

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ТРЕХМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 620.178.252:669.265.295

В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский, А.Л. Еременко

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

ВЛИЯНИЕ ОБЖИГА АМОРФНОГО СПЛАВА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ключевые слова: аморфное, аморфно-нанокристаллическое, нанокристаллическое состояния, твердость, нормированная твердость, контактный модуль упругости, «критический» наноразмер зерен

На примере сплава состава Ni68–Cr7–Si8–B14–Fe3, изготовленного методом сплинигования ($V_{\text{охл}} \approx 10^4$ град/с) в аморфном состоянии и подвергнутого отжигу при различных температурах, изучено влияние последовательно изменяющихся состояний – аморфного, аморфно-нанокристаллического и нанокристаллического, а также увеличения наноразмера зерен до 150 нм на поведение механических характеристик (H_{IT} , E^* , σ_{es} , ϵ_{es}), полученных методом автоматического индентирования. Показано, что внеконтактная упругая деформация ϵ_{es} и контактный модуль упругости E^* при увеличении размера зерен изменяются в противоположных направлениях с разной интенсивностью. В связи с тем, что твердость определяется их произведением ($H_{\text{IT}} = 3,26 \cdot E^* \cdot \epsilon_{\text{es}}$), на ее зависимости от наноразмера зерен в области 50–70 нм появляется максимум. Предложено объяснение физической природы этого максимума, в основе которого лежат представления о нанокристаллическом материале как двухфазном композите, состоящем из тела зерен и границ их раздела.

Введение

В физическом материаловедении уделяется немало внимания среднему звену в триаде состав – структура – механические свойства материала. Тем не менее исследование влияния структурного состояния материала данного состава на поведение механических характеристик продолжает оставаться актуальным, особенно в свете бурного развития наноматериалов и нанотехнологий.

Одним из аспектов данной проблемы является изучение влияния размера зерен в нанометровом диапазоне на напряжение течения. Данной теме посвящено немало как экспериментальных работ, демонстрирующих различный характер связи между этими величинами, так и модельных представлений, объясняющих эти

© В.Ф. ГОРБАНЬ,
Э.П. ПЕЧКОВСКИЙ,
А.Л. ЕРЕМЕНКО, 2010

отличия [1–12]. В частности, отмечается поведение напряжения течения, твердости и модуля нормальной упругости некоторых материалов при уменьшении размера зерен: прочностные характеристики при определенных «критических» наноразмерах зерен могут изменять не только интенсивность, но и направление хода, т. е. уменьшаться, образуя максимум на зависимости. Соответственно изменяются и механизмы упрочнения материалов.

Из числа имеющихся моделей, объясняющих такие отклонения от «нормального» хода зависимости прочностной характеристики от наноразмера зерен, на наш взгляд, наиболее перспективными являются модели, разработанные на базе «правила смеси», которые основываются на представлении нанокристаллического материала в виде двухфазного композита, состоящего из внутривзеренной и межзеренной фаз [8]. При этом граница раздела структурных элементов рассматривается как «несовершенный» материал, характеризующийся несоответствием в расположении атомов, наличием свободных объемов и тому подобных дефектов упорядоченного строения кристаллической решетки. Понятно, что соотношение объемов с относительно упорядоченным расположением атомов (тело зерен) и неупорядоченным (границы раздела структурных элементов) должно играть важную роль в формировании механизмов деформации и упрочнения.

Наиболее распространенным способом (инструментом) изучения влияния наноразмера зерен на упрочнение является использование уравнения Холла–Петча [13–20], т. е. рассматривается изменение характеристик прочности по мере уменьшения наноразмера зерен. Однако такую задачу в принципе можно решить и путем изучения поведения материала при увеличении наноразмера зерен. Например, это можно осуществить с помощью отжига сильнодеформированного или сверхбыстрозакаленного сплава, находящегося в аморфном состоянии (т. е. имеющего размер структурных элементов на уровне единиц или долей нанометра).

Чтобы получить более четкое представление о механизмах процессов, происходящих при смене структурного состояния, в том числе и связанных с изменением размера зерен, целесообразно анализировать связь механических свойств с размером зерен в том направлении его изменения (уменьшения или увеличения), в котором он был получен при изготовлении.

Настоящая работа посвящена изучению влияния структурного состояния и наноразмера зерен аморфного сплава Ni68–Cr7–Si8–B14–Fe3, полученного сверхбыстрой закалкой из жидкого состояния, по мере его перехода при отжиге в нанокристаллическое состояние и увеличения размера зерен до 150 нм на поведение механических характеристик, исследованных методом автоматического индентирования.

Методика эксперимента

Сплав изготовлен методом спиннингования (скорость охлаждения расплава на вращающемся медном диске составляла $V_{\text{охл}} \approx 10^4$ град/с); получаемая лента имела толщину ~ 100 мкм. Образцы подвергались отжигу в вакууме при температурах 460, 580 и 710 °С (выдержка – 1 ч). Структурное состояние сплава после закалки и последующего отжига устанавливали методом просвечивающей электронной микроскопии по изображениям и электронограммам.

Методом автоматического инструментального индентирования при комнатной температуре исследовали механические характеристики: твердость $H_{\text{IT}} = 0,418 \cdot P_{\text{max}} / h_c^2$ [21], контактный модуль упругости $E^* = (\pi^{0.5}/2) \cdot ((dP/dh)_{\text{hmax}} / F_c^{0.5})$ [22], (здесь P_{max} – максимальная нагрузка нагружения индентора; h_c – глубина внедрения, на протяжении которой обеспечивается контакт индентора с материалом в погруженном состоянии, соответствует нагрузке P_{max} ; $(dP/dh)_{\text{hmax}}$ – производная нагрузки по глубине внедрения на самой начальной, упругой стадии разгрузки; F_c – площадь проекции контактной части отпечатка при погруженном инденторе. При инструментальном индентировании названные выше показатели определяются ав-

томатически с использованием программного обеспечения. В соответствии с примененной методологией обработки и анализа результатов испытания [23–25] также определяли максимальную величину внеконтактной упругой деформации ε_{es} и соответствующее ей напряжение σ_{es} . При этом использовали следующие соотношения:

$$\varepsilon_{es} = 0,307 \cdot (H_{IT}/E^*) \quad (1)$$

$$\sigma_{es} = E^* \cdot \varepsilon_{es} \quad (2)$$

$$H_{IT} = 3,26 \cdot \sigma_{es} = 3,26 \cdot E^* \cdot \varepsilon_{es} \quad (3)$$

Внеконтактная упругая деформация ε_{es} и соответствующее ей напряжение σ_{es} возникают при индентировании в той части материала, которая не контактирует с погруженным индентором (т. е. это упругая деформация материала в области углубления, находящегося вокруг погруженного индентора).

Результаты и их обсуждение

1. Закаленный сплав (исходное состояние)

После закалки сплав находился в аморфном состоянии: об этом свидетельствуют гало, характерные для аморфных металлических сплавов (рис. 1а). В таких сплавах, как известно [26–29], присутствуют свободные объемы (промежутки, несоответствия между структурными элементами). Низкое значение контактного модуля упругости сплава $E^* = 85$ ГПа (см. табл.) может свидетельствовать о том, что значительное количество свободных объемов является фактором, играющим важную роль в снижении энергии связи между атомами в сплаве.

С другой стороны, судя по тому, что сплав в закаленном состоянии имеет высокие значения твердости $H_{IT} = 8,9$ ГПа, внеконтактной упругой деформации $\varepsilon_{es} = 3,2\%$ и соответствующего ей напряжения упругой деформации $\sigma_{es} = 2,7$ ГПа (см. табл.), он характеризуется наличием больших внутренних напряжений. Это может быть связано с высокой степенью неравновесности положения атомов в структуре сплава по отношению к кристаллической решетке, которую он приобретает в случае термодинамической стабильности.

2. Влияние температуры отжига на структуру и механические свойства

При повышении температуры отжига изученного сплава имеет место последовательный переход от аморфного состояния к аморфно-нанокристаллическому и затем к нанокристаллическому; об этом свидетельствуют постепенное увеличение фрагментации колец на отдельные рефлексы, а также проявление зеренной структуры и увеличение размера зерен (рис. 1, табл.). При переходе к нанокристаллическому состоянию возможен частичный распад однородного твердого раствора с образованием интерметаллидных фаз. В совокупности это приводит к изменению механических свойств сплава (рис. 2).

После отжига при $T = 460$ °С сплав частично претерпевает кристаллизацию с образованием зерен размером ~ 15 нм, т. е. приобретает аморфно-нанокристаллическое состояние. При этом твердость H_{IT} и контактный модуль упругости E^* заметно повысились, в то время как твердость, нормированная на контактный модуль упругости (отношение H_{IT}/E^*) незначительно снизилась. Такое поведение механических характеристик можно объяснить следующим образом: увеличение контактного модуля упругости E^* может быть связано с уменьшением количества промежутков между кластерами (и, следовательно, с увеличением энергии связи между атомами в сплаве) по мере кристаллизации аморфных объемов сплава и его перехода в нанокристаллическое состояние, а также со снижением степени неравновесности положения атомов в кристаллических зернах.

В связи с тем, что в соответствии с соотношением (1) нормированная твердость H_{IT}/E^* представляет собой фактически внеконтактную упругую деформацию ε_{es} , ее снижение, вероятнее всего, связано с уменьшением степени неравновесности положения атомов в закаленном сплаве и переходом некоторого объема сплава в более термодинамически стабильное – кристаллическое – состояние в результате термической активации.

Повышение твердости после отжига при 460 °С обусловлено тем, что в соответствии с выра-

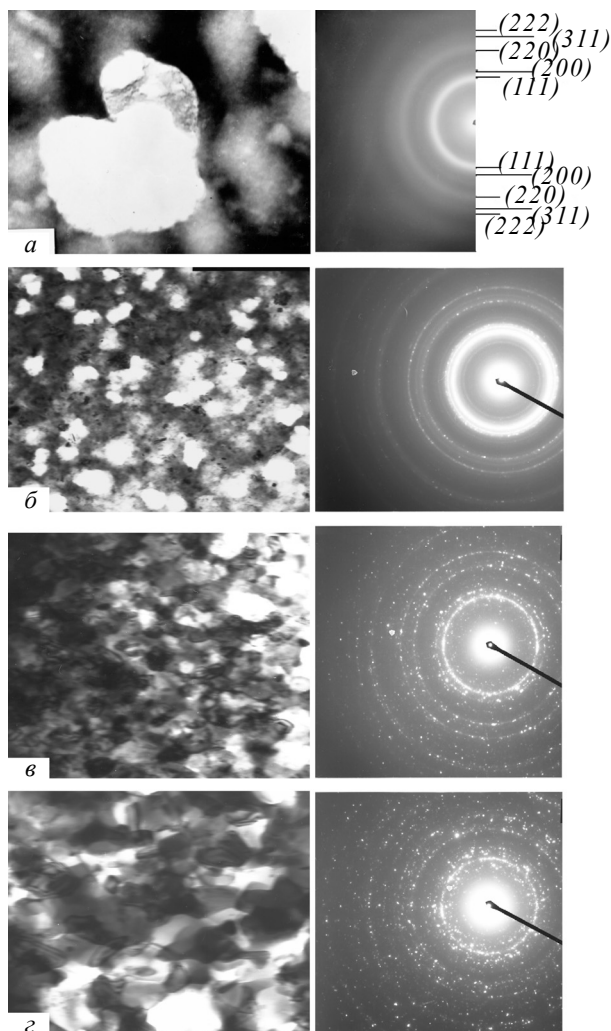


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры и соответствующих электронограмм сверхбыстрозакаленного сплава Ni68–Cr7–Si8–B14–Fe3: *a* – закалка; *б* – после отжига при 460 °С; *в* – то же при 580 °С; *г* – то же при 710 °С. Увеличение $\times 105\,000$

жением (3) характер зависимости твердости от температуры отжига определяется произведением двух величин ($E^* \cdot \epsilon_{cs}$), изменяющихся в противоположных направлениях с разной интенсивностью (рис. 2). Как видно (табл., рис. 2), интенсивность повышения E^* (1,29 раза) значительно выше интенсивности снижения ϵ_{cs} (1,04 раза), в результате чего ход зависимос-

ти твердости H_{IT} согласуется с ходом зависимости E^* , т. е. является возрастающим.

Повышение температуры отжига до 580 °С интенсифицирует процессы кристаллизации аморфного сплава, о чем свидетельствуют усиление фрагментации колец электронограммы на отдельные рефлексы, а также увеличение количества кристаллических зерен и их размера до ~50 нм, что теперь уже более четко проявляется на электронно-микроскопическом изображении (рис. 1*б*). Сплав остается аморфно-нанокристаллическим, однако возрастает доля объема нанокристаллического структурного состояния и увеличивается размер зерен. Все механические характеристики сохраняют то же направление хода, что и после отжига при 460 °С, но с большей интенсивностью протекания (табл., рис. 2); последнее может быть связано с образованием некоторого количества высокодисперсных частиц второй фазы. Следовательно, продолжают описанные выше процессы: увеличение энергии связи между атомами в сплаве в результате уменьшения количества промежутков между кластерами, а также уменьшение степени неравновесности положения атомов в результате перехода в более термодинамически стабильное (кристаллическое) состояние.

После отжига при температуре 710 °С, как показали электронно-микроскопическая микроструктура и электронограмма сплава (рис. 1*г*), практически полностью исчезает аморфная фаза сплава, формируются четко выявляемые границы зерен размером до 150 нм, т. е. осуществляется его переход в нанокристаллическое состояние.

Надо полагать, при этой температуре одновременно интенсифицируется протекание двух типов структурных изменений. Первый – кристаллизация объемов сплава, находящихся в аморфном состоянии. Второй – рекристаллизация образовавшихся объемов сплава с кристаллической структурой, которая характеризуется формированием новых границ зерен и их перемещением, т. е. увеличением размера зерен. При этом ход механических характеристик претерпевает существенные изменения (рис. 2).

Таблица. Структурное состояние и механические свойства сплава Ni68–Cr7–Si8–B14–Fe3 после сверхскоростной закалки и отжига при различных температурах

$T_{\text{отж.}}, ^\circ\text{C}$	Структурное состояние	Размер зерна, d, нм	$H_{\text{IT}}, \text{ГПа}$	$E^*, \text{ГПа}$	H_{IT}/E^*	$\epsilon_{\text{es}}, \%$	$\sigma_{\text{es}}, \text{ГПа}$
Закалка	Аморфное	Кластеры	8,9	85	0,105	3,2	2,7
460	Аморфно-нанокристаллическое	15	11,0	110	0,101	3,1	3,4
580	Аморфно-нанокристаллическое	45	13,4	144	0,093	2,9	4,1
710	Нанокристаллическое	150	8,2	149	0,055	1,7	2,5

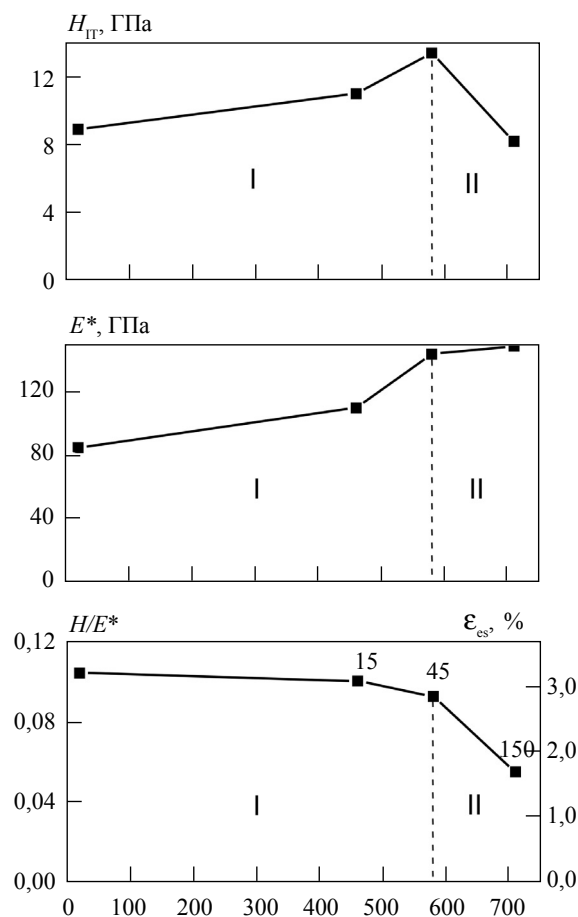


Рис. 2. Зависимости характеристик механических свойств при индентировании сверхбыстрозакаленного сплава Ni68–Cr7–Si8–B14–Fe3 от температуры отжига: H_{IT} – твердость; E^* – контактный модуль упругости; H_{IT}/E^* – твердость, нормированная на контактный модуль упругости; ϵ_{es} – внеконтактная упругая деформация; I – область существования аморфного и аморфно-нанокристаллического структурного состояний; II – область наноструктурного состояния. Числа у точек – размеры зерен, нм

Так, нормированная твердость H_{IT}/E^* (она же внеконтактная упругая деформация ϵ_{es}) резко ускоряет свое снижение (вероятно, в результате перехода сплава в кристаллическое состояние произошло значительное уменьшение степени неравновесности положения атомов). Контактный модуль упругости E^* остается практически на том же уровне как подтверждение установившейся стабилизации положения атомов в кристаллической решетке сплава. В то же время твердость изменила направление хода зависимости с возрастающего на ниспадающий, т. е. на ней появился максимум (рис. 2). Такое кардинальное изменение поведения твердости можно объяснить следующим образом: как отмечалось выше, в соответствии с выражением (3) характер зависимости твердости от температуры отжига определяется произведением двух величин ($E^* \cdot \epsilon_{\text{es}}$), изменяющихся в противоположных направлениях с разной интенсивностью (рис. 2). Но при повышении температуры отжига с 580 до 710 °С интенсивность повышения E^* (в 1,03 раза) оказалась значительно меньше интенсивности снижения ϵ_{es} (в 1,71 раза), в результате чего ход зависимости твердости согласовался с ходом зависимости ϵ_{es} , т. е. стал ниспадающим. При этом выделение вторых фаз, как видно, не повлияло решающим образом на поведение упругих характеристик E^* и ϵ_{es} и, следовательно, на твердость H_{IT} .

Таким образом, наличие максимума на зависимости твердости от наноразмера зерен является отражением физических процессов, происходящих в сплаве при температуре отжига выше 580 °С, а именно: при переходе сплава из аморфного в нанокристаллическое состояние, что сопровождается увеличением размера зе-

рен, происходит значительное уменьшение внутренних напряжений вследствие резкого снижения упругой деформации.

3. Особенности влияния наноразмера зерен на механические свойства аморфного сплава

Анализ механических характеристик сплава в зависимости от размера зерен в сочетании с данными электронно-микроскопических исследований позволяет выявить некоторые особенности механического поведения сплава при изменении размера зерен в нанометровом диапазоне.

1. Незначительное снижение с 3,2% до 2,9% внеконтактной упругой деформации ϵ_{es} (табл., рис. 2) закаленного сплава после отжига, приводящего к увеличению размера зерен до ~50 нм, дает основание предположить, что упругая деформация сплава в исходном аморфном состоянии близка к достижению некоего предельно возможного уровня. Это может быть связано с тем, что именно такая структура, которая образовалась при закалке из жидкого состояния, обеспечивает наиболее высокую степень неравновесности положения атомов элементов в сплаве по сравнению с термодинамически стабильной кристаллической решеткой.

Термическое воздействие (отжиг) приводит к снижению степени неравновесности атомов, зарождению центров кристаллизации и их росту с образованием областей с кристаллической решеткой – наноразмерных зерен, т. е. в дополнение к кластерам в сплаве появляются зерна – элементы кристаллической структуры. По мере повышения температуры этот процесс интенсифицируется, сплав постепенно переходит в кристаллическое состояние, наноразмер зерен возрастает, упругая деформация ϵ_{es} снижается. И если переход к полностью кристаллическому состоянию осуществится в узком интервале значений наноразмера зерен и упругой деформации, их можно назвать критическими. Для данного сплава такими величинами могут быть размер зерен $d^{kp} = 50\text{--}70$ нм и упругая деформация $\epsilon_{es}^{kp} = 2,5\text{--}2,7\%$ (рис. 2).

2. Существование критического наноразмера зерен в районе 50–70 нм подтверждается и рез-

ким изменением хода функции контактного модуля упругости E^* от размера зерен – переходом от возрастающей к практически независимой. Этот результат согласуется с известными данными, согласно которым при размерах зерен менее 100 нм происходит снижение модуля нормальной упругости E материалов [30].

3. Проявление существования критического размера зерен на таких механических характеристиках, как внеконтактная упругая деформация ϵ_{es} и контактный модуль упругости E^* , отражается на поведении твердости. В основу объяснения хода зависимости твердости от размера зерен положен, как уже упоминалось, тот факт, что она в соответствии с выражением (3) определяется произведением этих двух величин, которые при варьировании наноразмера зерен изменяются, во-первых, в разных направлениях, а во-вторых, с разной интенсивностью. В связи с тем, что обе эти величины определяются степенью неравновесности положения атомов элементов в сплаве не только в теле, но и в границах зерен, важную роль играет соотношение объемов тела и границ зерен в сплаве, которое контролирует, какая из этих величин является определяющей в их произведении, т. е. твердости.

Основываясь на таком допущении, можно предложить следующее объяснение наличия «критической» величины наноразмера зерен на зависимости твердости. В закаленном состоянии, когда элементами структуры сплава являются кластеры и промежутки между ними (фактически границы раздела), последние занимают значительный объем, сопоставимый с объемом тела кластеров. В результате суммарная энергия связи между атомами в «разрыхленных» (т. е. несогласованных, содержащих большое количество промежутков) границах становится ниже, чем в теле. Это обуславливает низкое значение модуля упругости сплава в целом. С другой стороны, сверхбыстрозакаленный сплав в результате высокой степени неравновесности положения атомов элементов обладает высокой упругой деформацией. Кристаллизация аморфного сплава и одновременное увеличение наноразмера зерен при отжиге со-

проводятся снижением степени неравновесности положения атомов как в теле, так и в границах раздела структурных элементов. По завершении кристаллизации, при которой достигается определенный наноразмер зерен, энергия связи между атомами в границах зерен (а значит и контактный модуль упругости E^*) стабилизируется, и дальнейшее увеличение наноразмера зерен приводит к снижению степени неравновесности положения атомов теперь уже только в теле зерен. В результате возрастающий ход зависимости твердости, который до достижения этого наноразмера зерен контролировался повышающимся контактным модулем упругости E^* , при превышении указанного наноразмера зерен контролируется только снижающейся упругой деформацией ϵ_{es} и, следовательно, становится ниспадающим, т. е. на зависимости твердости в этой области наноразмеров зерен появляется максимум.

Установленная в работе зависимость величины отношения H_{IT}/E^* (нормированная твердость, величина, прямо пропорциональная упругой деформации) от наноразмера зерен согласуется с изложенными в работе [20] представлениями о «сильных» и «слабых» границах зерен. Нанесение полученных значений H_{IT}/E^* на график [20], где отражено влияние прочности границ зерен на эту величину, показало, что по мере уменьшения наноразмера зерен сплава прочность их границ снижается. Это отвечает увеличению степени «разрыхления», т. е. ослабления границ зерен (кластеров), которое происходит при переходе сплава от нанокристаллического к аморфно-нанокристаллическому, а затем к аморфному состоянию. Кроме того, подтверждается и то, что при очень малом наноразмере зерен (на уровне $d = 1-2$ нм) величина H_{IT}/E^* (т. е. фактически упругая деформация сплава) практически выходит на насыщение.

Выводы

Отжиг сверхбыстрозакаленного сплава состава Ni68–Cr7–Si8–B14–Fe3 в интервале температур 460–710 °С сопровождается переходом

от аморфного состояния к аморфно-нанокристаллическому, затем к нанокристаллическому и увеличением размера кристаллических зерен до 150 нм.

Получены значения характеристик инструментального индентирования (твердости H_{IT} , контактного модуля упругости E^* , внеконтактной упругой деформации ϵ_{es} и соответствующего ей напряжения σ_{es}) для этих структурных состояний и наноразмеров зерен. Показано, что внеконтактная упругая деформация ϵ_{es} и контактный модуль упругости E^* при увеличении наноразмера зерен изменяются в противоположных направлениях с разной интенсивностью. В связи с тем, что твердость определяется их произведением ($H_{IT} = 3,26 \cdot E^* \cdot \epsilon_{es}$), при определенном наноразмере зерен появляется максимум.

Наличие максимума является отражением физических процессов, происходящих в сплаве при температуре отжига выше 580 °С, а именно: при переходе сплава из аморфного в нанокристаллическое состояние, что сопровождается кристаллизацией и увеличением наноразмера зерен, происходит значительное уменьшение внутренних напряжений вследствие резкого снижения упругой деформации. Последнее является результатом одновременного действия двух факторов: структурной стабилизации границ кристаллических зерен (в результате чего прекращается зависимость модуля E^* от размера зерен) и резкого снижения неравновесности положения атомов в теле этих зерен (которая продолжает снижаться по мере увеличения размера зерен). В результате значения наноразмера зерен $d = 50-70$ нм и соответствующей внеконтактной упругой деформации $\epsilon_{es} = 2,5-2,7\%$ для данного сплава могут являться критическими с точки зрения изменения структурного состояния и поведения механических свойств.

На прикладі сплаву складу Ni68–Cr7–Si8–B14–Fe3, виготовленого методом спінінгування ($V_{окл} \approx 104$ град/с) в аморфному стані й підданого відпалу при різних температурах, вивчено вплив станів, що послідовно змінюються, – аморфного, аморфно-нанокристалічного та нанокристалічного, а також збільшення нанорозміру зерен до 150 нм на поведінку механічних характеристик (H_{IT} , E^* , σ_{es} , ϵ_{es}), отриманих

методом автоматичного індування. Показано, що поза-контактна пружна деформація ϵ_{es} та контактний модуль пружності E^* при збільшенні розміру зерен змінюються в протилежних напрямках із різною інтенсивністю. У зв'язку з тим, що твердість визначається їхнім добутком ($H_{IT} = 3,26 \cdot E^* \cdot \epsilon_{es}$), на її залежності від розміру зерен в області 50–70 нм з'являється максимум. Запропоновано пояснення фізичної природи цього максимуму, в основу якого покладено уявлення про нанокристалічний матеріал як двофазний композит, що складається з тіла зерен і меж поділу їх.

Ключові слова: аморфний, аморфно-нанокристалічний, нанокристалічний стан, твердість, нормована твердість, контактний модуль пружності, «критичний» нанорозмір зерен

By the example of an alloy Ni68–Cr7–Si8–B14–Fe3 made at flow turning ($V_{cool} \approx 104$ grad/s) in an amorphous state and subjected to an annealing at various temperatures it is investigated influence of consistently changing states – amorphous, amorphous-nanocrystalline and nanocrystalline and also grain nanosize up to 150 nm on behaviour of mechanical characteristics (H_{IT} , E^* , σ_{es} , ϵ_{es}) received by an automatic indentation method. It is shown that outcontact elastic deformation ϵ_{es} and contact elastic modulus E^* at increase in the grain size change in opposite directions with different intensity. In connection with that hardness is defined by their composition ($H_{IT} = 3,26 \cdot E^* \cdot \epsilon_{es}$), on its dependence on the grain size in the field of 50–70 nm there is a maximum. The explanation of the physical nature of this maximum is offered in which basis representations about nanocrystalline material as the twophase composite consisting of a grain body and their boundaries are put.

Key words: amorphous, amorphous-nanocrystalline, nanocrystalline states, hardness, normed hardness, contact elastic modulus, «ultimate» grain nanosize

- Masumura R.A., Hazzledine P.M., Pande C.S. Yield stress for fine grained materials // Acta Mater. – 1998. – 46, N 13. – P. 4527–4534.
- Gryaznov V.G., Trusov L.I. Size effects in micromechanics of nanocrystals // Progress in Materials Science. – 1993. – 37. – P. 289–401.
- Siegel R.W. What do we really know about the atomic-scale structure of nanophase materials // J. Phys. Chem. Solids. – 1994. – 55. – P. 1097–1106.
- Palumbo G., Erb U., Aust K.T. Triple line disclination effects on the mechanical behavior of materials // Scripta Met. Mater. – 1990. – 24. – P. 2347–2350.
- Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Физическая механика деформируемых структур. Т. 1: Нанокристаллические материалы. – СПб.: Янус, 2003. – 194 с.
- Kocks U.F. The relation between polycrystal deformation and single crystal deformation // Metal. Trans. – 1970. – 1, N 5. – P. 1121–1143.
- On the yield stress of nanocrystals / V.G. Gryaznov, M.Yu. Gutkin, A.E. Romanow, L.I. Trusov // J. Mater. Sci. – 1993. – 28, N 16. – P. 4359–4365.
- Kim H.S., Estrin Y., Bush M.B. Plastic deformation behavior of fine-grained materials // Acta Mater. – 2000. – 48, N 2. – P. 493–504.
- Takeuchi S. The mechanism of the inverse Hall-Petch relation of nanocrystals // Scripta mater. – 2001. – 44. – P. 1483–1487.
- Structure and microhardness of polycrystalline chromium produced by magnetron sputtering / S.A. Firstov., T.G. Rogul, V.T. Marushko, V.A. Sagaydak // Вопросы материаловедения. – 2003. – № 1. – С. 201–205.
- Структура, механическое поведение и нанотвердость поликристаллических хромовых и молибденовых покрытий, полученных методом магнетронного распыления / Фирстов С.А., Роголь Т.Г., Свечников В.Л. и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – 25, № 9. – С. 1153–1164.
- Фирстов С.А., Луговской Ю.Ф. Особенности влияния микроструктуры на прочность композиционных материалов при статическом и циклическом нагружении // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2008. – Вып. 15. – С. 83–88.
- Hall E.O. Deformation and ageing of mild steel // Proc. Phys. Soc. – 1951. – 64, N 1. – P. 747–753.
- Petch N.J. The cleavage strength of polycrystals // J. Iron Steel Inst. – 1953. – 174. – P. 25–28.
- Комтрелл А.Х. Прерывистая текучесть // Структура и механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1967. – С. 210–224.
- Армстронг Р.В. Прочностные свойства металлов со сверхмелким зерном // Сверхмелкое зерно в металлах. – М.: Металлургия, 1973. – С. 11–40.
- Конрад Х. Модель деформационного упрочнения для объяснения влияния величины зерна на напряжение течения металлов // Сверхмелкое зерно в металлах. – М.: Металлургия, 1973. – С. 206–219.
- Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавок металлов. – К.: Наукова думка, 1973. – 315 с.
- Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов / Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П. и др. – К.: Наукова думка, 1987. – 256 с.
- Firstov S.A., Rogul T.G., Shut O.A. Transition from microstructures to nanostructures and ultimate hardening // Functional Materials. – 2009. – 16, N 4. – P. 364–372.
- Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – 7, N 6. – P. 1564–1583.
- Исследование механических свойств материалов с помощью кинетической диаграммы нагрузка – глубина

- отпечатка при микровдавливании / С.И. Булычев, В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров, А.П. Терновский // Проблемы прочности. – 1976. – № 9. – С. 79–83.
23. *Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования* / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский, Н.А. Мамека // *Материаловедение*. – 2007. – № 11. – С. 26–31.
24. *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Установление предельных значений твердости, упругой деформации и соответствующего напряжения материалов методом автоматического индентирования* // *Материаловедение*. – 2008. – № 8. – С. 15–21.
25. *Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования* / В.Ф. Горбань, Н.А. Мамека, Э.П. Печковский, С.А. Фирстов // *Сб. докл. Харьков. нанотехнол. ассамблеи*. – Харьков, 2007. – Т. 1: *Наноструктурные материалы*. – С. 52–55.
26. *Аморфные металлические сплавы* / Немошкаленко В.В., Романова А.В., Ильинский А. Г. и др. – К.: Наукова думка, 1987. – 248 с.
27. *Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys* // *A. Materialia*. – 2000. – **48**. – P. 279–306.
28. *Miracle D.B. A structural model for metallic glasses* // *Nature materials*. – 2004. – **3**. – P. 697–702.
29. *Слипенюк А.Н., Мильман Ю.В. Аморфные металлические материалы* // *Неорганическое материаловедение*. В 2 т. / Под редакцией Г.Е. Гнесина и В.В. Скорохода. Т. 2, кн. 1: *Материалы и технологии*. – К.: Наукова думка. – 2008. – С. 78–87.
30. *Андреевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах*. Ч. II. *Механические и физические свойства* // *Физика металлов и материаловедение*. – 2000. – **89**, № 1. – С. 91–112.