

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

ЗАГОРУЛЬКО ІРИНА ВІКТОРІВНА

УДК 669.178:620.192.41:539.213

**ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ КРИСТАЛІЧНИХ, УМОВНО ТА
ІСТИННО АМОРФНИХ СТРУКТУР ПРИ ШВИДКОМУ ОХОЛОДЖЕННІ
РОЗПЛАВІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дніпро – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики конденсованого стану Дніпровського державного технічного університету.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Лисенко Олександр Борисович,
Дніпровський державний технічний університет,
м. Кам'янське,
завідувач кафедри фізики конденсованого стану

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Носенко Віктор Костянтинович,
Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України,
м. Київ,
завідувач відділу кристалізації

доктор фізико-математичних наук, професор
Башев Валерій Федорович,
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара,
м. Дніпро,
завідувач кафедри експериментальної фізики та фізики металів

Захист дисертації відбудеться « 9 » лютого 2018 р. о 14¹⁵ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 при Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара за адресою: 49050, м. Дніпро, вул. Наукова, 9, корп. № 12, ауд. 512

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49050, м. Дніпро, вул. Казакова, 8

Автореферат розісланий « 4 » січня 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.051.02,
кандидат фіз.-мат. наук



О.М. Галдіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Останнім часом, поряд із традиційними металургійними технологіями виробництва металевих сплавів, усе ширше використання знаходять методи гартування з рідкого стану (ГРС). Структура і властивості матеріалів, які отримують цими методами, формуються безпосередньо в процесі нерівноважної кристалізації розплавів. Тому дослідження закономірностей структуроутворення при швидкому охолодженні розплавів, у тому числі й визначення умов пригнічення процесів кристалізації, являють значний інтерес для таких галузей науки як фізика твердого тіла, фізика металів і матеріалознавство. Проте, незважаючи на велику кількість і високий рівень досліджень, що проводяться в означеному науковому напрямі, ряд проблем поки що залишаються невирішеними і знаходяться в центрі уваги спеціалістів.

До їх числа, зокрема, відноситься обмеженість експериментальних даних і теоретичних тлумачень, що стосуються особливостей кристалізації розплавів з утворенням однофазних та/або гетерофазних структур з розмірами кристалів до 100 нм. Зберігають актуальність також дослідження механізмів та кінетики формування метастабільних кристалічних фаз, які потребують створення математичних моделей конкурентної кристалізації, проведення відповідних розрахунків і порівняння результатів розрахункового аналізу з експериментальними даними. Нарешті, незаслужено мало уваги в сучасній літературі приділено питанню щодо принципової можливості й технологічних режимів отримання істинно аморфних структур, позбавлених включень кристалічної фази. Це питання має важливе фундаментальне значення, оскільки його розв'язання дозволить з'ясувати, чи можливе повне пригнічення процесів кристалізації при гартуванні металевих матеріалів з рідкого стану.

Означені вище напрями досліджень є актуальними як для подальшого розвитку теорії нерівноважних фазових перетворень, так і для удосконалення технологічних процесів виробництва швидкозагартованих сплавів з нанокристалічними та аморфними структурами. Результати розв'язання поставлених задач наведені у третьому – п'ятому розділах дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими роботами, програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких викладені у дисертаційній роботі, виконувались на кафедрі фізики конденсованого стану Дніпровського державного технічного університету згідно з індивідуальним планом роботи дисертанта. Вони узгоджуються з науковими напрямами кафедри та мають змістовий зв'язок з тематикою держбюджетних науково-дослідних робіт, які фінансуються Міністерством освіти і науки України:

– «Кінетика кристалізації та особливості формування структури при швидкому охолодженні металевих розплавів» (2010 – 2012 рр., № держреєстрації 0110U002300);

– «Розробка теоретичних основ і технологічних режимів виготовлення композиційних матеріалів для потреб оборонної промисловості України» (2016 – 2017 рр, № держреєстрації 0116U004843).

Мета і завдання дослідження. Основною метою дисертаційної роботи є аналіз механізмів та кінетики формування метастабільних кристалічних фаз, а також фізичних чинників, відповідальних за пригнічення кристалізації при швидкому охолодженні металевих розплавів.

Для досягнення поставленої мети у роботі було розв'язано наступні **задачі**:

- виконати експериментальні дослідження структури швидкозагартованих сплавів системи La-Ag в залежності від складу та швидкості охолодження;
- обробкою експериментальних даних визначити концентраційні інтервали і термічні режими формування метастабільних нанокристалічних та умовно аморфних фаз;
- з використанням математичної моделі конкурентної кристалізації поліморфних металів в умовах ГРС виконати розрахунковий аналіз кінетики кристалізації метастабільного політипу La та оцінити ступінь його метастабільності;
- розробити комплексну математичну модель нерівноважної кристалізації металевих розплавів, за допомогою якої визначити критичні значення товщини шарів й швидкості охолодження розплаву, що відповідають частковому і повному пригніченню кристалізації;
- виконати аналіз фізичних передумов пригнічення процесів зародження кристалів.

Об'єкт дослідження – фізичні закономірності процесів структуроутворення в нерівноважних умовах гартування з рідкого стану, а також термічної обробки продуктів ГРС.

Предмет дослідження – вплив параметрів режиму гартування з рідкого стану та подальшої термічної обробки на процеси зародження та росту кристалів.

Методи дослідження. Швидкозагартовані сплави системи La-Ag отримували методом «пострілу» на лабораторному устаткуванні. Структуру отриманих фольг вивчали металографічним, електронно-мікроскопічним та рентгенофазовим методами. Кристалічну будову метастабільних фаз визначали шляхом порівняння експериментальних дифрактограм з дифракційними картинами, розрахованими теоретично для заданих з фізичних міркувань типів та періодів кристалічних решіток. Термічну стійкість швидкозагартованих аморфних сплавів та структурні перетворення в процесі їх переходу у рівноважний стан досліджували сполученням методів диференціальної скануючої калориметрії, вимірювання питомого електроопору при безперервному нагріві та рентгенофазового аналізу.

Розрахунковий аналіз кінетики нерівноважної кристалізації виконували методом узгодженого розв'язання теплової та кінетичної задач, сформульованих для тонких шарів розплаву, що тверднуть у контакті з масивним теплоприймачем. Коректність результатів модельних розрахунків контролювали за їх відповідністю літературним даним і результатам власних експериментальних досліджень.

Наукова новизна отриманих результатів. Найважливіші нові наукові результати дисертаційної роботи можуть бути сформульовані наступним чином:

1. Вперше експериментально визначені концентраційні інтервали та термічні режими формування в сплавах системи La-Ag нанокристалічних структур двох типів: однофазних, що утворюються шляхом поліморфної кристалізації розплавів та

відповідних металевих стекол, а також двофазних, складовими елементами яких є нанокристали рівноважної та метастабільної фаз.

2. Запропоновано удосконалену модель конкурентної кристалізації лантану за участю двох рівноважних (γ , β) та метастабільної (μ) модифікацій, згідно з якою імовірність політипного перетворення $\beta\text{-La} \rightarrow \mu\text{-La}$ залежить як від динамічного режиму ГРС, так і від ступеня завершеності кристалізації.

3. На прикладі сплавів з суттєво різною здатністю до склоутворення вперше реалізовано комплексний підхід до аналізу умов пригнічення кристалізації, в якому послідовно визначають критичні значення товщини та швидкості охолодження розплавів, що забезпечують формування структур, притаманних металевим стеклам, а також істинно аморфних станів, позбавлених включень кристалічної фази.

4. За результатами розрахункового аналізу кінетики зародження кристалів при гартуванні металевих розплавів вперше доведено принципову можливість повного пригнічення процесів кристалізації та визначені критичні значення технологічних чинників, що забезпечують формування істинно аморфних станів в сплавах з високою схильністю до склоутворення.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані в роботі результати експериментальних досліджень та розрахункового аналізу механізмів та кінетики формування метастабільних фаз при швидкому охолодженні металевих розплавів сприятимуть розвитку сучасних фізичних уявлень щодо закономірностей нерівноважних фазових перетворень. Наукові результати впроваджено у навчальний процес підготовки здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти зі спеціальності 104 «Фізика та астрономія», навчальним планом якої передбачено вивчення дисциплін «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», «Фізичні принципи виготовлення аморфних та нанокристаличних матеріалів», «Фізичне матеріалознавство» та «Моделювання процесів кристалізації в умовах швидкого охолодження розплавів». Окрім того, розглянуті в дисертації фізичні аспекти процесу нерівноважної кристалізації металевих розплавів мають змістовий зв'язок з тематикою випускних кваліфікаційних робіт магістрів кафедри ФКС.

Розроблені математичні моделі та відповідні програмні продукти знайдуть використання як інструменти для прогнозування параметрів мікроструктури швидкозагартованих матеріалів в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київському національному університеті ім. Тараса Шевченка, Дніпровському національному університеті ім. Олеся Гончара, Запорізькому національному університеті, а також інших наукових установах та навчальних закладах, які займаються розробками та дослідженнями матеріалів з мікро-, нанокристаличними та аморфними структурами.

Окрім використання в навчальному процесі та сфері наукових досліджень, результати дисертаційної роботи, що стосуються технологічних аспектів процесу ГРС, будуть корисними для удосконалення існуючих і створення нових способів швидкого охолодження розплавів, які забезпечують отримання матеріалів із заданими метастабільними структурами та комплексами властивостей.

Особистий внесок здобувача. Переважна більшість досліджень, результати яких наведені у дисертації, виконана автором в лабораторіях кафедри фізики конденсованого стану Дніпровського державного технічного університету.

Дослідження сплавів La-Ag методом диференціальної скануючої калориметрії здійснені з використанням обладнання відділу кристалізації Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (м. Київ).

Експерименти з виготовлення сплавів та гартування з рідкого стану, вивчення фазового складу та мікроструктури в залежності від концентрації компонентів та швидкості охолодження, дослідження термічної стійкості та перетворень при нагріванні аморфних сплавів системи La-Ag виконувалися здобувачем самостійно або з іншими співавторами публікацій.

Автор приймала безпосередню участь у розробці та удосконаленні математичних моделей та обчислювальних програм, проведенні розрахункового аналізу кінетики кристалізації при швидкому охолодженні металевих розплавів, визначенні умов пригнічення процесів росту та зародження кристалів, обробці та обговоренні результатів досліджень, написанні та оформленні статей, а також підготовці доповідей на наукові конференції. Обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи, постановка задач і формулювання основних висновків здійснювалися спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на наступних наукових конференціях: Міжнародній конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2009 – 2015, 2017», (Львів, 2009 – 2015, 2017 рр.); Міжнародній конференції «Фізика і технологія тонких плівок і наносистем – 2011, 2013, 2015», (Івано-Франківськ, 2011 р., 2013 р., 2015 р.); Міжнародній конференції «HighMathTech – 2011, 2013» (Київ, 2011 р., 2013 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні ресурсозбережні матеріали і зміцнювальні технології», (Маріуполь, 2012 р.); 12-ой Международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», (Судак, 2012 р.); Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану – 2012, 2015» (Київ, 2012 р., 2015 р.); IV Международной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии – 2013» (Киев, 2013 г.); International Conference «Functional Materials ICFM-2013», (Yalta, 2013); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Людина і космос – 2016», (Дніпропетровськ, 2016 р.); Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем – 2016», (Київ, 2016 р.); IV Всеукраїнському форумі студентів, аспірантів і молодих учених-2017, (Дніпро, 2017 р.); 5-тій Міжнародній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2017, Чернівці, 2017 р.).

Публікації. За тематикою дисертаційної роботи опубліковано 30 робіт: 5 статей у провідних фахових журналах України (з них 3 входять у міжнародні наукометричні бази даних), 1 стаття у міжнародному науковому збірнику та 24 тези доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел (170 найменувань). Загальний обсяг роботи складає 159 сторінок, у тому числі 125 сторінок основного тексту, 10 таблиць та 43 рисунка.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, визначені наукова новизна, практичне значення отриманих результатів та особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію матеріалів дисертаційної роботи та загальну кількість публікацій за її темою.

У першому розділі (літературному огляді) охарактеризовано найбільш популярні методики гартування з рідкого стану (ГРС), описано їх переваги та недоліки. Розглянуто різні типи метастабільних структурних станів, які фіксуються у металевих матеріалах внаслідок гартування з рідкого стану. Проаналізовано головні критерії, що визначають схильність розплавів до некрystalічного твердіння в умовах швидкого охолодження. Розглянуто математичні моделі, які зазвичай використовують для описання процесів масової кристалізації розплавів в умовах ГРС. У заключному підрозділі описано структурні перетворення, які відбуваються під час нагріву швидкозагартованих зразків. Спираючись на результати аналітичного огляду літературних джерел, сформульовано задачі дисертаційного дослідження.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єктів запланованих досліджень, а також описані методики виплавки сплавів, гартування з рідкого стану та проведення експериментів. Експериментальні дослідження виконували на сплавах системи La-Ag, які за різними ознаками є перспективними для утворення метастабільних кристалічних і аморфних фаз в умовах ГРС. Сплави готували з компонентів чистотою не менш 99,8% у вакуумній електропечі СШВЭ-12.5/25-43. Швидкозагартовані фольги товщиною l від 10 до 100 мкм отримували шляхом ежекції малих порцій розплаву на внутрішню поверхню бронзового циліндру, що швидко обертається. Швидкість охолодження ν оцінювали за величиною l , використовуючи емпіричні співвідношення $\nu(l)$ з роботи (Лысенко А.Б., 2004).

Структуру продуктів ГРС досліджували рентгенографічним методом з реєстрацією дифракційних картин на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінюванні. Рівноважні фази ідентифікували порівнянням результатів дифрактометричного аналізу з довідковими даними. Кристалічну будову метастабільних фаз визначали методом теоретичного розрахунку дифрактограм, задаючись їх структурним типом та параметрами решітки. Структуру нанокристалічних сумішей фаз розшифровували за допомогою запропонованого в роботі методу «розмивання рентгенограм» гаданих фазових складових.

Термічну стійкість структури швидкозагартованих аморфних сплавів та особливості їх переходу в рівноважний стан при неперервному нагріванні вивчали комбінацією методів вимірювання питомого електроопору, диференціальної скануючої калориметрії та рентгенофазового аналізу. Резистометричні дослідження виконували чотирьохзондовим потенціометричним методом в робочій камері універсального вакуумного поста ВУП-5М. Термічний аналіз проводили на приладі «Netzsch DSC 404 F1 Pegasus» у відділі кристалізації Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Розрахунковий аналіз термічних режимів і кінетики нерівноважної кристалізації здійснювали для металів і сплавів чотирьох груп, які за здатністю до склоутворення розташовуються у такій послідовності: Al, Cu $\rightarrow$ Ni, Ge $\rightarrow$ Fe₈₀B₂₀ $\rightarrow$ Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀, Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni₁₀Be_{22,5}. Вибір цих матеріалів пояснюється наявністю інформації відносно температурних залежностей параметрів, відповідальних за кінетику кристалізації, а також експериментальних оцінок критичних швидкостей охолодження, що призводять до аморфізації розплавів. Це підвищує достовірність результатів модельних розрахунків і забезпечує можливість їх порівняння з відповідними експериментальними даними.

У третьому розділі досліджено особливості формування структури при гартуванні з рідкого стану сплавів La_{100-x}Ag_x ($x = 0 - 50$ ат.%). Результати рентгенофазового аналізу швидкозагартованих зразків свідчать про те, при певному сполученні хімічного складу сплаву та швидкості його охолодження в структурі фольг фіксується метастабільна ОЦК-фаза з ефективними розмірами зерен 30-50 нм. При екстремальних режимах ГРС, що використовувалися у роботі ($\nu \sim 10^7$ К/с), вона утворюється в широкому ($x = 10 - 40$ ат.%) концентраційному інтервалі. Значення її питомого атомного об'єму демонструють близьку до лінійної залежність від x , яка добре узгоджується з відповідною залежністю, побудованою за кристалографічними параметрами рівноважних фаз системи La-Ag. Це означає, що метастабільна ОЦК-фаза має широку область гомогенності і при гартуванні з рідкого стану кристалізується поліморфно, тобто із збереженням вихідного хімічного складу сплавів.

В межах значень $x = 10 - 40$ ат.% однофазні ОЦК-структури фіксуються лише в деякому діапазоні швидкостей охолодження $\nu_k - \nu'_k$ (табл. 1). При $\nu < \nu_k$ швидкозагартовані фольги зберігають рівноважний фазовий склад (β -La + LaAg), у той час як перевищення верхнього критичного значення ν'_k призводить до пригнічення процесів кристалізації метастабільної ОЦК-фази і утворення структури металевих стекел.

Таблиця 1

Умови отримання метастабільної ОЦК-фази в швидкозагартованих сплавах La-Ag

Склад сплаву, ат.% Ag	Критична швидкість охолодження, К/с	
	ν_k	ν'_k
10 – 12	10^7	$> 3 \cdot 10^7$
15 – 21	$5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$
25 – 28	$2 \cdot 10^5$	10^7
30 – 40	$8 \cdot 10^6$	$> 3 \cdot 10^7$

Отже, в концентраційному інтервалі від 10 до 40 ат.% Ag із збільшенням швидкості охолодження структура сплавів La-Ag змінюється від типової для евтектичних систем суміші рівноважних фаз до аморфної. Проміжною ланкою цих змін є метастабільна нанокристалічна ОЦК-фаза, що утворюється шляхом поліморфної кристалізації переохолоджених розплавів.

Інший тип нанокристалічної структури виявлено у швидкозагартованих сплавах $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$, які за значеннями $x = 5 - 8$ ат.% знаходяться між основним компонентом та областю виявлення метастабільної ОЦК-фази. Означені структури дають дифузні дифрактограми з одним інтенсивним максимумом та декількома (2 – 5) розмитими максимумами малої інтенсивності. Концентраційна область утворення цих структур, а також характер змінень дифракційних картин в залежності від складу та швидкості охолодження сплавів дозволяють припустити, що найімовірнішою моделлю аналізованих структур є ультрадисперсна суміш рівноважної ГЦК β -модифікації La та метастабільної ОЦК-фази. Справедливість цього припущення перевіряли порівнянням експериментальних дифрактограм з картинами дифракції рентгенівського випромінювання, які отримували методом «розмивання» штрих-рентгенограм, розрахованих для заданих об'ємних часток і розмірів кристалів елементів фазової суміші. Показано, що найкраще узгодження модельних і експериментальних дифракційних картин досягається для моделі суміші нанокристалів β -La та ОЦК-фази з вмістом 10 ат.% Ag, ефективні розміри яких складають 5 – 7 нм.

Як було показано вище, при гартуванні сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 10 - 40$ ат.%) зі швидкостями, які перевищують верхнє порогове значення ν'_k , фіксуються структури, типові для металевих стекл. З метою визначення термічної стійкості аморфних фаз та послідовності їх перетворень при нагріві використовували комбінацію методів резистометричного аналізу, диференціальної скануючої калориметрії та рентгенофазового аналізу. Результати виконаних досліджень наведені на рис. 1, 2 на прикладі сплаву евтектичного складу $\text{La}_{76,5}\text{Ag}_{23,5}$.

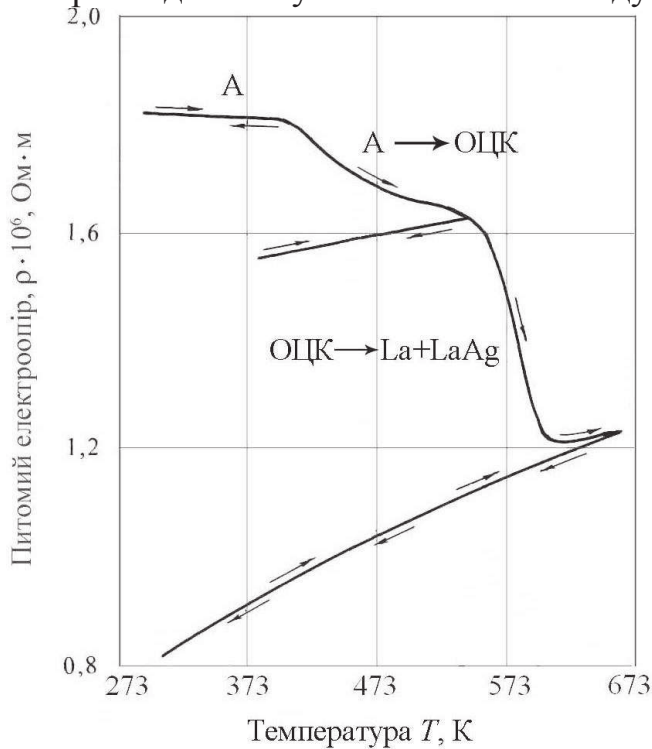


Рис. 1. Температурна залежність ПЕО, отримана при безперервному нагріванні швидкозагартованого аморфного сплаву $\text{La}_{76,5}\text{Ag}_{23,5}$

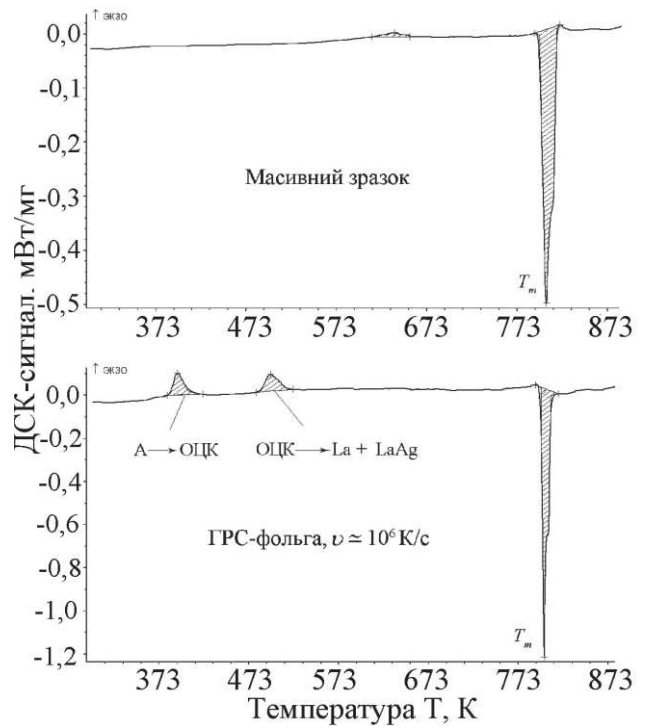


Рис. 2. ДСК-криві масивного зразка та швидкозагартованої аморфної плівки сплаву $\text{La}_{76,5}\text{Ag}_{23,5}$

Як видно з наведених експериментальних даних, нагрів аморфних фольг супроводжується двома етапами необоротного падіння ПЕО та утворенням двох екзотермічних максимумів на кривих ДСК, що свідчить про двохстадійний характер структурних перетворень. Встановлено, що на першій стадії відбувається поліморфна кристалізація метастабільної ОЦК-фази, тобто тієї самої фази, яка кристалізується при докритичних швидкостях охолодження $\nu_k < \nu < \nu'_k$. Однак розміри кристалітів метастабільної ОЦК-фази, утвореної при нагріванні аморфних зразків, є набагато меншими ($\sim 6 - 8$ нм) у порівнянні з тими, що фіксуються гартуванням з розплаву. На другому етапі перетворень, при більш високих температурах, відбувається розпад метастабільної ОЦК-фази на суміш рівноважних евтектичних фаз La + LaAg. Структурні перетворення при нагріві аморфних фольг сплаву La_{76,5}Ag_{23,5} супроводжуються сумарним зниженням питомого електроопору більш ніж у 2 рази, а також зміною знаку температурного коефіцієнта електроопору з від'ємного на позитивний на початковій стадії перетворень.

Особливості поліморфної кристалізації метастабільної ОЦК-фази в умовах ГРС і відігрівання швидкозагартованих аморфних фольг, які обумовлюють відмінності розмірів зерен досліджуваної фази, пояснені з використанням кінетичної діаграми «температура-час-перетворення».

У четвертому розділі з використанням моделі конкурентної кристалізації поліморфних металів з вузьким інтервалом стійкості високотемпературної модифікації, виконано аналіз процесів формування структури лантана при швидкому охолодженні розплаву. За довідковими даними, лантан має три рівноважні модифікації: високотемпературну (γ -La) з ОЦК-решіткою, яка існує в температурному інтервалі 59 К нижче температури плавлення, а також щільноупаковані β - та α -модифікації, які, відповідно, мають решітки ГЦК та подвійну гексагональну компактну (ПГК) типу α -La. Остання утворюється внаслідок політипного перетворення ГЦК β -La $\rightarrow$ ПГК α -La при температурі 583 К.

Як показано в роботі (Lysenko A.B., 2005), в структурі швидкозагартованих фольг лантана фіксується суміш ГЦК β -La з метастабільною модифікацією μ -La, яка має семишарову гексагональну компактну решітку (7R) з послідовністю чергування атомних шарів ABACABC... Запропоновано механізм формування μ -La, який полягає в накопиченні та упорядкуванні дефектів пакування впровадження в кристалах β -La в процесі їх швидкого росту в умовах ГРС.

При побудові кінетичної моделі конкурентної кристалізації виходили із припущення, що у процесах зародження конкурують рівноважні γ - та β -модифікації металу. Утворені зародки γ -La на стадії подальшого росту формують частку перетвореного об'єму x_γ . Що стосується центрів кристалізації β -La, то деяка їх кількість зберігає базову ГЦК-решітку, що призводить до формування частки закристалізованого об'єму x_β , у той час як решта цих зародків зазнає перетворення в решітку 7R та формує власну частку об'єму x_μ . Очевидно, що відносні внески кожної з фаз, що розглядаються в моделі, у загальну частку перетвореного об'єму зв'язані з об'ємною часткою рідкої фази x_L , що не зазнала перетворення, співвідношенням:

$$x_\gamma + x_\beta + x_\mu + x_L = 1. \quad (1)$$

Для розрахунків залежностей від часу параметрів x_γ , x_β , x_μ використовували співвідношення, які випливають з наближення ефективних швидкостей зародження та росту кристалів (Лысенко А.Б., 2011):

$$x_\gamma(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t x_L(t') I_\gamma(t') \left[R_c^\gamma(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_\gamma(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (2)$$

$$x_\beta(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t x_L(t') \cdot (1 - q_\mu) \cdot I_\beta(t') \left[R_c^\beta(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_\beta(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (3)$$

$$x_\mu(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t x_L(t') \cdot q_\mu \cdot I_\beta(t') \left[R_c^\beta(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_\mu(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (4)$$

де I , u – відповідно, частота зародження та швидкість росту кристалів; R_c – радіус критичного зародка; q_μ – імовірність трансформації ГЦК-решітки в решітку 7R; t' , t'' – поточні моменти часу ($t' \leq t'' \leq t$).

На відміну від раніше виконаних робіт вважали, що імовірність q_μ перетворення ГЦК β -La $\rightarrow$ 7R μ -La залежить не тільки від швидкості охолодження (товщини шарів розплаву), але й збільшується з плином часу по мірі накопичення частки об'єму, зайнятого базовою β -модифікацією. Для формалізації цього підходу в роботі запропоновано наступний вираз:

$$q_\mu = F(t) \exp(-l/l_k), \quad (5)$$

де $F(t) = (t - t_{bn}^\beta)/(t_e - t_{bn}^\beta)$ – фактор часу: t_{bn}^β – час початку кристалізації β -модифікації, t_e – загальний час процесу кристалізації; l_k – критична товщина фольг, перевищення якої робить утворення μ -La малоімовірним (спираючись на експериментальні дані (Lysenko A.B., 2005), в розрахунках використовували значення $l_k = 70$ мкм).

Розрахунки термодинамічного стимулу кристалізації (різниці вільних енергій Гіббса між рідкою та твердою фазами) виконували за наступними співвідношеннями:

$$\Delta G_{L\gamma} = \frac{\Delta H_m}{T_m} \Delta T - \Delta a (\Delta T - T \ln \frac{T_m}{T}) - \frac{\Delta b}{2} (\Delta T)^2, \quad (6)$$

$$\Delta G_{L\beta} = \Delta G_{L\gamma} - \Delta G_{\beta\gamma}, \quad (7)$$

$$\Delta G_{L\mu} = \Delta G_{L\beta} - \Delta G_{\mu\beta}, \quad (8)$$

де ΔH_m , T_m – відповідно, молярна теплота та температура плавлення металу; Δa , Δb – різниці коефіцієнтів, які задають температурні залежності питомої теплоємності металу у рідкому та твердому станах; $\Delta G_{\beta\gamma}$ – різниця вільних енергій двох рівноважних модифікацій лантану; $\Delta G_{\mu\beta}$ – різниця вільних енергій між рівноважним (β) та метастабільним (μ) політипами La, яка є вільним параметром моделі.

Результати розрахункового аналізу кінетики конкурентної кристалізації La, отримані із застосуванням розробленої моделі, свідчать, що для всіх товщин шару розплаву від 1 до 100 мкм щільноупакована β -модифікація La має більш високу швидкість зародження у порівнянні із високотемпературною γ -модифікацією. Внаслідок цього внесок γ -La як у загальну частку закристалізованого об'єму ($x_\gamma \sim 10^{-10} - 10^{-5}$), так і у загальну кількість кристалів ($N_\gamma \sim 10^5 - 10^{18}$) є мізерно малим у порівнянні з відповідними параметрами для β - і μ -модифікацій. Узагальненням результатів модельних досліджень будували залежності об'ємних часток β - і μ -модифікацій La від товщини шарів (рис. 3).

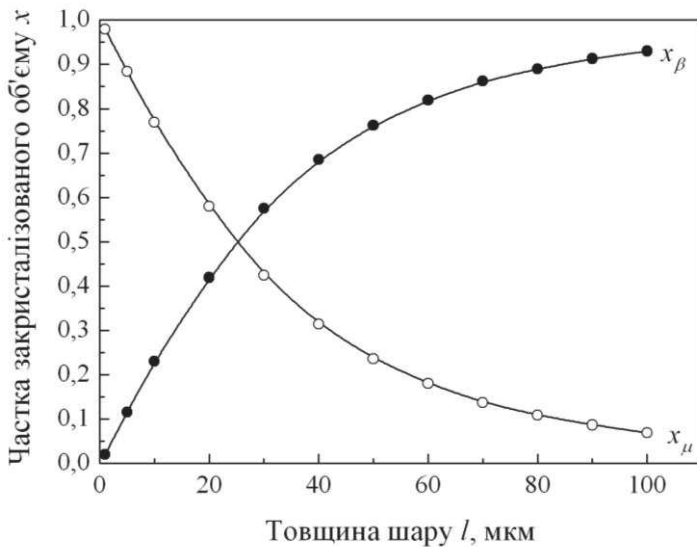


Рис. 3. Змінення відносних кількостей рівноважного (β) та метастабільного (μ) політипів La в залежності від товщини шарів розплаву. Параметри моделі: $l_k = 70$ мкм, $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ Дж / моль

Видно, що зі зростанням товщини шарів спостерігається збільшення відносної кількості β -La і відповідне зниження кількості μ -La. Приблизна рівність величин x_β та x_μ досягається у шарах товщиною 25 мкм, що узгоджується з експериментальними спостереженнями. На користь адекватності розробленої моделі свідчить також і той факт, що узгодження розрахункових і експериментальних даних досягається при відносно малому значенні (10 Дж/моль) різниці вільних енергій між двома щільноупакованими (β , μ) модифікаціями La. Як відомо, низький рівень значень ΔG є характерною рисою політипних перетворень.

У п'ятому розділі наведено результати комплексного розрахункового аналізу схильності матеріалів до часткового та повного пригнічення кристалізації в умовах ГРС. З цією метою виконували два блоки розрахунків, у кожному з яких визначали критичні значення товщини (l_c , l_c^*) та швидкості охолодження (v_c , v_c^*) шарів розплаву, що забезпечують формування структури металевих стекол, а також істинно аморфних станів, позбавлених включень кристалічної складової.

Розрахунки першого блоку здійснювали з використанням алгоритму узгодженого чисельного розв'язання одновимірних рівнянь теплопровідності для розплаву та теплоприймача з кінетичним рівнянням масової кристалізації. Результати отримували у вигляді залежностей від часу температури $T(t)$ та частки закристалізованого об'єму $x(t)$ для шарів розплаву різної товщини l . За графіками $T(t)$ та $x(t)$ визначали швидкість охолодження v при температурі плавлення

матеріалу T_m , а також загальну об'ємну частку кристалічної фази x_e , що відповідає моменту досягнення температури склоутворення T_g . Далі для матеріалів 2 – 4 груп, які, за літературними даними, суттєво відрізняються схильністю до аморфізації, будували залежності $x_e(l)$, показані на рис. 4. Для графічної ілюстрації процедури визначення критичної товщини шарів розплаву l_c , а також узгодженості результатів розрахункового аналізу з експериментальними оцінками цього параметра на рисунку пунктирною лінією виділене значення $x_e = 10^{-2}$, яке використовується у якості кількісного критерію утворення умовно аморфних структур. Точки перетину залежностей $x_e(l)$ з пунктиром відповідають критичним значенням товщини розплаву l_c , демонструючи тенденцію збільшення з ростом здатності матеріалів до склоутворення.

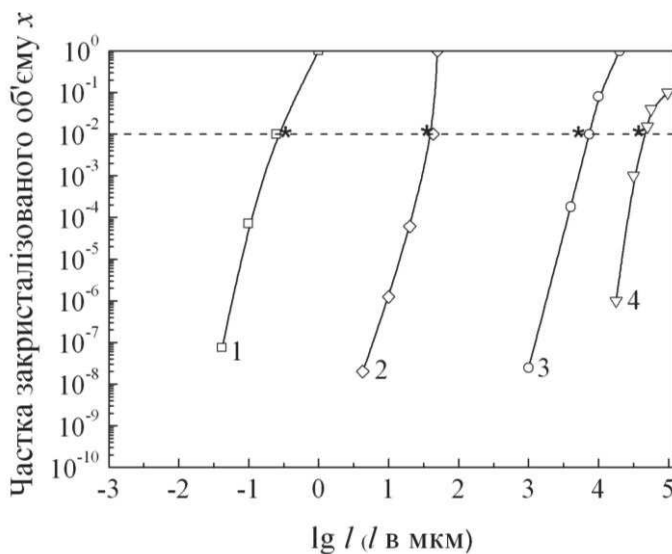


Рис. 4. Залежності частки закристалізованого об'єму від товщини шарів розплаву для матеріалів з різною здатністю до склоутворення:

- 1 – Ni,
- 2 – $Fe_{80}B_{20}$,
- 3 – $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$,
- 4 – $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$
- * – експериментальні дані

З іншого боку, вони є близькими до наведених у літературі експериментальних оцінок, які на рис. 4 позначені зірочками. Отримане узгодження розрахункових і експериментальних значень параметра l_c свідчить про адекватність запропонованої математичної моделі та коректність результатів першого блоку модельних досліджень.

У другому блоці розрахунків для шарів товщиною $l < l_c$ визначали число кристалічних зародків N_e^V , що утворюються за час проходження температурного інтервалу $T_m - T_g$ в заданому об'ємі $V = S \cdot l$, де $S = 10^{-4} \text{ м}^2$ – площа поверхні зразків, які зазвичай використовують в структурних дослідженнях. Розрахунки проводили за співвідношенням:

$$N_e^V(l) = S \cdot l \int_{T_g}^{T_m} \frac{I(T)}{\nu(T)} dT < 1. \quad (9)$$

Температурні залежності частоти зародкоутворення $I(T)$ розраховували з урахуванням поправки на нестационарний характер розподілу гетерофазних флуктуацій за розмірами при швидкому охолодженні розплавів (Wreswijk J.C.A., 1974):

$$I(T) = I_0(T) \exp(-\tau/t), \quad (10)$$

де I_0 – стаціонарна частота утворення кристалічних зародків, що визначається в рамках формалізму класичної теорії гомогенної кристалізації; τ – час встановлення стаціонарного для температури T розподілу гетерофазних флуктуацій за розмірами; t – час охолодження розплаву від T_m до T_g .

У якості кількісного критерію схильності матеріалів до пригнічення процесів зародження кристалів розглядали критичну товщину шару розплаву l_c^* , яка забезпечує виконання нерівності $N_e^V < 1$. Відповідне значення критичної швидкості охолодження ν_c^* визначали як величину $\nu(T)$ при температурі максимуму залежності $I(T)$.

На рис. 5 наведені розрахункові залежності $N_e^V(l)$ для матеріалів 2 – 4 груп. Пунктирна горизонталь відповідає значенню $N_e^V = 1$, а точки перетину цієї лінії з графіками $N_e^V(l)$ – значенням критичної товщини шарів розплаву l_c^* , при яких припиняється дія механізму зародження кристалів.

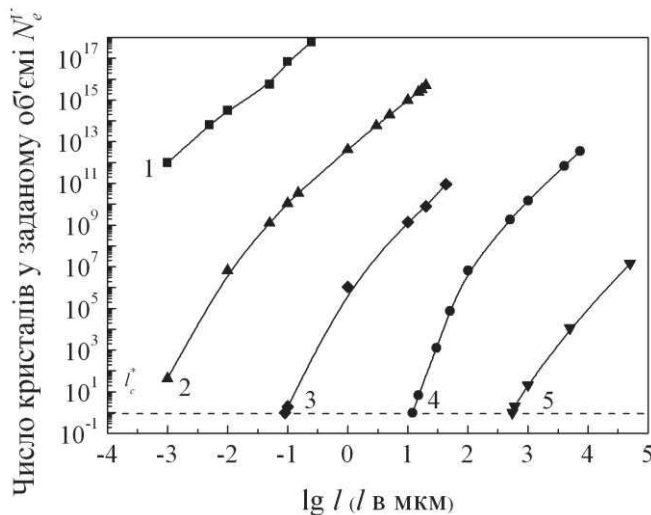


Рис. 5. Кількість вмерзених центрів кристалізації в залежності від товщини досліджуваних шарів:

- 1 – Ni,
- 2 – Ge,
- 3 – $Fe_{80}B_{20}$,
- 4 – $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$,
- 5 – $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$

Як видно, принципова можливість повного пригнічення процесів кристалізації виявлена розрахунками лише для матеріалів 3 та 4 груп із середнім і високим рівнями здатності до склоутворення. Причому, якщо в сплаві $Fe_{80}B_{20}$ ця можливість реалізується в шарах субмікронної товщини ($l_c^* = 9 \cdot 10^{-8}$ м), гарантоване отримання якої є проблематичним, то для сплавів на основі Mg і Zr критичні значення товщини шарів (відповідно, 10^{-5} та $5,5 \cdot 10^{-4}$ м) можуть бути досягнуті за допомогою сучасних методів ГРС, таких як спінігування розплаву та лиття під тиском у металеву виливницю. Розрахунки критичного параметра ν_c^* показують, що в сплаві $Fe_{80}B_{20}$ процеси гомогенного зародження припиняються при швидкості охолодження $6,3 \cdot 10^9$ К/с, у той час як в сплавах на основі Mg і Zr значення ν_c^* суттєво знижуються і складають, відповідно, $1,3 \cdot 10^7$ і $2,7 \cdot 10^3$ К/с.

Для пояснення різної схильності матеріалів до повного пригнічення кристалізації аналізували залежності стаціонарної (I_0) та нестационарної (I) частоти зародкоутворення від зведеного переохолодження $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$. Показано, що одним з фізичних чинників, які підвищують імовірність утворення істинно

аморфних структур, є відносно низькі максимальні значення стаціонарної частоти зародження $I_0^{\max}$, а також відповідні переохолодження розплаву $\Delta T_r^{\max}$. Наприклад, для Ni означені параметри складають $I_0^{\max} \approx 4 \cdot 10^{34} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Delta T_r^{\max} \approx 0,5$, у той час як для сплаву на основі Zr вони є значно нижчими: $I_0^{\max} \approx 10^{10} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Delta T_r^{\max} \approx 0,29$. Таке сполучення параметрів $I_0^{\max}$, $\Delta T_r^{\max}$ скорочує період високошвидкісного зародження кристалів, отже, сприяє зниженню величини N_e^V .

Другим показником схильності матеріалів до повного пригнічення кристалізації є висока чутливість залежностей $I(\Delta T_r)$ до режиму охолодження розплаву. Встановлено, що з ростом ν максимальні значення нестационарної частоти зародження зменшуються, а графіки $I(\Delta T_r)$ зміщуються в область менших переохолоджень. Виявлена за допомогою розрахунків трансформація залежностей $I(\Delta T_r)$ є основним фактором, що забезпечує реальні умови для пригнічення процесів зародження кристалів при швидкому охолодженні розплавів.

ВИСНОВКИ

Результати виконаних експериментальних досліджень і розрахункового аналізу процесів формування структури при швидкому охолодженні металевих розплавів дозволяють зробити наступні висновки:

1. За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що в сплавах системи La-Ag з вмістом срібла від 10 до 40 ат. % при збільшенні швидкості охолодження фазовий склад продуктів ГРС змінюється у такій послідовності: суміш рівноважних евтектичних фаз $\beta(\alpha)\text{-La} + \text{LaAg}$ (при $\nu < \nu'_k$) $\rightarrow$ метастабільна нанокристалічна (30 – 50 нм) ОЦК-фаза вихідного хімічного складу (при $\nu'_k \leq \nu < \nu_k$) $\rightarrow$ аморфна фаза зі структурою, типовою для металевих стекл (при $\nu \geq \nu_k$). Виявлені експериментально змінення фазового складу швидкозагартованих сплавів пояснені за допомогою кінетичної діаграми «температура-час-перетворення».

2. Показано, що, окрім однофазних нанокристалічних структур, які утворюються шляхом поліморфної кристалізації переохолоджених розплавів, у концентраційному інтервалі 5 – 8 ат. % Ag при швидкостях охолодження $\sim 10^7 \text{ К/с}$ фіксується нанокристалічна (5 – 7 нм) суміш рівноважної ГЦК β -модифікації La та метастабільної ОЦК-фази з вмістом 10 ат. % Ag, формування якої потребує дифузійного перерозподілу компонентів.

3. Сполученням методів диференціальної скануючої калориметрії, вимірювання питомого електроопору та рентгенофазового аналізу встановлено, що на початковій стадії структурних перетворень при нагріві швидкозагартованих аморфних сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 10 - 40$ ат. %) поліморфно кристалізується метастабільна нанокристалічна ($\sim 6 - 8$ нм) ОЦК-фаза, яка при подальшому підвищенні температури розпадається на суміш рівноважних фаз $\alpha(\beta)\text{-La} + \text{LaAg}$.

4. Запропоновано удосконалений варіант моделі конкурентної кристалізації La, згідно з яким імовірність перетворення ГЦК-решітки рівноважної β -модифікації у семишарову решітку метастабільного політипу La залежить не тільки від

швидкості охолодження або товщини шарів розплаву, але й від ступеня завершеності кристалізації, збільшуючись з плином часу узгоджено з часткою об'єму, зайнятого кристалами β -La.

5. З використанням запропонованої математичної моделі досліджено кінетику кристалізації тонких (1 – 100 мкм) шарів розплаву La, що швидко охолоджуються на мідяному гартівному блоці. Показано, що переважною фазою, яка фіксується в структурі швидкозагартованих фольг товщиною $l < 25$ мкм, є μ -La, а в фольгах товщиною понад 25 мкм – рівноважна β -модифікація. Отримано фізично коректну оцінку ступеня метастабільності μ -La $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ Дж/моль.

6. Виконано комплексний розрахунковий аналіз умов аморфізації металевих розплавів з метою послідовного визначення критичних значень товщини і швидкості охолодження шарів розплаву, за якими пригнічуються процеси росту (l_c , v_c , $x_e \leq 10^{-2}$) і зародження (l_c^* , v_c^* , $N_e^V < 1$) кристалів. Встановлено, що серед усіх матеріалів, що досліджувалися, реальну перспективу бути отриманими в істинно аморфному стані мають лише сплави $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ та $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ з найвищою здатністю до склоутворення, для яких критичні параметри l_c^* та v_c^* складають 10 та 550 мкм і $1,3 \cdot 10^7$ та $2,7 \cdot 10^3$ К/с, відповідно.

7. Доведено, що основними факторами, які контролюють схильність розплавів до повного пригнічення кристалізації, є відносно низькі (до $\sim 10^{10} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) максимальні значення стаціонарної частоти зародкоутворення, а також підвищена чутливість кінетики зародження до динамічного режиму процесу ГРС, що проявляється в суттєвому зниженні максимальних значень частоти зародження і відповідних переохолоджень розплаву зі збільшенням швидкості охолодження.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях:

1. Кинетика полиморфной кристаллизации аморфного сплава $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ / А.Б. Лысенко, Т.В. Калинина, Г.В. Борисова, О.Л. Косинская, И.В. Загорулько // Физика и техника высоких давлений. – 2011– Т. 21, № 4. – С. 45 – 56.
2. Obtaining of nanocrystalline bcc-phase in Ce-Ag alloys / A.B. Lysenko, T.V. Kalinina, O.L. Kosinskaya, I.V. Zagorulko // Physics and Chemistry of Solid State. – 2011. – Vol. 12, No 4. – P. 949 – 954.
3. Conditions of crystal nucleation processes suppression at the quenching from a liquid state /A.B. Lysenko, I.V. Zagorulko, T.V. Kalinina, A.A. Kazantseva // Physics and chemistry of solid state.– V. 14, No 4.– 2013. – P. 886 – 890.
4. Формирование метастабильных нанокристаллических фаз в сплавах легких редкоземельных элементов с серебром / А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, Т.В. Калинина, А.А. Лысенко// Наноструктурное материаловедение. – 2015. – №1. – С. 58 – 69.
5. Lysenko A.B. Crystallization kinetics of laser metals infusion zone // A.B. Lysenko, A.A. Lysenko, T.V. Kalinina, I.V. Zagorulko, V.V. Kozachenko // Bulletin

of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Series Physics & Mathematics. – 2015, No 1. – P. 211 – 217.

Публікації у міжнародних науково-технічних збірниках та матеріалах наукових конференцій:

6. Загорулько И.В. Физические принципы получения металлических стекол / И.В. Загорулько // Международный научно-технический сборник «Композитные материалы». – 2013. – Т.7, № 1. – С. 3 – 14.

7. Кравець О.Л. Кінетика кристалізації металевих розплавів з суттєво різною схильністю до склоутворення / О.Л. Кравець, Г.В. Борисова, І.В. Загорулько // Збірник тез доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2009», 20 – 22 травня, Львів, 2009. – С. 22.

8. Лисенко О.Б. Моделювання процесів структуроутворення сплавів, схильних до об'ємної аморфізації / О.Б. Лисенко, І.В. Загорулько, О.Л. Кравець // Збірник тез доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2010», 20 – 21 травня, Львів, 2010. – С. А18.

9. Умови абсолютного пригнічення кристалізації при охолодженні металевих розплавів / О.Л. Косинська, І.В. Загорулько, О.Л. Кравець, Д.В. Соловков // Збірник тез доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2011», 20 – 22 травня, Львів, 2011. – С. А7.

10. Production of nanocrystalline bcc-phase in the $\text{Ce}_{79}\text{Ag}_{21}$ alloy / A.B. Lysenko, T.V. Kalinina, O.L. Kosinskaya, I.V. Zagorulko // Тези доповідей XIII Міжнародної конференції «Фізика та технологія тонких плівок та наносистем» (МКФТТПН-XIII), Івано-Франківськ, 16 – 21 травня 2011 р. – С.16– 21.

11. Лысенко А.Б. Условия получения истинно аморфных структур при затвердевании металлических расплавов/ А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, О.Л. Косинская // Сб. тезисов докладов 3-й международной конференции HighMathTech-2011, Киев, 3 – 7 октября 2011 г., – С. 103.

12. Загорулько І. Отримання метастабільної мікро- та нанокристалічної ОЦК-фази в сплавах La-Ag / І.Загорулько, Г. Борисова, Г. Казанцева // Збірник тез доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2012», 19 – 22 квітня, Львів, 2012. – С. Е12.

13. Лысенко А.Б. Анализ условий полного подавления кристаллизации при охлаждении металлических расплавов / А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, О.Л. Косинская // Збірник праць III Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», 10 – 13 жовтня 2012 р., Київ. – С. 164 – 166.

14. Условия формирования микро- и нанокристаллических структур в сплавах системы La-Ag / А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, Т.В. Калинина, Д.В. Соловков // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні ресурсозбережні матеріали та зміцнювальні технології», 6 – 8 червня 2012 р., Маріуполь. – С. 40 – 42.

15. Особенности полиморфной кристаллизации сплавов системы La-Ag из жидкой и аморфной фаз / А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, Г.В. Борисова,

Т.В. Калинина // Сборник трудов 12-й Международной конференции «Высокие давления-2012», 23 – 27 сентября, г. Судак, Крым. – С. 188.

16. Conditions of crystal nucleation processes suppression at the quenching from a liquid state / A.B. Lysenko, I.V. Zagorylko, A.A. Kazantseva, T.V. Kalinina // Матеріали XIV Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок і наносистем», 20 – 25 травня, 2013, Івано-Франковськ. – С. 135.

17. Лысенко А.Б. Особенности формирования метастабильных нанокристаллических и аморфных фаз в сплавах легких лантаноидов с серебром / А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, Т.В. Калинина // Сборник тезисов IV Международной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии», 19 – 22 ноября 2013 г., Киев. – С. 556.

18. Лисенко О. Прогнозування можливості виготовлення істинно аморфних матеріалів / О. Лисенко, І. Загорулько, Ю. Чуйкова // Збірник тез доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2013», 15 – 17 травня, Львів, 2013. – С. J20.

19. Лысенко А.Б. Влияние толщины слоев расплава на кинетику гомогенного зародышеобразования / А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, С.В. Губарев // Сб. тезисов докладов IV Международной конференции HighMathTech-2013, Киев, 7 – 11 октября 2013 г., – С. 82.

20. Formation of metastable nanocrystalline bcc-phase in the rapidly quenched alloys of the system La-Ag / A.B. Lysenko, T.V. Kalinina, I.V. Zagorulko, A.A. Kazantseva // Abstracts of International Conference «Functional Materials ICFM-2013», September 29 – October 5, 2013, Ukraine, Crimea, Yalta, Naspra. – P. 419.

21. Лисенко О.Б. Умови пригнічення процесів росту та зародження кристалів при швидкому охолодженні металевих розплавів / О.Б. Лисенко, І.В. Загорулько, А.В. Гостева // Збірник тез доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2014», 15 – 17 травня, Львів, 2014. – С. 931.

22. Загорулько І.В. Умови отримання та структура метастабільних фаз La-Ag / І.В. Загорулько, К.А. Сень, Ю.О. Турченко // Збірник тез доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2014», 15 – 17 травня, Львів, 2014. – С. 30.

23. Загорулько І.В. Первинні нанокристалічні структури у швидкозагартованих сплавах рідкісноземельних елементів / І.В. Загорулько, О.О. Лисенко, А.О. Голубнича // Збірник тез доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2015», 13 – 15 травня, Львів, 2015. – С. D6.

24. Лысенко А.Б. Кинетика кристаллизации метастабильной модификации лантана при закалке из жидкого состояния / А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, Т.В. Калинина // Збірник праць IV Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», 7 – 10 жовтня 2015 р., Київ. – С. 119 – 120.

25. Formation of the primary nanocrystalline phases in a nonequilibrium crystallization conditions of light lanthanides with silver / A.B. Lysenko, I.V. Zagorulko, T.V. Kalinina, A.A. Lysenko // Тези доповідей XV Міжнародної конференції «Фізика

та технологія тонких плівок та наносистем» (МКФТТПН-XV), Івано-Франківськ, 11 – 16 травня 2015 р. – С. 186.

26. Загорулько І.В. Образование нанокристаллических фаз в быстрозакаленных сплавах E-Ag / И.В. Загорулько, А.О. Голубничая // Збірник тез XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Людина і космос». – Дніпропетровськ. – 2016. – С. 291.

27. Лисенко О.Б. Про можливість отримання істинно аморфних структур в умовах гартування з рідкого стану / О.Б. Лисенко, І.В. Загорулько, В.С. Лазорчик // Тези доповідей конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем». – Київ. – 2016. – С. 141.

28. Лисенко О. Особливості формування структури сплаву $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ в умовах гартування з рідкого стану / О. Лисенко, І.Загорулько, О. Голубничая // Збірник тез доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2017», 16 – 18 травня, Львів, 2017. – С. С6.

29. Zagorulko I.V. The effect of quenching from the liquid state and subsequent heat treatment on the structure of alloy $La_{76.5}Ag_{23.5}$ / I.V. Zagorulko, T.V. Kalinina, N.A. Kugai // Тези доповідей IV Всеукраїнського форуму студентів, аспірантів і молодих учених. – Дніпро. – 2017. – С. 228.

30. Formation of amorphous-nanocrystalline structures in the conditions of stepped quenching of melts (SQM) / O.B. Lysenko, O.L. Kosynska, I.V. Zagorulko, N.O. Kugai // Збірник тез 5-тої Міжнародної конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2017). – Чернівці. – 2017. – С. 364.

АНОТАЦІЇ

Загорулько І.В. Формування метастабільних кристалічних, умовно та істинно аморфних структур при швидкому охолодженні розплавів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, 2017.

Дисертаційна робота присвячена теоретичним та експериментальним дослідженням умов формування метастабільних кристалічних, умовно та істинно аморфних структур при швидкому гартуванні металевих розплавів. Встановлено, що в сплавах системи $La_{100-x}Ag_x$ ($x = 10 - 40$ ат.%) як при гартуванні з розплаву з докритичними швидкостями, так і при нагріві попередньо аморфізованих зразків кристалізується метастабільна ОЦК-фаза вихідного складу з наномасштабними розмірами кристалітів. Структура швидкозагартованих ($v \sim 10^7$ К/с) сплавів $La_{100-x}Ag_x$ ($x = 5 - 8$ ат.%) являє собою нанокристалічну суміш ГЦК β -модифікації лантану та метастабільної ОЦК-фази з вмістом 10 ат.% Ag. У чистому лантані внаслідок швидкого гартування ($v \sim 10^6$ К/с) фіксується метастабільна μ -модифікація, яка має семишарову гексагональну решітку типу 7R з послідовністю укладки атомних шарів ABACABC...

Розроблено математичну модель конкурентної кристалізації чистого лантану, яка передбачає, що на стадії зародження найбільш конкурентоспроможною є β -

модифікація La з ГЦК-решіткою. На стадії росту частина центрів кристалізації зберігає базову решітку β -La, а інша частина зазнає політипного перетворення у метастабільну модифікацію (μ -La) з семишаровою гексагональною решіткою, яка утворюється внаслідок накопичення та впорядкування дефектів упаковки. Виконано розрахунковий аналіз кінетики кристалізації тонких (1–100 мкм) шарів розплаву La при швидкому охолодженні. В шарах товщиною від 1 до 25 мкм переважною фазою, що фіксується в структурі після закінчення кристалізації, є μ -La, а в шарах товщиною понад 25 мкм – рівноважна β -модифікація металу. Отримано фізично коректну оцінку ступеня метастабільності μ -La $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ Дж/моль.

Розроблено математичну модель повного пригнічення процесів зародження та росту кристалів в умовах гартуванні з рідкого стану. Проведено розрахунки для металевих матеріалів із суттєво різним рівнем схильності до склоутворення. Показано, що з усіх досліджуваних матеріалів в істинно аморфному стані реально отримати тільки сплави на основі Mg і Zr, які легко склуються. Для цих сплавів критичні швидкості охолодження, які забезпечують повне пригнічення процесів кристалізації, складають $1,3 \cdot 10^7$ і $2,7 \cdot 10^3$ К/с, відповідно, причому товщина отриманих зразків складе 10 і 550 мкм. Встановлено, що основними факторами, які підвищують схильність розплавів до повної аморфізації, є відносно низькі максимальні значення стаціонарної швидкості зародкоутворення та явно виражена тенденція до уповільнення процесів зародження зі зростанням швидкості охолодження розплаву.

Ключові слова: гартування з рідкого стану, термічні режими, кінетика кристалізації, нанокристалічні фази, метастабільний політип лантану, металеві стекла, істинно аморфні структури.

Загорулько И.В. Формирование метастабильных кристаллических, условно и истинно аморфных структур при быстром охлаждении расплавов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, 2017.

Диссертационная работа посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям процессов формирования метастабильных нанокристаллических и аморфных фаз при быстром охлаждении металлических расплавов. Экспериментальные исследования с использованием методов рентгенофазового анализа, оптической и растровой электронной микроскопии, измерения удельного электросопротивления и дифференциальной сканирующей калориметрии выполняли на сплавах эвтектического типа $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0 - 50$ ат.%), которые по ряду критериев относятся к материалам, предрасположенным к некристаллическому затвердеванию в условиях закалки из жидкого состояния (ЗЖС). Объектами расчетного анализа процессов частичного и полного подавления кристаллизации служили металлы и сплавы четырех групп с существенно различными уровнями

стеклообразующей способности: 1—Al, Cu; 2—Ni, Ge; 3—Fe₈₀B₂₀; 4 — Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀, Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni₁₀Be_{22,5}.

Показано, что в широком концентрационном интервале ($x = 10 - 40$ ат.%) сплавов La_{100-x}Ag_x при закалке из жидкого состояния со скоростями охлаждения, ограниченными нижним (ν'_k) и верхним (ν_k) критическими значениями, формируется метастабильная ОЦК-фаза исходного химического состава с эффективными размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) 30 – 50 нм. Быстрозакаленные фольги, полученные при скоростях охлаждения $\nu < \nu'_k$, сохраняют равновесный фазовый состав $\beta(\alpha)$ -La + LaAg, в то время как превышение верхнего порогового значения ν_k приводит к подавлению кристаллизации и формированию структуры, типичной для металлических стекол. Установлено, что на начальном этапе структурных превращений, происходящих при нагреве предварительно аморфизированных сплавов La_{100-x}Ag_x ($x = 10 - 40$ ат.%), полиморфно кристаллизуется метастабильная ОЦК-фаза, которая, в отличие от той же фазы, образующейся в условиях ЗЖС, характеризуется значительно меньшими (~ 6 – 8 нм) размерами ОКР. Особенности полиморфной кристаллизации метастабильной ОЦК-фазы при быстром охлаждении расплавов и нагреве аморфных образцов, которые обуславливают выявленные экспериментально различия размеров ОКР, объяснены в рамках представлений о кинетических диаграммах «температура-время-превращение».

Помимо однофазных нанокристаллических структур, образующихся путем полиморфной кристаллизации переохлажденных расплавов и металлических стекол, в быстрозакаленных ($\nu \sim 10^7$ К/с) сплавах La_{100-x}Ag_x с содержанием серебра $x = 5 - 8$ ат.% обнаружен еще один тип метастабильных структур, дающих диффузные картины рентгеновской дифракции. Показано, что наиболее вероятной структурной моделью быстрозакаленных фольг рассматриваемых сплавов является нанокристаллическая (5 – 7 нм) смесь равновесной ГЦК β -модификации La и метастабильной ОЦК-фазы с содержанием 10 ат.% Ag, формирование которой требует диффузионного перераспределения компонентов.

Предложен усовершенствованный вариант модели конкурентной кристаллизации лантана, согласно которому метастабильная μ -модификация металла с семислойной гексагональной компактной решеткой 7R образуется вследствие накопления и упорядочения дефектов упаковки внедрения в ГЦК-решетке β -модификации, ведущей кристаллизацию в неравновесных условиях ЗЖС. При этом полагали, что вероятность возникновения дефектов упаковки, а, следовательно, и превращения ГЦК β -La $\rightarrow$ 7R μ -La возрастает, во-первых, с ростом скорости охлаждения или уменьшением толщины слоя расплава и, во-вторых, с течением времени по мере нарастания доли объема, занятого кристаллами базовой β -модификации.

С использованием предложенной модели выполнен расчетный анализ кинетики кристаллизации слоев расплава La толщиной от 1 до 100 мкм, охлаждающихся на медном закалочном блоке. Показано, что в исследуемом интервале значений l в быстрозакаленных фольгах фиксируется смесь равновесного (β) и метастабильного (μ) политипов La. С ростом толщины фольг соотношение объемных долей

конкурирующих фаз (x_β , x_μ) изменяется в пользу β -La. Равенство расчетных параметров x_β и x_μ достигается при физически корректном значении свободного параметра модели $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ Дж/моль в фольгах толщиной 25 мкм, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

С целью комплексного анализа условий аморфизации металлических расплавов выполнены расчеты критических значений толщины и скорости охлаждения слоев расплава, при которых подавляются процессы роста (l_c , v_c) и зарождения (l_c^* , v_c^*) кристаллов. Согласно используемой модели, параметры l_c , v_c обеспечивают формирование структуры металлических стекол с рентгенографически не выявляемой долей закристаллизованного объема ($x_e \leq 10^{-2}$), в то время как параметры l_c^* , v_c^* соответствуют получению истинно аморфных состояний, не содержащих «закалочных зародышей». Для всех материалов 2 – 4 групп достигнуто согласие расчетных значений l_c , v_c с соответствующими экспериментальными оценками, приведенными в литературе.

Установлено, что реальную перспективу полного подавления кристаллизации имеют лишь объемно-аморфизирующиеся сплавы $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ и $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$, для которых критические параметры l_c^* , v_c^* составляют 10 и 550 мкм, $1,3 \cdot 10^7$ и $2,7 \cdot 10^3$ К/с, соответственно. Сделан вывод, что основными факторами, повышающими склонность материалов к формированию истинно аморфных структур, являются относительно низкие (до $\sim 10^{10} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) максимальные значения стационарной частоты зародышеобразования, а также выявленная расчетами тенденция замедления процессов зарождения с ростом скорости охлаждения расплава.

Ключевые слова: закалка из жидкого состояния, термические режимы, кинетика кристаллизации, нанокристаллические фазы, метастабильный политип лантана, металлические стекла, истинно аморфные структуры.

Zagorulko I.V. Formation of metastable crystalline, conditionally and truly amorphous structures under rapid cooling of the melts. – Qualifying scientific paper printed as manuscript.

The thesis submitted for a Candidate's degree in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 "Solid State Physics". Oles Honchar Dnipro National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2017.

The dissertation is devoted to theoretical and experimental research of the conditions for the formation of metastable crystalline, conventionally and truly amorphous structures by rapid quenching of metal melts. Found that in alloys of the system $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 10 - 40$ at.%) as at quenching from a melt with subcritical velocities, and when heated previously amorphous samples, the metastable BCC-phase with nanoscale crystalline sizes of the initial composition crystallizes. The structure of rapidly-quenched ($v \sim 10^7$ K/s) alloys $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 5 - 8$ at.%) consists of a nanocrystalline mixture of lanthanum bcc-modification and a metastable bcc-phase containing 10 at.% Ag. In pure lanthanum, due to fast quenching ($v \sim 10^6$ K/s), a

metastable μ -modification is fixed, which has a seven-layer hexagonal lattice type 7R with a sequence of stacking of ABACABC... atomic layers.

A mathematical model of competitive crystallization of pure lanthanum has been developed. This model suggests that at the inception stage, the β -modification of La with a fcc-lattice is the most competitive. At the growth stage, part of the crystallization centers retains the base lattice of β -La, and the other part undergoes a polytyp transformation into a metastable modification (μ -La) with a seven-layer hexagonal lattice formed as a result of the accumulation and ordering of defects in the package. A calculation analysis of the kinetics of crystallization of thin (1–100 μm) layers of the La melt at fast cooling is performed. In layers of thickness from 1 to 25 μm , the preferred phase, which is fixed in the structure after the crystallization, is μ -La, and in layers more than 25 μm thick, an equilibrium β -modification of the metal. A physically valid estimation of the degree of metastability of μ -La $\Delta G_{\mu\beta} = 10 \text{ J/mole}$ was obtained.

A mathematical model of complete suppression of crystals nucleation and growth processes under conditions of quenching from a liquid state has been developed. Calculations were made for metallic materials with a significantly different glass-forming ability. It is shown that of all the studied materials in a truly amorphous state it is only possible to obtain only in Mg and Zr-based alloys, which can to form bulk metallic glasses. For these alloys, the critical cooling rates that provide complete suppression of crystallization processes are $1.3 \cdot 10^7$ and $2.7 \cdot 10^3 \text{ K/s}$, respectively, with the thickness of the samples being 10 and 550 μm . It was established that the main factors that increase the tendency of melts to complete amorphization are relatively low maximum stationary rate of nucleation and a clear tendency to slow down the processes of origin with increasing melt cooling rate.

Keywords: quenching from a liquid state, thermal regimes, crystallization kinetics, nanocrystalline phases, lanthanum metastable polytype, metallic glasses, truly amorphous structures.

Підписано до друку 26.12.2017 р.
Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 0,9.
Наклад 100 прим. Замовл. № 190.

Дніпровський державний технічний університет

Адреса університету та дільниці оперативної поліграфії
51918, м. Кам'янське, вул. Дніпробудівська, 2