

УДК 538.9

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ CoNiFeSiB НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

© 2019 г. Е. В. Пустовалов<sup>1</sup>\*, Е. Б. Модин<sup>1,2</sup>, А. М. Фролов<sup>1</sup>, А. С. Косовец<sup>1</sup>, Н. Б. Кондрик<sup>1</sup>, Н. Ф. Карпович<sup>3</sup>, С. А. Пячин<sup>3</sup>, С. В. Должиков<sup>1</sup>, Г. С. Крайнова<sup>1</sup>, В. С. Плотников<sup>1</sup>, В. В. Ткачев<sup>1</sup>, А. Н. Федорец<sup>1</sup>, Н. В. Ильин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690950 Владивосток, Россия

<sup>2</sup>НИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, 680042 Хабаровск, Россия

\*E-mail: [pustovalov.ev@dvfu.ru](mailto:pustovalov.ev@dvfu.ru)

Поступила в редакцию 02.02.2018 г.

После доработки 15.03.2018 г.

Принята к публикации 22.03.2018 г.

Представлены результаты кросс-корреляционного анализа взаимосвязи технологических условий получения, физико-химических свойств, структуры аморфных сплавов CoNiFeSiB. Сплавы получены одновалковой быстрой закалкой на медном колесе при частоте вращения от 35 до 60 Гц, что соответствует линейным скоростям от 22 до 38 м/с, давлению в камере от 0.05 до 0.6 атм и в тигле от 0.4 до 0.6 атм. Проведен элементный анализ, исследованы атомная структура, структура поверхности, параметры фазового перехода при нагреве, коррозионные свойства. Определены корреляционные зависимости между параметрами упорядочения структуры и физико-химическими свойствами. Построены регрессионные модели зависимости между структурными характеристиками, физико-химическими свойствами и технологическими параметрами. Предложена регрессионная модель зависимости средней площади кластеров на изображении атомной структуры от удельной энергии структурных изменений. Установлено, что концентрация никеля, кремния и бора в сплавах на основе кобальта играет важную роль в определении характеристик структуры и свойств сплавов.

**Ключевые слова:** аморфные сплавы, физико-химические свойства, высокоразрешающая электронная микроскопия, атомная структура, регрессионный анализ.

DOI: 10.1134/S0207352819070126

### ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы вызывают интерес вследствие важного для практического использования сочетания физико-химических, механических свойств, определяемых составом и структурой с пониженной степенью порядка [1]. В последние годы разрабатываются многослойные аморфные и нанокристаллические сплавы, которые наряду с традиционными аморфными и нанокристаллическими сплавами находят применение в микроэлектромеханических системах (МЭМС) [2].

Теоретически аморфные сплавы должны подвергаться коррозии в малой степени, поскольку их изотропная структура предполагает отсутствие поверхностных дефектов, границ зерен, линейных дефектов типа дислокаций и других локализованных областей с избыточной энергией, являющихся центрами коррозии. Эти особенности обеспечивают уникальность коррозионного и

электрохимического поведения аморфных сплавов [3–8].

Вместе с тем нестационарная природа аморфного состояния не позволяет однозначно установить связь между технологией, структурой и свойствами. Небольшие вариации режимов получения сплавов иногда приводят к существенным изменениям свойств и структуры создаваемых материалов, поэтому важно знать степень влияния каждого из технологических факторов. В большинстве случаев установление данных взаимосвязей происходит опытным путем. Многообразие методов исследования и большой объем накопленных экспериментальных результатов в цифровом формате требует машинных методов обработки массивов данных, которые разнятся как способом представления, так и степенью влияния на цепочку технология–структура–свойства. Настоящая работа посвящена исследова-

**Таблица 1.** Технологические параметры получения образцов, температура расплава ( $T$ ), линейная скорость вращения закалочного колеса ( $V$ ), разница давлений между камерой ( $\Delta P$ ) и тиглем, толщина полученной аморфной ленты ( $t$ )

№ образца	$T$ , К	$V$ , м/с	$\Delta P$ , кПа	$t$ , мкм
1	1420	31	20	$21.0 \pm 2.5$
2	1420	31	30	$19.3 \pm 0.5$
3	1430	38	34	$16.1 \pm 1.0$
4	1420	22	15	$21.1 \pm 4.5$

нию взаимосвязей между технологическими параметрами, структурой и свойствами аморфных фольг с использованием корреляционного и регрессионного методов анализа.

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Аморфные сплавы  $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$  были получены методом одновалкового спинингования в форме лент шириной 10 мм и толщиной  $19.4 \pm \pm 3.0$  мкм. Для этого использована вакуумная установка MeltSpinner SC, принцип работы которой основан на разливе расплава на медный барабан, вращающийся с частотой 35–60 Гц, что соответствует линейным скоростям движения ленты 22–38 м/с. Основные параметры получения аморфных лент приведены в табл. 1.

Рентгеноструктурные исследования проведены с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{FeK}_\alpha$ -излучение) со свободной стороны ленты.

Коррозионные свойства исследовали в растворе хлорида натрия концентрацией 3 мас. % с помощью потенциостата/гальваностата Solartron 1287 и анализатора частотного отклика Solartron 1260. Для образцов использовали плоскую электрохимическую ячейку типа PAR K0235 объемом 250 мл. Ячейка снабжена держателем плоских образцов, площадь рабочего электрода  $0.5 \text{ см}^2$ . Электрод сравнения хлорсеребряный, противэлектрод –

платиновая сетка. Образцы промывали дистиллированной водой и обезжиривали ацетоном. Спектры импеданса изучали в диапазоне частот  $\omega/2\pi$  0.1– $10^6$  Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ, предварительно выдерживая образцы в рабочем растворе перед началом измерения частотных спектров в течение 20 мин.

Элементный состав исследован с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-Max Oxford EDX (Zeiss CrossBeam 1540,  $E = 20$  кВ), микроанализатора с волновой дисперсией (МРА) Oxford WDS (Zeiss EVO 60,  $E = 20$  кВ) и масс-спектрометра вторичных ионов (МСВИ) (Hidden Analytical EQS 1000, Zeiss CrossBeam 1540,  $\text{Ga}^+$ ,  $E = 30$  кВ,  $I = 100$  пА), результаты представлены в табл. 2. Исследования состава проводили на площади размером 400 мкм<sup>2</sup>. Поверхность образцов изучали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) Zeiss Ultra 55+ при ускоряющем напряжении 20 кВ. Атомную структуру исследовали методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) с использованием микроскопа FEI Titan 80-300 при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образцы для ВРПЭМ-исследований были вырезаны с помощью фокусированного ионного пучка  $\text{Ga}^+$  методом поперечного сечения под скользящим пучком и при низком ускоряющем напряжении при финишной обработке. Образцы вырезали с контактной и свободной стороны ленты поперек и вдоль направления вращения закалочного колеса.

Степень упорядочения структуры была оценена на основе корреляционного анализа электронно-микроскопических изображений атомной структуры. Для обнаружения локального атомного порядка использованы автокорреляционная и кросс-корреляционная функции со скользящим окном [9]. Упорядоченные атомные кластеры на электронно-микроскопических изображениях выделяли с помощью составного фильтра в реальном пространстве:

$$H_{\varphi, r_0}(x, y) = \mathbf{h}(x, y) \sum_{\varphi} \mathbf{h}(x - r_0 \sin \varphi, y - r_0 \cos \varphi),$$

**Таблица 2.** Элементный состав образцов по результатам микрорентгеноспектрального анализа с волновой дисперсии (МРА) и масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ)

№ образца	Концентрация элементов, ат. %									
	B		Si		Fe		Co		Ni	
	МРА	МСВИ	МРА	МСВИ	МРА	МСВИ	МРА	МСВИ	МРА	МСВИ
1	9.18	5.67	10.43	11.32	5.41	7.88	64.20	67.84	10.69	7.29
2	11.23	6.46	8.80	9.78	5.33	8.02	63.91	68.77	10.59	6.98
3	12.14	5.58	6.31	7.72	5.38	8.21	65.15	71.21	10.94	7.28
4	12.83	6.81	8.38	7.45	5.27	8.24	63.06	70.54	10.42	6.95

где  $\mathbf{h}(x, y)$  – ядро свертки,  $r_0$  – расстояние между выделяемыми точками. Таким образом, функция будет иметь максимум в точке  $(x, y)$  при наличии аналогичного объекта на заданном расстоянии  $r_0$ . Ядро свертки, аналогично ядру выделения границ, для размера  $3 \times 3$  имеет следующий вид:

$$\begin{array}{ccc} -1 & -1 & -1 \\ -1 & 8 & -1 \\ -1 & -1 & -1 \end{array}$$

Поскольку масштаб (увеличение) исходного экспериментального изображения может изменяться в широких пределах, то в качестве аналитической функции для вычисления ядра свертки была предложена двумерная реализация функции sinc, определенная в диапазоне  $[-2\pi; 2\pi]$ :

$$\mathbf{h}(x, y) = \text{sinc}(\rho/\rho_0) - h_0,$$

где  $\rho$  – радиус-вектор с началом в центре ядра свертки,  $\rho_0$  – параметр масштаба/размера ядра,  $x_{\max}/\rho_0 = 2\pi$ ,  $y_{\max}/\rho_0 = 2\pi$ ,  $h_0$  – нормировочный член, обеспечивающий следующее условие:

$$\sum_{x,y} \mathbf{h}(x, y) \approx 0.$$

Результирующее изображение можно представить в следующем виде:

$$\mathbf{I}'(x, y) = \mathbf{I}(x, y) * \mathbf{H}_{\rho_0, r_0, \varphi}(x, y).$$

В отличие от алгоритма классической свертки интенсивность результирующего изображения вычисляли по формуле:

$$\begin{aligned} \mathbf{I}'(x, y) &= \mathbf{I}(x, y) * \mathbf{H}_{\rho_0, r_0, \varphi}(x, y) = \\ &= \mathbf{I}(x, y) * \mathbf{h}(x, y) \sum_{\varphi} \mathbf{I}(x - r_0 \sin \varphi, y - r_0 \cos \varphi) \times \\ &\times \mathbf{h}(x, y) = \left( \sum_{x'y'} \mathbf{I}(x + x', y + y') \mathbf{h}(x', y') \right) \times \\ &\times \left( \sum_{\varphi} \sum_{x'y'} \mathbf{I}(x + x' - r_0 \sin \varphi, y + y' - r_0 \cos \varphi) \mathbf{h}(x', y') \right). \end{aligned}$$

Для обработки изображений указанным образом было разработано интерактивное приложение с вычислениями на графических процессорах общего применения [10]. Пользователь может интерактивно с помощью клавиатуры изменять параметры  $\rho_0$ ,  $r_0$ ,  $\varphi$  и наблюдать как результирующее изображение, так и профиль ядра свертки  $\mathbf{H}$ . Скорость обработки изображения составляет 4–60 кадр/с в зависимости от шага изменения угла  $\varphi$ . Изменяя шаг приращения угла, например  $90^\circ$ , можно выделить на изображении кластеры и линейные объекты с атомным упорядочением с симметрией второго порядка. Задав шаг приращения угла  $30^\circ$  или  $60^\circ$ , выделим объекты с гексагональной симметрией. При задании малого угла

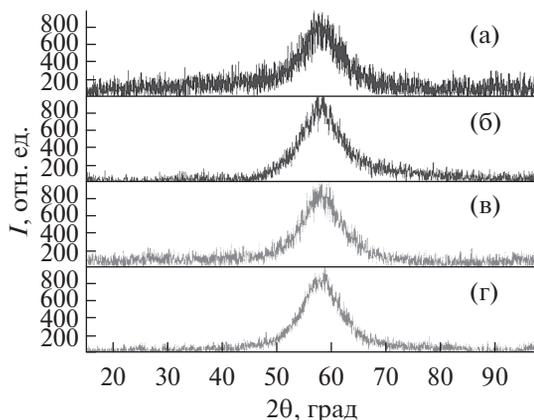


Рис. 1. Дифрактограммы образцов аморфного сплава  $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_3\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ : а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – № 4.

приращения на изображении будут выделены все упорядоченные области.

Исследования методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) выполнены с помощью прибора сканирующего термического анализа STA 449 F3. Навеска каждого образца составляла 10–12 мг. Фольги были подвержены нагреву в печи до  $1000^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона в динамическом режиме со скоростью 15 град/мин с последующим охлаждением при этой же скорости. Скорость подачи аргона 50 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

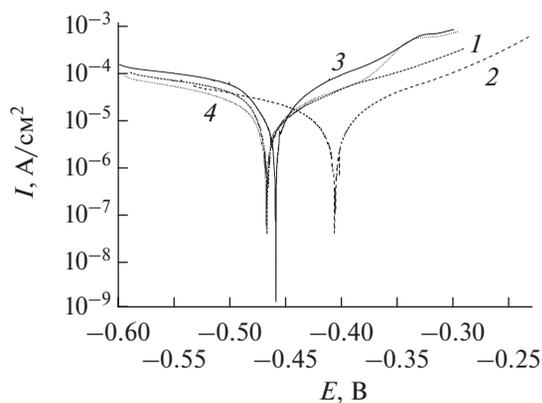
Результат рентгеноструктурного анализа показан на рис. 1. Все представленные образцы являются рентгеноаморфными, о чем свидетельствует одиночный диффузный пик при углах  $2\theta$   $57^\circ$ – $59^\circ$  с периодом неоднородностей 0.19374–0.2063 нм и отсутствие пиков, соответствующих кристаллической фазе. Также стоит заметить, что при наложении дифрактограммы различаются лишь уровнем шума, так что можно говорить об идентичности представленных образцов.

Исследования импедансных спектров показали, что характер зависимости импеданса от частоты одинаков для всех образцов. Для количественной оценки различий скорость коррозии определяли несколькими методами: по кривым Тафеля, по импедансному спектру, по поляризационному сопротивлению. Результаты сведены в табл. 3. На рис. 2 представлены кривые Тафеля, значения изменения плотности тока близки у образцов 1 и 4, тогда как образец 3 имеет максимальную плотность тока, а образец 2 – минимальную, что отражается на скорости коррозии. На рис. 3 показаны импедансные спектры в виде диаграмм Найквиста, записанные в 3%-ном растворе хлорида натрия и построенные в комплексной плоскости. Как видно из рисунка, поведение образцов под-

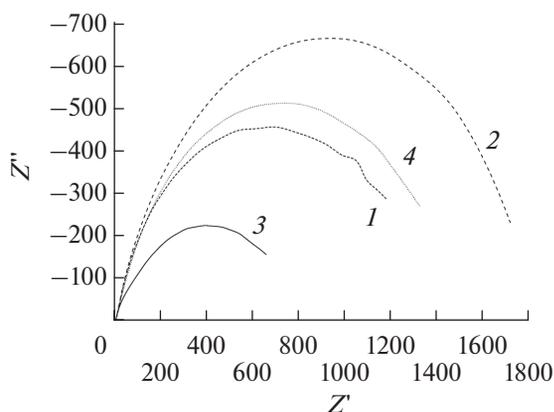
**Таблица 3.** Скорость коррозии образцов по результатам исследования кривых Тафеля (КрТ), импеданного спектра (Имп), поляризационного сопротивления (ПСсопр)

№ образца	КрТ, мм/год	Имп, мм/год	ПСсопр, мм/год
1	0.33	0.45	0.50
2	0.17	0.27	0.23
3	0.36	0.54	0.74
4	0.24	0.37	0.36

чиняется общей закономерности. Полученные методом электрохимической импеданной спектроскопии значения поляризационного сопротивления определяют диаметр полуокружностей, представленных на рис. 3. Так как поляризационное сопротивление обратно пропорционально току коррозии, можно сделать вывод, что образец с наибольшим поляризационным сопротивлени-



**Рис. 2.** Кривые Тафеля для образцов аморфного сплава № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3), № 4 (4).



**Рис. 3.** Диаграммы Найквиста, полученные методом электрохимической импеданной спектроскопии для образцов аморфного сплава № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3), № 4 (4).

ем также демонстрирует наименьший ток коррозии и наибольшую коррозионную стойкость.

Исследование методом РЭМ позволило установить различие микрорельефов поверхностей спиннингованных лент в зависимости от режимов их получения [11]. На рис. 4 изображены контактирующие с охлаждающим барабаном поверхности лент для четырех режимов спиннингования. Даже факт влияния охлаждающей поверхности на формирование поверхности фольги не делает их микрорельефы очень похожими. Например, такой технологический дефект, как полосы прокатки, лучше всего наблюдается на поверхности образца № 2 (рис. 4б). На поверхности образца № 3 на фоне общего микрорельефа они наблюдаются хуже (рис. 4в). Для образцов 1 (рис. 4а) и 4 (рис. 4в) подобных неоднородностей выделить почти невозможно. То же самое можно сказать и о других составляющих микрорельефа, характерных для этой поверхности – текстуре смачивания и газовым карманам (кавернам). Например, в случае образца 1 каверны выходили на свободную поверхность с образованием сквозных отверстий. Для различных режимов микрорельефы различаются размером морфологических неоднородностей, их формфактором и анизотропией распределения. Это ярко демонстрируют спектральные оценки пространственных морфологических неоднородностей – дифракционные картины Фраунгофера (рис. 4, врезки).

Но также явные отличия микрорельефа лент, полученных при разных режимах спиннингования, носят чисто описательный характер. Для использования в предложенной методике корреляционного анализа он не подходит, требуются числовые значения. Здесь подходит методика, описанная в [12, 13], которая оперирует со статистическим представлением микрорельефа и может выступать как мера близости морфологии микрорельефа, формирующегося в одном режиме, к морфологии микрорельефа в случае другого режима. По предложенной методике была рассчитана дивергентная мера близости свободной поверхности к контактной для каждого режима спиннингования. Полученные числа 13.02, 0.40, 7.11, 0.32 для образцов 1, 2, 3, 4, соответственно, были приняты за исходные характеристики микрорельефа при кросс-корреляционном анализе.

Результаты исследования атомной структуры образцов приведены на рис. 5. Следует отметить, что изображения структуры образцов визуально мало отличаются друг от друга и являются типичными для аморфных сплавов [14, 15]. Данный факт связан с особенностью восприятия человеком изображений, несущих большой объем информации. Однако техническое поточечное сравнение показывает, что изображения совершенно разные. Для сравнительного анализа необходимо использовать интегральные характеристики, но которые, тем не менее, отражают особенности изображений структуры. В качестве таких пара-

метров предложено использовать характеристики кластерной структуры сплавов. Так, например, выделив на изображении группы атомов с локальным порядком и объединив их в кластеры, можно получить интегральные характеристики плотности атомов и кластеров.

На рис. 6 приведены результаты обработки электронно-микроскопического изображения структуры с целью выделения упорядоченных кластеров с не кристаллографической симметрией. На рисунке можно обнаружить линейные, прямоугольные, гексагональные кластеры, а также кластеры, являющиеся их комбинацией.

Выделение кластеров на изображениях атомной структуры сплавов осуществляли при следующих параметрах:  $\rho_0 = 3.5$ ,  $r_0 = 6$ ,  $\varphi = 10^\circ$ , что соответствует видимому размеру атома 0.15 нм и расстоянию между атомами 0.25 нм. Изображения для обработки выбирали с соответствующим увеличением так, чтобы размер точки был не более 0.0416 нм.

Для определения размеров кластеров в среде MATLAB был реализован алгоритм соединения изображений отдельных атомов между собой и заполнение пустот внутри кластеров. Для объединения выбирали атомы, находящиеся на расстоянии 0.2–0.3 нм друг от друга. На рис. 7 приведены результаты объединения атомов в кластеры. По результирующим изображениям были рассчитаны средняя площадь кластера, степень округлости, удельная площадь. В табл. 4 приведены результаты вычислений параметров объектов, выделенных атомов и кластеров. Анализируя результаты, можно отметить, что средняя площадь кластера и степень округлости максимальны для образца № 1, тогда как плотность кластеров максимальна для образца № 2, но средняя площадь кластера в образце № 2 значительно меньше, чем в образце № 1. Используя данные характеристики, можно оценить степень упорядочения атомной структуры аморфных сплавов.

Кривые ДСК в условиях нагрева и охлаждения аморфных лент представлены на рис. 8. На графиках нагрева проявляется двустадийный экзоэффект, характеризующийся наличием пиков в районе 548 и 566°C, при этом масса образцов остается постоянной. Данное явление можно объяснить выделением энергии при переходе за-

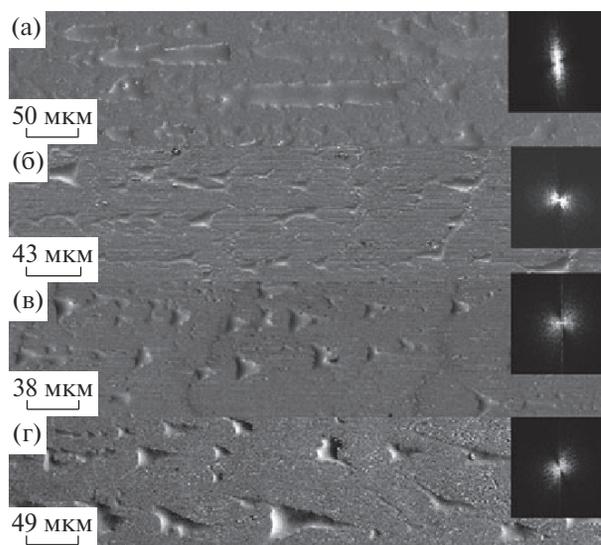


Рис. 4. Микрорельеф контактной поверхности спинингованных лент для различных режимов получения образцов: а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – № 4. На врезках – дифракционные картины Фраунгофера.

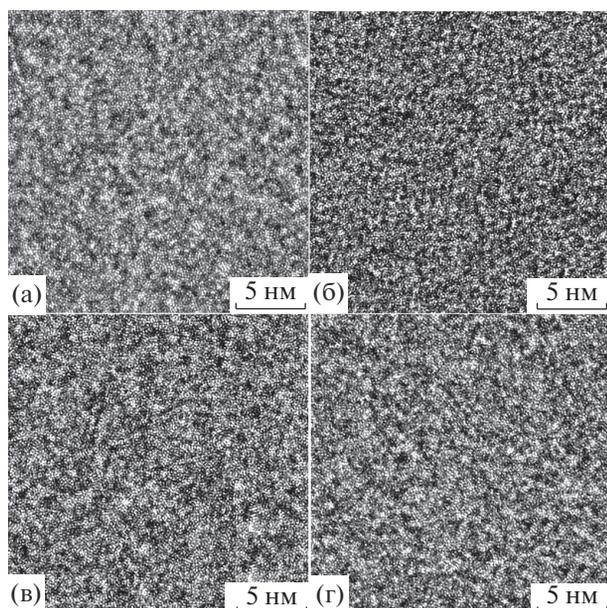
каленного сплава CoNiFeSiB из метастабильного структурного состояния в более устойчивое при повышении температуры. Согласно данным термического анализа трансформация структуры усиливается при достижении температуры около 537°C для образца № 1, 538°C – для образцов № 2 и № 3, 540°C – для образца № 4 (рис. 8б). Тепловые эффекты для аморфных лент, полученных в разных условиях, различаются. В процессе структурных изменений в образце № 1 выделяется 47.8 Дж/г, в образце № 2 – 63 Дж/г, образцах № 3 и № 4 – 61.5 и 62.2 Дж/г соответственно. Также можно заметить, что происходящая при нагреве трансформация кристаллического строения аморфных сплавов необратима, поскольку на кривых ДСК при охлаждении данных образцов отсутствуют пики, соответствующие термическим эффектам.

## КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ

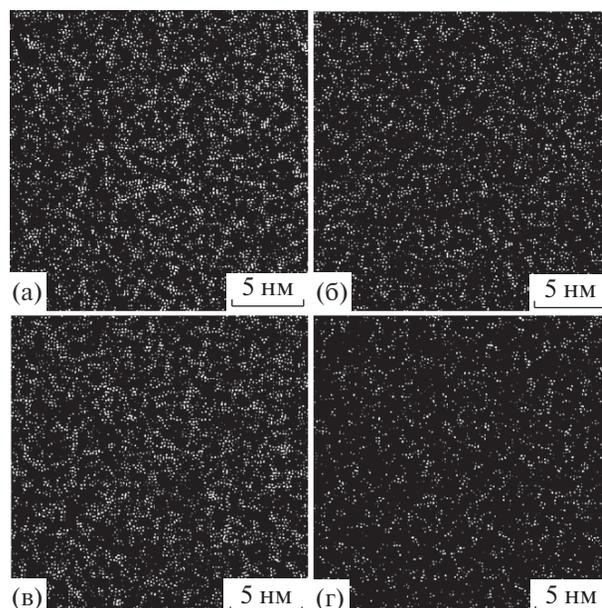
С целью установления зависимостей технология–структура–свойства был проведен корреля-

Таблица 4. Средняя площадь кластера ( $MS_{\text{clust}}$ ), степень округлости ( $R$ ), удельная площадь кластеров ( $S_{\text{clust}}$ ), количество кластеров на  $\text{nm}^2$  ( $\rho_{\text{clust}}$ ), удельная площадь выделенных атомов ( $S_{\text{atom}}$ ), поверхностная плотность выделенных атомов ( $\rho_{\text{atom}}$ )

№ образца	$MS_{\text{clust}}, \text{nm}^2$	$R$	$S_{\text{clust}}, \%$	$\rho_{\text{clust}}, \text{nm}^{-2}$	$S_{\text{atom}}, \%$	$\rho_{\text{atom}}, \text{nm}^{-2}$
1	0.37	0.47	23.92	0.65	8.53	9.73
2	0.11	0.44	11.89	1.11	5.56	8.09
3	0.24	0.45	19.20	0.82	7.04	9.50
4	0.06	0.41	5.83	0.91	3.38	5.62



**Рис. 5.** ВРПЭМ-изображения атомной структуры образцов аморфного сплава  $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ : а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – № 4.



**Рис. 6.** Атомные кластеры, выделенные на изображениях структуры образцов сплава  $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ : а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – № 4.  $\rho_0 = 15 \text{ нм}$ ,  $r_0 = 2.5 \text{ нм}$ ,  $\varphi = 10^\circ$ .

ционный анализ технологических параметров и свойств. Результаты анализа приведены в табл. 5. Значения коэффициента корреляции соответствуют линейной функциональной зависимости – значения +1 или –1. Сильной прямой зависимости – значения от 0.75 до 1.00, обратной – значения от –1.00 до –0.75. Слабой прямой зависимости – значения от 0.25 до 0.75, обратной – значения от –0.75 до –0.25. Отсутствие корреляционной зависимости – значения от –0.25 до 0.25.

Нас интересуют зависимости между параметрами упорядочения структуры, такими как  $MS_c$ ,  $R$ ,  $S_a$ ,  $\rho_{at}$ ,  $S_c$ ,  $\rho_c$  и технологическими параметрами, физико-химическими свойствами. Отметим, что только пять из шести расчетных параметров структуры сильно коррелируют между собой. Плотность кластеров  $\rho_c$  слабо коррелирует с остальными расчетными параметрами структуры, также этот параметр слабо коррелирует с остальными характеристиками образцов, за исключением коррозионных параметров, удельной энергии фазового перехода и давления в камере. Параметры упорядочения структуры сильно коррелируют со скоростью выливаемого объема сплава с коэффициентами корреляции от 0.8 до 0.95, с концентрацией железа на контактной стороне – с коэффициентами корреляции от 0.94 до 0.99, с удельной энергией при фазовом переходе – с коэффициентами корреляции от 0.84 до 0.99, с давлением в тигле – с коэффициентами корреляции от 0.89 до 0.98.

Из полученных данных можно построить регрессионную модель, но предварительно необхо-

димо провести отбор факторов, или переменных, участвующих в модели. Из 28 параметров шесть являются результатом обработки изображений и будут выступать в качестве искомым значений модели. Из оставшихся два параметра линейно зависимы – это частота и линейная скорость, оставляем переменной только частоту. В итоге остаются 22 параметра. В первую очередь проверим входные параметры (обозначим их как  $X$ ) на мультиколлинеарность. Мультиколлинеарность – тесная зависимость между входными параметрами, включенными в модель. Для этого необходимо вычислить детерминант матрицы  $X^{-1} X$ . Если детерминант равен или близок к нулю, то это свидетельствует о наличии мультиколлинеарности, что приводит к ошибкам в построении модели. В рассматриваемом случае детерминант составляет  $-1.6957 \times 10^{-234}$ , и необходимо предпринять шаги для устранения сильной зависимости между входными параметрами, например, исключая или группируя их в новые параметры.

Для изучения взаимосвязи параметров были подобраны линейные множественные регрессионные модели с минимальным числом независимых факторов. Для этого применили метод пошагового включения–исключения факторов. В среде MATLAB имеются функции для подбора параметров в модели, такие как, например, `stepwisefit`, которыми и воспользуемся. Критерий включения параметра в модель – критерий Фишера ( $F$ -статистики). Суть метода заключается в том, что составляется по возможности простая по количеству независимых переменных, с одной

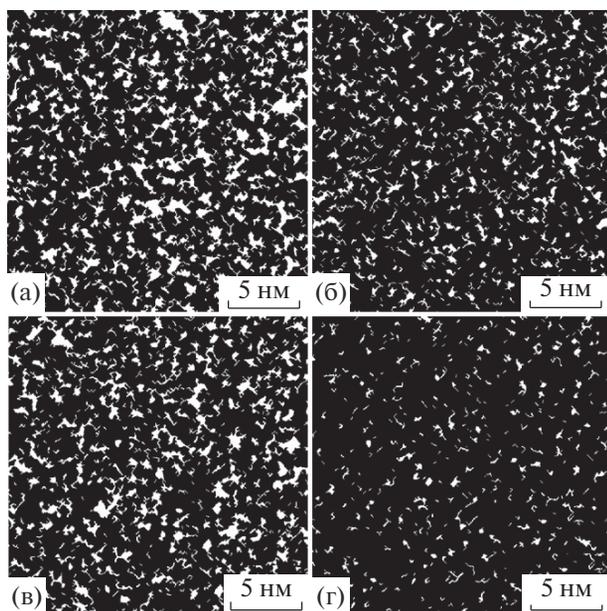


Рис. 7. Объединения атомов в кластеры, выделенные на рис. 6. Образец: а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – № 4.

стороны, и лучшая по качеству регрессионная модель, с другой. Для этого используется специально составленная быстрая процедура включения и исключения факторов модели [16].

В результате подбора независимых параметров, включаемых в модель, были получены несколько моделей зависимости параметров структуры:

$$MS_{\text{clust}} = -6.151 \times 10^{-1} + 1.642 \times 10^{-1} dH + 8.063 \times 10^{-2} \text{ КоррПСопр},$$

$$\text{СКО} = 8.742 \times 10^{-1},$$

$$R = 4.227 \times 10^{-1} + 1.5 \times 10^{-4} P_{\text{cub}} - 1.984 \times 10^{-3} t, \text{ СКО} = 3.868 \times 10^{-4},$$

$$S_{\text{atom}} = -5.612 \times 10^{-2} + 1.6 \times 10^{-4} P_{\text{cub}} + 4.629 \times 10^{-3} V_{\text{МРА}}, \text{ СКО} = 2.55 \times 10^{-5},$$

$$S_{\text{clust}} = -3.074 \times 10^{-1} + 9.766 \times 10^{-2} dH, \text{ СКО} = 2.772 \times 10^{-2},$$

$$MS_{\text{clust}} = -4.918 + 3.173 \times 10^{-2} Si_{\text{МРА}} + 6.795 \times 10^{-1} Ni_{\text{МСВИ}}, \text{ СКО} = 1.766 \times 10^{-3},$$

$$S_{\text{clust}} = -2.738 + 4.055 \times 10^{-1} Ni_{\text{МСВИ}}, \text{ СКО} = 3.421 \times 10^{-2},$$

$$Liv = 4.576 + 35.43 MS_{\text{clust}} - 7.171 p_{\text{clust}}, \text{ СКО} = 3.517 \times 10^{-2},$$

где СКО – среднеквадратичная ошибка.

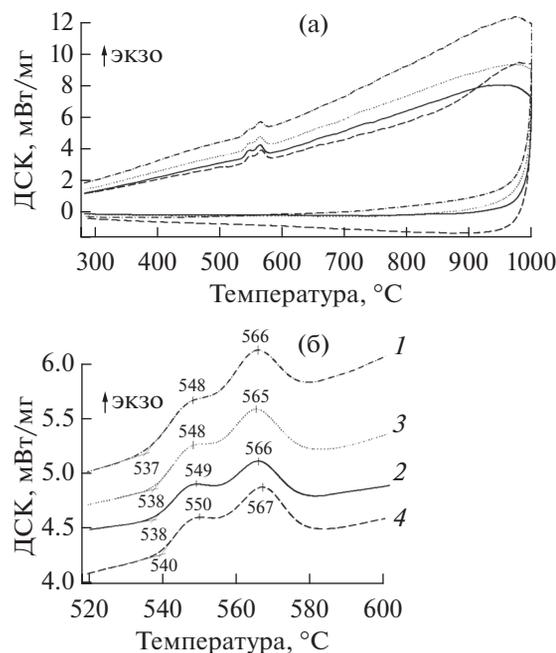


Рис. 8. Кривые ДСК аморфных фольг сплава  $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$  при нагреве (а) и охлаждении (б) в области экзoeffекта.

Из всех построенных зависимостей только некоторые описывают реально существующие зависимости. Так, например, зависимость давления в тигле ( $P_{\text{cub}}$ ) от близости формы кластера к окружности ( $R$ ) не имеет смысла, так как давление в тигле – технологический параметр, задаваемый экспериментатором. Также зависимости концентраций элементов от других параметров являются абстрактной моделью, так как состав определяет свойства, а не наоборот. Более того, среднеквадратичная ошибка для многих моделей велика.

Таким образом, только часть приведенных моделей имеет значение для установления зависимостей технология–структура–свойства. Анализируя модели, можно сделать заключение о важной роли никеля в формировании свойств и структуры сплавов. На параметры структуры сплавов существенное влияние оказывает удельная энергия структурных изменений и давление в тигле. Химический состав также оказывает влияние на параметры атомного упорядочения. Концентрация никеля, кремния и бора влияет на среднюю и удельную площадь упорядоченных атомных кластеров.

## ВЫВОДЫ

Проведены комплексные исследования физико-химических свойств, параметров атомной

Таблица 5. Коэффициенты корреляции технологических параметров, свойств и характеристик структуры сплава

	$MS_{clust}$	$R$	$S_{atom}$	$\rho_{atom}$	$S_{clust}$	$\rho_{clust}$	$Liv$	$F$	$P_{cam}$	$P_{cub}$	$t$	$T_{start}$	$T_{\phi}$	$dH$	Имп	КрТ	ПСопр
$MS_{clust}$	1.00																
$R$	0.95	1.00															
$S_{atom}$	0.95	1.00	1.00														
$\rho_{atom}$	0.85	0.96	0.97	1.00													
$S_{clust}$	0.97	0.99	0.99	0.95	1.00												
$\rho_{clust}$	-0.84	-0.64	-0.65	-0.49	-0.72	1.00											
$Liv$	0.99	0.91	0.91	0.80	0.94	-0.90	1.00										
$F$	0.55	0.71	0.74	0.89	0.73	-0.19	0.49	1.00									
$P_{cam}$	0.86	0.77	0.74	0.54	0.74	-0.78	0.87	0.10	1.00								
$P_{cub}$	0.96	0.98	0.97	0.89	0.96	-0.67	0.92	0.58	0.87	1.00							
$t$	-0.07	-0.20	-0.24	-0.47	-0.27	-0.10	-0.04	-0.81	0.44	-0.01	1.00						
$T_{start}$	0.63	0.83	0.83	0.92	0.78	-0.13	0.53	0.89	0.34	0.75	-0.49	1.00					
$T_{\phi}$	0.14	-0.17	-0.15	-0.30	-0.05	-0.65	0.26	-0.44	0.23	-0.11	0.30	-0.65	1.00				
$dH$	0.99	0.95	0.95	0.84	0.96	-0.81	0.98	0.51	0.90	0.98	0.01	0.63	0.10	1.00			
Имп	0.64	0.51	0.55	0.56	0.64	-0.77	0.69	0.55	0.29	0.42	-0.53	0.24	0.50	0.56	1.00		
КрТ	0.76	0.61	0.65	0.61	0.73	-0.88	0.81	0.51	0.47	0.56	-0.38	0.27	0.53	0.69	0.98	1.00	
ПСопр	0.58	0.48	0.53	0.58	0.61	-0.66	0.62	0.64	0.16	0.37	-0.66	0.30	0.39	0.48	0.99	0.94	1.00
СоМРА	0.32	0.19	0.25	0.31	0.34	-0.53	0.38	0.46	-0.08	0.07	-0.66	0.04	0.51	0.21	0.93	0.84	0.95
NiМРА	0.63	0.67	0.71	0.82	0.75	-0.46	0.61	0.91	0.15	0.53	-0.81	0.67	-0.05	0.56	0.84	0.79	0.90
FeМРА	0.84	0.66	0.65	0.43	0.68	-0.92	0.88	0.02	0.95	0.75	0.41	0.14	0.53	0.85	0.48	0.64	0.34
SiМРА	0.42	0.40	0.35	0.15	0.30	-0.28	0.40	-0.28	0.79	0.56	0.79	0.15	-0.06	0.51	-0.36	-0.17	-0.47
ВМРА	-0.61	-0.56	-0.52	-0.31	-0.48	0.48	-0.59	0.15	-0.91	-0.70	-0.70	-0.23	-0.05	-0.69	0.13	-0.06	0.26

Примечание.  $MS_{clust}$  – средняя площадь атомного кластера;  $R$  – близость формы атомного кластера к окружности;  $S_{atom}$  – удельная площадь выделенных атомов;  $\rho_{atom}$  – количество выделенных атомов на  $nm^2$ ;  $S_{clust}$  – удельная площадь атомных кластеров;  $\rho_{clust}$  – количество выделенных кластеров на  $nm^2$ ;  $Liv$  – дивергентная мера близости – расходимость статистик микрорельефа свободной и контактной поверхностей;  $F$  – частота вращения колеса;  $P_{cam}$  – давление в камере;  $P_{cub}$  – давление в тигле;  $t$  – толщина ленты;  $T_{start}$  – температура начала фазового перехода;  $T_{\phi}$  – температура фазового перехода;  $dH$  – удельная энергия структурных изменений; Имп – импедансометрия; КрТ – кривые Тафеля; ПСопр – поляризационное сопротивление; (элемент)МРА – средняя концентрация элемента по данным МРА.

структуры при изменении технологических параметров получения аморфных сплавов состава  $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ .

Исследованы структурные характеристики методами растровой и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции. Исследованы коррозионные свойства, получены калориметрические характеристики.

Впервые построены регрессионные модели, позволяющие установить взаимосвязь технология—структура—свойства. Так, например, зависимость средней площади кластеров на изображении атомной структуры зависит от удельной энергии структурных изменений как  $S_{\text{clust}} = -3.074 \times 10^{-1} + 9.766 \times 10^{-2}dH$ , СКО =  $2.772 \times 10^{-2}$ .

Установлено, что концентрация никеля, кремния и бора в сплавах на основе кобальта играет важную роль в определении характеристик структуры и свойств сплавов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание № 3.7383.2017/8.9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burkov A.A., Pyachin S.A., Ermakov M.A., Syuy A.V.* // J. Mater. Engin. Perform. 2017. V. 26. Iss. 2. P. 901. doi 10.1007/s11665-016-2493-6
2. *Wu S., Chen S., Ouyang J. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 263. P. 012012. doi 10.1088/1742-6596/263/1/012012
3. *Судзуки К.* Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
4. *Люборский Ф.Е.* Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987. 584 с.
5. *Ma X., Zhen N., Guo J. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 443. P. 91. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.020
6. *Naka M., Hashimoto K., Masumoto T.* // J. Non-Cryst. Solids. 1978. V. 28. P. 403. doi 10.1016/0022-3093(78)90090-X
7. *Souza C.A.C., Ribeiro D.V., Kiminami C.S.* // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 442. P. 56. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009
8. *Kondrikov N.B., Lapina A.S., Stepanov I.V. et al.* // Solid State Phenomena. 2016. V. 245. P. 182.
9. *Pustovalov E.V., Modin E.B., Fedorets A.N.* // Solid State Phenomena. 2017. V. 265. P. 569. doi 10.4028/www.scientific.net/SSP.265.569
10. *Пустовалов Е.В., Грудин Б.Н., Плотников В.С. и др.* Фильтрация изображений с произвольным ядром на графических процессорах (FilterGPU). Св. о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012616378. 12 июля 2012 г.
11. *Frolov A.M., Tkachev V.V., Fedorets A.N. et al.* // AIP Conf. Proceed. 2017. V. 1874. P. 040009. doi 10.1063/1.4998082
12. *Чухрий Н.И., Юдина Л.А., Фролов А.М., Юдин В.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1999. № 4. С. 55.
13. *Юдина Л.А., Фролов А.М., Чухрий Н.И., Юдин В.В.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 1998. Т. 62. № 3. С. 455.
14. *Modin E.B., Pustovalov E.V., Fedorets A.N. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 641. P. 139. doi 10.1016/j.jallcom.2015.04.060
15. *Pustovalov E.V., Zakharov N.D., Plotnikov V.S., Grudina B.N.* // Phys. Met. Metallogr. 2004. V. 97. Iss. 6. P. 626.
16. *Draper N.R., Smith H.* Applied Regression Analysis. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 1998. 706 p.

## The Influence of Technological Conditions for Production of Amorphous CoNiFeSiB Alloys on Their Structure and Properties

**E. V. Pustovalov, E. B. Modin, A. M. Frolov, A. S. Kosovets, N. B. Kondrikov, N. F. Karpovich, S. A. Pyachin, S. V. Dolzhikov, G. S. Kraynova, V. S. Plotnikov, V. V. Tkachev, A. N. Fedorets, N. V. Ilin**

The results of a cross-correlation analysis of the interrelation between process conditions for obtaining, physical and chemical properties, and the structure of amorphous CoNiFeSiB alloys are presented. Alloys were obtained by single-roll quick quenching on a copper wheel at frequencies from 30 to 60 Hz, which corresponded to linear velocities from 22 to 38 m/s, chamber pressure from 0.05 to 0.6 atm. and pressure in crucible from 0.4 to 0.6 atm. Elemental analysis was carried out, the atomic and surface structure, phase transition parameters under heating, and corrosion properties were investigated. Correlation dependencies between structure ordering parameters and physical and chemical properties were determined. Regression models of dependence between structural characteristics, physical and chemical properties and process conditions of production were formulated. A regression model for dependence of the average cluster area in the atomic image on the specific energy of the structural changes was proposed. The concentration of nickel, silicon, and boron in cobalt-based alloys was found to play an important role in determining structure characteristics and properties of alloys.

**Keywords:** amorphous alloys, physical and chemical properties, high-resolution electron microscopy, atomic structure, regression analysis.