

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»

На правах рукописи



Ткачев Владимир Вадимович

**Эволюция структурных неоднородностей аморфных и аморфно-
нанокристаллических сплавов системы Fe-(Cu, Nb)-(Si, B) в процессах
структурной релаксации**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Владивосток - 2019

Работа выполнена на Кафедре компьютерных систем Школы естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет».

Научный руководитель:

Плотников Владимир Сергеевич.

Доктор физико-математических наук,
профессор

Научный консультант:

Пустовалов Евгений Владиславович

Доктор физико-математических наук,
доцент

Официальные оппоненты:

Исхаков Рауф Садыкович доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физики магнитных пленок, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Харитонский Петр Владимирович доктор физико-математических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина)),

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук

Защита состоится «13» декабря 2019 года в 16:00 на заседании Диссертационного совета Д 212.056.08 в Дальневосточном Федеральном Университете, 690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс-10, кампус ДВФУ, корпус А (24), 11 уровень, зал заседаний диссертационных советов. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» и на официальном сайте университета по адресу <https://www.dvfu.ru/science/dissertation-tips/the-thesis/index.php>.

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
к.ф-м.н.

 Дьяченко О.И.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Современный научно-технический прогресс сопровождается, с одной стороны, созданием принципиально новых технологий и процессов, с другой требует применения более актуальных на сегодняшний день материалов. Современные технологии позволяют усовершенствовать уже известные материалы или создавать новые.

Физические свойства аморфных сплавов (АМС) отличны от известных ранее их кристаллических аналогов, ввиду структуры замороженной жидкости и отсутствия дальнего порядка в расположении атомов. Аморфные материалы предоставили широчайшие возможности разработки оптимальных комбинаций компонентов и условий их получения для конкретных характеристик. Благодаря своим уникальным физическим свойствам наиболее интересными для практического применения в магнитных записывающих головках, трансформаторах и электронных устройствах стали аморфные сплавы на основе Fe. Именно в этих материалах наиболее удачным образом сочетаются структурная однородность и низкие потери на перемагничивание.

Как известно, часть физических свойств твердых тел является структурно-чувствительными, что справедливо и для аморфных материалов. При анализе зависимости структура-свойства необходимо учитывать: неравновесность аморфного состояния; при получении аморфного материала в нем могут образовываться области с различными типами ближнего порядка. Наконец, размер структурных составляющих является также решающим параметром, который определяет характеристики материалов. Такие материалы заметно отличаются по структуре и, следовательно, свойствам, как от аморфных, так и от поликристаллических с большим размером зерна. В этой связи нанокристаллические сплавы являются крайне интересным классом материалов.

Например, частично кристаллические сплавы Fe-Si-B-Cu-Nb (файнмет) являются материалами, по магнитной мягкости превосходящими АМС и широко применяются в промышленности. Физико-химические свойства таких сплавов, полученных методом быстрой закалки, сочетают в себе наиболее привлекательные характеристики как аморфных, так и кристаллических структур. Кристаллическая фаза обладает упорядоченной атомной структурой, атомная структура аморфной фазы лишена трансляционной симметрии, обладает лишь ярко выраженным топологическим и композиционным ближним порядком [1].

Знание зависимости свойств от структуры, а также механизма образования структуры при таком воздействии даст, во-первых, более четкое понимание известных свойств АМС, во-вторых, позволит усовершенствовать их, получать материалы с заданными характеристиками, а также создавать новые материалы и устройства на их основе. Таким образом, вопросы, связанные с исследованием структуры и свойств аморфных сплавов на основе железа, являются крайне актуальными.

Цель диссертации

Изучение характера структуры и свойств сплавов типа файнмет, в зависимости от их элементного состава, в исходном состоянии и процессах структурной релаксации.

Задачи:

- 1) провести анализ результатов дифференциальной сканирующей калориметрии изучаемых образцов сплавов, с целью определения термостабильности;
- 2) отработать методику пробоподготовки быстрозакаленных сплавов для электронной микроскопии;
- 3) провести электронно-микроскопические исследования морфологической структуры АМС в зависимости от состава с использованием сканирующего электронного микроскопа, в том числе с помощью методов моделирования и обработки изображений;
- 4) исследовать структуру поперечных сечений и распределение элементов по толщине образцов сплавов с разработкой методики получения РЭМ изображений торцов сплавов;
- 5) исследовать изменения магнитных характеристик АМС как индикатора процессов структурной релаксации.

Научная новизна

- 1) Предложен метод подготовки образцов для наблюдения торцов спиннингованных лент в сканирующем электронном микроскопе, отработаны режимы ионного травления для утонения спиннингованных лент для просвечивающего электронного микроскопа. Установлено отличие характеристик структуры на морфоуровне и нанометровом диапазоне в областях вблизи поверхностей раздела;
- 2) Анализ термокривых (метод дифференциальной сканирующей калориметрии), включающий расчеты удельной максимальной мощности, выделяемой на соответствующем этапе кристаллизации, удельной суммарной теплоты и удельной суммарной теплоты, выделенной образцом за время кристаллизации, позволил определить степени нестабильности сплавов типа файнмет и сценарии их перехода в равновесное состояние;
- 3) Обнаружено экспериментально, с использованием методов электронной микроскопии, и подтверждено аналитически (анализ DSC-кривых) на примере системы Fe-(Cu, Nb)-(Si, B), что процессы структурной релаксации быстрозакаленных сплавов ограничиваются пределами аморфно-нанокристаллического или кристаллического состояния, переход в которые носит многоступенчатый характер;

- 4) Экспериментально показана возможность контроля наличия двух структурных составляющих – аморфной и нанокристаллической – в сплавах типа файнмет по сценарию процессов структурной релаксации;
- 5) Установлены критические температуры фазовых переходов. Различие в значениях этих температур связано с разным структурным состоянием сплавов. Показана однородность элементного состава по толщине для всех исследованных сплавов.

Практическая ценность

- 1) Разработана методика для комплексного анализа структуры образцов, получаемых методом быстрой закалки из жидкого состояния, позволяющая получать с высокой точностью оценку структурного состояния;
- 2) Получены зависимости структуры и свойств сплавов в технологии быстрой закалки, что позволит получать программируемые материалы с заданными свойствами и диапазоном их стабильности;
- 3) Отработаны методики пробоподготовки быстрозакаленных сплавов для электронной микроскопии и получения РЭМ-изображений торцов исследованных сплавов;
- 4) Предложена методика анализа термокривых, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, включающая расчеты удельной максимальной мощности, выделяемой на соответствующем этапе кристаллизации, удельной суммарной теплоты и удельной суммарной теплоты, выделенной образцом за время кристаллизации, для определения степени нестабильности и сценариев их перехода в равновесное состояние.

Положения, выносимые на защиту

- 1) Использование комплекса методов электронной микроскопии с применением отработанной методики пробоподготовки позволяет провести с высокой точностью оценку состояния сплавов с различными структурными компонентами;
- 2) Влияние легирующих добавок и аморфизаторов отображается на характере структуры сплавов системы Fe-(Cu, Nb)-(Si, B) в исходном состоянии и сценариях процессов структурной релаксации;
- 3) Для спиннингованных лент с высоким содержанием меди характерен сложный сценарий перехода в равновесное состояние. Увеличение процентного содержания меди приводит к уменьшению температуры начала кристаллизации. Изменение концентрации Cu с 1% до 1,5 % не влияет на кинетику структурной релаксации до 700⁰C;
- 4) В быстрозакаленных сплавах с аморфным или аморфно-нанокристаллическим упорядочением определены критические температуры, связанные с изменением характера магнитного порядка,

переходом в равновесное состояние. Характер структуры СЛ в исходном состоянии влияет на значение температур фазовых переходов.

Апробация результатов работы

Основные положения и результаты работы докладывались в виде устных и стендовых докладов на тринадцати региональных, российских и международных конференциях, в том числе:

XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (г.Черноголовка, Россия, 2015г.); Третьей азиатской школе-конференции по физике и технологии наноструктурных материалов ASCO-NANOMAT (г. Владивосток, Россия, 2015 г.); Восемнадцатый междисциплинарный, международный симпозиума "Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-18) (г.Ростов-на-Дону, Россия, 2015г.); XXVI-й Российской конференции по электронной микроскопии (г.Зеленоград, Россия, 2016г.); Международный форум «Техноюнити – Электронно-лучевые технологии для микроэлектроники (г.Зеленоград, Россия, 2017г.); VIII Байкальской Международной конференции. (г.Иркутск, Россия, 2018г.); XXVII Российская конференция «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов». (г.Черноголовка, Россия, 2018г.); Четвертой азиатской школе-конференции по физике и технологии наноструктурных материалов ASCO-NANOMAT (г. Владивосток, Россия, 2018 г.), XIII Международная конференция методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии (Беларусь, г.Минск, 16-19 окт. 2018).

Публикации

Результаты научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы в 27 научных работах, из которых 4 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК Минобрнауки РФ.

Личный вклад автора

Основные результаты получены автором, либо при участии автора. Автор самостоятельно проводил эксперименты и обрабатывал результаты. Автором были подготовлены к публикации статьи и тезисы докладов на конференциях. В исследованиях, проведенных в соавторстве, автор принимал активное участие в планировании экспериментов и обсуждении результатов.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 164 страницах машинописного текста, иллюстрирована 122 рисунками и 29 таблицами. Работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 116 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении

Сформулирована цель работы и ее актуальность, определены основные задачи, указаны новизна и практическая ценность работы, изложены основные защищаемые положения и описана структура диссертации.

В первой главе

Приведены основы метода быстрой закалки из жидкого состояния; данные о структуре и свойствах аморфных сплавов, а также их кинетике.

Во второй главе

Дано описание получения исследуемых образцов. Описаны использованные в данной работе методы, а именно – рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, растровая и просвечивающая электронные микроскопии (особое внимание уделено пробоподготовке), мессбауэровская спектроскопия и магнитный анализ.

В третьей главе

Рассматриваются три серии металлических сплавов, в каждой из которых происходит изменение только одной компоненты сплава (Nb, Cu, Si+B). Точное процентное соотношение указано в Таблице 1.

Таблица 1. Три серии исследованных сплавов группы Fe-Cu-Nb-Si-B

№ образца	Содержание элемента, ат.%				
	1 серия образцов				
	Fe	Cu	Nb	Si	B
1	77.0	1.0	0.0	16.0	6.0
2	74.0	1.0	3.0	16.0	6.0
3	71.5	1.0	5.0	16.5	6.0
	2 серия образцов				
1	73.0	1.5	3.0	16.5	6.0
2	74.0	1.0	3.0	16.0	6.0
3	74.3	0.2	3.0	16.5	6.0
	3 серия образцов				
1	77.0	1.0	3.0	14.0	5.0
2	74.5	1.0	3.0	13.5	8.0
3	70.0	1.0	3.0	13.0	13.0

В разделе 3.1 на примере образцов 1-ой серии показано (Рисунок 1), что в исходном состоянии торцы образцов $\text{FeCu}_1\text{Nb}_5\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ и $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$ выглядят однородными, имеют гомогенную структуру, различий по контрасту не наблюдается. При рассмотрении $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$ в рамках первой серии отмечаются сферические включения, либо “посадочные места” данных включений в аморфной матрице (Рисунок 1), размером порядка 100 нм в количестве 10-20 единиц в торце на всю ширину образца. У фольги $\text{FeCu}_1\text{Nb}_5\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ размер включений на порядок меньше, а их концентрация падает до 2-3 штук.

В сплаве $\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$ -по всей толщине образца выявлены как аморфные так и аморфно-кристаллические области с кристаллическими зёрнами микронного размера. Большая часть кристаллических зёрен образуется ближе к контактной стороне сплава, однако имеются такие области, как показано на Рисунке 1 где доля кристаллической фазы, у свободной стороны выше, чем у контактной. Также стоит отметить, что микрокристаллы образуются не только у поверхностей, но и в толщине ленты, при этом имея форму близкую к сферической (Рисунок 2) и расположенные ближе к контактной стороне.

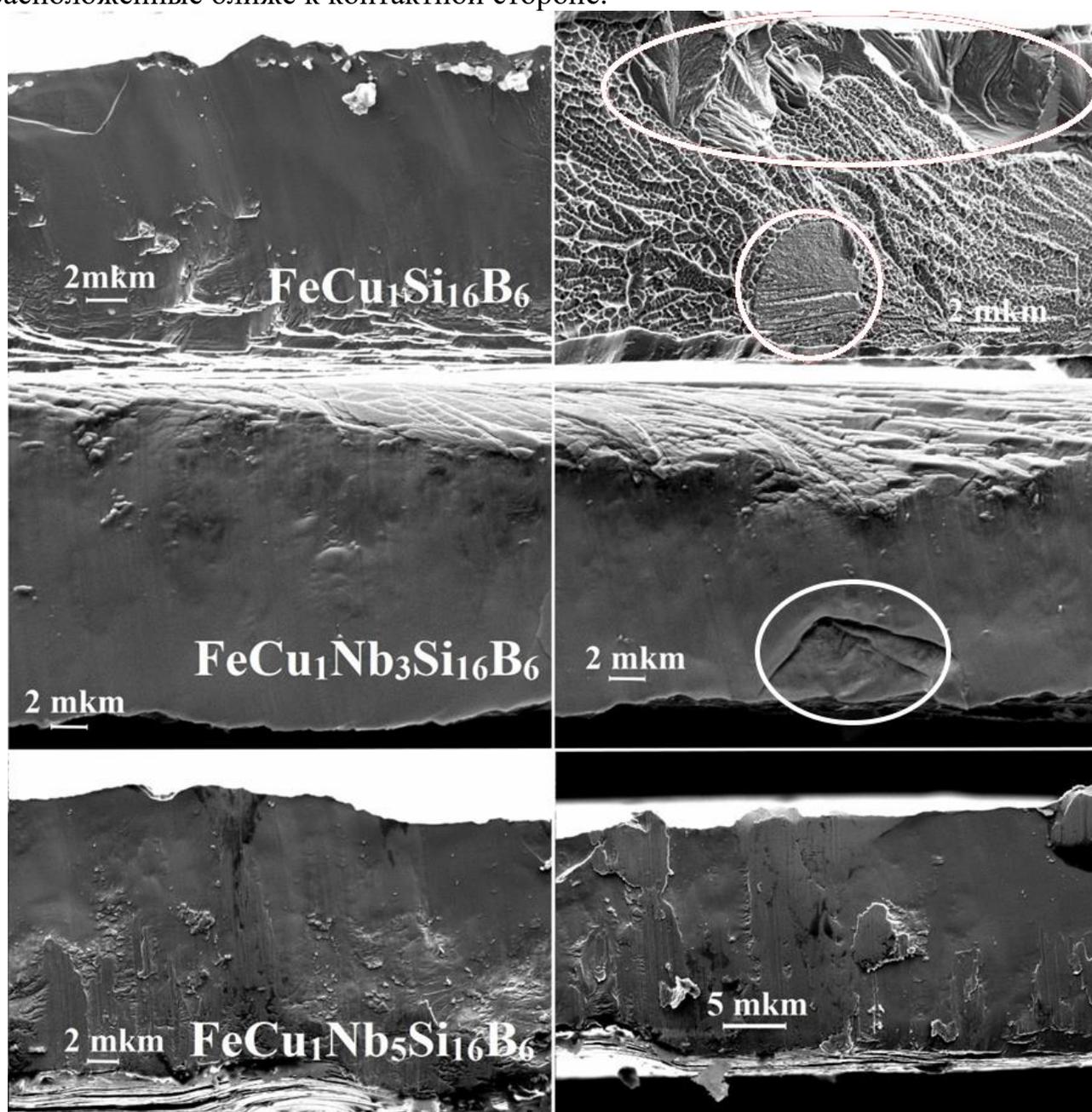


Рис. 1. РЭМ-изображения торцов 1-ой серии образцов в исходном состоянии. Красным выделены области с характерным разрушением, соответствующим кристаллической структуре, анализ в соответствии с [1]

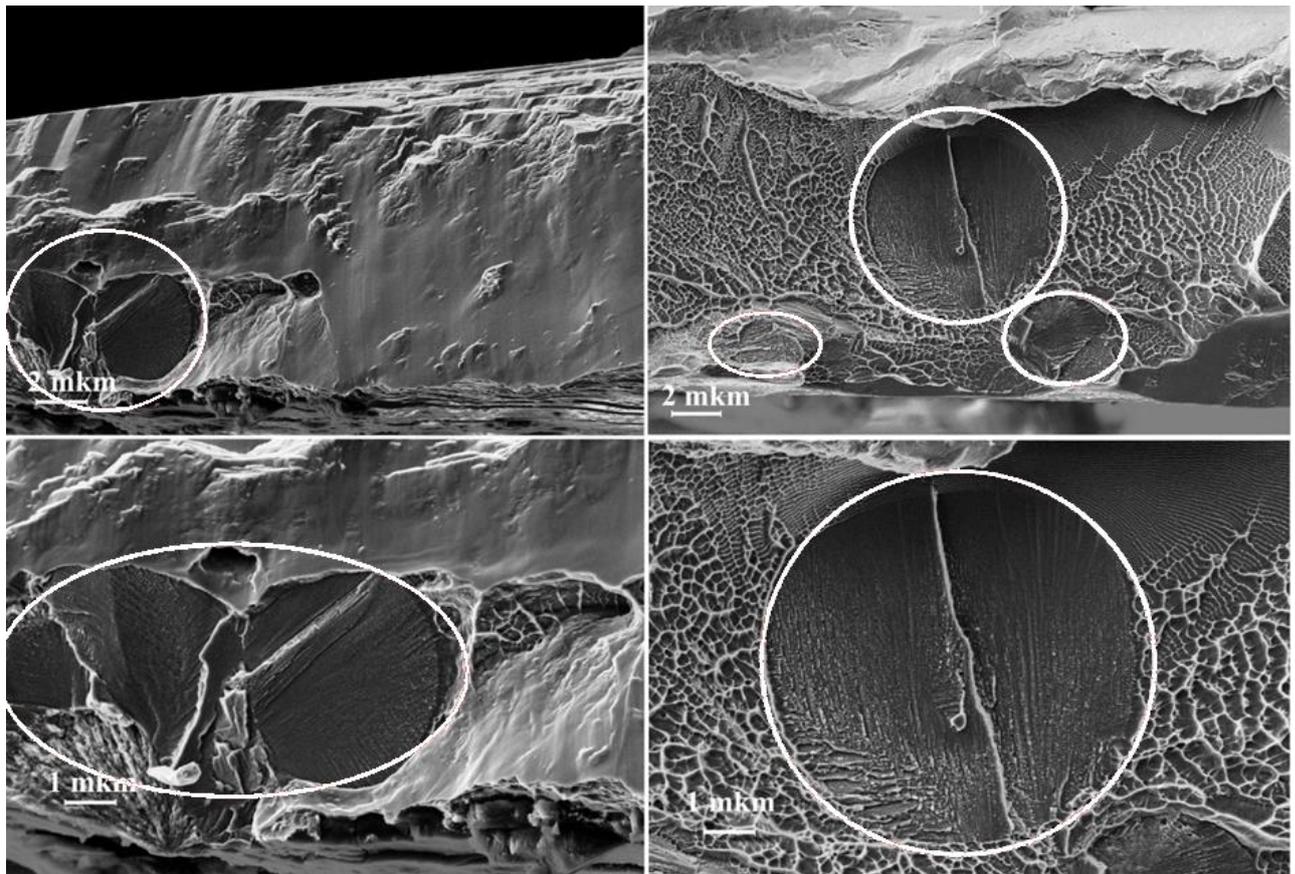


Рис. 2. Сферические кристаллические включения (выделены красным), наблюдаемые на торце $\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$

Результаты рентгеноструктурного анализа (Рисунок 3) и подтверждают, как наличие стратификации структуры по толщине [2], в виде увеличения концентрации “кристаллической” фазы у контактной стороны, так и зависимость структуры образца, а именно, увеличение количества “кристаллической” фазы, при уменьшении процентного содержания ниобия в сплаве [3–6].

Отдельно стоит остановиться на круглых кристаллических включениях, отлично видных на Рисунке 2 для образца $\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$, структура торца которого при отжиге до 700°C подробно показана на Рисунке 4.

Все они характеризуются аналогичным внешним видом и формой, внутри имеют круглое включение (“ядро”) размером $\sim 1\text{--}2$ мкм, отличающееся по контрасту и морфологии. Одно из таких кристаллических включений, лежащее на краю контактной поверхности торца $\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$, для последующего РЭМ - исследования было подготовлено с помощью ФИП, показано на Рисунке 5. Данное включение является объёмным, имеет форму близкую к сферической; при этом, является однородным по структуре (Рисунок 5б) и явно отличается по морфологии от закристаллизовавшейся аморфной матрицы.

Для отожжённых образцов были получены профили распределения элементов, как по толщине (Рисунок 6) так и для некоторых неоднородностей. Показано: элементный состав исследованных образцов изотропен по толщине. Та же однородность распределения элементов, входящих в состав сплава, характерна

и для образцов в исходном состоянии. Стоит отметить, что сферические включения, как и их “ядро” идентичны по элементному составу (Рисунок 6в).

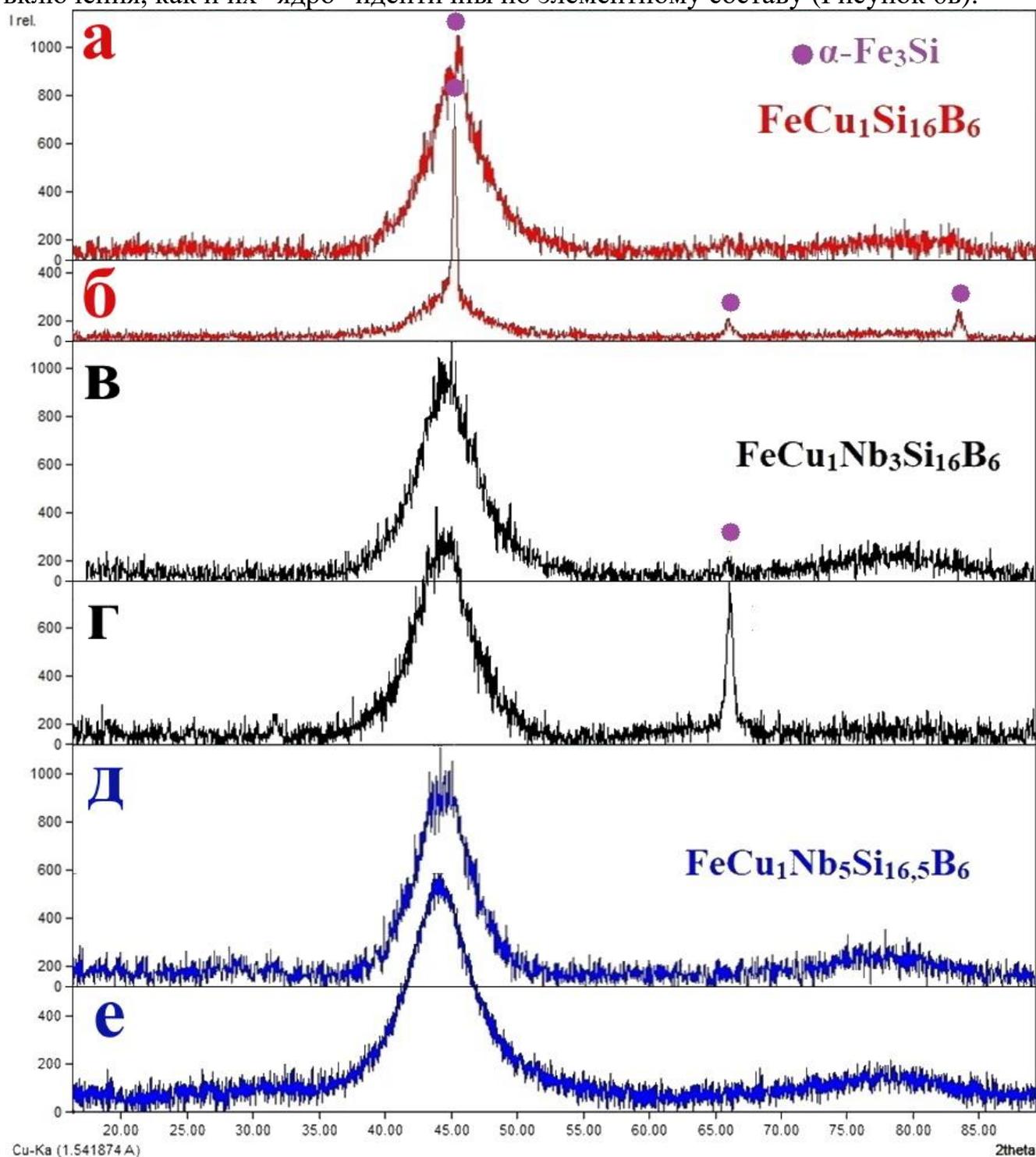


Рис. 3. Профили рентгенограмм, полученные с контактной (б, г, е) и свободной (а, в, д) сторон для 1-ой серии образцов

Таким образом, несмотря на прошедшие процессы структурной релаксации, вплоть до перехода в кристаллическое состояние, при отжиге до $700^\circ C$, характер распределения элементов в исследованных сплавах остался однородным

(изотропным). Элементный состав визуализированных включений не отличается от основной матрицы.

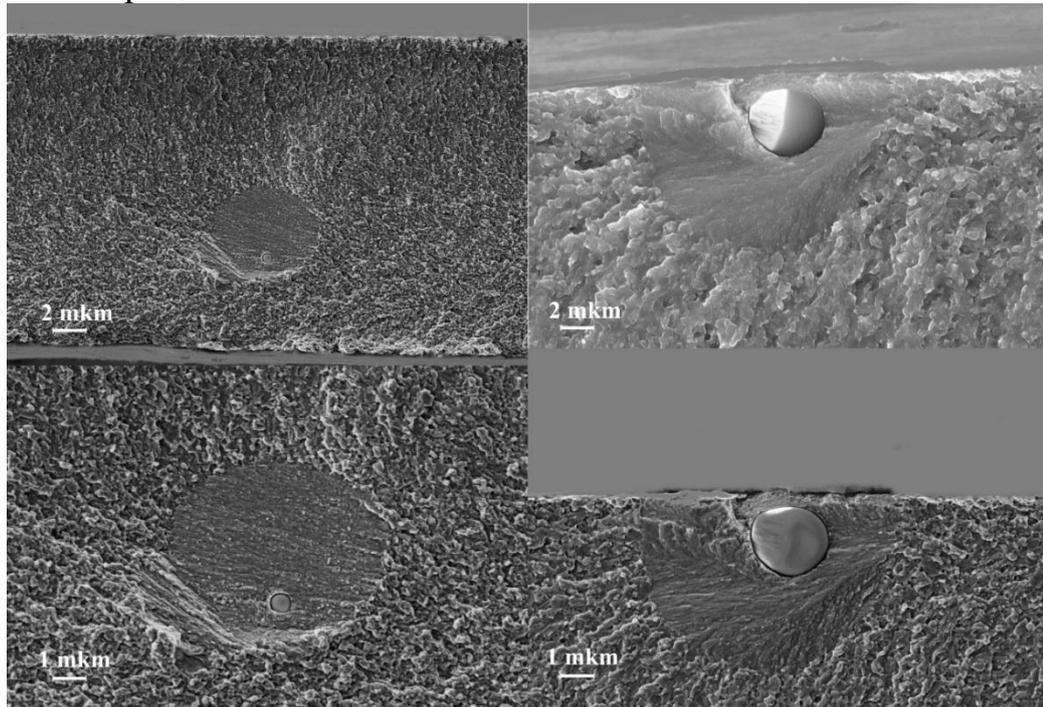


Рис. 4. РЭМ-изображения сферических кристаллических включений в образце $\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$ при отжиге до 700°C

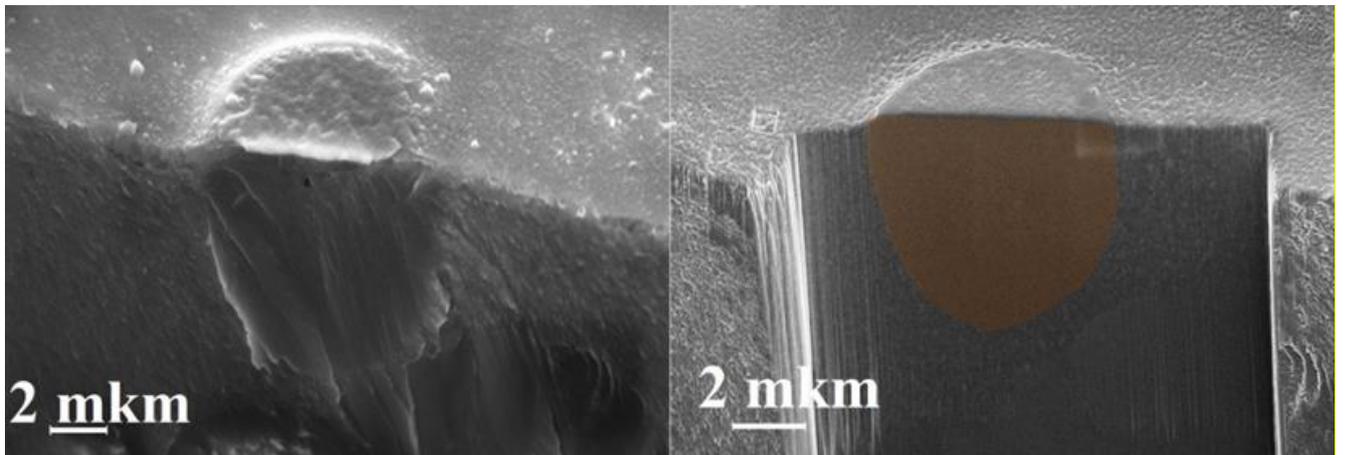


Рис. 5. РЭМ-изображения сферического кристаллического включения в образце $\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$ при отжиге до 700°C

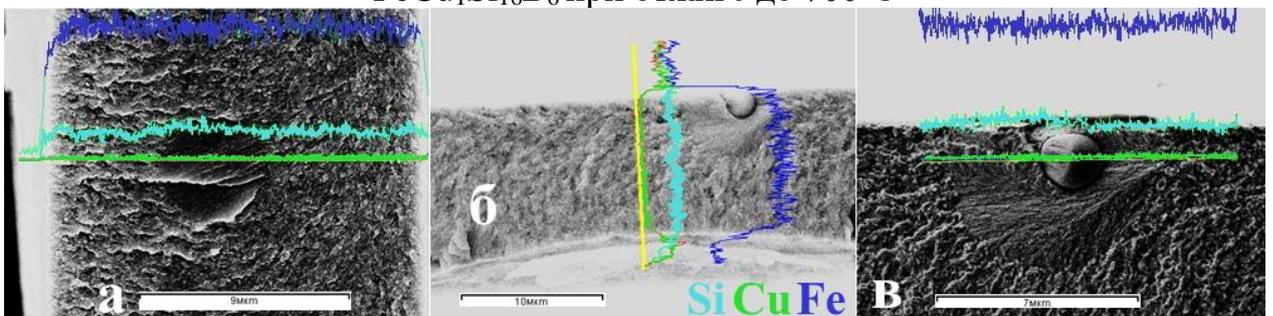


Рис. 6. Результаты измерения концентрации элементов методом EDX вдоль линии, проходящей через сферическое включение (а,в), вдоль линии по всей толщине образца $\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$ (б)

Детальное исследование структуры образцов первой серии, результаты которого представлены на Рисунке 7, проведено с использованием просвечивающего электронного микроскопа FEI Titan 80-300, образцы для которого были подготовлены с помощью ФИП (Глава 2).

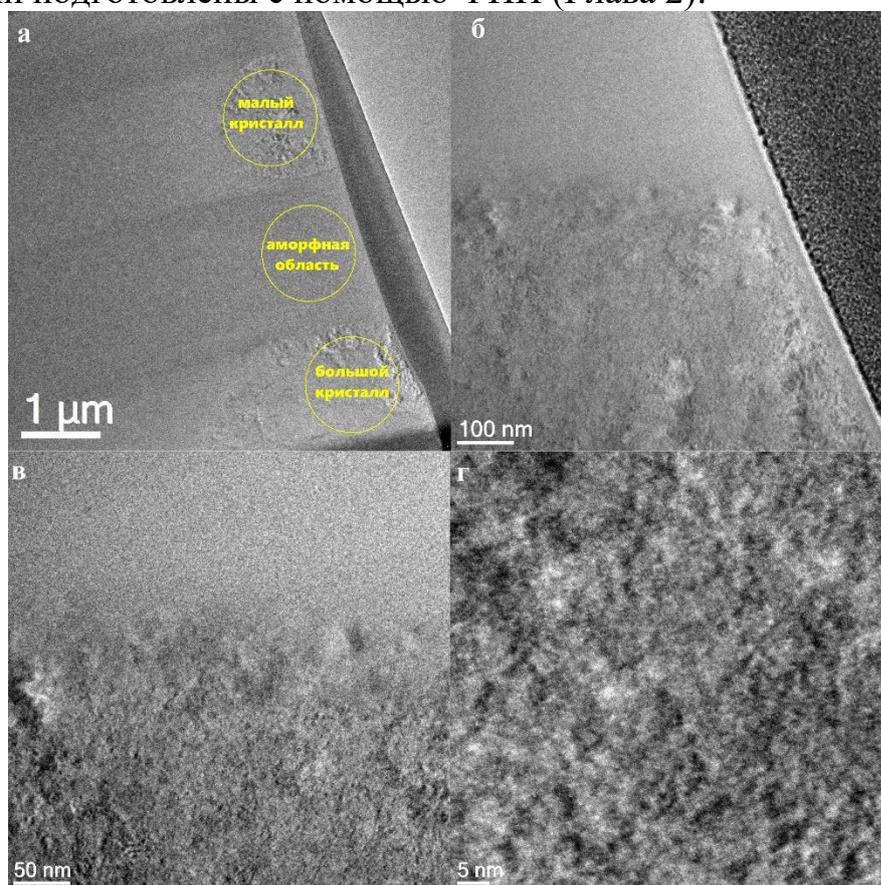


Рис. 7. ПЭМ - изображения образца $\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$, полученные с области вблизи контактной стороны: общий вид (а), граница аморфной области и кристаллической (б), граница аморфной области и кристаллической при большем увеличении (в), кристаллическая область при большем увеличении (г)

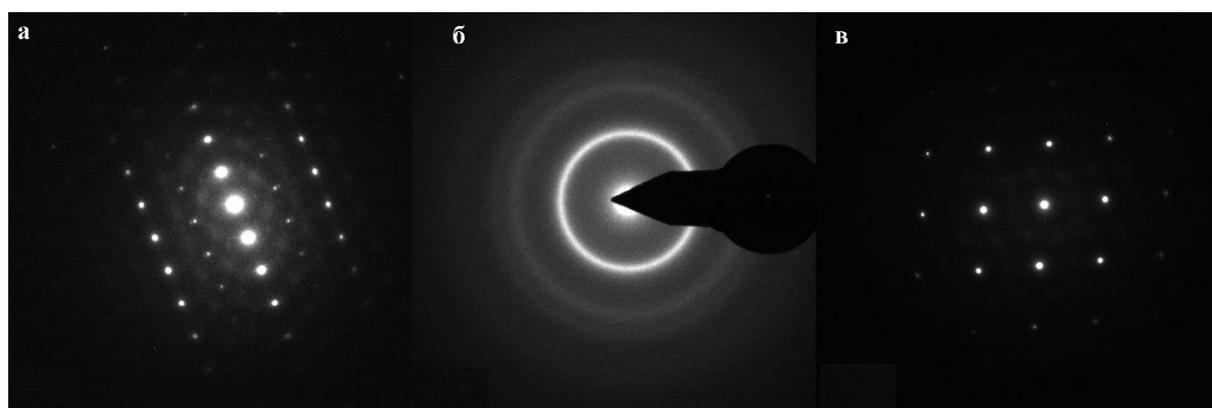


Рис. 8. Картины электронной дифракции образца $\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$: большой кристалл (а), аморфная область (б), малый кристалл (в). Все рефлексы принадлежат кристаллической фазе $\alpha\text{-Fe}$

На Рисунке 7а отчетливо видны микронные области, отличающиеся контрастом от аморфных областей. Для точной идентификации с областями,

отмеченных на Рисунке 7а, были получены картины электронной дифракции, представленные на Рисунке 8. Области, обозначенные как “малый кристалл” и “большой кристалл”, являются микрокристаллами с постоянной решетки α -Fe, что отлично согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа (Рисунок 3).

Судя по расшифровке картин электронной дифракции образца, основная кристаллическая фаза — это твердый раствор α -Fe (Fe_3Si), что подтверждается литературными данными [5; 7], а также однородностью элементного состава по толщине, измеренного с помощью EDX. Это позволяет утверждать, что выделенные области на Рисунке 2 действительно являются кристаллической фазой данного сплава.

Таким образом, прямыми методами исследования сплавов типа Файнмет (просвечивающей и растровой электронной микроскопией подтверждено наличие аморфно-кристаллической структуры в образцах первой серии).

Далее в разделах 3.1-3.3 приведены результаты исследования влияния элементного состава сплавов на их структуру, магнитные свойства и процессы структурной релаксации

Показана обратная зависимость размера областей когерентного рассеяния (ОКР) от процентного содержания ниобия в сплаве, максимальный размер ОКР наблюдается при содержании меди в образцах 1 ат. %, а оптимальным содержанием металлоидов (ОКР аморфной фазы около 1,5 нм) является значение около 21,5 ат. %.

Для детального анализа процессов структурной релаксации сплавов на основе Fe был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Экспериментально установлено, что увеличение концентрации ниобия в сплавах Fe-(Cu, Nb)-(B, Si) в диапазоне от 0% до 5%, во-первых, линейно повышает температуру начала кристаллизации (Таблица 2); во-вторых, уменьшает размер и количество кристаллической фазы в исходном состоянии (Рисунки 1, 3). Обнаружено: увеличение процентного содержания меди в образцах приводит к уменьшению температуры начала кристаллизации. При этом изменение концентрации Cu с 1 до 1,5 ат. % не влияет на кинетику структурной релаксации до 700°C.

Изменение содержания аморфизатора (B, Si) в сплавах с 19 до 21,5 ат. % незначительно повышает термическую стабильность сплава и оставляет схожей кинетику структурной релаксации до 700°C, количество аморфизатора, равное 26 ат. %, приводит к уменьшению температуры второго пика на 50°C, появлению скачков теплоемкости для первого и второго пиков, а также возникновению третьего, высокотемпературного (765°C), эндотермического пика, которого не наблюдалось в других исследованных образцах. При этом структура обнаруженных кристаллов для всех образцов является подобной.

Таблица 2. Температуры начала процесса выделения теплоты (T_{onset}) и максимума пика (T_{max})

Образец	T_{onset1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset3} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max3} ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$	443	452	541	549	-	-
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$	515	534	715	723	-	-
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_5\text{Si}_{16}\text{B}_6$	551	570	704	711	-	-
$\text{FeCu}_{0,2}\text{Nb}_3\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$	594	600	-	-	-	-
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$	516	534	714	722	-	-
$\text{FeCu}_{1,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$	515	534	710	721	-	-
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{14}\text{B}_5$	488	534	705	717	-	-
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_8$	536	528	704	704	-	-
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_{13}$	554	567	651	667	765	815

Выявлено влияние содержания ниобия на магнитные характеристики изученных сплавов: значения полей насыщения (H_s) и коэрцитивной силы (H_c) в исходном состоянии (Таблица 3) при этом зависимости от концентрации Cu в пределах (0,2 – 1,5) ат. %, или металлоидов (Si, B) в пределах (19 – 26) ат. %, не наблюдается. Отжиг исследованных образцов до 700°C приводит к увеличению прямоугольности петли гистерезиса, при этом образцы, в основной своей массе, сохраняют магнитную мягкость ($H_c < 1\text{Э}$); сплавы $\text{FeCu}_{0,2}\text{Nb}_3\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$, ($H_c = 6,5\text{Э}$) и $\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$ ($H_c = 53\text{Э}$) не представляют интереса как магнитомягкие материалы.

Таблица 3. Поля насыщения и коэрцитивная сила

Образец	H_s , Э	H_c , Э	H_s 700, Э	H_c 700, Э
$\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$	550	1,2	750	53
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$	400	0,25	250	0,18
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_5\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$	410	0,34	250	0,13
$\text{FeCu}_{0,2}\text{Nb}_3\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$	400	0,49	400	6,5
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$	400	0,25	250	0,18
$\text{FeCu}_{1,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$	400	0,49	250	0,28
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{14}\text{B}_5$	480	0,98	600	0,34
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_8$	400	0,3	600	0,19
$\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_{13}$	440	0,16	600	0,67

На Рисунке 9 приведены результаты измерения коэрцитивной силы образца $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$ циклически отожженного (Глава 2) до различных температур. Уменьшение коэрцитивной силы с ростом температуры, вплоть до 450°C коррелирует с процессами структурной релаксации в рамках аморфного состояния быстрозакаленных сплавов. Интересным является факт минимального значения H_c при $T = 500^{\circ}\text{C}$. Таким образом, отжиг до температур, исключаящих кристаллизацию данных сплавов, но близких к критическому значению, увеличивает магнитную мягкость аморфно-нанокристаллических сплавов [8].

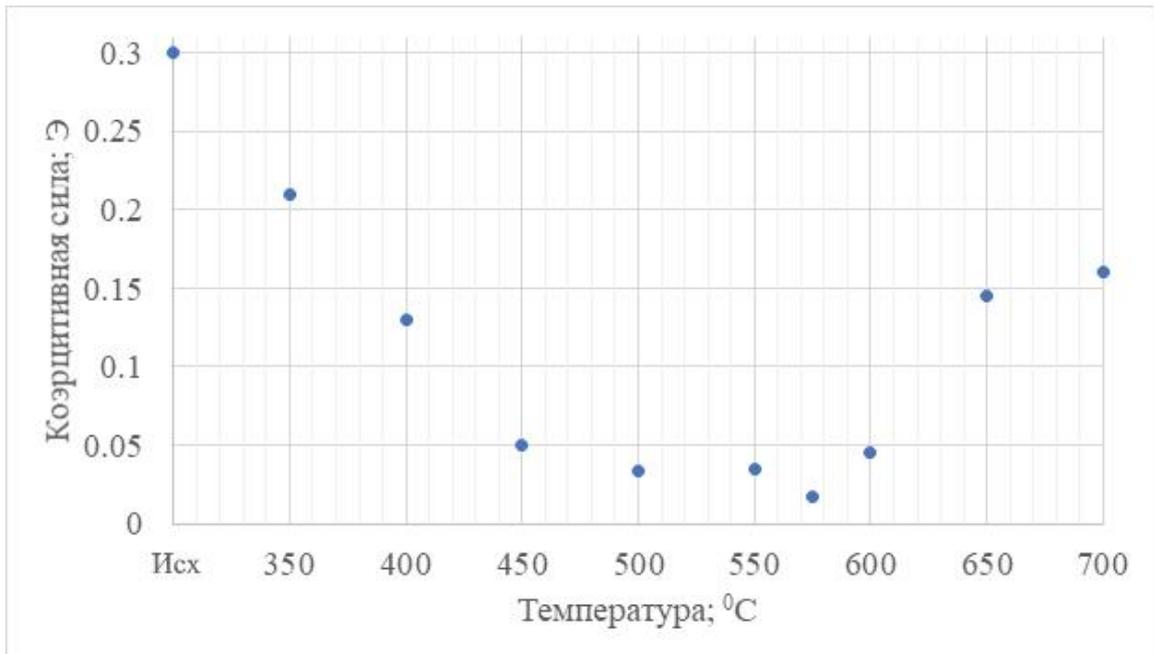


Рис. 9. Зависимость коэрцитивной силы от температуры отжига для образца FeCu₁Nb₃Si₁₆B₆

На Рисунке 10 представлены температурные зависимости относительной намагниченности (I_s – намагниченность насыщения при данной температуре, I_{s0} – намагниченность насыщения при комнатной температуре; термомагнитные кривые сняты при внешнем магнитном поле 900 Э).

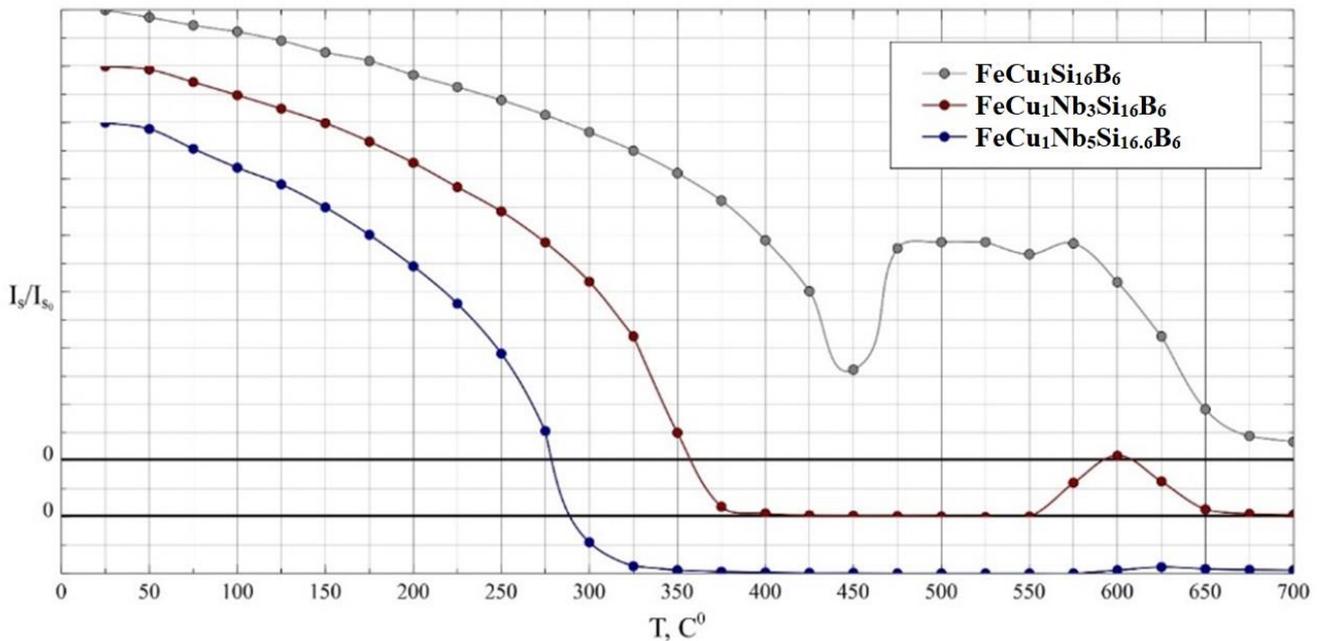


Рис. 10. Термомагнитные кривые для 1-ой серии образцов в зависимости от концентрации Nb

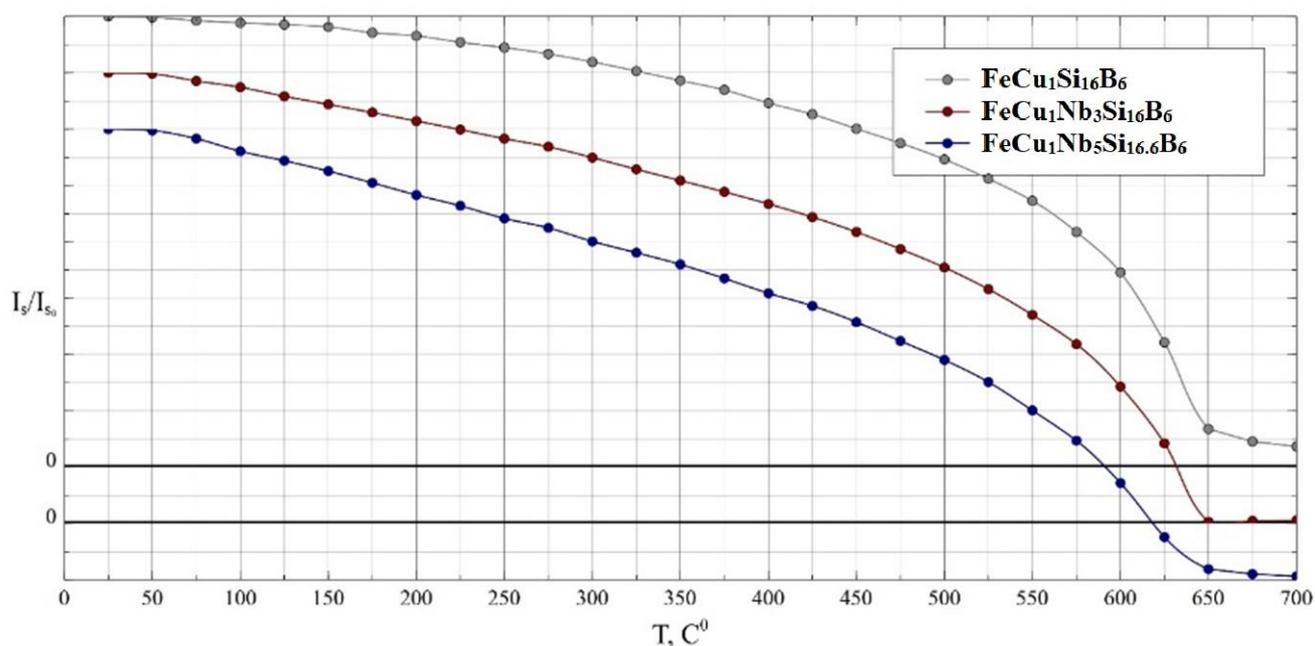


Рис. 11. Термомагнитные кривые для образцов в зависимости от концентрации Nb при втором отжиге

Вид термокривых, является типичным для ферромагнетиков: намагниченность насыщения монотонно уменьшается и при некоторой температуре, трактуемой как температура Кюри аморфной фазы, образцы переходят в парамагнитное состояние. Температуры Кюри аморфной и кристаллической фаз, а также температуры начала кристаллизации приведены в Таблице 4.

Температура Кюри аморфной фазы $T_c^{ам}$ увеличивается с ростом концентрации Nb. Для образца $FeCu_1Si_{16}B_6$ не выявлено перехода в парамагнитное состояние (Рисунок 10): при $T \sim 450^\circ C$ ($T_{кр}$) дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением относительной намагниченности сплава, что связано с началом кристаллизации. Таким образом, $T_{кр} < T_c^{ам}$ для данного сплава.

Таблица 4. Температуры фазовых переходов определенные по термомагнитным кривым

Лента	$T_c^{ам}, ^\circ C$	$T_{кр}, ^\circ C$	$T_c^{кр}, ^\circ C$
$FeCu_1Si_{16}B_6$	–	450	–
$FeCu_1Nb_3Si_{16}B_6$	350	550	650
$FeCu_1Nb_5Si_{16.5}B_6$	400	575	–
$FeCu_{0.2}Nb_3Si_{16.5}B_6$	400	600	675
$FeCu_1Nb_3Si_{16}B_6$	400	550	650
$FeCu_{1.5}Nb_3Si_{16.5}B_6$	400	500	650
$FeCu_1Nb_3Si_{14}B_5$	350	500	680
$FeCu_1Nb_3Si_{13.5}B_8$	340	550	650
$FeCu_1Nb_3Si_{13}B_{13}$	400	575	–

После повторного отжига (Рисунок 11) поведение намагниченности с ростом температуры схоже с поведением кристаллических образцов: магнитный момент

монотонно уменьшается вплоть до нуля ($\text{FeCu}_1\text{Nb}_5\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$) или низких значений ($\text{FeCu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$, $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$).

В заключении приводятся основные выводы диссертации:

- 1) Предложен метод подготовки образцов для наблюдения торцов спиннингованных лент в сканирующем электронном микроскопе, отработаны режимы ионного травления для утонения спиннингованных лент для просвечивающего электронного микроскопа. Установлено отличие характеристик структуры на морфоуровне и нанометровом диапазоне в областях вблизи поверхностей раздела.
- 2) Анализ терموкривых (метод дифференциальной сканирующей калориметрии), включающий расчеты удельной максимальной мощности, выделяемой на соответствующем этапе кристаллизации, удельной суммарной теплоты и удельной суммарной теплоты, выделенной образцом за время кристаллизации, позволил определить степени нестабильности сплавов типа файнмет и сценарии их перехода в равновесное состояние.
- 3) Обнаружено экспериментально, с использованием методов электронной микроскопии, и подтверждено аналитически (анализ DSC-кривых) на примере системы $\text{Fe}-(\text{Cu},\text{Nb})-(\text{Si},\text{B})$, что процессы структурной релаксации быстрозакаленных сплавов ограничиваются пределами аморфно-нанокристаллического или кристаллического состояния, переход в которое носит многоступенчатый характер.
- 4) Экспериментально показана возможность контроля наличия двух структурных составляющих – аморфной и нанокристаллической – в сплавах типа файнмет по сценарию процессов структурной релаксации
- 5) Установлены критические температуры фазовых переходов. Различие в значениях этих температур связано с разным структурным состоянием сплавов. Установлена однородность состава по толщине для всех исследованных сплавов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах, входящих в базы цитирования Scopus Web of Science:

1. **Tkachev V.V.**, Крайнова G.S., Polyansky D.A., Plotnikov V.S., Dubinets A.V. Surface Irregularities and Magnetism in Amorphous Metal Foils on Fe Basis // Solid State Phenom. 2016. Vol. 245. P. 223–229.
2. Ильин Н.В., Цесарская А.К., **Ткачев В.В.**, Иванов В.А., Фролов А.М., Должиков С.В., Крайнова Г.С., Плотников В.С. Влияние состава на процессы структурной релаксации аморфных сплавов на основе железа // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 3. С. 415-418. DOI: 10.7868/S0367676517030164 .
3. Ильин Н.В., **Ткачев В.В.**, Федорец А.Н., Цесарская А.К., Иванов В.А., Кучма А.С., Фролов А.М., Должиков В.С., Крайнова Г.С., Плотников В.С. Магнитные свойства аморфно-нанокристаллических сплавов на основе железа с различным содержанием ниобия в процессах структурной релаксации // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 7. С. 951-954.
4. Пустовалов Е.В., Модин Е.Б., Фролов А.М., Косовец А.С., Кондриков Н.Б., Карпович Н.Ф., Пячин С.А., Должиков С.В., Крайнова Г.С., Плотников В.С., **Ткачев В.В.**, Федорец А.Н., Ильин Н.В. // Влияние технологических условий получения аморфных сплавов CoNiFeSiB на их структуру и свойства // Поверхность. 2019. № 7. С. 42-50.

Свидетельства о регистрации программы для ЭВМ:

1. Программа для исследования изображений микроструктур с помощью вейвлет-анализа (Microsturctures wavelet analysis): Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / **Ткачев В.В.**, Плотников В.С., Петров К.А., Кириллова Т.С., Смехун Я.А. — № 2017612121; заявл. 22.12.2016; зарегистр. 15.02.2017.
2. Исследование изображений микроструктур с помощью фрактального анализа (Fractal analysis of microsturctures): Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / **Ткачев В.В.**, Плотников В.С., Федорец А.Н., Полищук С.В. — № 20196616026; заявл. 25.04.2019; зарегистр. 16.05.2019.

Опубликованные тезисы докладов:

1. Полянский Д.А., **Ткачев В.В.** Поверхностные неоднородности аморфных металлических фольг // Материалы 57-й Всероссийской научной

- конференции “Фундаментальные и прикладные вопросы естествознания” 2014.Т.3 С.134-135.
2. Кириллов А.В, Модин Е.Б., Пустовалов Е.В., Федорец А.Н., Дубинец А.В., **Ткачев В.В.**, Плотников В.С. Исследование методом атомно-силовой микроскопии структуры аморфных и нанокристаллических сплавов на основе металлов группы железа при термическом воздействии // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел: Тезисы докладов Черногловка: 2015. С. 290-291.
 3. Полянский Д.А., **Ткачев В.В.**, Г.С.Крайнова, В.С.Плотников, А.В. Дубинец, Н.В.Ильин Мезоструктура поверхности аморфных металлических фольг на основе Fe // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел: Тезисы докладов Черногловка: 2015. С. 354-355.
 4. **Ткачев В.В.**, Крайнова Г.С., Котвицкий А.Н., Полянский Д.А., Иванов В.А., Плотников В.С. Особенности структуры и свойств быстрозакаленных сплавов на основе железа // Восемнадцатый междисциплинарный, международный симпозиума "Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-18). Владивосток. 2015. С. 136-138.
 5. **Ткачев В.В.**, Полянский Д.А., Плотников В.С., Крайнова Г.С., Цессарская А.К., Федорец А.Н. Поверхностные и объемные неоднородности быстрозакаленных металлических сплавов // Материалы XXVI-й Российской конференции по электронной микроскопии г.Москва Зеленоград 2016. С. 230-231.
 6. Ильин Н.В., Цессарская А.К., **Ткачев В.В.**, Иванов В.А., Фролов А.М., Должиков С.В., Крайнова Г.С., Плотников В.С. Влияние состава на процессы структурной релаксации аморфных сплавов на основе железа // ОМА-19 Труды симпозиума Выпуск 19 Том 1 г. Ростов-на-Дону 2016. С. 150-152.
 7. Dubinets A.V., Pustovalov E.V., Modin E.B., Fedorets A.N., **Tkachev V.V.**, Plotnikov V.S. Modeling of structures nanocrystalline and amorphous alloys // Solid State Phenomena. 2016. Vol. 245. P. 60-66 DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.245.60.
 8. Ильин Н. В., **Ткачев В.В.**, Цессарская А.К., Крайнова Г.С., Плотников В.С., Фролов А.М., Должиков С.В., Федорец А.Н. Магнитные свойства и особенности процессов структурной релаксации сплавов на основе железа // Материалы VI Международной молодежной научной школы-конференции, посвященной 75-летию НИЯУ МИФИ и 95-летию академика Н.Г. Басова: Москва: 2017 С.310-311.

9. Цесарская А.К., **Ткачев В.В.**, Ильин Н.В., Крайнова Г.С., Плотников В.С. Особенности поведения структуры и магнитных свойств аморфных металлических сплавов системы Fe-Cu-Nb-Si-B при изменении содержания Nb в сплаве // Физика и технология наноматериалов и структур: сборник научных статей 4-й Международной научно-практической конференции (23-25 мая 2017 года); Юго-Зап. гос. ун-т., в 2-х томах, Том 2, Курск: ЗАО «Университетская книга», 2017. С.346-349.
10. Фролов А.М., **Ткачев В.В.**, Крайнова Г.С., Должиков С.В., Федорец А.Н., Пустовалов Е.В., Ильин Н.В., Цесарская А.К. Идентификация аморфного состояния по СЭМ изображениям микрорельефа в зависимости от технологии спиннингования // 2-й Международный форум «Техноюнити – Электронно-лучевые технологии для микроэлектроники». Тезисы докладов – Черногловка, «Богородский печатник», 2017, С.117.
11. Fedorets A.N., Pustovalov E.V., Plotnikov V.S., Modin E.V., Kraynova G.S., Frolov A.M., **Tkachev V.V.**, Tsesarskaya A.K. Crystallization processes in an amorphous Co-Fe-Cr-Si-B alloy under isothermal annealing // AIP Conference Proceedings. 2017. 1874. статья № 040008. DOI: 10.1063/1.4998081
12. Frolov A.M., **Tkachev V.V.**, Fedorets A.N., Pustovalov E.V., Kraynova G.S., Dolzhikov S.V., Ilin N.V., Tsesarskaya A.K. Dependency Properties of the Amorphous Alloy Co₅₈Ni₁₀Fe₅Si₁₁B₁₆ on Technological Parameters of Spinning // AIP Conference Proceedings. 2017. 1874. статья № 040009. DOI: 10.1063/1.4998082
13. **Tkachev V.V.**, Tsesarskaya A.K., Ilin N.V., Kraynova G.S., Fedorets A.N., Plotnikov V.S., Polyanski D.A. The microstructure and magnetic properties of the Fe-Cu-Nb-Si-B finemets with different copper content // AIP Conference Proceedings. 2017. 1874. статья № 040051. DOI: 10.1063/1.4998124
14. Гридасова Е.А., Никифоров П.А., Нисаев И.П., Гришин А.В., Сухорада А.Е., Тальских К.Ю., **Ткачев В.В.** Изменение структуры малоуглеродистой стали при высокочастотных воздействиях // Внедрение современных конструкций и передовых технологий в путевое хозяйство. 2017. Т. 11. № 11 (11). С. 30-36.
15. Фролов А.М. **Ткачев В.В.**, Крайнова Г.С., Должиков С.В., А.Н.Федорец, Е.В.Пустовалов, Н.В.Ильин, А.К.Цесарская Идентификация аморфного состояния по СЭМ изображениям микрорельефа в зависимости от технологии спиннингования // 2-й Международный форум «Техноюнити – Электронно-лучевые технологии для микроэлектроники». Тезисы докладов – Черногловка, «Богородский печатник», 2017, С.117.
16. Pustovalov E.V., Fedorets A.N., Modin E.V., **Tkachev V.V.**, Plotnikov V.S. 3D

- Structure Revealing of Thin Films by Means of Focal Series // Defect and Diffusion Forum. 2018. Vol. 386. P. 332-337. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.386.332
17. Tsesarskaya A.K., **Tkachev V.V.**, Ilin N.V., Kraynova G.S., Plotnikov V.S. Structure and Magnetic Properties of Fe-Cu-Nb-Si-B with Various Niobium Concentration // Defect and Diffusion Forum. 2018. Vol. 386. P. 167-171. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.386.167
18. Pustovalov E.V., Fedorets A.N., **Tkachev V.V.**, Plotnikov V.S. Atomic Ordering and Disordering of Amorphous CoNiP Alloy // Defect and Diffusion Forum. 2018. Vol. 386. P. 377-382 doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.386.377
19. **Ткачев В.В.**, А.К.Цесарская, Н.В.Ильин, Крайнова Г.С., Иванов В.А., В.С. Плотников, А.Н.Федорец, Н.Ф.Карпович Особенности структуры и магнитных свойств аморфных металлических сплавов системы Fe-Cu-Nb-Si-B при изменении содержания аморфизаторов // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: М54 сб. докл. XIII Междунар. Конф., Минск, 16-19 окт. 2018 91 с.
20. **Tkachev V.V.**, Tsesarskaya A.K., Fedorets A.N., Polyanskii D.A., Kraynova G.S., Plotnikov V.S. Phase structure features of amorphous iron-based metal foils with different copper contents // The Fourth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok, Russia, September 23–28, 2018: Proceedings. – Vladivostok: Publishing House of the Far Eastern Federal University, 2018. – 187 p.
21. Фролов А.М., Ансович А.В., Крайнова Г.С., **Ткачев В.В.**, Должиков С.В. Морфология поверхностей спиннингованных лент Fe-Si-B(Cu, Nb) с разным содержанием ниобия // Материалы Международной научно-технической конференции, 19 – 23 ноября 2018 г. 183 с.

Список литературы

1. Большаков И.В. Атлас структур металлов и сплавов / И.В. Большаков, Г.В. Сухомлин, Д.В. Лаухин. – Днепропетровск: ГВУЗ “ПГАСА,” 2010. – 174 с. – 978 - 966 - 323 - 0 - 62 - 7.
2. Silveyra J.M. Domain imaging in FINEMET ribbons / J.M. Silveyra, G. Vlasak, P. Svec, D. Janickovic, V.J. Cremaschi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – Vol. 322. – № 18. – P. 2797-2800. – 10.1016/j.jmmm.2010.04.030.
3. Фролов А.М. Структурно-морфологические корреляции в процессе спиннингования лент Fe-Cr-B, Fe-B / А.М. Фролов. – Диссертация на соискание уч. степени к.ф.-м.н., 1999, 199 с.
4. Крайнова Г.С. Структурно-морфологические корреляции в процессе спиннингования лент Fe-Cr-B, Fe-B / Г.С. Крайнова, А.М. Фролов, А.Г. Агеенко, В.В. Юдин // *Материаловедение*. – 2001. – № 11. – с.37.
5. Wojciechowski K. Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors. Vol. 184 / K. Wojciechowski. – 2005. – 241-252 p. – 1-4020-2963-2.
6. Blázquez J.S. Influence of Cu addition on the magnetic and magnetotransport properties of HITPERM-type alloys / J.S. Blázquez, V. Franco, A. Conde, L.F. Kiss // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vol. 262. – № 1. – P. 170-173. – 10.1016/S0304-8853(03)00044-1.
7. Мушников Н.В. Магнитные свойства и структура нанокристаллических сплавов типа файнмет с различным содержанием железа / А.П.Потапов, Д.А. Шишкин, А.В. Протасов, О.А. Головня, Н.Н. Щеголева, В.С. Гавико, К.Ю.Шуняев, В.А. Быков, Ю.Н. Стародубцев, В.Я. Белозеров // *Физика металлов и материаловедение*. – 2015. – Т. 116. – №7. – С.701-708. – 10.7868/S0015323015070104.
8. Ершов Н.В. Влияние кристаллизующего отжига под нагрузкой на магнитные свойства и структуру магнитомягкого сплава FeSiNbCuB, легированного хромом / Н.В. Ершов, В.И. Федоров, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, Д.А. Шишкин // *Журнал Технической Физики*. – 2017. – Vol. 59. – № 9. – P. 1724. – 10.21883/ftt.2017.09.44843.078.