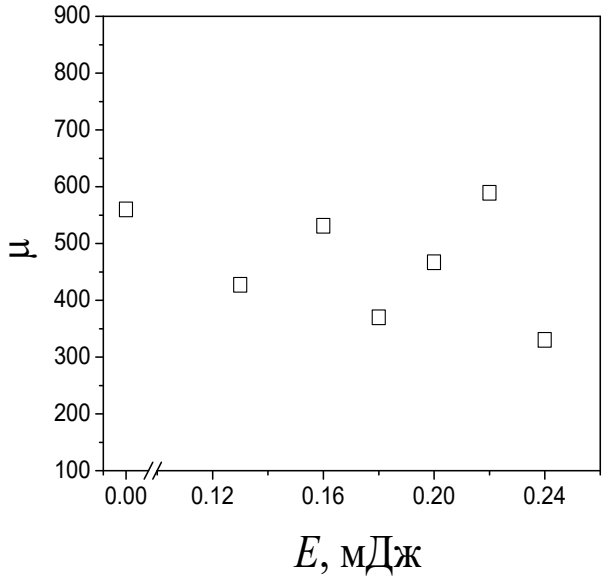
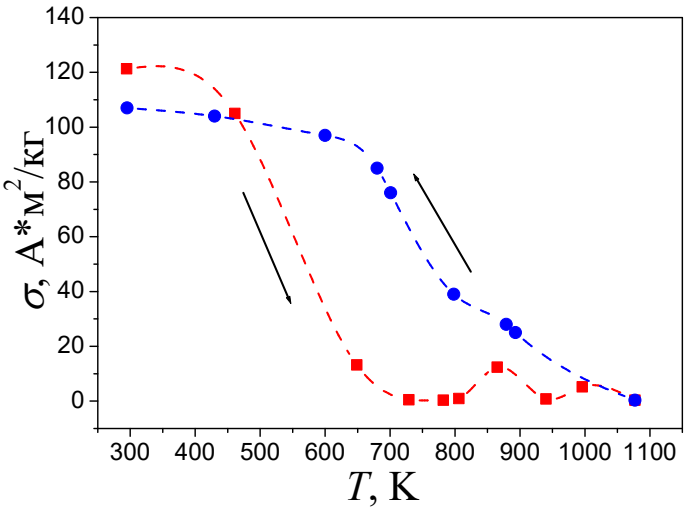


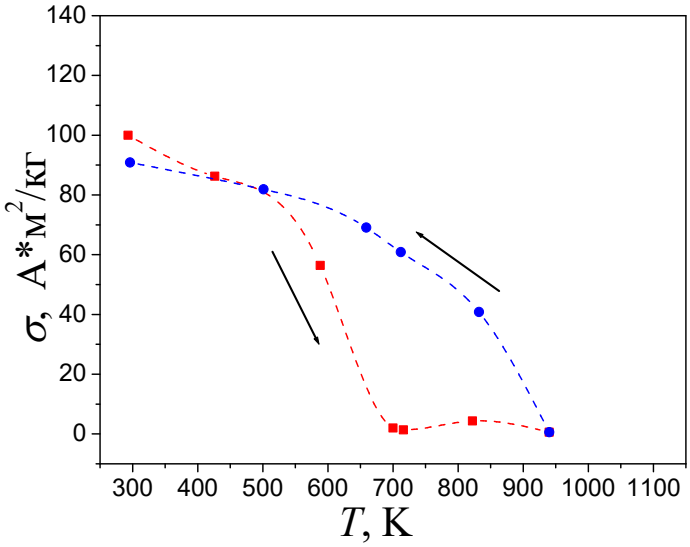
Рис. 5.1.1. Відносна магнітна проникність μ зразків сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, опромінених за відповідних значень E.

У дослідженні [125] представлено залежність проникності від температури відпалу для подібних сплавів, згідно якої μ збільшується до значення ~ 10^5 після відпалу тривалістю 1 год. за температур 800–850 K. Мікроструктура відпалених зразків при цьому характеризується ультрадисперсними зернами ОЦК – фази Fe(Si) з типовим розміром 10–12 нм, випадково орієнтованими в залишковій аморфній матриці, яка займає близько 20–30% від загального об'єму. З появою фаз Fe_2B, Fe_3B магнітна проникність швидко спадає до значення μ ~ 10^2. Лазерна обробка згідно режиму 1 не приводить до очікуваного зростання магнітної проникності (див. рис. 5.1.1), в тому числі і в зразках, опромінених з енергією E=0.20–0.24 мДж, які характеризуються нанокристалічним станом (рис. 4.1.7). Зазначимо також, що у цих зразках методом ДРП виявлено фази Fe_3B і $Fe_{23}B_6$, чим і можна пояснити зменшення їх магнітної проникності, крім того виявлено, що величина μ майже пропорційно зменшується зі зростанням відсоткового вмісту боридів.

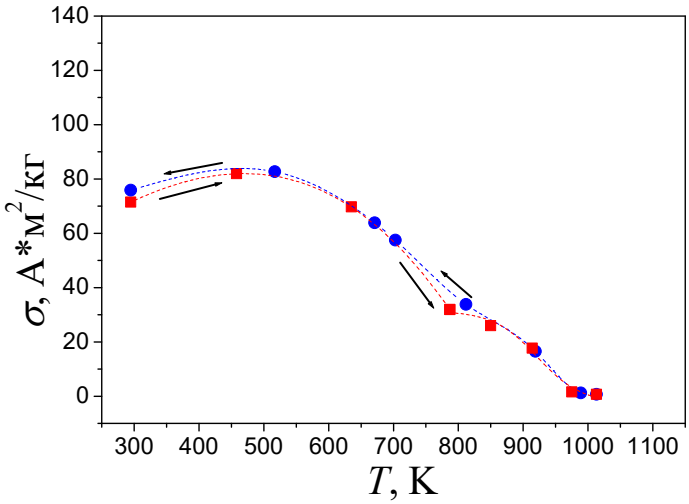
Температурні залежності питомої намагніченості $\sigma(T)$ (рис. 5.1.2) визначали для повного циклу нагрівання–охолодження в діапазоні температур 300–1000 K, згідно співвідношення $\sigma(T) = H \times \chi_m(T)$. Характер залежності $\sigma(T)$ при нагріванні неопроміненого зразка (рис. 5.1.2 а) є типовим для аморфних сплавів на основі заліза [126, 127]. Питома намагніченість швидко знижується зі збільшенням температури нагрівання до значення температури Кюрі (T_C), а вище цього значення залежність характеризується широкою парамагнітною областю (> 100 K) в температурному інтервалі стабільності аморфного стану. Температура Кюрі, визначена на підставі даної залежності, становить T_C =650 K. Зростання намагніченості, яке простежується в межах температур 800–950 K, є доказом кристалізації фази з магнітними властивостями. Кристалізація має двостадійний характер, визначено дві температури початку кристалізації $T_{кр1}$ = 806 K, $T_{кр2}$ = 940 K. Отримані результати збігаються з даними дослідження [128], згідно якого для сплаву $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ визначено $T_{кр1}$ = 812 K і $T_{кр2}$ = 962 K.



а)



б)



в)

Рис. 5.1.2 Температурні залежності питомої намагніченості сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$: неопромінений сплав (а); E = 0.20 (б); та 0.24 мДж (в)

Залежність *σ(T)* для зразка, опроміненого за умови E = 0.20 мДж (рис. 5.1.2.б), подібна до залежності *σ(T)* неопроміненого сплаву. Однак, у цьому випадку простежується деяке збільшення температури Кюрі, $T_C \approx 700$ K, а максимум, що фіксуємо за температур вище $T_{кр}$, помітно зменшився. Ці відмінності, очевидно, спричинені лазерно-індукованими структурними перетвореннями, зокрема частковою кристалізацією. Результати термомагнітного дослідження корелюють з даними, отриманими методом ДРП, згідно яких цей зразок має аморфно-нанокристалічну структуру (рис. 4.1.7).

Залежність *σ(T)* для зразка, опроміненого за умови E = 0.24 мДж (рис. 5.1.2.в), суттєво відрізняється від двох попередніх і є типовою для кристалічних феромагнетиків: намагніченість монотонно зменшується зі зростанням T. Детальний аналіз цієї залежності виявляє, що вона складається з двох областей, котрі відповідають різним феромагнітним фазам. Відомо з досліджень [129], що у разі кількох феромагнітних фаз у сплаві число точок Кюрі дорівнює кількості фаз, а температурна крива намагніченості складається з відповідних залежностей для кожної фази. Температури Кюрі, визначені за допомогою апроксимації експериментальної кривої теоретичними, становлять ~ 800 K та ~ 980 K, можуть відповідати фазам Fe_3B і $Fe_{23}B_6$. Отримані результати підтверджуються даними, отриманими методом ДРП, згідно яких цей зразок характеризується нанокристалічною структурою із фазами Fe_3Si, Fe_3B і $Fe_{23}B_6$.

Залежності *σ(T)*, отримані в процесі охолодження, подібні для всіх трьох зразків і характеризуються монотонним зростанням намагніченості зі зменшенням температури. У зв’язку з тим, що після нагрівання до температур вищих за температуру кристалізації в аморфному матеріалі відбуваються структурні зміни і формується кристалічна структура, крива охолодження відповідає кристалічному сплаву. Для зразка, опроміненого за умови E = 0.24 мДж, криві охолодження і нагрівання практично збігаються. Це свідчить про те, що нагрівання не супроводжується структурними

перетвореннями. Для зразка, опроміненого за E = 0.20 мДж, характерні суттєві відмінності між кривими нагрівання та охолодження. Це дає змогу зробити висновок: в результаті опромінення відбулася часткова кристалізація аморфного сплаву, і під час наступного нагрівання процеси структурної трансформації продовжуються.

Отже, опромінення аморфного сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ спричинило зменшення "гістерезису" на температурній залежності намагніченості у процесі нагрівання та охолодження, причому зі збільшенням енергії опромінення до E= 0.24 мДж цей "гістерезис" практично зникає. Крім того, лазерне опромінення в режимах, що індукують кристалізацію АМС, спричиняє зниження початкової питомої намагніченості від значення 120 А*м^2/кг для неопроміненого аморфного зразка до значення 70 А*м^2/кг для опроміненого.

Для визначення парамагнітної температури Кюрі (Θ_p) аналізували залежність $\sigma^{-1}(T)$, котра для феромагнетиків характеризується лінійною залежністю від температури. В ізотропних та однорідних за складом феромагнетиках з малою магнітною анізотропією величини T_C и Θ_p мають близькі значення [130]. В анізотропних феромагнетиках параметр Θ_p набуває різних значень для осей легкого і важкого намагнічування, суттєво відрізняючись від T_C.

Таблиця 5.1.1.

Температура Кюрі T_C, температура початку кристалізації $T_{кр}$, парамагнітна температура Кюрі Θ_p та ефективний магнітний момент на атом сплаву μ_{ef}

	T_C, К	$T_{кр\ 1}$, К	$T_{кр\ 2}$, К	Θ_p, К	μ_{ef}, $\mu_Б$
Неопромінений зразок	670	806	940	650	7.94
Опромінений при E=0.197мДж	700	–	–	665	10.49
Опромінений при E=0.245мДж	980	–	–	945	8.65

У табл. 5.1.1 наведені значення парамагнітної температури Кюрі Θ_p, а також значення ефективних магнітних моментів μ_{ef}, обчислених згідно

формули: $\mu_{еф}/ф.о. = 2{,}828\ \sqrt{\chi_m^i M(T_i - \theta_p)}$, [$\mu_Б$]. Опромінення аморфного сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ за значень E, що призводять до кристалізації, зумовлює збільшення T_C та Θ_p, а також μ_{ef} (див. табл. 5.1.1).

Відомо, що атоми металоїдів Si та B не мають локалізованого магнітного моменту. Відповідно, в експериментально спостережуване значення μ_{ef} вносять вклад атоми заліза. Як доведено в праці [131], на магнітні характеристики АМС, зокрема і на магнітний момент, суттєво впливають умови гартування. Зменшення швидкості охолодження у процесі формування аморфної структури зумовлює зростання магнітного моменту. Цей факт пояснюють тим, що залізо має алотропні модифікації (α-, γ-, δ-Fe) з різними типами ближнього атомного упорядкування. Під час охолодження розплав послідовно проходить через температурні інтервали стабільності цих модифікацій, і локальні атомні симетрії в різних областях матеріалу можуть успадкувати характер модифікацій заліза [132]. Згідно довідникових даних [93], ефективний парамагнітний момент для γ-Fe становить μ_{ef}= 7.13 $\mu_Б$, а для δ-Fe μ_{ef} = 3.18 $\mu_Б$. Крім того, у дослідженні [126] наведено значення μ_{ef} = 4.18 $\mu_Б$ для аморфного сплаву схожого складу $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$, що менше, ніж отримане нами. Різницю можна пояснити тим, що хімічний і структурний атомний безпорядок, властивий аморфному стану, і який залежить від умов виготовлення, спричиняє виникнення флуктуацій всіх параметрів магнітної системи. Аморфність структури найбільше впливає на магнітні моменти у випадку 3d-металів унаслідок великого ступеня делокалізації їх неспарених електронів. У цьому випадку локальні магнітні моменти визначаються не тільки положеннями, а також типом і кількістю найближчих сусідів [133].

Температурні залежності відносної намагніченості M/M_s, отримані в процесі нагрівання неопроміненого та опромінених відповідно до режиму 2 зразків сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ (рис. 5.1.3.), є типовими для аморфних сплавів на основі заліза. Ці дані корелюють із результатами дослідження методом ДРП (рис. 4.1.1), які також виявили аморфну структуру зразків.

Детальний аналіз цих кривих у температурному інтервалі 800 – 900 К (рис. 5.1.3. фрагмент) дав змогу виявити зміни положення і висот локальних піків кривих, що відповідають опроміненим зразкам, відносно кривої неопроміненого. Ці відмінності найімовірніше пов'язані з різницею в динаміці процесів кристалізації зразків, спричиненою лазерним опроміненням. Зразки, опромінені за значень *E*=0.24 та 0.57 мДж, демонструють дещо "швидшу" кристалізацію, ніж неопромінений, проте зразок, опромінений при 0.74 мДж, демонструє "повільніший" у порівнянні з іншими зразками процес кристалізації.

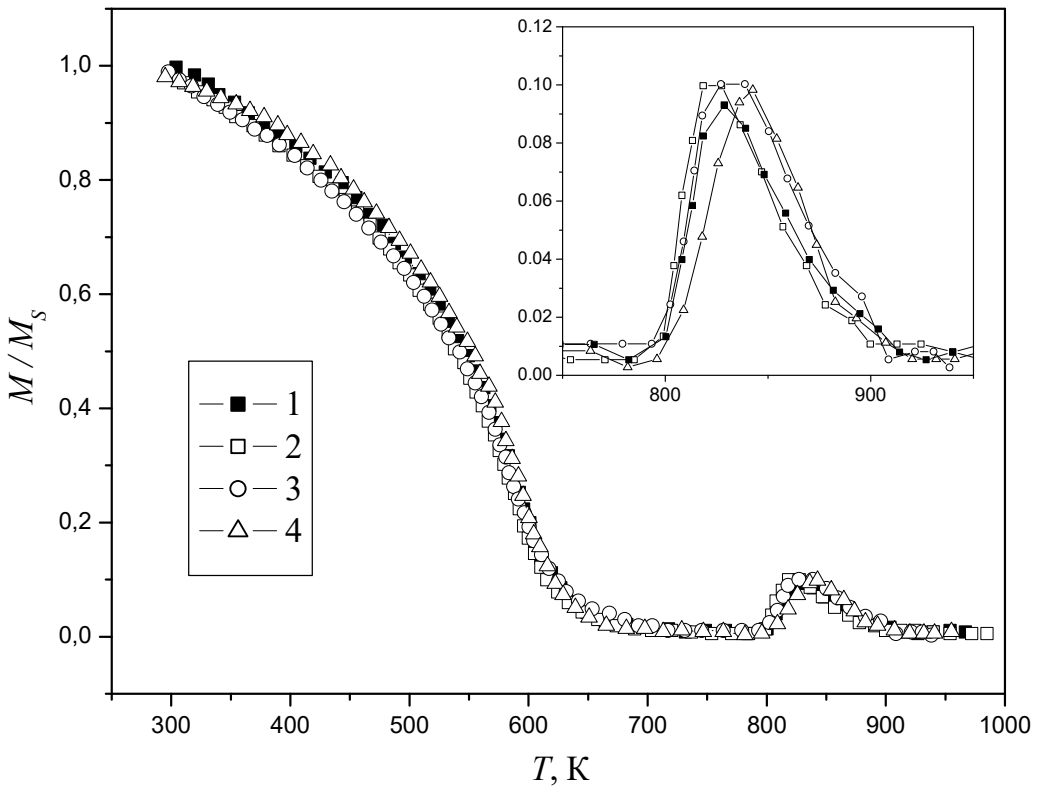


Рис. 5.1.3. Температурна залежність відносної намагніченості сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$: неопромінений (1); опромінені: *E* = 0.24 (2), 0.57 (3) та 0.74 мДж (4).

На рис. 5.1.4. зображено температурні залежності M/M_s для неопроміненого та опромінених відповідно до режиму 4 зразків сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$. Характер цих залежностей, як і попередніх, є типовим для аморфних сплавів. Однак для останніх значення намагніченості після

досягнення температури Кюрі аморфного сплаву зменшується не до нуля, а до деякого "мінімального" значення. Детальний аналіз кривих в області температур 650 – 800 К, виявив, що "мінімальні" значення відрізняються, зокрема для неопроміненого це значення найменше, а для опромінених зростає зі збільшенням *E*, тобто для зразка, який опромінений при найбільшому значенні *E*, "мінімальне" значення відносної намагніченості найбільше (крива на рисунку проходить вище). Очевидно, це зумовлено кристалічними фазами, сформованими після опромінення, і які виявлені методом ДРП (рис. 4.1.5). Однак кристалічні фази не суттєво впливають на температуру початку кристалізації $T_{кр}$, (зміна значень $T_{кр}$ в межах похибки), водночас простежується більш суттєвий вплив на T_C.

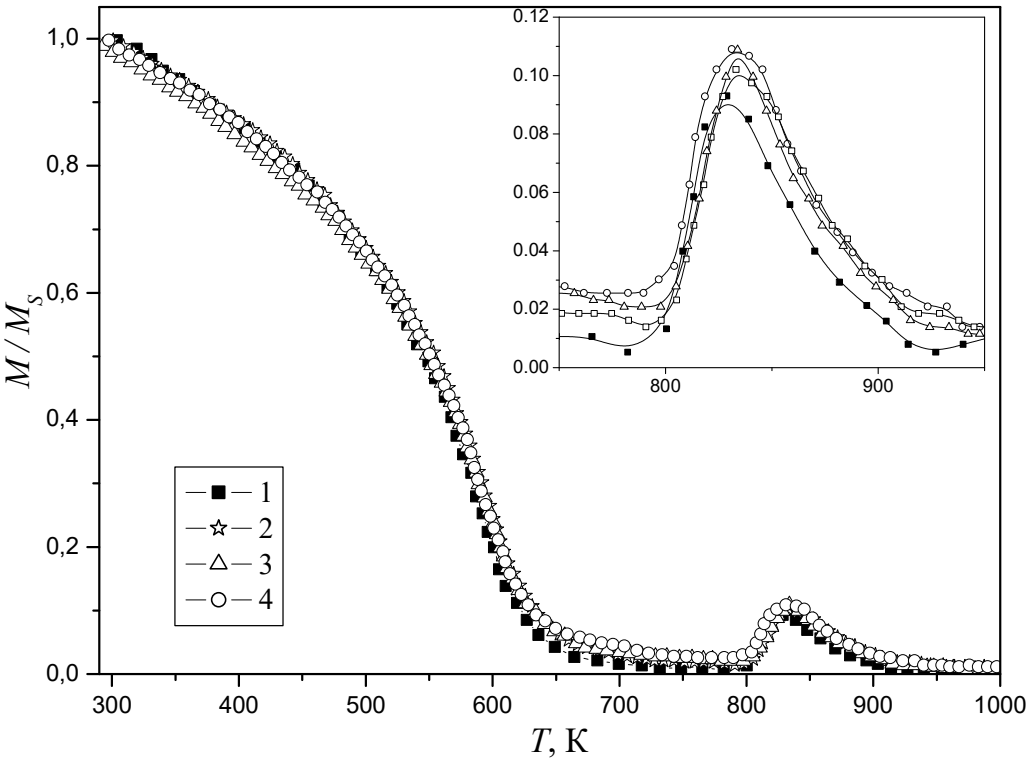
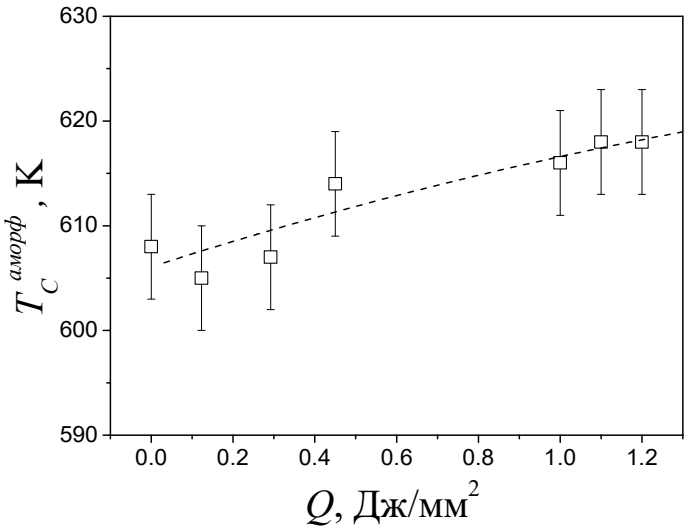


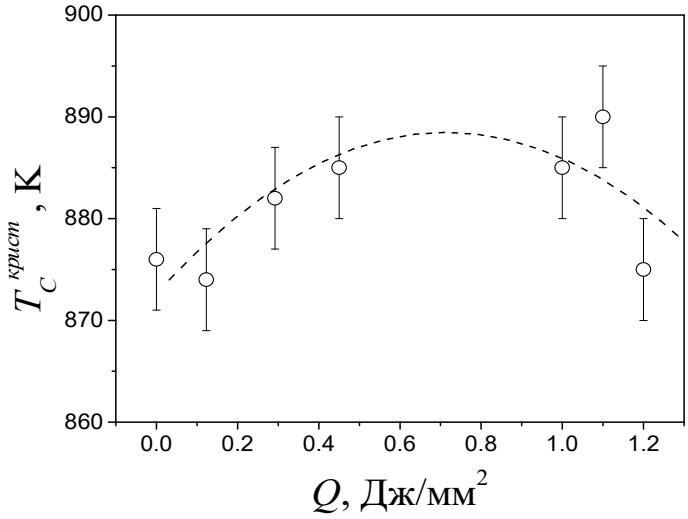
Рис. 5.1.4. Температурна залежність відносної намагніченості сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$: неопромінений (1); опромінені *E* = 0.40 (2), 0.44 (3) та 0.48 (4) мДж

На рис. 5.1.5 зображено залежності температур Кюрі аморфного ($T_C^{Аморф}$) і кристалічного ($T_C^{Крист}$) стану та температури початку кристалізації $T_{кр}$, які визначені на підставі вище наведених температурних залежностей намагніченості, від ефективної густини енергії опромінення Q. Збільшення Q спричиняє зростання температури Кюрі аморфного стану $T_C^{Аморф}$, для кристалічного стану температура Кюрі $T_C^{Крист}$ спершу зростає зі зростанням Q, а потім спадає. Виявлена температурна залежність $T_C^{Крист}$ зумовлена, очевидно, різним вмістом кристалічних фаз, які утворюються в процесі нагрівання. Отже, попереднє лазерне опромінення аморфного сплаву, зокрема і в режимах, які не індукують процес кристалізації, впливає на процес формування нанокристалічних фаз під час пострадіаційного відпалу.

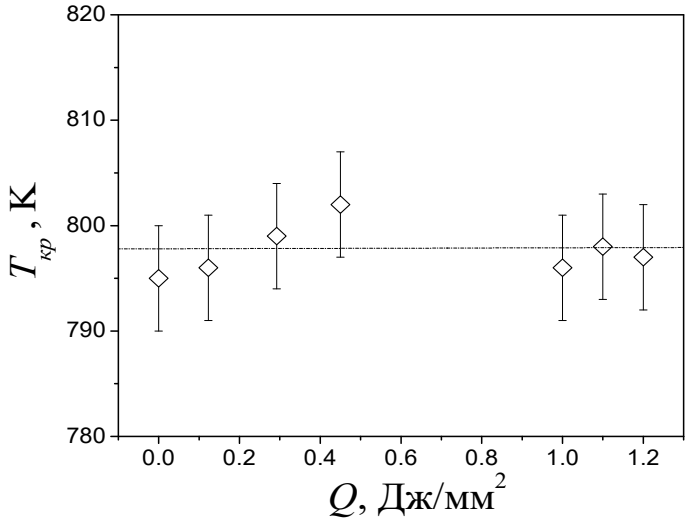
Температура початку кристалізації $T_{кр}$ (рис. 5.1.5в) спершу дещо зростає, а потім зменшується до початкової величини, однак ці зміни – в межах похибки вимірювань, яка становить ~10 K. Зауважимо також, що для зразків, опромінених за умови Q ~ 1.1 Дж/мм^2, (що відповідає режиму 4), і в яких методом ДРП виявлено часткову лазерно-індуковану кристалізацію з вмістом фаз до 20%, значення $T_{кр}$ не змінюється. Отже наявність кристалічних фаз в аморфній матриці сплавів Fe-Nb-Cu-Si-B не погіршує їх термічної стабільності, що зокрема свідчить про визначальну роль дифузії в процесі їх кристалізації.



а)



б)



в)

Рис. 5.1.5. Залежність температури Кюрі аморфного (а) та кристалічного (б) стану та температури початку кристалізації (в) від ефективної густини енергії Q .

На рис. 5.1.6 представлені криві намагнічування для зразків опромінених відповідно до режимів 2 (Q = 0.12, 0.29, 0.38 Дж/мм^2) та 4 (Q =1.0, 1.10, 1.20 Дж/мм^2). Криві демонструють типову для феромагнетиків залежність намагніченості від сили магнітного поля, що можна описати формулою $M/M_s \sim H^{1/2}$. Однак, простежено зміну характеру кривих намагнічування залежно від параметрів опромінення. Крива 1 відповідає неопроміненому сплаву, а найпомітніші зміни демонструють криві 3, 4, та 7. Криві 3 та 4 відповідають зразкам, які опромінені за умов $\tau \sim 10^{-7}$с, E=0.50 та 0.74 мДж, за відсутності перекриття опромінених зон, і які характеризуються лазерно-індукованою структурною релаксацією та формуванням нанокластерів із ближнім порядком, відмінним від ближнього порядку аморфної матриці. Натомість крива 7 відповідає зразку, опроміненому за умови $\tau \sim 10^{-5}$с, E=0.44 мДж, який характеризується частковою лазерно-індукованою кристалізацією фаз α-Fe та Fe_3B.

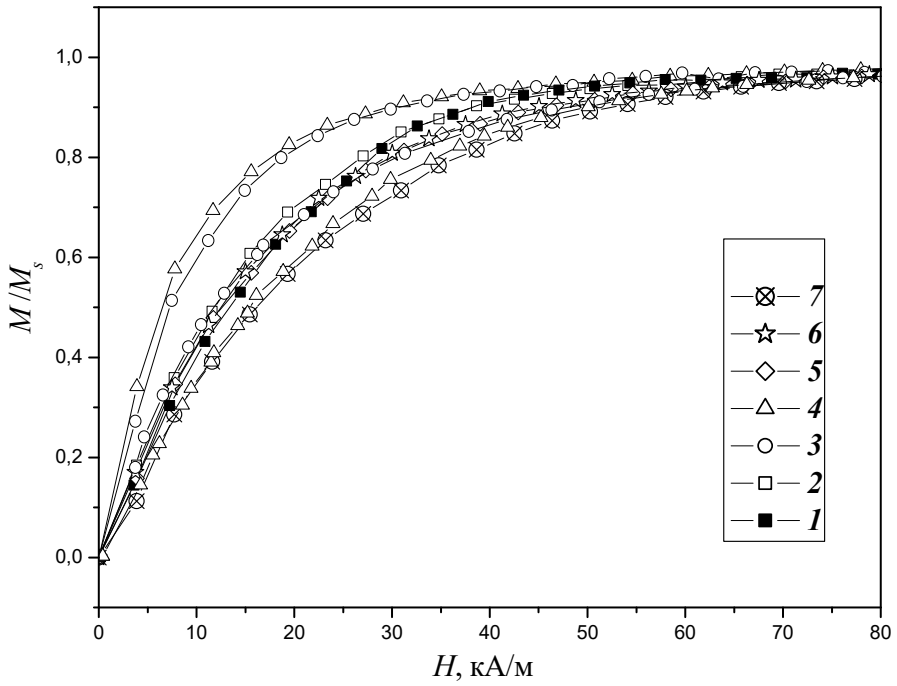


Рис. 5.1.6. Криві намагнічування сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, неопроміненого (1), та опромінених при ефективній густині енергії: Q = 0.12 (2), 0.29 (3), 0.38 (4); 1.0 (5), 1.10 (6), 1.20 Дж/мм^2 (7).

Магнітну сприйнятливість χ обчислювали відповідно до формули $M=\chi H$. Максимальні значення сприйнятливості зразків (χ_{max}) простежуються в полі напруженістю 5–7 кА/м. На рис. 5.1.7 представлено залежність максимальної магнітної сприйнятливості від ефективної густини енергії Q. Максимальна магнітна сприйнятливість неопроміненого та опромінених зразків відрізняється, вона нелінійно залежить від Q, тобто спочатку зростає зі збільшенням Q, а потім зменшується. Зауважимо, що значення $Q = 0.12$–0.38 Дж/мм^2 відповідають режиму опромінення 2, значення $Q = 0.55$–0.62 Дж/мм^2 – режиму 3, а $Q = 1.0$ –1.20 Дж/мм^2 – режиму 4.

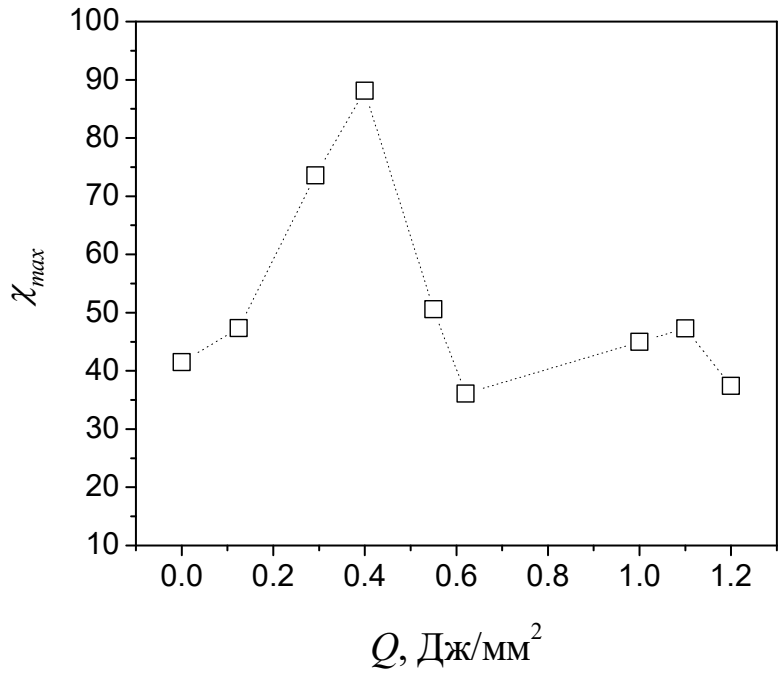


Рис. 5.1.7. Максимальна магнітна сприйнятливості χ_{max} для різних значень Q.

5.2. Магнітні властивості сплаву $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$

Температурну залежність відносної намагніченості аморфного (неопроміненого) та опроміненого відповідно до режиму 4 зі значенням E = 0.44 мДж сплаву $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$ (рис. 5.2.1) вимірювали в температурному інтервалі 300–1000 K, у процесі нагрівання та охолодження зі швидкістю 30 K/хв. Встановлено, що з підвищенням температури намагніченість монотонно зменшується до температури Кюрі (T_C ~635 K), а наступне зростання намагніченості відбувається при ~788 K і спричинене початком процесу кристалізації. Отже, аморфний сплав $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$ є парамагнітним у доволі широкому інтервалі температур (~150 K), що свідчить про його суттєву відмінність від аморфних сплавів систем Co–Si–B [134, 135] та Co–Fe–Mo–Si–B [136], які є парамагнітними в дуже вузькому температурному інтервалі. Крім того, на підставі порівняння температурних залежностей намагніченості цих сплавів можна зробити висновок, що додавання Mn до системи Co–Fe–Mo–Si–B призводить до зменшення температури Кюрі та до збільшення температури початку кристалізації. Значення T_C, визначене з експериментальної залежності для сплаву $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$, добре узгоджується з даними, наведеними в дослідженні [137], а температура початку його кристалізації, визначена з цієї ж залежності ($T_{кр}$=788 K), збігається зі значенням, отриманим методом диференційно-термічного аналізу для близького за складом сплаву $Co_{71.5}Fe_{2.5}Mn_2Mo_1Si_9B_{14}$ (789 K) [138].

Значення температури Кюрі та температури початку кристалізації після лазерного опромінення залишилися незмінними, однак температурна залежність намагніченості опроміненого сплаву має деякі відмінності. Зокрема, в температурному інтервалі від T_C до $T_{кр}$ намагніченість зменшується не до нуля, а до деякого відносного значення ~0.1, тоді як неопромінений сплав характеризується майже нульовою намагніченістю, тобто є парамагнітним у даному інтервалі температур. Крім того, помітна

різниця між кривими при температурах більших за $T_{кр.}$. Ці відмінності, очевидно, спричинені частковою лазерно-індукованою кристалізацією сплаву. Такий висновок узгоджується з результатами, отриманими методом ДРП, згідно яких опромінений сплав характеризується нанокристалічною фазою β-Co у кількості 12%.

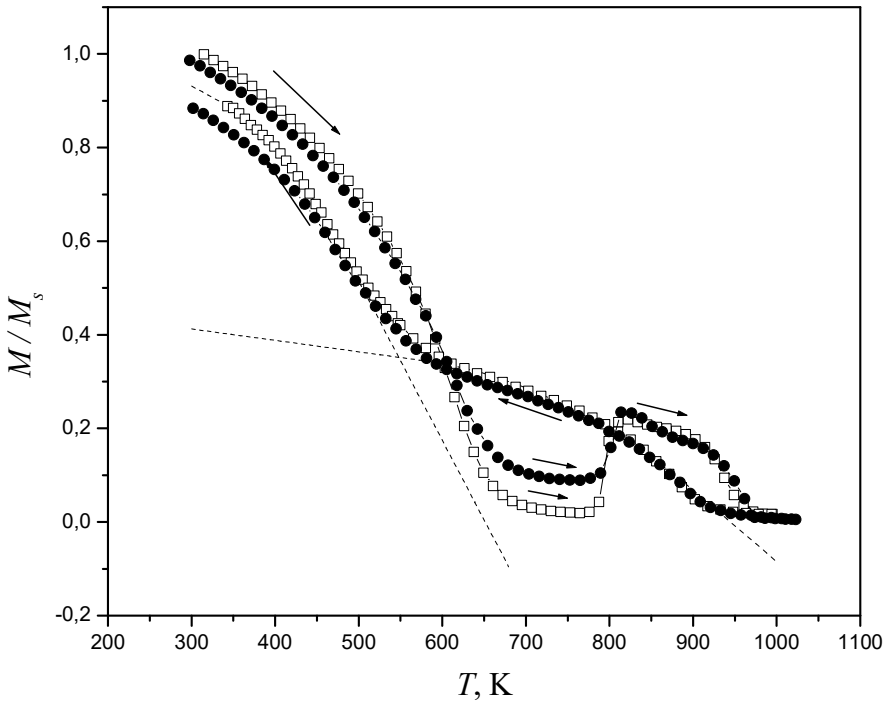


Рис. 5.2.1. Температурна залежність відносної намагніченості неопроміненого сплаву (-□-) та опроміненого відповідно до режиму 4, при E = 0.44 мДж (-●-)

Температура Кюрі кристалічного сплаву ($T_C^{Крист}$), яка визначена з цієї температурної залежності намагніченості становить ~950 K. Як було зазначено в п. 4.3, під час нагрівання сплавів на основі Co зазвичай кристалізуються фази α-Co, β-Co і Co_3B, крім того, у дослідженнях [139, 140] повідомляється про формування таких фаз, як α-Fe, Co_3Mo та Co_2Mo_3. Температура Кюрі для кристалічних фаз β-Co, Co_3B становить 1400 та 747 K відповідно [141]. Ці значення суттєво відрізняються від отриманого значення $T_C^{Крист}$, що може свідчити про відсутність відповідних фаз або про їх

незначний вміст на цьому етапі структурних трансформацій. Натомість, залежність температури Кюрі для твердих розчинів Co(Mo), Co(Si) виявляє високу чутливість до вмісту елементів, зокрема, для твердого розчину Co(Mo) простежується зниження T_C від 1400 до 600 K зі збільшенням атомних відсотків Mo до 15% [142], а для Co(Si) температура Кюрі знижується до ~ 700 K зі збільшенням Si до ~ 10 % [143]. Отже, можна припустити, що отримане значення $T_C^{\text{Крист}}$ зумовлене формуванням твердих розчинів Co(Mo), Co(Si).

Температурна залежність намагніченості, отримана в процесі наступного охолодження, зростає зі зменшенням температури у всьому температурному інтервалі, що є доказом кристалізації фази з магнітними властивостями. Значення намагніченості під час охолодження в діапазоні температур 300–500 K є нижчим, ніж відповідне значення в процесі нагрівання. Подібний ефект виявлено і в дослідженні [136] для сплаву $Co_{68}Fe_4Mo_1Si_{13.5}B_{13.5}$. Зауважимо також, що експериментальна залежність намагніченості, отриманої під час охолодження, характеризується двома точками перегину, що найімовірніше спричинено двома магнітними фазами, з різними температурами Кюрі (див. рис. 5.2.1).

5.3. Вплив лазерного опромінення на мікротвердість аморфних сплавів

Мікротвердість сплавів $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, $Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$ і $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$, опромінених відповідно до параметрів режиму 1, вимірювали методом Віккерса за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 [112, 144]. Результати вимірювань мікротвердості подані у таблиці 5.3.1. Значення $\overline{H_V}$ – середні арифметичні значення мікротвердості, усереднені на підставі 10 відбитків індентора, довільно розміщених на опроміненій поверхні. Мікротвердість опромінених зразків, залежно від енергії E або збільшується, або зменшується відносно значення неопроміненої поверхні, що є спільною особливістю для досліджуваних сплавів. Значення $\overline{H_V}$ для сплавів $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ та $Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$ змінюються "синхронно", тоді як для сплаву $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$, значення $\overline{H_V}$ зі збільшенням E змінюються "асинхронно" щодо двох попередніх. Зауважимо, що за результатами рентгеноструктурного дослідження сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ залежність вмісту кристалічних фаз від енергії опромінення (рис. 4.1.7) має аналогічний (нелінійний) характер.

Такі ж немонотонні залежності мікротвердості, але від температури ізохронного відпалу, наведено у праці [145] для сплавів системи Fe–Si–B–Cu–Nb, що свідчить про те, що спостережувані нами зміни мікротвердості не є випадковими, а відображають складний характер лазерно-індукованої структурної перебудови в багатокомпонентних аморфних сплавах.

У результаті вимірювань виявлено, що мікротвердість поверхні аморфних стрічок суттєво відхиляється від середнього значення. Зокрема для вільної при аморфізації та неопроміненої поверхні сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ середнє відхилення від $\overline{H_V}$ становить ~ 50 кг/мм^2, тоді як після опромінення середнє відхилення зростає і сягає величини ~ 150 кг/мм^2, якщо E = 0.245 мДж,. Це свідчить про значну структурну неоднорідність поверхні, яка посилюється після лазерного опромінення

внаслідок нерівномірного розподілу температури спричиненого локальністю лазерного впливу.

Зразки сплавів $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ і $Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$, що були опромінені при енергії імпульсу E = 0.245 мДж, виявилися непридатними для вимірювання мікротвердості; це зумовлено їх значною крихкістю, що призвело до спотворення результатів вимірювань. Крім того, зразки, які були опромінені за значень E=0.20 та 0.22 мДж, також характеризуються підвищеною крихкістю, про що свідчить схильність до утворення тріщин.

Таблиця 5.3.1

Мікротвердість $\overline{H_V}$ [кг/мм^2] аморфних сплавів, опромінених відповідно до режиму 1 за вказаних E

E, мДж	$\overline{H_V}$		
	$Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$	$Fe_{75}Mo_{2.5}Co_{2.5}Si_6B_{14}$	$Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$
0	820	1120	1000
0.134	778	944	1148
0.160	1000	1165	1010
0.179	770	1046	1266
0.197	1074	1359	1210
0.213	930	1281	1174
0.245			1327

Для сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опроміненого відповідно до режиму 2, завдяки віддаленості опромінених зон одна від одної, мікротвердість вимірювали безпосередньо в зонах опромінення з наступним усередненням

даних для кожного значення *E*. Побудована залежність $\overline{H_V}$ *(E)* також має нелінійний характер (рис. 5.3.1). Мікротвердість спочатку збільшується зі збільшенням *E*, максимальне значення отримано для *E* = 0.20 мДж, а далі зменшується. Зразки, опромінені при енергії імпульсу *E* > 0.24 мДж, виявилися непридатними для вимірювання завдяки кратерам, що залишилися після опромінення, і які зумовлюють спотворення результатів вимірювань.

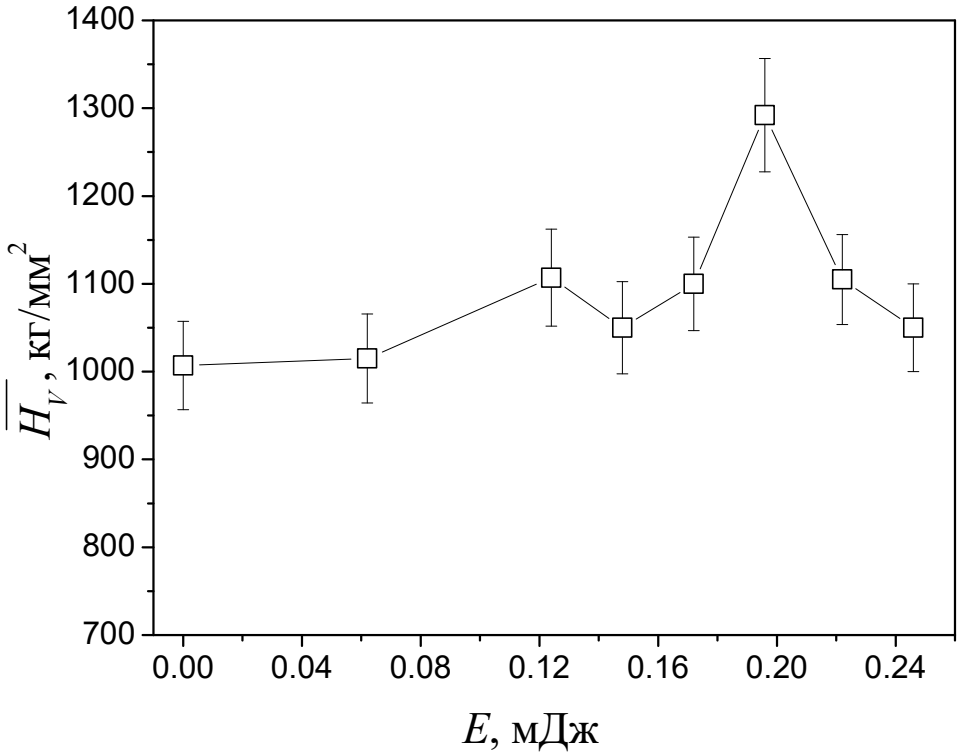


Рис. 5.3.1. Залежність середнього значення мікротвердості від енергії імпульсу для сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опроміненого відповідно до режиму 2.

Зростання мікротвердості зі збільшенням *E* в діапазоні 0.04–0.20 мДж може бути спричинене ущільненням структури внаслідок її релаксації [146]. Це припущення підтверджується також результатами рентгеноструктурного аналізу (розділ 4.1), які виявляють, що в цьому сплаві після його опромінення у зазначеному діапазоні *E* відбувається зменшення найбільш імовірної

міжатомної віддалі (r_1), і, як наслідок, зменшення вільного об'єму та ущільнення структури, а найменшого значення r_1 досягають після опромінення зі значеннями E = 0.20 мДж (рис.4.1.3), у цьому випадку спостерігаємо найбільше значення мікротвердості.

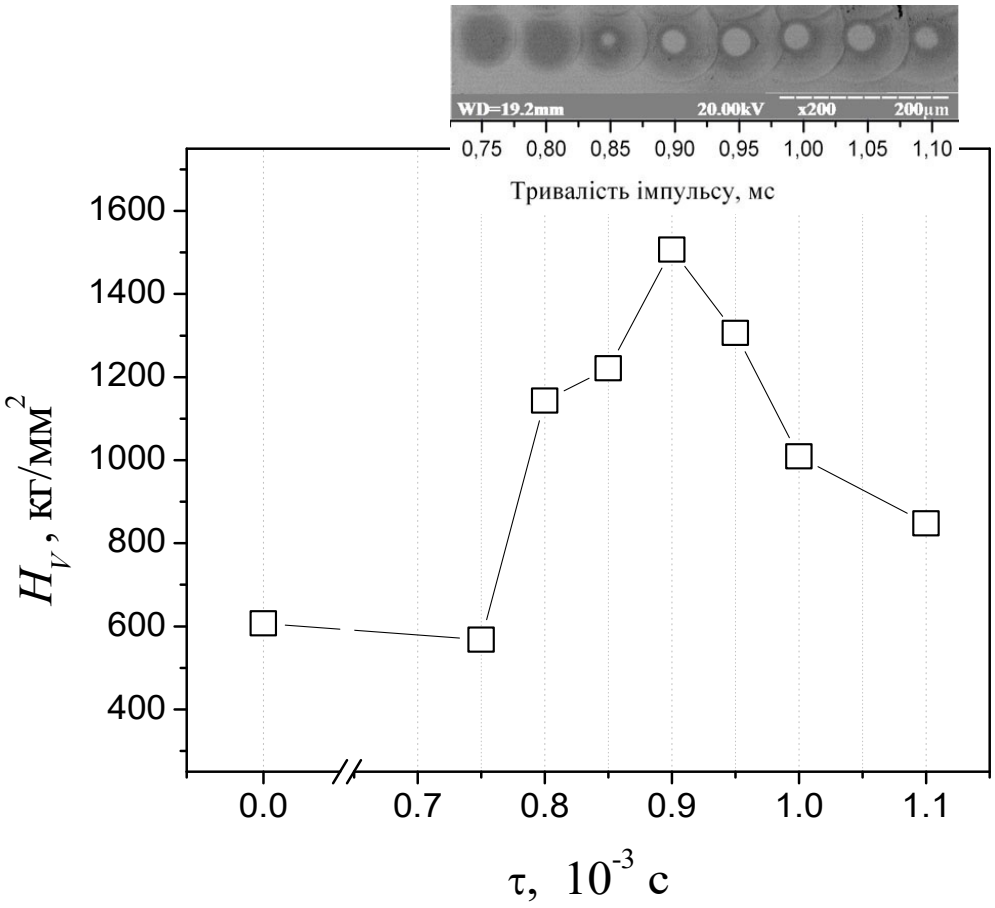


Рис. 5.3.2. Залежність мікротвердості опромінених зон від тривалості їх опромінення відповідно до режиму 5 та РЕМ – зображення цих зон відповідно до тривалості імпульсу.

На рисунку 5.3.2 представлено мікротвердість, виміряну в центрах опромінених зон сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, побудовану залежно від тривалості імпульсу, та відповідні РЕМ–зображення цих зон (опромінення проведено відповідно до параметрів режиму 5). Отримана залежність H_V (τ), аналогічно до вже описаних залежностей, має нелінійний характер. Після

опромінення імпульсом тривалістю 0.75 мс значення H_V дещо зменшується відносно мікротвердості неопроміненого сплаву, а в діапазоні значень τ = 0.8 – 0.9 мс – зростає, досягаючи максимуму, а далі спадає. Аналіз структурних змін, індукованих опроміненням відповідно до цього режиму, (розділ 3.2 та 4.1) виявляє, що в діапазоні τ = 0.75 – 0.9 мс в опромінених зонах формуються нанокристалічні фази розміром 10–20 нм, вміст яких зростає зі збільшенням τ. Вивчення впливу термічної обробки на мікротвердість $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{15.5}B_7$, описане в дослідженні [147], переконує у тому, що ізотермічна витримка за температур, при яких відбувається зародження нанокристалічної фази α-Fe(Si) з розміром зерен 10 нм, приводить до зростання мікротвердості, натомість витримка при більших температурах, за яких відбувається ріст зерен, навпаки призводить до зниження H_V сплаву.

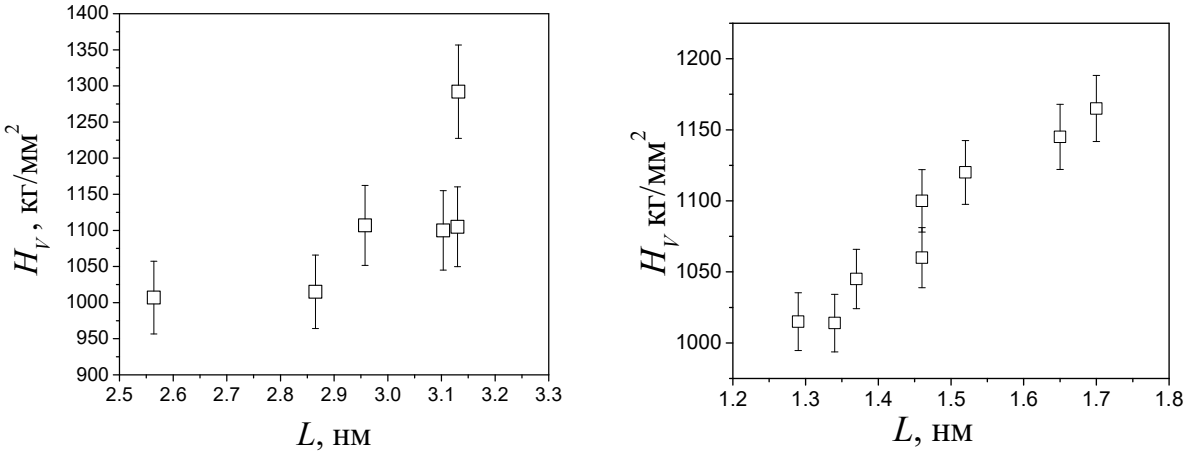
Отже, зростаюча залежність H_V у діапазоні значень τ=0.8–0.9 мс, очевидно, зумовлена формуванням дрібнодисперсних нанокристалів, кількість яких досягає максимуму при τ=0.9 мс, а якщо тривалість імпульсу більша, починають зростати їхні розміри, спричиняючи зниження мікротвердості.

5.4. Кореляція між лазерно-індукованими структурними змінами та змінами фізичних властивостей

Аморфний сплав $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, опромінений відповідно до режиму 2, характеризується додатковим пом'якшенням магнітних властивостей АМС, яке супроводжується зростанням магнітної сприйнятливості. Згідно результатів, отриманих методом ДРП, таке опромінення спричинило структурну релаксацію сплаву та формування нанокластерів із ближнім порядком, відмінним від порядку аморфної матриці. Також, згідно розрахунків (розділ 3.1) для цього режиму швидкість охолодження є близькою до критичної, тобто вище якої локальна розплавлена зона після охолодження загартовується і перебуває в аморфному стані, а нижче — в кристалічному. Як описано у дослідженні [105], при охолодженні з критичною швидкістю процеси структурної перебудови відбуваються в умовах дефіциту тепла: температура на фронті кристалічних зародків різко знижується. Це приводить до того, що на певному етапі ріст припиняється і залишковий розплав твердне з формуванням аморфного стану. Таку структуру можна описати за допомогою структурної моделі, в якій нанокристали характеризуються структурним порядком, що плавно і поступово змінюється від ідеального кристалічного в центрі до аморфного на периферії [148]. Границі між такими нанокристалами "розмиті", що сприяє зниженню ефекту локальної магнітної анізотропії. Натомість, поява нанокристалічних фаз у результаті опромінення згідно режиму 4, у кількості $\leq$ 20%, призводить до погіршення магнітом'яких властивостей, спостерігається зростання T_C. Повна нанокристалізація АМС спричиняє зниження питомої намагніченості сплаву.

Вимірювання мікротвердості (H_V) сплавів після лазерного опромінення та порівняння зі структурними змінами дало змогу виявити залежність H_V від таких параметрів аморфної структури, як розмір кластера та найбільш імовірна міжатомна віддаль. Зокрема, на прикладі сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$,

опроміненого відповідно до режиму 2, та сплаву $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$, який опромінювався відповідно до режиму 4, виявлено що H_V зростає зі збільшенням розміру кластерів (рис. 5.4.1). Оскільки зростання мікротвердості спостерігається для сплавів різного типу, це може свідчити про загальний характер такої залежності.



а) б)

Рис. 5.4.1. Залежність мікротвердості від розміру кластерів для $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ (а) та $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$ (б).

Залежність мікротвердості від найбільш імовірної міжатомної віддалі, яка визначена для сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$, навпаки спадає (рис. 5.4.2).

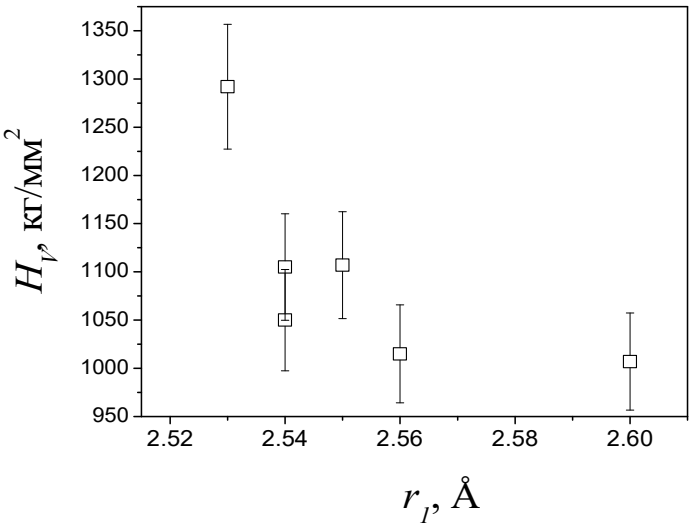


Рис. 5.4.2. Залежність мікротвердості від найбільш імовірної міжатомної віддалі для сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$

На прикладі сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, опромінення якого згідно режиму 1 спричинило кристалізацію, виявлено лінійну залежність мікротвердості від процентного вмісту кристалічних фаз *X* (рис. 5.4.3). Отримана лінійна залежність добре корелює з даними, представленими у дослідженні [149], де виявлено лінійні залежності мікротвердості від вмісту кристалічних фаз для сплавів $Fe_{71}Si_9B_6Nb_3Cu_1$ та $Fe_{91}Zr_7B_2$. Ця залежність добре узгоджується з "правилом суміші", яке використовують для опису властивостей аморфно-нанокристалічних композитів [150, 151]. Згідно цього підходу мікротвердість залежить від параметрів аморфної матриці та нанокристалічних включень пропорційно до їх вмісту в композиті [152].

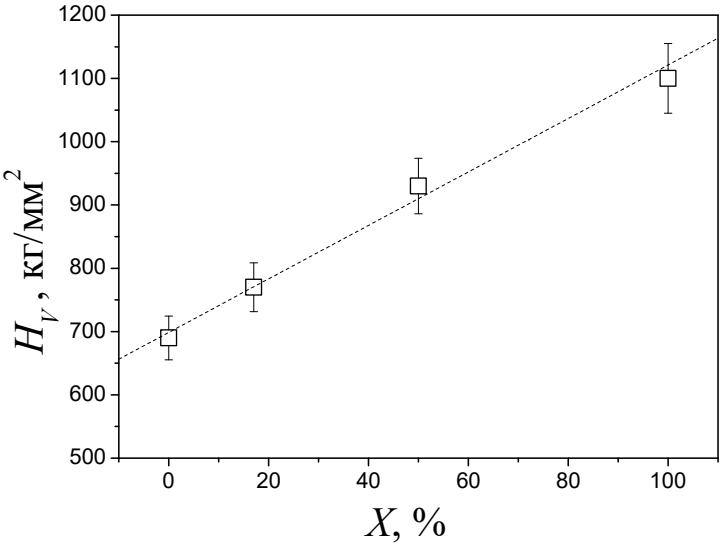
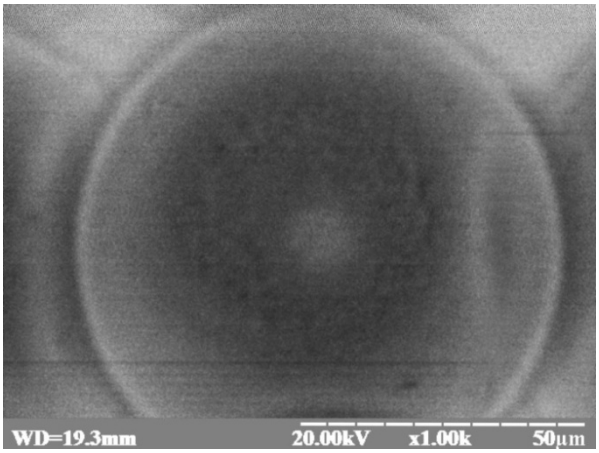


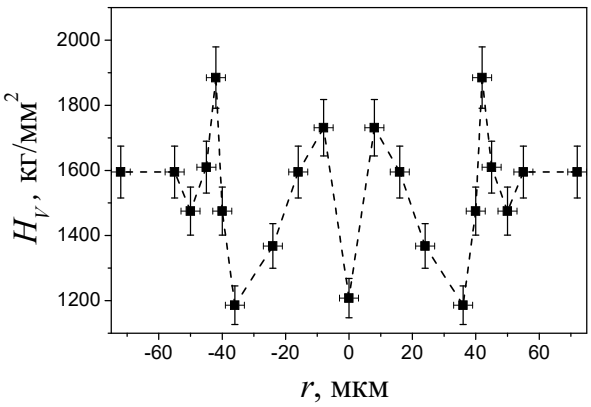
Рис. 5.4.3. Залежність мікротвердості від вмісту кристалічних фаз для сплаву $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$

Мікротвердість зразка, що містить 100% кристалічних фаз, майже вдвічі більша, ніж мікротвердість неопроміненого аморфного сплаву, та сягає 1075 кг/мм^2. Зауважимо, що середній розмір зерен кристалічних фаз становить ~ 40 нм. У дослідженні [153] визначено залежність мікротвердості від розміру зерен нанокристалічної стрічки $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, отриманої

шляхом відпалу аморфного сплаву. Встановлено, що мікротвердість матеріалу з аналогічним розміром зерна становить ~ 800 кг/мм^2. З урахуванням наших результатів і даних дослідження [153] можна очікувати, що лазерно-індукована кристалізація аморфного сплаву спричинятиме більш високі значення мікротвердості у порівнянні з кристалізацією в результаті відпалу.

Оскільки структурні перетворення великою мірою залежать від температури, то нерівномірний її розподіл, що властивий процесу лазерного опромінення, зумовлює одночасну реалізацію різних процесів структурної перебудови, що спричиняє різні значення мікротвердості, зважаючи на відстань від центру зони опромінення (див. рис. 5.4.4). Залежність мікротвердості від координати має нелінійний осцилюючий вигляд, що свідчить про складний характер структурної трансформації в аморфних сплавах, спричинений лазерним опроміненням.





а) б)

Рис. 5.4.4. РЕМ–зображення опроміненої поверхні (композиційний контраст) (а) та залежність мікротвердості від радіусу в зоні опромінення (б).

У "пограничній" частині опроміненої зони, за умови досягнення температури кристалізації аморфного сплаву, формуються нанокристалічні фази, мікротвердість яких залежить і від елементного складу, і від розміру

зерен [154]. Зменшення мікротвердості на межі опроміненої зони, очевидно, зумовлене релаксацією загартованих напружень. Наступне зростання H_V може бути спричинене структурною релаксацією, яка супроводжується зменшенням вільного об’єму, а також ущільненням унаслідок термомеханічного ефекту.

Виявлена залежність мікротвердості узгоджується з припущенням, що кристалізація аморфного сплаву починається в "зоні кристалізації". Згідно такого підходу вміст кристалічних фаз найбільший саме в цій зоні, що зумовлює суттєве зростання мікротвердості. Виявлена залежність мікротвердості від координати пояснює великі відхилення H_V від середнього значення, спостережувані експериментально для зразків опромінених відповідно до режиму 1. Зокрема, значення H_V поверхні неопромінених сплавів відхиляється від середнього в межах приблизно ± 50 кг/мм^2, тоді як після опромінення відхилення від середнього збільшується зі зростанням E і сягає ± 150 кг/мм^2.

Отже, методом лазерного опромінення аморфних сплавів можна формувати гетерогенні системи із заданим розподілом механічних властивостей.

Список літератури

1. *Дмитрук М. Л.* Оптичні та сенсорні властивості наноструктурованого кремнію, опроміненого високоенергетичними частинками (протони, α-частинки, важкі іони) / М.Л. Дмитрук, О.С. Кондратенко, М.Б. Пінковська, В. І. Хіврич, Л.О. Власукова, П.В. Кучинський // Укр. фіз. журн. – 2010. – Т.55, №7. – С. 811 – 819.
2. *Большакова І.А.* Дослідження впливу температури опромінення на зміну параметрів напівпровідникових сенсорів магнітного поля на основі InSb та InAs / І.А. Большакова, І.С. Гумен, Н.В. Ковальова, О.Ю. Макідо, В.Т. Маслюк, І.Г. Мегела, Ф.М. Шуригін // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2008. – № 619. – С. 74 – 82.
3. *Неймаш В.Б.* Поведение магнитных свойств аморфных и нанокристаллических сплавов базовой системы Fe-Si-B, подвергнутых γ-облучению / В.Б. Неймаш, В.Ю. Поварчук, Л.Е. Тараненко, А.Н. Кабалдин, В.М. Цмоць // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2002. – №6 (82). – С. 59 – 64.
4. *Povarchuk V.Yu.* Influence of γ-irradiation on initial magnetic permeability of amorphous and nanocrystalline Fe–Si–B-based alloys / V.Yu. Povarchuk, V.K. Nosenko, A.M. Kraitchinskii, V.B. Neimash, M.M. Kras'ko, V.V. Maslov // Ukr. J. Phys. – 2012. – vol. 57, № 3. – p.p. 345 – 349.
5. *Малынкин В.Г.* Радиационная стабильность и свойства аморфных материалов на основе систем Fe-Co-Si-B и Fe-Cr-B, полученных закалкой из жидкого состояния / В.Г. Малынкин, В.С. Хмелевская, И.А. Антошина, М.А. Маряхин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 12. – С. 65–70.
6. *Хмелевская В. С.* Влияние ионного облучения на магнитные свойства закаленных из жидкого состояния сплавов / В.С. Хмелевская, В.Г. Малынкин, В.В. Большов // Материаловедение. – 2003. – №3. – С. 30–35.

7. *Kraposhin V.S.* Crystallization of Co-based amorphous alloys under the impact of the ion irradiation and recovery of the amorphous phase / V.S. Kraposhin, V.S. Khmelevskaya, M.Y. Yazvitsky, I.A. Antoshina // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – v. 353. – p.p. 3057 – 3061.
8. *Хмелевская В.С.* Кристаллизация аморфных сплавов на кобальтовой основе в радиационном поле и явление «возврата» аморфной фазы / В.С. Хмелевская, В.С. Крапошин, Ф.К. Косырев, М.А. Антошина, М.Ю. Язвицкий. // Материаловедение. – 2005. – № 3. – С. 23 – 29.
9. *Novakova A.A.* Irradiation effects in amorphous alloy Fe-Ni-Si-B / A.A. Novakova, V.K. Semina, T.Yu. Kiseleva, P.O. Revokatov, D.S. Golubok, A.Yu. Didyk // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2003. – vol. 15-16. – p.p. 451 – 456.
10. *Голубок Д. С.* Эффекты облучения высокоэнергетическими ионами 84Kr в аморфном сплаве Fe-Ni-Si-B. / Д.С. Голубок, А.А. Новакова, В.К. Семина, Т.Ю. Киселева, А.Ю. Дидык // Труды XII международного совещания «Радиационная физика твердого тела». – Севастополь, 2003. – С. 110–114.
11. *Dunlop A.* Partial crystallization of an amorphous alloy by electronic energy deposition / A. Dunlop, G. Jaskierowicz, G. Rizza. // Physical review letters. – 2003. – v. 90, №1. – p.p. 015503 – 015509.
12. *Rizza G.* High electronic excitation-induced crystallization in $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ amorphous alloy / G. Rizza, A. Dunlop, G. Jaskierowicz, M. Kopcewicz, S. Della-Negra // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – v. 16. – p.p. 1563 – 1575.
13. *Жарков С.М.* Кристаллизация пленок железо-углерод инициированная электронным пучком / С.М. Жарков, Л.И. Квеглис // Физика твердого тела. – 2004. – том 46, вып. 5. – С. 938 – 944.
14. *Bostanjoglo O.* Tracing fast phase transitions by electron microscopy / O. Bostanjoglo, R. Liedtke // Physica status solidi (a). – 1980. – v.60, 2. – p.p. 451 – 455.

15. *Мягков В.Г.* Фрактальная картина роста при взрывной кристаллизации аморфных плёнок Dy–Co, Pr–Ni / В.Г. Мягков, Л.И. Квеглис, Г.И. Фролов // Поверхность. – 1992. – вып. 9. – С.131 – 134.
16. *Мягков В.Г.* Автоволновое окисление плёнок Dy–Co / В.Г. Мягков, Л.И. Квеглис, В.С. Жигалов, Г.И. Фролов // Поверхность. – 1995. – вып. 1.– С. 77 – 81.
17. *Голубок Д. С.* Структурные изменения в аморфном сплаве $Fe_{77}Ni_2Si_{14}B_7$ после облучения высокоэнергетическими ионами 40Ar, 84Kr и нейтронами (Сравнительные исследования) / Д.С. Голубок, А.А. Новакова, В.К. Семина, А. Ю. Дидык // Труды XV международного совещания «Радиационная физика твердого тела». – Севастополь, 2005. – С. 49 – 56.
18. *Голубок Д. С.* Структурные превращения в аморфном металлическом сплаве под воздействием потоков высокоэнергетических ионов и нейтронов : автореф. дис. на соискание уч. степени канд. ф.-м. наук : спец. 01.04.07 „Физика конденсированного состояния” / Д. С. Голубок – М: МГУ им. Ломоносова, 2007. – 17 с.
19. *Дудки В. И.* Квантовая електроника. Приборы и их применение: учеб. пособие / В. И. Дудки, Л. Н. Пахомов – М.: Техносфера, 2006. – 432 с.
20. *Байбородин Ю. В.* Основы лазерной техники / Ю. В. Байбородин – К.: Вища школа, 1981. – 408 с.
21. *Vorobyev A.Y.* Femtosecond laser nanostructuring of metals / Vorobyev A.Y., Guo Chunlei // Optics express. – 2006. – V.14. – № 6. – p.p. 2164 – 2169.
22. *Yang Y.* Surface microstructuring of Ti plates by femtosecond lasers in liquid ambiences: a new approach to improving biocompatibility / Y. Yang, J. Yang, C. Liang, H. Wang, X. Zhu, N. Zhang // Opt. Express. – 2009. – Vol.17.– p.p. 21124 – 21133.

23. *Vorobyev Y.* Nanochemical effects in femtosecond laser ablation of metals / Y. Vorobyev, Guo Chunlei // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol.102. – №7 – p.p. 074107 – 074111.
24. *Макаров Г. Н.* Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии // УФН. – 2013. – Т.183, №7. – С. 673–718.
25. *Григорьянц А.Г.* Основы лазерного термоупрочнения сплавов / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов // Лазерная техника и технология : В 7 кн.: [Учеб. пособие для вузов.] — М.: Высшая школа, 1988.—159 с.
26. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок / Под ред. В.Я.Панченко. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 664 с.
27. *Арзуов М.И.* Особенности лазерного нагрева окисляющихся металлов в воздухе при наклонном падении излучения / М.И. Арзуов, А.И. Барчуков, Ф.В. Бункин, Н.А. Кириченко, В.И. Конов, Б.С. Лукьянчук // Квантовая электроника. – 1979. – Т. 6. – № 3. – С. 466 – 472.
28. *Odintsova G.V.* Laser induced multicolor image formation on metal surfaces / G.V. Odintsova, S.G. Gorny, V.P. Veiko, A.V. Otkeeva // Proc. of SPIE. – 2011. – V. 7996. – P. 799605–1–7.
29. *Вейко В.П.* Формирование многоцветного изображения при лазерном окислении металлов / В.П. Вейко, С.Г. Горный, Г.В. Одинцова, М.И. Патров, К.В. Юдин // Изв. вузов. Приборостроение. – 2011. – Т. 54, № 2.– С. 47 – 53.
30. *Вейко В.П.* Определение химических и фазовых превращений при импульсном лазерном облучении многокомпонентных сплавов на воздухе методами химической термодинамики / В.П. Вейко, А.А. Слободов, Г.В. Одинцова // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2013. – №2 (84). – С. 114 – 119.

31. *Veiko V.P.* Local laser oxidation of thin metal films: ultra-resolution in theory and in practice / V.P. Veiko, E.A. Shakhno, A.G. Poleshcuk, V.P. Korolkov, V. Matyzhonok // J. of Laser Micro / Nanoengineering. – 2008. – V. 3. – P. 201–205.
32. *Бонч-Бруевич А.М.* О совместном действии импульсного и непрерывного оптического излучения на металлы / А.М. Бонч-Бруевич, М.Н. Либенсон, В.С. Макин, Д.С. Пудков // Письма в ЖТФ. – 1977. – Т. 3. – № 5. – С. 193– 197.
33. *Birnbaum M.* Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers/ M. Birnbaum // J. Appl. Phys. – 1965. – V. 36. – p.p. 3688 – 3689.
34. *Vorobyev A. Y.* Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications / A. Y. Vorobyev, C. Guo // Laser Photonics Rev. 1–23 (2012)
35. *Vorobyev A. Y.* Water sprints uphill on glass / A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo // Journal of applied physics. – 2010. – 108. – P. 123512.
36. *Vorobyev A. Y.* Femtosecond laser surface structuring technique for making human enamel and dentin surfaces superwetting / A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo // Appl. Phys. B. – published online 23 may 2013.
37. *Zorba V.* Making silicon hydrophobic: wettability control by two-lengthscale simultaneous patterning with femtosecond laser irradiation / V. Zorba, L. Persano, D. Pisignano, A. Athanassiou, E. Stratakis, R. Cingolani, P. Tzanetakis, C. Fotakis // Nanotechnology. – 2006. – 17. – p.p. 3234–3238.
38. *Bizi-Bandoki P.* Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment / P. Bizi-Bandoki, S. Benayoun, S. Valette, B. Beaugiraud, E. Audouard // Applied Surface Science.– 2011. – 257. – p.p. 5213–5218.
39. *Kietzig A.-M.* Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces / Anne-Marie Kietzig, Savvas G. Hatzikiriakos, Peter Englezos // Langmuir. – 2009. – 25(8). – p.p. 4821–4827.

40. *Lin C. J.* Fe-B glasses formed by picosecond pulsed laser quenching / C. J. Lin, F. Spaepen // Appl. Phys. Lett. – 1982. – № 41 – P. 721.
41. *Абрамов О. В.* Аморфизация поверхности кристаллических мишеней из сплавов на основе железа при периодическом облучении импульсами CO_2 лазера / О.В. Абрамов, В.Ю. Баранов, Е.П. Велихов, Д.М. Мазо, Д.Д. Малюта, В.С. Межевов, Ч.В. Копецкий, В.С. Крапошин, В.Д. Письменный, А.Ю. Себрант // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – №11. – С. 149 – 151.
42. Металлические стекла: Вып.II: Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства: [Пер. с англ. / Под ред. Г. Бека и Г. Гюнтеродта]. – М: Мир, 1986. – 456 с.
43. *Стародубцев Ю.* Аморфные металлические материалы / Ю. Стародубцев, В. Белозеров // Силовая Электроника. – 2009. – № 2. – С. 86 – 89.
44. *Солнцев Ю.П.* Нанотехнологии и специальные материалы [Учебное пособие для вузов] / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2007. – 176 с.
45. *Глезер А. М.* Структура и механические свойства аморфных сплавов / А.М. Глезер, Б. В. Молотилов. – М. : Металлургия, 1992. – 208 с.
46. *Анпилогов Д. И.* Кристаллизация аморфной ленты Co68Fe4Cr4Si13B11 в условиях изотермических отжигов и лазерных нагревов / Д.И. Анпилогов, В.В. Гиржон, Ю.В. Руднев, А.В. Смоляков // ФММ – 1996. – №82, вып.3 – С.110 – 115.
47. *Гиржон В. В.* Кристаллизация поверхности аморфной ленты $Y_{63}Co_{37}$ под действием лазерного излучения / В. В. Гиржон // ФиХОМ. – 1992. – № 6 – С. 140 – 142.
48. *Lanotte L.* Nanometric crystallization of $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ by laser annealing / L. Lanotte, V. Iannotti // J. Appl.Phys. – 1995. – 78. – №5 – P. 3531 – 3533.

49. *Гиржон В.В.* Особенности кристаллизации аморфного сплава $Fe_{61}Co_{20}Si_5B_{14}$ под действием изотермических и лазерных отжигов / В.В. Гиржон, Ю. В. Руднев // ФММ. – 1994. – № 77. – вып. 1 – С. 142 – 145.
50. *Дехтяр И. Я.* Изучение импульсного лазерного отжига аморфного сплава $Fe_{50}Ni_{40}P_{10}$ методом ЯГР / И. Я. Дехтяр, М. М. Тищенко, В.В. Дроздов // Металлофизика. – 1987. – вып. 9. – № 2. – С. 100 – 102.
51. *Lyasotskyi I. V.* Quasiperiodic and Frank-Kasper phases formation during primary crystallization of Fe-base amorphous alloys / I.V. Lyasotskyi, N.B. Dyakonova, D.L. Dyakonov, V.S. Kraposhin // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – v. 98. – P. 012026.
52. *Lyasotskii I. V.* Metastable and quasiperiodic phases in rapidly quenched Fe–B–Si–Nb(Cu) alloys / I.V. Lyasotskii, N.B. Dyakonova, E.N. Vlasova, D.L. Dyakonov, M. Yu. Yazvitskii // Phys. stat. sol. (a). – 2006. – v. 203 (2) – p.p. 259–270.
53. *Katakam Shravana.* Stress-induced selective nano-crystallization in laser-processed amorphous Fe–Si–B alloys / Shravana Katakam, S. Santhanakrishnan, Hitesh Vora, Jun Y. Hwang, Rajarshi Banerjee, Narendra B. Dahotre // Philosophical Magazine Letters. – 2012. – vol. 92. – No. 11 – p. 617–624.
54. *Katakam Shravana.* Laser-induced thermal and spatial nanocrystallization of amorphous Fe–Si–B alloy / Shravana Katakam, Jun Y. Hwang, Hitesh Vora, Sandip P. Harimkar, Rajarshi Banerjeeb, Narendra B. Dahotre // Scripta Materialia. – 2012. – v. 66 – p.p. 538–541.
55. *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 – 73.

56. *Whittle G. L.* Magnetic and electrical properties of $(FeTM)_{85}B_{15}$ (TM = Cr, Ni) metallic glasses / G. L.Whittle, A. M. Stewart, A. B. Kaiser // Phis. Stat. Sol. (a). – 1986. – v.97 – p.p. 199 – 211.
57. *Jaleh B.* Investigation of magnetic and structural properties of amorphous alloys irradiated by Nd:YAG laser / B. Jaleh, M. Valieghbal, S. Habibi, M. J. Torkamany // J. Supercond Nov. Magn. – 2012. – v.25 – p.p. 2665 – 2669.
58. *Girzhon V. V.* Effect of pulsed laser heating on the magnetic properties of the amorphous alloy $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ / V.V. Girzhon, A.V. Smolyakov, N.G. Babich, M.P. Semen'ko // Physics of Metals and Metallography. – 2009. – vol. 108 – No. 2 – p.p. 125–130.
59. *Girzhon V. V.* Effect of pulsed laser heating on the magnetic properties of amorphous alloy 30KSR / V.V. Girzhon, A.V. Smolyakov, N.I. Zakharenko, N.G. Babich, M.P. Semen'ko // The Physics of Metals and Metallography. – 2011. – vol. 111. – №6 – p.p. 561–565.
60. *Кравець В. Г.* Вплив термічного та лазерного відпалу на магнітоімпедансний ефект у нанокрісталічному сплаві $Co_{59}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{15}$ / В. Г. Кравець, Д. Ю. Манько, Л. В. Поперенко // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2008. – т. 10, № 2 – С. 23 – 31.
61. *Кравець В. Г.* Магнитотранспортные, магнитооптические и магнитные свойства аморфных сплавов на основе Co / В. Г. Кравец, Д. Ю. Манько, Л.В. Поперенко, И.В. Юргелевич // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – т. 9. – № 4 – С. 809 – 818.
62. *Raybould D.* Reducing the magnetic losses of amorphous ribbon / D. Raybould, M. Meola, R. Bye, S.K. Das // Materials Science and Engineering. – 1998. – A. 241 – p.p. 191–201.
63. *Fedorov V. A.* Behavior of amorphous metallic alloys under the action of destabilizing influences / V. A. Fedorov, A. V. Jakovlev, A. N. Kapustin, I. V. Vasileva // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2009. – v.20 – p.p. 179 – 186.

64. *Федеров В. А.* Влияние лазерного излучения и нагрева на эволюцию механических свойств аморфных металлических сплавов. / В. А. Федеров, А. В. Яковлев, А. Н. Капустин // Вестник ТГТУ. – 2008.–т.14. – №3 – С. 681–688.
65. *Quintana I.* Investigation of amorphous and crystalline Ni alloys response to machining with micro-second and pico-second lasers / I. Quintana, T. Dobrev, A. Aranzabe, G. Lalev, S. Dimov // Applied Surface Science. – 2009. – v.255 – p.p. 6641–6646.
66. *Шкловський В.А.* Взрывная кристаллизация аморфных веществ / В.А. Шкловський, В.М. Кузьменко // УФН. – 1989. - т. 157 (2) - С. 311–338.
67. *Александров Л.Н.* Импульсная ориентированная кристаллизация твердых тел (лазерный отжиг) / Л.Н. Александров // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – том 8. – №1 – С. 108–114.
68. *Александров Л.Н.* Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок / Л.Н. Александров – Новосибирск: Наука, 1985. – 224 с.
69. *Шкловский В. А.* Взрывная кристаллизация аморфных веществ / В.А. Шкловский, В. М. Кузьменко // Успехи физических наук. – 1982. – т.157. – вып. 2 – С. 311–338.
70. *Николис Г.* Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин – М.: Мир, 1979. – 512 с.
71. *Ерошова О. И.* Структурные свойства кремниевых наночастиц, изготовленных методом импульсной лазерной абляции в жидких средах / О.И. Ерошова, П.А. Перминов, С.В. Заботнов и др. // Кристаллография. – 2012. – т. 57. – №6 – С. 942–947.
72. *Zijie Yan* Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation / Zijie Yan, Douglas B. Chrisey // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2012. –v.13, (3) – p.p. 204–223.

73. *Barcikowski S.* Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water / S. Barcikowski, A. Hahn, A.V. Kabashin, B.N. Cichkov // Appl. Phys. A. – 2007. – v. 87, (1) – P. 47.
74. *Mendivil M.I.* Transmission electron microscopic studies on noble metal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid / M.I. Mendivil , S. Shaji, G.A. Castillo, B. Krishnan // Microscopy: advances in scientific research and education – Microscopy Series 6. – v. 2 – p.p. 911–920.
75. LIA Handbook of laser material processing / [editor in chief John F. Ready] – Orlando: Magnolia Publishing, Inc. – 2001. – 715 p.
76. *Григорьянц А. Г.* Технологические процессы лазерной обработки : учеб. пособие для вузов / А. Г. Григорьянц, И. Н. Шиганов, А. И. Мисюров. – [2-е изд., стереотип]. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 664 с.
77. *Rannatey-Asiby Elijah, Jr.* Principles of laser material processing / Elijah Rannatey-Asiby – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. – 820 p.
78. *Dutta Majumdar J.* Laser processing of materials / J. Dutta Majumdar, I. Manna // Sadhana. – 2003. – v. 28, parts 3-4. – P. 495–562.
79. *Steen William M.* Laser Material Processing / William M. Steen – London: Springer-Verlag, 1991. – 275 p.
80. *Григорьянц А. Г.* Технологические процессы лазерной обработки : учеб. пособие для вузов / А. Г. Григорьянц, И. Н. Шиганов, А. И. Мисюров. – [2-е изд., стереотип]. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 664 с.
81. *Миркин Л. И.* Физические основы обработки материалов лучами лазера. / Л. И. Миркин. – М.: МГУ, 1975. – 383 с.
82. *Рыкалин Н.Н.* Лазерная обработка материалов / Н.Н. Рыкалин, Д.А. Углов, А. Н. Кокора. – М.: Машиностроение, 1975. – 296 с.
83. *Либенсон М.Н.* Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика) : Конспект лекций. Часть 1. Поглощение лазерного излучения в веществе / М. Н. Либенсон, Е. Б. Яковлев, Г. Д.

Шандыбина; под общей ред. В. П. Вейко. – СПб: ГУ ИТМО, 2008. – 141 с.

84. *Реди Дж.* Действие мощного лазерного излучения / Дж. Реди ; [пер. с англ. В. А. Батанова и И. К. Красюка, под ред. С. И. Анисимова]. – М.: Мир, 1974. – 468 с.

85. *Григорьянц А.Г.* Основы лазерной обработки материалов / А.Г. Григорьянц. – М.: Машиностроение, 1989. – 304 с.

86. *Исаченко В.П.* Теплопередача / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 416 с.

87. *Лукяненко С.А.* Адаптивные методы моделирования температурного поля при лазерном облучении пластины / С.А. Лукьяненко, И.Ю. Михайлова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – 6/5 (66)–12-15 с.

88. *Березин С.Б.* Моделирование трехмерных течений методом расщепления с использованием параллельной архитектуры ГПУ / С.Б. Березин, В.М. Пасконов, Н.А. Сахарных // Вычислительные методы и программирование. – 2012. – Т. 13 – С.75–81.

89. *Choy C. L.* Thermal conductivity of amorphous alloys above room temperature / C. L. Choy, K. W. Tong, H. K. Wong, W. P. Leung // J. Appl. Phys. – 1991. – v.70 – P. 4919.

90. *Jezowski A.* Thermal conductivity of the amorphous alloy $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ between 80 and 300 K / A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1987. – v.20 – p.p. 1500 – 1506.

91. *Suzuki K.* Nanocrystallization and glass transition in Cu-free Fe-Nb-B soft magnetic alloys / J.M. Cadogan, K. Aoki, A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // Scripta mater. – 2001. – v.44 – p. 1417–1420.

92. *Крылов К.И.* Применение лазеров в машиностроении и приборостроении / К.И. Крылов, В.Т. Прокопенко, А.С. Митрофанов.– М.: Машиностроение, 1978. – 336 с.

93. Физико-химические свойства элементов : справочник / [под. ред. Г.В. Самсонова]. – К.: Наукова думка, 1965. – 807 с.
94. *Nykyruy Yu. S.* Variation of temperature field created at pulsed laser irradiation of amorphous $Fe_{73.7}Si_{15.5}B_{7.4}Nb_{2.4}Cu_{1.0}$ alloy / Yulia S. Nykyruy, Stepan I. Mudry // Task quarterly. –2015. –v. 19. – No. 1 – p. 75–82.
95. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок / [под. ред. В.Я. Панченко]. – М. ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 664 с.
96. *Mudry S. I.* Effect of laser processing on the structure and magnetic characteristics of an amorphous $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ alloy / S.I. Mudry, Yu.S. Nikirui, A.K. Borisyuk // Inorganic Materials. – 2014. – V.50.– No.4– p.p. 357–364.
97. *Делоне. И. Б.* Взаимодействие лазерного излучения с веществом: Курс лекций [Учеб. руководство] / И. Б. Делоне. – М.: Наука, 1989. – 280 с.
98. *Мудрий С.І.* Кристалізація аморфного сплаву $Fe_{73,7}Nb_{2,4}Cu_{1,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ під дією лазерного опромінення поверхні / С. І. Мудрий, Ю. С. Никируй // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11– №2 – С. 395 – 400.
99. *Yoshizawa Y.* New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // J. Appl. Phys. – 1988. – v.64 – p. 6044 – 6046.
100. *Григорьянц А. Г.* Основы лазерного термоупрочнения сплавов / А.Г. Григорьянц, А. Н. Сафонов // Лазерная техника и технология : В 7 кн. : [Учеб. пособие для вузов.] – М.: Высшая школа, 1988.–159с.
101. *Никируй Ю.С.* Вплив лазерного опромінення на структуру та властивості аморфного сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ / Ю.С. Никируй, С.І. Мудрий, А.К. Борисюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13.– №4 – С. 890 – 894.
102. *Egami T.* Structural relaxation in amorphous alloys - compositional short range ordering / T. Egami // Mater. Res. Bull. – 1978. – v.13 – p.p. 557 – 562.

103. *Masumoto T.* Structural stability and mechanical properties of amorphous metals / T. Masumoto, R. Maddin // Material Science Eng. – 1975. – v.19 – p.p. 1–24.
104. *Chen H. S.* Metallic glasses / H. S. Chen // Chinese journal of physics. – 1990. – v. 28.– № 5 – p.p. 407 – 425.
105. *Петров А. Л.* Структура и свойства неупорядоченных твердых тел : [Учебное пособие.] / А. Л. Петров, А. А. Гаврилюк, С. М. Зубрицкий. – Иркутск : ГОУ ВПО ИГУ, 2004. – 70 с.
106. *Zhou F.* Nucleation and growth characteristics of amorphous Fe-Si-B-(Cu)-(Nb) alloys during isothermal crystallization process / F. Zhou, K. He, M. Sui, Z. Lai // Material Science Eng. A. – 1994. – v. 181-182 – p.p. 1419 – 1422.
107. *Mudry S.* Temperature dependence of structure of amorphous $Fe_{73.1}Si_{15.5}B_{7.4}Nb_3Cu_1$ alloy / S. Mudry, Yu. Kulyk, A. Korolyshyn, Yu. Plevachuk // Rev.Adv.Mater.Sci. – 2007. – v.14 – p. 41 – 45.
108. *McHenry M.E.* The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials / M.E. McHenry, F. Johnson, H. Okumura, T. Ohkubo, V.R. Ramanan, D.E. Laughlin // Scripta Materialia. – 2003. – v.48 – p.p. 881–887.
109. *Hono K.* Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ amorphous alloy / K. Hono, D. H. Ping, M. Ohnuma, H. Onodera // Acta Mater. – 1999. – v. 47 – p.p. 997 – 1006.
110. *Richter F.* The lattice constant of ordered and disordered iron–silicon alloys / F. Richter, W. Pepperhoff // Archiv Eisenhuettenwes. –1974.– v.45 – p.p. 107–109.
111. *Kraposhin V. S.* Crystallization of Co-based amorphous alloys under the impact of the ion irradiation and recovery of the amorphous phase / V.S. Kraposhin, V.S. Khmelevskaya, M.Y. Yazvitsky, I.A. Antoshina // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – v.353 – p.p. 3057–3061.

112. *Mudry S.* Structural changes and mechanical properties of amorphous metallic ribbons Fe–(Ni, Co, Mn)–Mo–Si–B, irradiated by powerful nanosecond laser pulses / S. Mudry, Yu. Nykyruy // Chem. Met. Alloys. – 2011. – №4. – p.p. 85-88.
113. *Madej L.* Influence of alloying additions (Mo, Mn, Co) on the magnetic properties of FeSiB amorphous alloys / L. Madej, L. Bednarska, V. Nosenko, B. Kotur, A. Chrobak, Gr. Haneczok // Chem. Met. Alloys. – 2008. – v.1 – p.p. 333 – 337.
114. *Mudry S. I.* Laser induced structure transformation in $Co_{70}Fe_3Mn_{3.5}Mo_{1.5}B_{11}Si_{11}$ amorphous alloy / S. I. Mudry, Yu. S. Nykyruy // Material Science-Poland. – 2014. – v.32 (1) – pp. 28-33.
115. *Lesz S.* Investigations of crystallization behavior of $Co_{80}Si_9B_{11}$ amorphous alloy / S. Lesz, R. Nowosielski, A. Zajdel, B. Kostrubiec, Z. Stoklosa // Archives of Materials Science and Engineering. – 2007. – v.28 (2) – p.p. 91 – 97.
116. *Mudry S.* The formation of intermetallic phases upon crystallization of amorphous alloys $Co_{67.2}Fe_{3.8}Cr_{3.0}Si_{14.0}B_{12.0}$ and $Co_{66.5}Fe_{4.0}Mo_{1.5}Si_{16.0}B_{12.0}$ / S. Mudry, B. Kotur, L. Bednarska, Yu. Kulyk, A. Korolyshyn, O. Hertsyk // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – v.367 – p.p. 274–276.
117. *Глезер А. М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А. М. Глезер // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI.– №5 – С. 57 – 63
118. *Кулик Ю. О.* Структурні зміни при нагріванні аморфних металевих сплавів на основі Al та Fe : дис. на здобуття наук. ступеня канд. ф.-м. наук: спец. 01.04.13 „Фізика металів” / Кулик Ю. О. – Львів, 2008. – 150 с.
119. *Pradell T.* The mechanism of nanocrystallization driven by the Fe/Si ratio in $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{22.5-x}B_x$ alloys / T. Pradell, J. Zhu, N. Clavaguera, M.T. Clavaguera-Mora // J. Appl. Phys. – 1998. –v. 83 – P. 5171 – 5178.

120. *Rixecker G.* Crystallization behavior of amorphous $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ / G. Rixecker, P. Schaaf, U. Gonser // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – v.4 – P. 10295 – 10310.

121. *Серебряков А. В.* Роль ниобия в формировании нанокристалов в аморфном сплаве $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ / А. В. Серебряков // Композиты и наноструктуры. – 2009. –Т. 4 – С. 42 – 51.

122. *Набережных В. П.* О мезоскопической структуре металлических стёкол / В. П. Набережных, О. Н. Белошов, Б. И. Селяков, В. М. Юрченко // Металлофизика. – 1992. – Т. 14 (3) – С. 79 – 83.

123. *Nykyruy Yu. S.* Effect of laser irradiation on the magnetic properties of an amorphous $Fe_{73.7}Nb_{2.4}Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ alloy / Yu. S. Nykyruy, S. I. Mudry // Inorganic Materials. – 2012. – V.48.– № 10 – P. 1001 – 1005.

124. *Herzer G.* Nanocrystalline soft magnetic alloys: Handbook of magnetic materials, Vol. 10 / G. Herzer [Edited by H. K. J Bushow]. – Elsevier Science, 1997. – 462 с.

125. *Herzer G.* Amorphous and nanocrystalline soft magnets / G. Herzer // Nato ASI Series (Series E: Applied Sciences). – 1996. – v. 338 – P. 710 – 730.

126. *Babich M.* Magnetic properties of amorphous and nanocrystalline finemet-type iron – based alloys / M. Babich, M. Zakharenko, M. Orlenko // Functional materials. – 2006. – v.13 – N.1 – P. 192 – 196.

127. *Okumura H.* Magnetic and structural properties and crystallization behavior of Si-rich finemet materials / H. Okumura, D.E. Laughlin, M.E. McHenry // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – v.267 – P. 347–356.

128. *Kataoka N.* Effect of additional Cu element on structure and crystallization behavior of amorphous Fe-Nb-Si-B alloys / N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto, Y. Yoshizawa, K.Yamauchi // Jpn. J. Appl. Phys. – 1989. – v.28 – P. L1820–L1823.

129. *Лившиц Б. Г.* Физические свойства металлов и сплавов / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий. – М.: «Металлургия», 1980. – 318 с.

130. *Никитин С. А.* Магнитные структуры в кристаллических и аморфных веществах / С. А. Никитин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – Т.11 – С. 87 – 95.

131. *Lovas A.* Inhomogeneities and basic magnetic properties in Fe-B glassy alloys / A. Lovas, L. K. Varga, E. Kisdi-Koszo, J. Kovak // IEEE Trans. Magn. – 1994. – v.30 – P. 467 – 469.

132. Магнетизм аморфних та нанокристалічних систем / А.П. Шпак, Ю.А. Куницький, М.І. Захаренко, А.С. Волощенко.–К.: Академперіодика, 2003. – 207 с.

133. *Петраковский Г. А.* Аморфные магнетики / Г.А. Петраковский // Успехи физических наук. – 1981. – Т.134 (2) – С. 305 – 331.

134. *Nowosielski R.* Crystallization kinetics of an amorphous $Co_{77}Si_{11.5}B_{11.5}$ alloy / R. Nowosielski, A. Zajdel, S. Lesz, B. Kostrubiec, Z. Stoklosa // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2006. – v.17(1-2) – P. 121 – 124.

135. *Lesz S.* Crystallization kinetics and magnetic properties of a Co-based amorphous alloy / S. Lesz, R. Nowosielski, B. Kostrubiec, Z. Stoklosa // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2006.– v.16 (1-2) – P. 35 – 39.

136. *Konieczny J.* Magnetic properties of Co-based amorphous ribbon under cyclic heating and cooling / J. Konieczny, A. Borisjuk, M. Pashechko, L.A. Dobrzanski // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2010. – v.42 (1-2) – P. 42 – 49.

137. *Herzer G.* Recent developments in soft magnetic materials / G. Herzer, H.R. Hilzinger // Physica Scripta. – 1988. – v. T24 – P. 22 – 28.

138. *Jakubczyk E.* Induced transverse magnetic anisotropy in Co-based alloys / E. Jakubczyk, R. Kolano // Visnyk Lviv Univ. Ser.Physic. –2000.–v. 33 – P. 233–239.

139. *Shu-li He.* Influence of crystallization on magnetic properties in $Co_{66}Fe_4Mo_2Si_{l6}B_{12}$ amorphous alloy / Shu-li He, Kai-yuan He, Zhi Wang,

Li-zh Cheng, Yu-ju Fu // Chinese Phys. Lett. – 1997. – v.14 (6) – P. 464 – 467.

140. *Lachowicz H. K.* Magnetization processes in partially crystallized Co-based metallic glass / H. K. Lachowicz, F. Poplawski, R. Zuberek, M. Kutmidski, A. Qlawska-Waniewska, E. Dynowska // IEEE Transactions on Magnetics. – 1999. – v.35 (5) – P. 3877 – 3879.

141. *Самсонов Г.В.* Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов.– М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.

142. *Davydov A.* Thermodynamic assessment of the Co-Mo system / A. Davydov, U. R. Kattner // Journal of Phase Equilibria. – 1999. – v. 20 – N.1 – P. 5 – 16.

143. *Бозорт Р.* Ферромагнетизм / Р. Бозорт: [пер. с англ. под. ред. Е.И. Кондорского, Б.Г. Лившица]. – М.: Издательство иностранной литературы, 1956. – 784 с.

144. *Mudry S. I.* Influence of pulse laser irradiation on structure and mechanical properties of amorphous $Fe_{73.1}Nb_3Cu_{1.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ alloy / S. I. Mudry, Yu.S. Nykyruy, Yu. O. Kulyk, Z. A. Stotsko // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2013. – v.61 (1) – P. 7–11.

145. *Маслов В.В.* Термически обусловленное охрупчивание аморфных сплавов Fe–Si–B–Cu–Nb / В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, Т.Н. Моисеева // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20 – №1 – С. 62 – 70.

146. *Schuh Christopher A.* Mechanical behavior of amorphous alloys / Christopher A. Schuh, Todd C. Hufnagel, Upadrasta Ramamurty // Acta Materialia. – 2007.– v.55 – P. 4067–4109.

147. *Gavrilovic A.* Influence of thermal treatment on structure development and mechanical properties of amorphous $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{15.5}B_7$ ribbon / A. Gavrilovic, L. D. Rafailovica, D. M. Minicc, J. Wosika, P. Angerera, D.M. Minic // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – v. 509 – P. S119–S122.

148. *Andrievski R. A.* Size effects in properties of nanomaterials / R.A. Andrievski, A. M. Glezer // Scripta Mater. – 2001. – v. 44.– N.8 – P. 1621–1624.

149. *Um C.-Y.* Effect of crystal fraction on hardness in FINEMET and NANOPERM nanocomposite alloys / C.-Y. Um, F. Johnson, M. Simone, J. Barrow, M. E. McHenry // J. Appl. Phys. – 2005. – v.97 – P. 10F504

150. *Carsley J.E.,* A simple mixtures-based model for the grain size dependence of strength in nanophase metals / J. E. Carsley, J. Ning, W. W. Milligan, S.A. Hackney, E.C. Aifantis // Nanostruct. Mater. – 1995. – v.5. – №4 – P. 441–448.

151. *Kim H. S.* A composite model for mechanical properties of nanocrystalline materials / H. S. Kim // Scr. Mater. – 1998. – v. 39.– № 8 – P. 1057 – 1061.

152. *Kim H. S.* Plastic deformation behavior of fine grained materials / H. S. Kim, Y. Estrin, M. B. Bush // Acta Mater. – 2000. –v. 48 – P. 493–504.

153. *Носкова Н. И.* Структура, прочность и пластичность нанофазного сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ / Н. И. Носкова, Е. Т. Пономарева // ФММ. – 1996. – Т. 82. – №5 – С. 163 – 171

154. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А. И. Гусев.– Екатеринбург. : УрО РАН, 1998. – 198 с.

Наукове видання

Мудрий Степан Іванович

Никируй Юлія Семенівна

Вплив лазерного опромінення на структуру аморфних металевих сплавів

Монографія

Редактор М.П. Коперсако

Технічний редактор С.З. Сеник

Комп'ютерна верстка

Обкладинка

Формат 60×90|^{16}. Умовн. друк арк.

Тираж примірників. Зам.

Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції

Серія ДК №3059 від 13.12.2007р.