

07,01

Влияние отжига под действием растягивающей нагрузки на структуру нанокристаллов в файнмете

© Н.В. Ершов¹, Ю.П. Черненко², В.И. Федоров², В.А. Лукшина¹, А.П. Потапов¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“,
Гатчина, Россия

E-mail: nershov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2014 г.
В окончательной редакции 7 апреля 2014 г.)

Исследовано влияние нанокристаллизующего отжига под действием растягивающей нагрузки на структуру нанокристаллов в магнитомягком сплаве Fe–Si–Nb–B–Cu (файнмет). Показано, что ОЦК решетка нанокристаллов α -FeSi растянута вдоль направления приложения нагрузки при отжиге и сжата в поперечном направлении. Нанокристаллы в файнмете обладают более высокой степенью анизотропии механических свойств, чем массивные кристаллы α -FeSi, поэтому соответствие между измеренными и рассчитанными величинами растяжения достигается только при значительном увеличении модулей упругости. Существенное изменение механических свойств кристаллов при их уменьшении до масштаба нанометров обусловлено влиянием окружающей нанокристаллы аморфной матрицы Fe(Nb)–B, имеющей высокую жесткость.

Работа выполнена при частичной поддержке Президиума РАН (проект № 12-П-23-2005).

1. Введение

Известно, что при отжиге ленты из аморфного сплава Fe–Si–Nb–B–Cu (файнмет), большая часть его объема преобразуется в нанокристаллы Fe–Si с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой и со средним размером 10–12 nm. Если отжиг проводится под действием растягивающей нагрузки, то решетка нанокристаллов после термообработки остается деформированной [1–5], что оказывает существенное влияние на магнитные свойства нанокристаллического магнитомягкого сплава [5–10]. Сохранение деформаций решетки нанокристаллов, по-видимому, обеспечивается жесткостью окружающей их аморфной матрицы. Остаточные деформации характеризуются следующими особенностями. Межплоскостные расстояния решетки увеличены вдоль направления приложения нагрузки при отжиге и сжаты (уменьшены) в поперечном направлении, а величина остаточных деформаций пропорциональна величине приложенного усилия. При этом деформация анизотропна: максимальные растяжения и сжатия наблюдаются вдоль оси $\langle 100 \rangle$, минимальные — вдоль оси $\langle 111 \rangle$. Величина деформаций растет с увеличением угла между вектором $[hkl]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$. Вдоль оси $\langle 100 \rangle$ относительное увеличение межплоскостных расстояний может достигать 1%.

Ранее структурное и магнитное состояния ленточных образцов магнитомягкого сплава Fe–Si–Nb–B–Cu с 6 at.% кремния исследовались после нанокристаллизации при температуре 550°C в постоянном магнитном поле — термомангнитная обработка (ТМО) (MFA — magnetic field annealing), в поле механических растягивающих напряжений — термомеханическая обработка

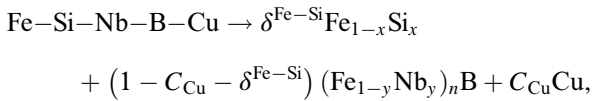
(TMexO) (TSA — tensile stress annealing), а также без внешних воздействий [10]. Было показано, что такие термообработки приводят к возникновению в образцах продольной магнитной анизотропии. При этом петля магнитного гистерезиса становится близкой к прямоугольной, а величина остаточной индукции возрастает практически до индукции насыщения. Для завершения процессов нанокристаллизации достаточно 20 min. В процессе TMexO магнитная анизотропия наводится за те же 20 min, а при ТМО для существенного снижения коэрцитивной силы требуется более продолжительная выдержка (до 60 min). После ТМО деформация решетки α -FeSi нанокристаллов не обнаружена, что может быть связано либо с ее отсутствием, либо с малостью ее величины. В образцах, подвергнутых отжигу под действием растягивающей нагрузки, выявлены анизотропные деформации решетки нанокристаллов, величина которых увеличивается пропорционально величине напряжения.

Цель исследования, результаты которого приводятся и обсуждаются в настоящей работе — детальное изучение механических свойств нанокристаллов на основании данных о деформации решетки нанокристаллов при TMexO, полученных с помощью рентгеновской дифракции, и выяснение особенностей, отличающих нанокристаллы Fe–Si от массивных кристаллов сплавов железо–кремний.

2. Образцы и методика эксперимента

Формирование нанокристаллического состояния при отжиге закаленной из расплава ленты можно описать

следующей формулой [7]:



где $\delta^{\text{Fe-Si}}$ — доля нанокристаллов фазы Fe-Si, x — концентрация кремния в нанокристаллах, C_{Cu} — концентрация меди в сплаве, y — концентрация ниобия, коэффициент n близок к стехиометрии $(\text{FeNb})_2\text{B}$ (например, $n \approx 2.2$). Во время нанокристаллизующего отжига [7] из аморфной фазы сначала образуются кластеры меди размером около 5 nm. В области между ними появляются центры кристаллизации ОЦК-Fe. В процессе отжига происходит зарождение и рост чрезвычайно мелких ОЦК-кристаллитов Fe-Si. В то время как формируется ОЦК-фаза Fe-Si, Nb и B исключаются из кристаллитов из-за их низкой растворимости в сплаве Fe-Si и обогащают остающуюся аморфную матрицу. Практически все атомы кремния вовлекаются в ОЦК-фазу Fe-Si. Обогащение B и, в частности, Nb все более стабилизирует аморфную матрицу и, следовательно, препятствует укрупнению ОЦК-зерен. Присутствие в ней ниобия препятствует образованию боридов железа. Изменения в структуре сплава прекращаются при достижении состояния с метастабильной двухфазной микроструктурой, состоящей из ОЦК-нанокристаллов Fe-Si, внедренных в аморфную матрицу $(\text{Fe}_{1-y}\text{Nb}_y)_n\text{B}$, содержащую также кластеры меди. Поскольку атомы железа распределяются между нанокристаллами и аморфной матрицей, концентрация кремния в нанокристаллах превышает его среднюю концентрацию X в сплаве. Например, в случае сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$, т.е. при $X = 6$, химический состав нанокристаллов можно оценить как $\text{Fe}_{0.915}\text{Si}_{0.085}$.

Образцы сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ в исходном состоянии были получены в виде лент методом быстрой закалки из расплава на вращающийся медный барабан. Затем образцы подвергались ТМехО, которая состояла в отжиге (20 min при 550°C) и охлаждении лент до комнатной температуры под действием растягивающей нагрузки. Процесс ТМехО описан в [5,10]. Один образец был отожжен при температуре 550°C без внешних воздействий. Все термообработки проводились на воздухе.

Для рентгенодифракционных исследований были приготовлены образцы из фрагментов лент длиной до 8–9 mm, которые наклеивались на оправки, имеющие форму тонких (0.3 mm) и узких (шириной 1 mm и диаметром 9 mm) колец, параллельно друг другу в несколько перекрывающихся слоев толщиной $\sim 40\text{--}50 \mu\text{m}$. Дифрактограммы измерялись на четырехкружном рентгеновском дифрактометре (ФГБУ ПИЯФ) в геометрии на просвет с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения (MoK_α , $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$) [5]. При сканировании вектор рассеяния все время оставался в плоскости образца и мог быть ориентирован вдоль или поперек оси лент вращением образца на угол 90°. Для каждого образца $\theta\text{--}2\theta$ -сканированием были получены две дифрактограммы, измеренные вдоль и поперек

ленты, т.е. параллельно и перпендикулярно направлению приложения растягивающей нагрузки при ТМехО. На дифрактограммах в интервале углов 2θ от 15 до 60° наблюдаются пики с миллеровскими индексами (110), (200), (211), (220), (310), (222) и (321), разрешенные для ОЦК-решетки $\alpha\text{-Fe(Si)}$.

Деформацию нанокристаллов можно охарактеризовать величиной изменения межплоскостных расстояний в ОЦК-решетке: $\Delta d_{hkl} = d_{hkl}^a - d_{hkl}^i$, где d_{hkl}^i и d_{hkl}^a — расстояния между плоскостями (hkl) после нанокристаллизации без внешних воздействий (i) и после нанокристаллизации под нагрузкой (a) соответственно. Значения d_{hkl}^i и d_{hkl}^a вычисляются из уточненных положений дифракционных пиков (hkl) . Относительные деформации решетки можно описать параметрами ε_{hkl} , определенными по формуле $\varepsilon_{hkl} = \Delta d_{hkl} / d_{hkl}^i$, принятыми в теории упругости. Позиции пиков (hkl) в дифракционной картине определяются методом наименьших квадратов, а их профиль описывается функцией псевдо-Войта, которая представляет собой линейную комбинацию функций Лоренца и Гаусса с одинаковой шириной на половине высоты. Каждый пик содержит вклады двух линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ в спектре MoK_α -излучения, т.е. представляет собой сумму двух функций псевдо-Войта.

Параметр решетки и межплоскостные расстояния d_{hkl}^i для недеформированных нанокристаллов определялись с помощью дифрактограмм образца сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$, прошедшего нанокристаллизацию без внешних воздействий. В образцах, подвергнутых ТМехО, растяжения и сжатия ОЦК-решетки нанокристаллов вычислялись из уточненных положений пиков в продольном и поперечном сканах соответственно [9]. Относительное значение остаточной деформации нанокристаллов (ε_{hkl}) было получено таким образом для разных векторов $[hkl]$ решетки, направленных вдоль и поперек ленты, т.е. для остаточных растяжений и сжатий решетки соответственно.

Поскольку деформации решетки нанокристаллов формируются во время отжига под действием приложенной к ленте растягивающей нагрузки, для выяснения особенностей механических свойств нанокристаллов нужно проанализировать и учесть детали процесса ТМехО. Ленточные образцы подвешиваются внутри цилиндрической печи. Процесс термомеханической обработки состоит в нагревании, отжиге и охлаждении образца, к которому в течение всего процесса приложено механическое напряжение, которое создается подвешенным на ленте грузом. Вес груза рассчитывается по следующей формуле: $P = \sigma S$, где σ — заранее заданная величина напряжения, S — сечение образца, рассчитанное из ширины и толщины, которые измерены до термообработки. При нагревании температура образца повышается от комнатной до заданной (например, до 550°C) за 5–7 min. При этой температуре образец выдерживается 20 min. Затем электропитание печи выключается, и образец охлаждается до комнатной температуры. Нагрузка снимается после охлаждения.

Во время отжига под нагрузкой в области нагрева происходит удлинение образцов в результате пластической деформации лент. На рис. 1 представлены процессы нагрева $T(t)$ и удлинения образцов $\Delta l(t)$ для растягивающих нагрузок, создающих расчетное механическое напряжение $\sigma = 100, 200, 400$ и 500 МПа. При напряжении 400 МПа подготовлены два образца, при 500 МПа — шесть образцов. Разные удлинения при одних и тех же значениях расчетного напряжения, по-видимому, являются следствием неточностей определения начального поперечного сечения, т.е. толщины и ширины ленты образца, или их же естественной неоднородности и соответствующего неточного вычисления массы растягивающего ленту при ТМехО груза P . В любом случае распределение удлинений позволяет оценить относительную погрешность определения как сечения, так и расчетного напряжения (около 10%).

Удлинение образца тем больше, чем больше напряжение. По мере удлинения уменьшается поперечное

сечение образца в зоне нагрева. Вес подвешенного груза не меняется, поэтому при уменьшении сечения образца растет напряжение, действию которого подвергается образец. Кривые на рис. 1 показывают, что основное удлинение приходится на период нагрева и несколько первых минут отжига при 550°C , т.е. удлинение происходит в пределах первых десяти минут процесса ТМехО. После этого длина образца меняется мало (не более 1 мм при $\sigma = 500$ МПа или менее чем на 5%). Поскольку основное удлинение и утонение образцов происходит за несколько первых минут после достижения температуры 550°C , большую часть времени отжига под нагрузкой в образце действует эффективное напряжение $\sigma_{\text{эф}}$.

Первоначально для контроля величины напряжения в образце ширины и толщины лент измерялись до и после отжига под нагрузкой [10]. Но оказалось, что метод измерения поперечных размеров лент не достаточно точный, поскольку ленты не являются идеально прямоугольными в сечении. При этом микрометр измеряет не средние, а внешние, т.е. наибольшие поперечные размеры ленты. Кроме того, микрометрический метод измерения не отличается высокой точностью измерений: при измерении толщины ошибка составляет около $0.5\ \mu\text{m}$ (относительная погрешность около 3%), при измерении ширины — 0.01 мм (относительная погрешность $\sim 1\%$). Поэтому сечение ленты, определенное как произведение ширины на толщину, скорее всего, имеет завышенную величину по сравнению с реальным средним сечением. Тем не менее было показано, что при ТМехО образцы утоняются. Их поперечное сечение уменьшается примерно одинаково по ширине и толщине ленты. Обнаружена линейная зависимость удлинения и величины эффективного напряжения $\sigma_{\text{эф}}$ от расчетного напряжения σ .

Для того чтобы наиболее точно определить значение действующего в образце во время ТМехО растягивающего напряжения была выполнена калибровка конечного сечения образца по результатам его взвешивания. Масса и плотность мерного отрезка ленты, прошедшего ТМехО, позволяют определить объем, а затем и среднее сечение ленты.

Сплав $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ по данным владельца торговой марки (Hitachi Metals, Ltd.) после нанокристаллизующего отжига имеет плотность $7.3\ \text{g/cm}^3$. При переходе от сплава фанмет традиционного состава к сплаву с пониженным содержанием кремния $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ его плотность изменяется. При этом действуют два разнонаправленных фактора. С одной стороны, замена атомов кремния более тяжелыми атомами железа увеличивает плотность материала. С другой стороны, параметр ОЦК-решетки нанокристаллов Fe–Si увеличивается [5]. За счет этого плотность нанокристаллов уменьшается.

Плотность кристаллов Fe–Si в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ при соответствующей концентрации кремния в них (около 19.2%) $\rho_{\text{cr}} = 7.32\ \text{g/cm}^3$ [11]. Это дает возможность рассчитать соотношение объемов

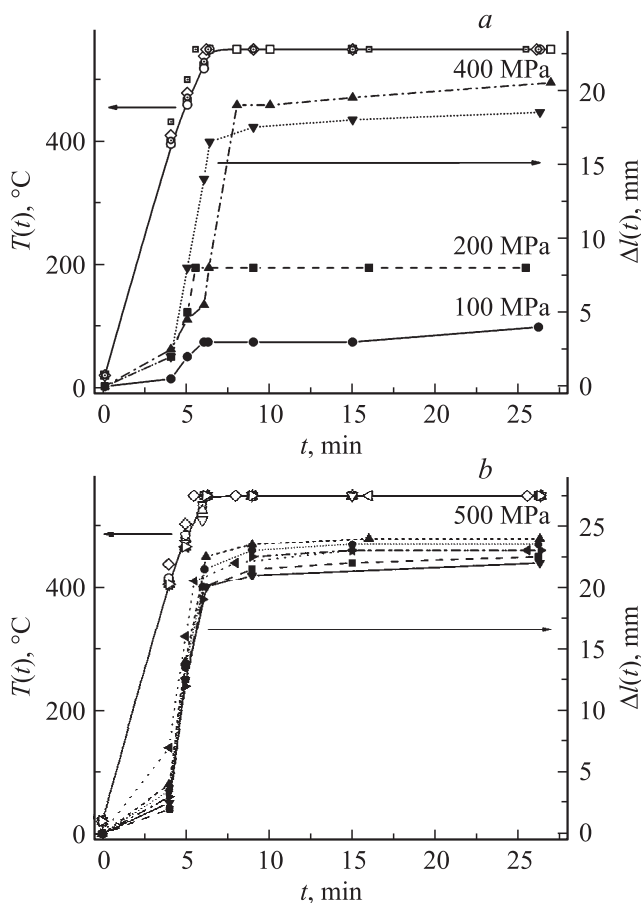


Рис. 1. Процессы нагрева $T(t)$ и удлинения $\Delta l(t)$ образцов при ТМехО. *a* для $\sigma = 100, 200$ и 400 МПа, *b* для $\sigma = 500$ МПа. Нагрев представлен точками, которые обозначены разными символами и соответствуют различным образцам. Точки соединены сплошной линией. Удлинение представлено точками, соединенными ломаными линиями (при 400 МПа приведены данные для двух образцов, при 500 МПа — для шести образцов).

Таблица 1. Образцы и параметры их термообработок: расчетное σ и эффективное σ_{eff} механические растягивающие напряжения, удлинение $\Delta l(\infty)$ после ТМехО (калибровка сечения, эффективного напряжения и удлинения производилась на образце № 4)

Номер образца	Параметры ТМехО		
	σ , МПа	$\Delta l(\infty)$, mm	σ_{eff} , МПа
1	100	4.0	93(6)
2	200	8.0	186(6)
3	400	18.5	430(6)
4	400	20.5	477(6)
5	500	24.0	558(6)

аморфной и кристаллической фаз v_{am} и v_{cr} по формуле

$$\frac{v_{\text{am}}}{v_{\text{cr}}} = \frac{\rho_{\text{cr}}}{\rho_{\text{fm}}} \left(1 + \frac{m_{\text{am}}}{m_{\text{cr}}} \right) - 1 = 0.3923,$$

где ρ_{cr} и ρ_{fm} — плотность кристаллической фазы и всего материала соответственно, m_{am} и m_{cr} — атомные массы аморфной, включая кластеры меди, и кристаллической фаз соответственно. Это означает, что аморфная фаза занимает около 28.2% от всего объема материала. Остальной объем (71.8%) занимают нанокристаллы.

При увеличении концентрации железа в материале за счет кремния, т.е. при переходе к составу $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$, объемная доля аморфной фазы (с кластерами меди) не изменится, а объем кристаллической фазы возрастет за счет увеличения параметра кристаллической решетки. При $X = 13.5$ ($C_{\text{Si}} = 0.192$) параметр ОЦК-ячейки $a_1 = 0.28417$ nm, при $X = 6$ ($C_{\text{Si}} = 0.085$) параметр ОЦК-ячейки $a_2 = 0.28630$ nm [5]. Происходит относительное увеличение объема в 1.023 раза. При этом плотность кристаллической фазы возрастает до $\rho_{\text{cr}} = 7.58$ g/cm³ [11]. Учет расширения решетки нанокристаллов дает для соотношения объемов $v_{\text{am}}/v_{\text{cr}} = 0.384$, поскольку имеется расширение решетки $v'_{\text{cr}} = v_{\text{cr}} \cdot 1.023$. Теперь плотность материала может быть рассчитана по формуле

$$\rho_{\text{fm}} = \rho_{\text{cr}} \frac{1 + (m_{\text{am}}/m_{\text{cr}})}{1 + (v_{\text{am}}/v_{\text{cr}})}.$$

Получается $\rho_{\text{fm}} = 7.50$ g/cm³.

После ТМехО масса образца длиной 100 mm составляла 0.0111 g. Зная плотность и объем ~ 0.00148 cm³, можно рассчитать сечение 0.0148 cm². Вес подвешенного груза 0.721 kg. Если расчетное напряжение σ , вычисленное по результатам измерений ширины и толщины образца до обработки, составляло примерно 390 МПа, то после ТМехО сечение уменьшилось (составило 0.0148 cm² или около 80% от исходного сечения, определенного с помощью измерений ширины и толщины ленты). Следовательно, эффективное напряжение достигло $\sigma_{\text{eff}} = 477$ МПа. Удлинение этого образца составило 20.5 mm.

Все образцы проходили термообработку в одинаковых условиях: 1) одинаковые температуры и продолжительность их воздействия; 2) одинаковые по протяженности и распределению повышенных температур области нагрева; 3) одинаковые условия (внешняя температура и продолжительность) охлаждения до комнатной температуры. Различались только приложенные нагрузки и удлинения лент. Удлинение ленты пропорционально приложенному растягивающему напряжению, поэтому для каждого образца эффективное значение напряжения рассчитано по данным для калибровочного образца (табл. 1).

3. Результаты и обсуждение

Относительные деформации межплоскостных расстояний, ε_{hkl} , рассчитанные из рентгеновских дифрактограмм по методике, описанной выше, возникшие в решетке нанокристаллов в результате отжига и охлаждения ленточного образца под действием растягивающего напряжения $\sigma_{\text{eff}} = 558$ МПа, показаны на рис. 2. Положительные значения деформаций, соответствующие продольным растяжениям, и отрицательные, соответствующие поперечным сжатиям, приведены в зависимости от угла Φ между направлением $[hkl]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$.

Ранее было отмечено [3], что чем больше угол Φ , тем больше деформируются межплоскостные расстояния в результате ТМехО. В направлении $\langle 111 \rangle$, когда угол $\Phi = 0^\circ$, в пределах точности эксперимента наблюда-

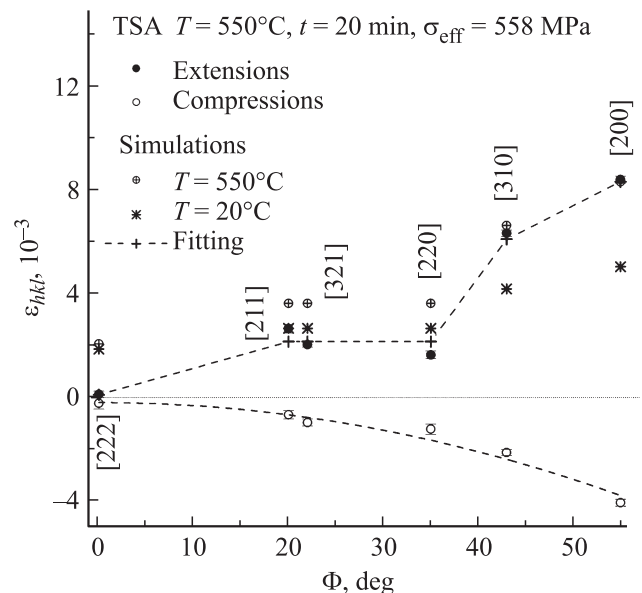


Рис. 2. Деформации $\varepsilon_{hkl}(\Phi)$ в направлениях $[hkl]$, определенные по положениям пиков в рентгеновской дифрактограмме образца, подвергнутого ТМехО под действием растягивающего напряжения 558 МПа, и рассчитанные для напряжения $\sigma_{\text{eff}} = 558$ МПа. Расчет выполнен для продольных растяжений при температурах $T = 20$ и 550°C с кристаллическими модулями упругости и их уточненными значениями (табл. 2).

Таблица 2. Компоненты тензора упругости c_{11} , c_{12} и c_{44} (GPa) и соответствующие коэффициенты податливости s_{11} , s_{12} и s_{44} (GPa⁻¹) массивных кристаллов сплава Fe_{0.915}Si_{0.085} при комнатной температуре (20°C) и температуре отжига при термомеханической обработке (550°C) [13] и нанокристаллов (NC) в сплаве Fe₈₁Si₆Nb₃B₉Cu₁ ($K_{ан}$ — константа анизотропии упругих свойств)

Объект	T, °C	Тензор упругости			Тензор податливости			K _{ан}
		c ₁₁	c ₁₂	c ₁₃	s ₁₁	s ₁₂	s ₄₄	
Кристалл	20	218	138	125	0.00903	-0.00350	0.00800	1.6
	550	183	136	112	0.01490	-0.00634	0.00889	2.4
NC	a	550	183	1230	0.01490	-0.00634	0.00082	26.1
	b	550	502	457	0.01490	-0.00710	0.00231	9.5

ются нулевые растяжения или сжатия. И наоборот, вдоль оси $\langle 100 \rangle$, когда $\Phi = 54.7^\circ$, получены наибольшие относительные деформации, которые пропорциональны приложенному в процессе ТМехО напряжению и могут достигать 1% при наибольших растягивающих напряжениях. Промежуточные и близкие значения деформаций ε_{hkl} наблюдаются вдоль направлений $[211]$, $[321]$ и $[220]$ при углах Φ , равных 19.5, 22.2 и 35.3° соответственно. Большую, но не превосходящую ε_{200} величину, имеет растяжение в направлении $[310]$, когда угол $\Phi = 43.1^\circ$. Следует отметить, что для зависимости поперечных деформаций сжатия решетки от угла Φ наблюдается аналогичная закономерность (рис. 2).

Полученные данные о сильной зависимости деформаций ε_{hkl} от угла Φ , т.е. от направления векторов $[hkl]$, показывают, что деформация исследуемых нанокристаллов анизотропна. Если рассматривать деформацию ε_{hkl} , как упругий отклик на приложенное растягивающее напряжение, то градиентом в этой зависимости является упругий модуль E_{hkl} в направлении $[hkl]$. В нанокристаллах наблюдается сильная анизотропия упругих свойств, когда модуль E_{111} в направлении $\langle 111 \rangle$ значительно больше, чем в других направлениях. Наименьшее значение имеет модуль E_{100} . Аналогичные результаты были получены для нанокристаллических сплавов других составов, также подвергнутых ТМехО. Для сплавов Fe_{87-X}Si_XB₉Nb₃Cu₁ ($X = 0-13.5$) они приведены в [5], а для сплавов Fe_{73.5}Si_XB_{22.5-X}Nb₃Cu₁ ($X = 9, 15.5$) и Fe_{77.5}B_{15.5}Nb₃Cu₁ — в [4].

Упругие свойства нанокристаллов следует сопоставить с аналогичными свойствами кубических кристаллов α -Fe(Si). Рассмотрим ОЦК-кристаллы в сплошной среде под действием растягивающих напряжений. Предположим, что деформации носят упругий характер, тогда для их описания применим закон Гука: деформация пропорциональна приложенному напряжению. В простейшем представлении для напряжения σ , действующего на изотропный твердый стержень, деформация $\varepsilon = \Delta l/l$, где Δl — приращение длины l . Согласно закону Гука,

$$\varepsilon = s\sigma,$$

где s — константа упругой податливости или податливость для данной конкретной системы напряжений и

данного направления деформации. Вместе с тем можно записать

$$\sigma = c\varepsilon \quad \text{и} \quad c = \frac{1}{s},$$

где c — константа упругой жесткости или просто жесткость (модуль Юнга).

Продольное напряжение в кристаллах σ_{along} , приложенное вдоль оси $[hkl]$, создает деформацию σ_{hkl} , равную

$$\varepsilon_{hkl} = S_{hkl}\sigma_{\text{along}}. \quad (1)$$

Здесь S_{hkl} — податливость в направлении $[hkl]$, которая для кубической решетки описывается выражением [12]

$$S_{hkl} = 1/E_{hkl} = s_{11} - 2\left(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44}\right)A_{hkl}, \quad (2)$$

где E_{hkl} — модуль упругости (Юнга), s_{11} , s_{12} и s_{44} — ненулевые компоненты тензора податливости. Множитель A_{hkl} зависит только от миллеровских индексов и определяется выражением

$$A_{hkl} = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2.$$

Таким образом, податливость в кубической решетке зависит от направления через множитель A_{hkl} . Его значение равно нулю для осей $\langle 100 \rangle$ и имеет максимальное значение, равное 1/3, в направлениях $\langle 111 \rangle$. Кроме того, имеются направления $\langle 110 \rangle$, $\langle 211 \rangle$, $\langle 321 \rangle$, для которых этот множитель равен 1/4, и направление $\langle 310 \rangle$, для которого $A_{310} = 0.09$.

Анизотропия податливости в кубических кристаллах в зависимости от направления проявляется следующим образом: величина $B = (s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})$ положительная (как, например, в случае α -FeSi), тогда податливость к приложенному напряжению, т.е. способность к изменению межплоскостных расстояний, будет максимальной вдоль $\langle 100 \rangle$, немного меньше вдоль $\langle 310 \rangle$ и минимальной вдоль $\langle 111 \rangle$. Значения, промежуточные между S_{310} и S_{111} имеют податливости S_{110} , S_{211} и S_{321} . Равенство $B = 0$ является условием упругой изотропии. Если $B < 0$, то модуль Юнга имеет наименьшее значение в направлениях $\langle 111 \rangle$ и наибольшее в направлениях $\langle 100 \rangle$.

В кубической системе для всех классов компоненты тензора податливости могут быть выражены через компоненты тензора упругости [12]

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})},$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})},$$

$$s_{44} = \frac{1}{c_{44}}.$$

Значения коэффициентов c_{11} , c_{12} и c_{44} для кристаллов сплавов железо–кремний, например, могут быть взяты из базы данных [13], где приведены как их концентрационные, так и температурные зависимости. Поскольку при средней концентрации кремния в сплаве $X = 6$ его концентрация в нанокристаллах увеличивается до 8.5 at.%, в табл. 2 приведены компоненты тензора упругости для сплава $\text{Fe}_{0.915}\text{Si}_{0.085}$. Для расчетов использованы их значения при комнатной температуре и при 550°C, т.е. при температуре отжига при термомеханической обработке. Результаты расчетов относительных деформаций ε_{hkl} в кристаллах, которые могут получиться под действием растягивающего напряжения в 558 МПа, также приведены на рис. 2. В кристаллах с ростом температуры увеличивается податливость вдоль осей, наиболее удаленных от $\langle 111 \rangle$, что соответствует увеличению анизотропии упругих свойств решетки сплава Fe–Si.

Сравнение растяжений решетки в кристаллах и нанокристаллах показывает, что для направления $[200]$ результаты расчетов с высокой точностью совпадают с экспериментальными данными. Совпадение ε_{310} является достаточно хорошим, если учесть экспериментальную погрешность $\pm 0.5 \cdot 10^{-3}$. Расчетные значения ε_{211} , ε_{321} и ε_{220} для кристаллов при 550°C больше, чем в эксперименте примерно в 1.5 раза. Наибольшее различие расчетных и экспериментальных растяжений решетки наблюдается для направлений $\langle 111 \rangle$. В пределах точности измерений положения пика (222) в продольной и поперечной дифрактограммах совпадают и не изменяются для сплавов, прошедших ТМехО [3,9,10], вне зависимости от содержания кремния: $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ ($X = 0-13.5$) [5], $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_X\text{B}_{22.5-X}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($X = 9$ и 15.5) и $\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{15.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ [4]. Оказалось, что жесткость нанокристаллов в направлении $\langle 111 \rangle$ значительно больше, чем получается в расчетах, где используются модули упругости, измеренные на массивных кристаллах. Расчеты с компонентами тензора упругости c_{11} , c_{12} и c_{44} для температуры 20°C дают значительно меньшую величину растяжения вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 310 \rangle$ и в полтора раза меньшую анизотропию упругости, чем при 550°C.

Таким образом, нанокристаллы α -FeSi и массивные кристаллы того же состава обладают разными упругими свойствами, причем основное различие состоит в разной степени анизотропии механических свойств по направлениям в ОЦК-решетке. В соответствии с

выражением (2) для того, чтобы уменьшить податливость S_{hkl} вдоль $\langle 111 \rangle$, следует увеличить величину разности коэффициентов $(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})$. При этом коэффициент s_{11} , который определяет величину растяжения в направлении $\langle 100 \rangle$, изменяться не должен. Для направлений типа $\langle 111 \rangle$ множитель A_{111} имеет максимальное значение, равное 1/3. Упругие константы для массивных кристаллов (табл. 2), использованные в расчетах по формулам (1) и (2), для направления $\langle 111 \rangle$ при напряжении ~ 560 МПа дают относительное растяжение $\varepsilon_{111} \sim 2 \cdot 10^{-3}$, что соответствует модулю Юнга $E_{111} \approx 280$ ГПа и податливости $S_{111} \approx 0.36 \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹. В нанокристаллах при $\sigma_{\text{эф}} = 558$ МПа относительное растяжение вдоль $\langle 111 \rangle$ не превосходит $\Delta\varepsilon_{hkl} = 0.5 \cdot 10^{-3}$, т.е. в 4 раза меньше, чем ε_{111} . Следовательно, соответствующий модуль упругости $E_{111} \approx 1100$ ГПа, а модуль податливости уменьшается в 4 раза, т.е. $S_{111} \approx 0.09 \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹. Решение обратной задачи по определению с помощью выражения (2) коэффициентов s_{12} и s_{44} при известных S_{111} , A_{111} и s_{11} позволяет вычислить только сумму $2s_{12} + s_{44} = -0.0119$, которая для кристалла железо–кремний была равна -0.0381 .

Очевидно, что увеличение $2s_{12} + s_{44}$ может быть связано с увеличением как s_{12} , так и s_{44} . Для неизменной величины суммы $2s_{12} + s_{44}$ получим набор комбинаций компонент тензора упругости c_{11} , c_{12} и c_{44} : а) если полагать, что компоненты c_{11} и c_{12} не изменяются при переходе кристалл–нанокристалл, то c_{44} по данным для нанокристаллов получается равным 1230 ГПа, т.е. почти в 11 раз больше, чем в кристаллах; б) если предположить, что должны сохраняться пропорции между компонентами, то получаются новые значения $c_{11} = 502$ ГПа, $c_{12} = 457$ ГПа и $c_{44} = 434$ ГПа. В этом случае компоненты c_{11} , c_{12} и c_{44} увеличились в 2.7, 3.4 и 3.9 раза соответственно.

Для комбинаций этих двух компонент тензора упругости могут быть определены константы анизотропии по формуле [12]

$$K_{\text{ан}} = c_{44}/(c_{11} - c_{12}).$$

Отсюда следует, что в кристалле при комнатной температуре $K_{\text{ан}} = 1.6$, при $T = 550^\circ\text{C}$ $K_{\text{ан}} = 2.4$, а в нанокристаллах для варианта а $K_{\text{ан}} = 26.1$, для варианта б $K_{\text{ан}} = 9.5$. Компоненты тензоров упругости и податливости и константы упругой анизотропии для кристаллов и нанокристаллов приведены в табл. 2. Из двух представленных вариантов наиболее предпочтительным кажется вариант б, поскольку ему соответствует более низкий коэффициент анизотропии упругих свойств, имеющий, по-видимому, более реальное значение. Рассчитанные по новым значениям компонент упругости деформации растяжения вдоль направления приложения нагрузки в зависимости от угла Φ также приведены на рис. 2 и показывают прекрасное совпадение с данными эксперимента.

Относительные деформации ε_{hkl} в зависимости от угла Φ между направлением $[hkl]$ и ближайшей осью

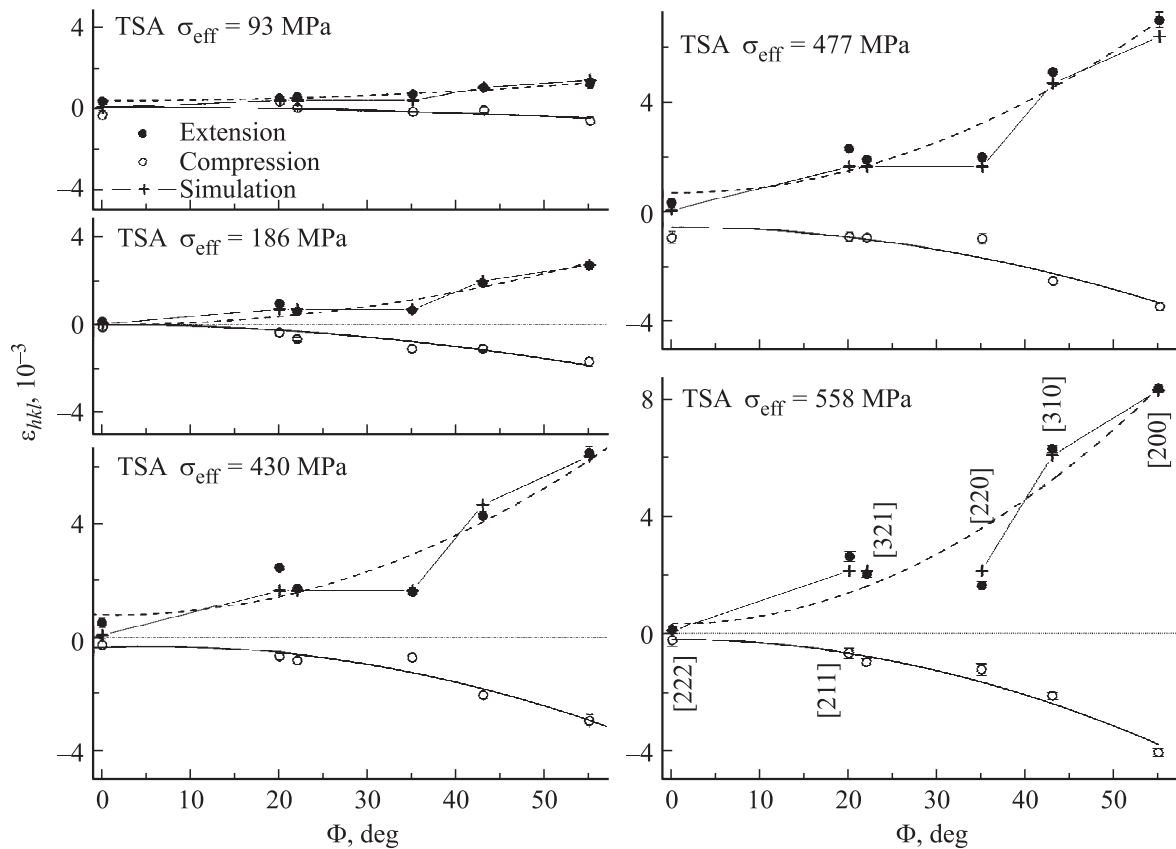


Рис. 3. Деформации $\varepsilon_{hkl}(\Phi)$ в направлениях $[hkl]$, определенные по положениям пиков в рентгеновских дифрактограммах и рассчитанные для разных напряжений σ_{eff} . Экспериментальные результаты представлены кружками (темные — растяжение, светлые — сжатие) и объединены аппроксимирующими кривыми второго порядка. Результаты расчета с использованием подобранных модулей упругости для температуры показаны крестиками и соединены прямыми линиями.

$\langle 111 \rangle$ для разных нагрузок, приложенных к ленточному образцу при ТМехО, показаны на рис. 3. Эффективные растягивающие напряжения, действующие в образце при отжиге, варьируются от 93 до 558 МПа. Для всех напряжений наблюдаются те же закономерности, что и обсуждавшиеся выше для $\sigma_{\text{eff}} = 558$ МПа. Вычисленная с использованием уточненных значений компонент тензора упругости (табл. 2) относительная деформация решетки в направлении $[hkl]$ очень хорошо совпадает по величине с полученной из эксперимента. Такое совпадение означает, что деформация пропорциональна величине приложенного напряжения, т.е. выполняется закон Гука.

При ТМехО ленты нагружаются продольно, поэтому механические напряжения, созданные в материале, имеют осевую анизотропию с осью, ориентированной вдоль ленты. В процессе отжига аморфная матрица деформируется пластически (ленты удлиняются пропорционально величине нагрузки), а кристаллическая решетка нанокристаллов растягивается вдоль направления приложения нагрузки. Поскольку нанокристаллов множество и их ориентация равновероятная (изотропная), у разных кристаллов различные кристаллографические направления ориентированы вдоль оси растяже-

ния. После отжига лента охлаждается до нормальной температуры под действием нагрузки. Затем нагрузка снимается, а лента остается в напряженном состоянии. При этом анизотропия деформации нанокристаллов сохраняется из-за жесткости сжимающей их аморфной матрицы. Матрица передает механическое напряжение сжатия нанокристаллам в поперечном направлении, тем самым поддерживая осевую анизотропию механических напряжений, т.е. она сжимает кристаллы, препятствуя релаксации деформаций в них. Пока нет доказательств полной релаксации деформаций нанокристаллов после снятия нагрузки.

На рис. 4 приведены значения податливости S_{hkl} для различных направлений в ОЦК-решетке монокристаллов Fe–8.5at.%Si при температурах 20 и 550°C и для нанокристаллов. Последние получены после усреднения результатов эксперимента, а также рассчитаны при определении коэффициентов c_{11} , c_{12} и c_{44} , удовлетворяющих этим экспериментальным данным (табл. 2). Из рисунка видно, что с ростом температуры увеличивается податливость вдоль осей, по углу Φ наиболее удаленных от оси $\langle 111 \rangle$. Тем самым в значительной степени усиливается анизотропия упругих свойств сплава железо–кремний с ОЦК-решеткой.

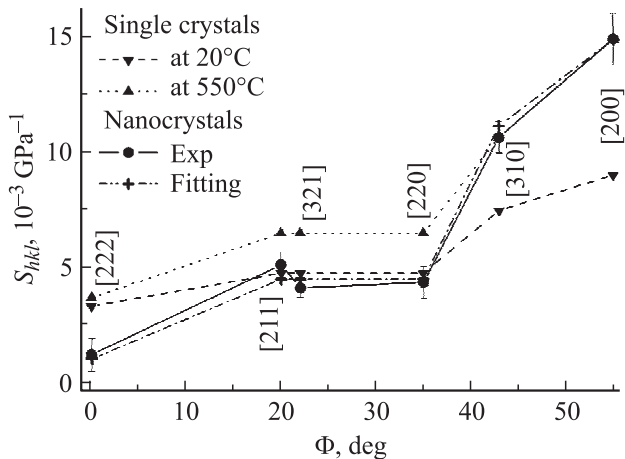


Рис. 4. Коэффициенты податливости монокристаллов сплава железо–кремний ($\text{Fe}_{0.915}\text{Si}_{0.085}$) при комнатной температуре (20°C) и при температуре отжига в процессе ТМехО (550°C), а также нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$, полученные в результате обработки данных рентгеновской дифракции и подогнанные к ним с учетом симметрии кубической решетки для получения согласия с этими данными.

Из сравнения значений податливости для монокристаллов и нанокристаллов следует, что в последних степень анизотропии упругих свойств значительно выше. В основном это обусловлено увеличением жесткости вдоль оси $\langle 111 \rangle$, а также вдоль промежуточных, но близких по углу к $\langle 111 \rangle$ направлений $[211]$, $[321]$ и $[110]$. В то же время величины податливости вдоль направлений $[310]$ и $[200]$ в кристаллах и нанокристаллах практически не различаются. Коэффициент анизотропии упругости в нанокристаллах $K_{\text{ан}} = 9.5$ (вариант b для компонент тензора упругости в табл. 2). Подобрать компоненты тензора упругости, которые дают значения коэффициентов податливости для всех направлений в ОЦК-решетке, соответствующие экспериментальным данным в пределах погрешности их определения (рис. 4), несложно.

Итак, наблюдаются расхождения между расчетными деформациями (растяжениями), соответствующими массивным кристаллам железо–кремний с 8.5 ат.% Si, и экспериментальными значениями ε_{hkl} , измеренными для нанокристаллов $\alpha\text{-FeSi}$ в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ (концентрация кремния в нанокристаллах ~ 0.085). Предположим, что их можно отнести за счет размерного эффекта, подобного соотношению Холла–Петча для зависимости прочности материала от размера зерна [14,15]. Если в чистом железе предел текучести не превосходит 100 МПа, то легирование кремнием существенно увеличивает предел упругости и предел текучести. Так, при 8.5 ат.% Si предел текучести изменяется между 400 и 500 МПа, причем эти изменения пропорциональны $D^{-1/2}$, где D — средний размер зерна [13]. Повышение температуры до 550°C понижает предел текучести, например для нетекстурированного поликристаллического сплава Fe–Si с 3 wt.% (5.8 ат.% Si) от

370 МПа при комнатной температуре (20°C) до 220 МПа при 550°C , т.е. примерно на 150 МПа [13]. Наблюдаемые нами растяжения решетки нанокристаллов пропорциональны величине приложенного напряжения до напряжения ~ 600 МПа, причем относительное растяжение для направлений типа $\langle 100 \rangle$ достигает почти 1% ($\varepsilon_{200} = 0.0084$). Следовательно, предел текучести нанокристаллов (средний размер 10–12 нм) еще не достигнут.

Нанокристаллические металлы обладают высокими прочностью и твердостью. Например, нанокристаллическая медь ($D \sim 25$ нм) имеет предел текучести около 800 МПа и предел прочности на растяжение более 1100 МПа [16], в то время как для отожженного крупнозернистого образца Cu высокой чистоты эти величины будут порядка 100 МПа. Нанокристаллический Ni со средним размером зерна 26 нм достигает при растяжении прочности более 2.2 ГПа [17]. Отклонение от правила Холла–Петча (предел текучести $\sigma_y = \sigma_0 + k/\sqrt{D}$, где σ_0 — предел текучести массивного кристалла, k — коэффициент пропорциональности) для кристаллов никеля происходит при $D < 50$ нм [18]. Если пытаться спрогнозировать по аналогии с никелем возможную величину предела текучести для нанокристаллов $\alpha\text{-FeSi}$ на основе имеющихся данных о его зависимости от концентрации кремния и среднего размера зерна [13], то получается значение порядка 1.5 ГПа.

Экспериментально обнаружена более высокая степень анизотропии механических свойств кристаллов $\alpha\text{-FeSi}$ в фаньмете, чем предсказывается теорией упругой деформации. В то время как вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и близких к ним — $\langle 310 \rangle$ — соответствующие растяжения рассчитываются с высокой точностью, для других направлений результаты расчета существенно превышают экспериментальные растяжения. Наибольшее расхождение наблюдается для направления $\langle 111 \rangle$: в эксперименте $\varepsilon_{222} \leq 5 \cdot 10^{-4}$, а расчет дает $\varepsilon_{222} = 2 \cdot 10^{-3}$. Это означает, что в нанокристаллах жесткость решетки вдоль пространственных диагоналей куба значительно больше, а податливость меньше, чем в массивных кристаллах. Однако жесткость и податливость вдоль ребер куба (направлений $\langle 100 \rangle$) в кристаллах и нанокристаллах примерно одинаковы. Здесь следует напомнить, что в ОЦК решетке атомы вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ упакованы наиболее плотно и, наоборот, расстояния между соседними атомами вдоль осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ являются наибольшими. Упругие свойства (упругость и податливость) вдоль других направлений в ОЦК-решетке изменяются монотонно в зависимости от угла Φ . Для устранения несоответствия степени анизотропии механических свойств между кристаллами и нанокристаллами необходимо увеличить коэффициенты c_{11} , c_{12} и c_{44} в 2.7, 3.4 и 3.9 раза соответственно. В результате достигается очень хорошее описание деформаций растяжения вдоль тех кристаллографических направлений и для таких напряжений (рис. 3), которые рассмотрены в настоящей работе.

Упругое поведение нанокристаллических металлов изучено в гораздо меньшей степени, чем их пластические свойства. Например, известно [19], что величина модулей упругости нанокристаллических металлов составляет лишь часть от значений для крупного зерна. Однако это связывают с пористостью образцов и растущими в порах трещинами. Наиболее надежные измерения модуля упругости были выполнены для серии высокоплотных нанокристаллических образцов меди и палладия при небольших степенях пористости [20]. Результаты измерений и их экстраполяция к нулевой пористости привели к значениям модуля, хорошо согласующимся с обычными значениями. Также значения модуля Юнга, типичные для массивных образцов, были получены для нанокристаллов железа (17 nm) и титана (41 nm) методом высокочастотной акустической микроскопии [21]. Следовательно, размерный эффект не может быть причиной многократного увеличения упругих модулей в нанокристаллах α -FeSi по сравнению с упругими модулями массивных кристаллов. По-видимому, существенное изменение механических свойств сплава при переходе от кристалла к нанокристаллам в сплаве фанмет обусловлено влиянием окружающей нанокристаллы аморфной матрицы, имеющей высокую жесткость. Нанокристаллы плотно зажаты в жесткой аморфной матрице Fe(Nb)–В. Аналогом могут служить резиновые шарики в затвердевшем бетоне. Если в свободном состоянии они являются упругими объектами, допускающими большие деформации, то внутри сдавливающего их бетона механические свойства каждого из них уже зависят от податливости бетона. Что касается сплава Fe–Si–Nb–В–Cu, то модуль упругости бориды ниобия, например, в 3 раза больше, чем для сплава α -FeSi [22].

4. Заключение

Упругие свойства нанокристаллов в магнитомягком сплаве Fe₈₁Si₆Nb₃B₉Cu₁ исследовались методом рентгеновской дифракции. Анализировались остаточные деформации ОЦК-решетки, приобретенные в процессе отжига и охлаждения ленточных образцов под действием подвешенного на них груза. При расчете эффективных растягивающих напряжений, действующих в образцах во время термообработки, было учтено уменьшение поперечного сечения. Показано, что при отжиге под нагрузкой образцы значительно удлиняются в течение первых нескольких минут, затем удлинение замедляется, а относительная величина удлинения образца пропорциональна действующей нагрузке. После ТМехО та часть образца, на которой в дальнейшем проводились исследования, взвешивалась, и среднее ее сечение определялось делением массы на плотность и длину. Поскольку удлинения пропорциональны приложенному напряжению, значения эффективного напряжения в лентах образцов для диапазона от 93 до 558 МПа вычислялись по результатам калибровочного взвешивания

одного образца. Деформации (продольные растяжения и поперечные сжатия) были определены по смещениям пиков на дифрактограммах, измеренных при продольном и поперечном сканировании.

Установлено, что величина деформаций пропорциональна эффективному напряжению, действующему при ТМехО. Продольное растяжение решетки нанокристаллов является анизотропным, т.е. зависит от того, какая кристаллографическая ось ОЦК-решетки нанокристалла совпадает с направлением приложенной во время ТМехО нагрузки. Полученный результат полностью соответствует представлениям теории упругости для кристаллов сплава железо–кремний с учетом элементов кубической симметрии [12]. Наиболее жестким является направление типа $\langle 111 \rangle$, наиболее податливым — $\langle 100 \rangle$, а модули упругости для других исследованных направлений имеют промежуточные значения. Показано, что упругая податливость S_{hkl} монотонно зависит от угла между направлением $[hkl]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$. Аналогичную зависимость от угла Φ имеют упругие модули для поперечного сжатия решетки. Однако в нанокристаллах степень анизотропии упругих свойств гораздо выше, чем в массивных кристаллах того же состава. Если вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 310 \rangle$ упругие модули в кристаллах и нанокристаллах близки по величине, то вдоль направления $\langle 111 \rangle$ модуль Юнга в нанокристаллах достигает 1100 МПа, что примерно в 4 раза больше, чем в кристаллах Fe–Si.

Имеющиеся данные не позволяют однозначно определить три компоненты тензора упругости c_{11} , c_{12} и c_{44} , но получена их количественная оценка: $c_{11} = 502$ ГПа, $c_{12} = 457$ ГПа и $c_{44} = 434$ ГПа, которая превосходит компоненты c_{11} , c_{12} и c_{44} массивных кристаллов железо–кремний в 2.7, 3.4 и 3.9 раза соответственно. Коэффициент упругой анизотропии увеличился с 2.4 до 9.5. Если увеличение предела текучести в нанокристаллах по сравнению с характерным для кристаллов вполне можно объяснить размерным эффектом [19], то изменение компонент тензора упругости и резкое увеличение анизотропии упругости являются неожиданными. Однако если принять во внимание то обстоятельство, что нанокристаллы плотно окружены аморфной матрицей Fe(Nb)–В, которая имеет высокую жесткость и удерживает нанокристаллы в сильно деформированном состоянии, то, вероятно, именно ее влиянием можно объяснить эти изменения механических свойств кристаллов Fe–Si при уменьшении их до нанокристаллов в сплаве фанмет.

Список литературы

- [1] M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa. Appl. Phys. Lett. **83**, 2859 (2003).
- [2] M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa. Appl. Phys. Lett. **86**, 152 513 (2005).
- [3] Ю.П. Черненко, Н.В. Ершов, В.И. Федоров, В.А. Лукшина, А.П. Потапов. ФТТ **52**, 3, 514 (2010).

- [4] M. Ohnuma, T. Yanai, K. Hono, M. Nakano, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa, G. Herzer. *J. Appl. Phys.* **108**, 093 927 (2010).
- [5] N.V. Ershov, Yu.P. Chernenkov, V.I. Fedorov, V.A. Lukshina, N.M. Kleinerman, V.V. Serikov, A.P. Potapov, N.K. Yurchenko. In: *Nanocrystal. InTech, Rijeka* (2011). P. 415–436.
- [6] А.А. Глазер, Н.М. Клейнерман, В.А. Лукшина, А.П. Потапов, В.В. Сериков. *ФММ* **72**, 12 56 (1991).
- [7] G. Herzer. *Handbook of magnetic materials* / Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier Science, N.Y. (1997). V. 10. Ch. 3. P. 415.
- [8] Y. Yoshizawa. In: *Handbook of advanced magnetic materials. V. 4. Properties and applications* / Eds Yi Liu, D.J. Sellmyer, D. Shindopp. Shpringer, N.Y. (2006). P. 124.
- [9] Н.В. Ершов, Н.В. Дмитриева, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров, А.П. Потапов. *ФТТ* **54**, 9, 1705 (2012).
- [10] Н.В. Ершов, В.А. Лукшина, В.И. Федоров, Н.В. Дмитриева, Ю.П. Черненко, А.П. Потапов. *ФТТ* **55**, 3, 460 (2013).
- [11] G. Bertotti, F. Fiorillo. In: *Landolt–Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group III* / Ed. by H.P.J. Wijn Springer, Berlin (1994). Vol. 19. P. 41; <http://www.springermaterials.com>
- [12] J.F. Nye. *Physical properties of crystals. Their representation by tensors and matrices.* Oxford University Press, Oxford (1957). [Дж. Най. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. Мир, М. (1967). 386 с.].
- [13] G. Bertotti, F. Fiorillo. In: *Landolt–Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group III* / Ed. by H.P.J. Wijn. Springer, Berlin (1994). Vol. 19. P. 45; <http://www.springermaterials.com>
- [14] E.O. Hall. *Proc. Phys. Soc. Lond. B* **64**, 747 (1951).
- [15] N.J. Petch. *J. Iron Steel Inst.* **174**, 25 (1953).
- [16] K.M. Youssef, R.O. Scattergood, K.L. Murty, J.A. Horton, C.C. Koch. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 091 904 (2005).
- [17] A. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, S. Van Petegem, B. Schmitt. *Science* **304**, 273 (2004).
- [18] U. Erb. *Nanostruct. Mater.* **6**, 533 (1995).
- [19] J.R. Weertman. In: *Nanostructured materials* / Ed. C.C. Koch. William Andrew Publ., N.Y. (2007). P. 537–564.
- [20] P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman. *Acta Mater.* **45**, 4019 (1997).
- [21] J.S. Cao, J.J. Hunsinger, O. Elkedim. *Scripta Mater.* **46**, 55 (2002).
- [22] Тугоплавкие материалы в машиностроении. Справочник / Под ред. А.Т. Туманова, К.И. Портного. Машиностроение, М. (1967). 382 с.; Г.В. Самсонов. Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению. Металлургиздат, М. (1963). 397 с.