

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

Смоляков Олександр Васильович



УДК: 536.33: 539.213: 548.5

**ФОРМУВАННЯ АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНОГО
ТА КВАЗІКРИСТАЛІЧНОГО СТАНІВ У МЕТАЛЕВИХ СПЛАВАХ
ПРИ ЛАЗЕРНИХ НАГРІВАХ**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Дніпро – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла Запорізького національного університету Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Гіржон Василь Васильович,
завідувач кафедри фізики твердого тіла
Запорізького національного університету

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Лисенко Олександр Борисович,
завідувач кафедри фізики конденсованого стану
Дніпровського державного технічного університету

доктор фізико-математичних наук, професор
Малихін Сергій Володимирович,
завідувач кафедри фізики металів та
напівпровідників Національного технічного
університету «Харківський політехнічний інститут»

доктор фізико-математичних наук, професор
Рудь Олександр Дмитрович,
завідувач відділу будови та властивостей твердих
розчинів Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України

Захист відбудеться «02» жовтня 2020 р. о 14 год. 15 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010 м. Дніпро, вул. Наукова, 9, корпус 12, ауд. 512.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010 м. Дніпро, вул. Казакова, 8.

Автореферат розісланий «14» лютого 2020 р.

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



О. М. Галдіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність. Аморфні та квазікристалічні сплави – це класи матеріалів із нетиповою структурою та унікальним комплексом властивостей. Аморфні металеві сплави (АМС) та більшість квазікристалічних фаз є метастабільними і одержуються у наднерівноважних умовах, тому термічні дії на такі матеріали можуть суттєво впливати на їх фазовий і структурний стани та фізичні властивості.

Свіжовиготовлені аморфні сплави потребують у подальшому оптимізації фізичних властивостей, зокрема магнітних, які досягаються за рахунок необхідних термо- та термомагнітних обробок, після яких АМС можуть знаходитися як в аморфному, так і у частково закристалізованому стані. На сьогоднішній час кінетика кристалізації аморфних сплавів в ізотермічних умовах добре вивчена. Активно просуваються дослідження кристалізації АМС при нагріві з постійною швидкістю. Однак особливості процесів фазоутворення та кінетики їх кристалізації особливо при високих швидкостях нагріву (близько 10^5 К/с), які можуть досягатися при імпульсній лазерній обробці, практично не вивчені. Таким самим є стан питань щодо впливу імпульсних лазерних нагрівів на магнітні властивості АМС.

Використання імпульсної лазерної обробки дозволяє значно розширити діапазон можливих умов теплової дії та локалізувати зону термічного впливу (не тільки за площею, а й за глибиною нагріву), що надає можливість створення на основі АМС нанокристалічних матеріалів та композитів типу «аморфне – кристалічне». Проблема розробки методів модифікації АМС із заданими структурними та фізичними характеристиками є важливою як з точки зору практичного використання, так і з точки зору розвитку фундаментальних фізичних уявлень щодо процесів релаксації у нерівноважних умовах.

Квазікристалічні сплави порівняно з аморфними знаходять застосування в інших галузях виробництва завдяки своїм механічним властивостям, зокрема, високій твердості, яка є співставною із твердістю відомих надтвердих кристалічних речовин. Суттєвим недоліком квазікристалів є їх висока крихкість, тому перспективним є використання таких матеріалів не в чистому вигляді, а в якості покриттів або композитів. Відомі різні способи нанесення квазікристалічних покриттів на поверхню металів, проте ці способи не позбавлені суттєвих недоліків таких як низька адгезія, необхідність проведення процесу нанесення їх у вакуумі, або захисному середовищі, необхідність попереднього виготовлення квазікристалічних порошків тощо. Тому питання розробки нових способів створення зносостійких квазікристалічних покриттів є актуальним як з практичної точки зору, так і з точки зору фізики процесів формування квазікристалічних фаз у нерівноважних умовах. Одним з перспективних способів створення квазікристалічних покриттів, який позбавлений вказаних недоліків, є метод лазерного легування сумішами порошків чистих металів, що використовувався у роботі.

На сьогодні існує також проблема опису структури квазікристалів, яка пов'язана з тим, що закони класичної кристалографії у повній мірі не можуть бути застосованими для таких структур. Для вирішення цієї проблеми використовують різні способи моделювання квазіґраток, одним з яких є метод проєціювання

періодичних ґраток високої розмірності на тривимірний простір. Цей спосіб є найбільш уживаним для визначення структури квазікристалів та для аналізу дифракційних картин від них. Проте застосування такого способу передбачає використання різної кількості індексів у залежності від симетрії квазікристалів. Необхідність використання гіпотетичних ґраток з високою розмірністю ускладнює ідентифікацію квазікристалічних фаз при дифрактометричних дослідженнях. Тому уніфікація аналізу структури та дифракційних картин від квазікристалів є актуальне завдання фізики твердого тіла.

Вирішення перелічених проблем є важливим не тільки з погляду поглиблення уявлень щодо закономірностей структуроутворення у нерівноважних умовах імпульсного лазерного нагріву, але і з огляду на необхідність пошуку нових економічно доцільних методів підвищення фізико-механічних властивостей поверхневих шарів матеріалів за рахунок оптимізації їх локальних ділянок.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких представлені в дисертаційній роботі, виконано на кафедрі фізики твердого тіла Запорізького національного університету в рамках науково-дослідних робіт, що фінансувались МОН України: «Структура та властивості аморфних металевих сплавів системи Fe-Si-B після імпульсної лазерної обробки» (2001–2003 рр., № держреєстрації 0101U006346); «Структура та властивості нанокристалічних та лазерно-модифікованих матеріалів на основі заліза» (2004–2006 рр., № держреєстрації 0103U002179); «Формування нано- та мікрокристалічних структур при лазерній обробці сплавів на (Fe, Co, Al) – основі» (2007–2009 рр., № держреєстрації 0106U012639); «Фізичні основи формування квазікристалічних структур в сплавах на основі алюмінію при лазерному легуванні» (2010–2012 рр., № держреєстрації 0109U008187); «Розробка технології формування властивостей поверхні деталей газотурбінних двигунів з жароміцних титанових сплавів методом лазерної обробки» (2015-2016 рр., № держреєстрації 0115U002239); «Формування дисперсних квазікристалічних та кристалічних фаз в умовах нерівноважної кристалізації при лазерному легуванні металевих сплавів» (2017–2019 рр., № держреєстрації 0117U000511).

Мета і завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи було: а) встановлення фізичних зв'язків між кінетичними факторами термічного впливу, що реалізуються в умовах імпульсного лазерного нагріву, оплавлення або легування поверхневих шарів аморфних та кристалічних металевих сплавів з формуванням дисперсних гетерофазних структур, включаючи аморфно-кристалічні та квазікристалічні структури, встановлення зв'язків між структурно-фазовим станом, який формується при лазерній обробці, та фізичними властивостями поверхневих шарів металевих матеріалів; б) розробка нового підходу до опису структури квазікристалічних (QC) фаз на основі моделювання квазіперіодичних ґраток.

Для досягнення поставленої мети у дисертації були поставлені й вирішені наступні завдання:

1) Проаналізувати механізм впливу швидкості нагріву при імпульсній лазерній обробці в різних умовах тепловідводу на мікроструктуру та процеси фазоутворення в аморфних сплавах системи залізо-металоїд.

2) Встановити зв'язок між структурними змінами, що відбуваються в аморфних феромагнітних сплавах при імпульсних лазерних нагрівах у докристалізаційних режимах та магнітними властивостями таких матеріалів.

3) Розробити математичну модель процесів кристалізації аморфних металевих стрічок системи Fe-B в умовах імпульсного нагріву з урахуванням процесів виділення теплоти кристалізації, радіаційного випромінювання тепла та теплопередачі з поверхні стрічки.

4) Провести систематичні дослідження кінетики процесів формування структурно-фазового стану у поверхневих шарах алюмінієвих сплавів при імпульсному лазерному легуванні бінарними сумішами перехідних металів та визначити термічну стійкість лазерно-легованих шарів.

5) Перевірити можливість створення квазікристалічних покриттів на поверхні сплавів на основі титану при лазерному легуванні перехідними металами групи заліза та провести фізичний аналіз процесів фазо-та структуроутворення при цьому.

6) Розробити практичні алгоритми ідентифікації QC-фаз різної симетрії при дифрактометричних дослідженнях. Побудувати моделі обернених ґраток квазікристалів з осями симетрії десятого, восьмого та дванадцятого порядків та перевірити можливість індексації дифракційних рефлексів від таких квазікристалів способом, запропонованим Каном (J. W. Cahn) для ікосаедричних квазікристалів.

Об'єкт досліджень – процеси формування метастабільних аморфно-кристалічних, кристалічних та квазікристалічних станів в умовах швидкого поверхневого нагріву металевих сплавів.

Предмет досліджень – фізичні закономірності процесів формування структури у поверхневих шарах металевих сплавів при імпульсних лазерних обробках та їх зв'язок із підвищеними швидкостями нагріву і охолодження, тривалістю теплової дії, хімічним складом сплавів та легуючих компонентів.

Методи дослідження. Рентгеноструктурний фазовий аналіз виконувався за допомогою рентгенівських дифрактометрів «ДРОН-3» та «ДРОН-3М» у Fe- K_{α} , Co- K_{α} і Cu- K_{α} – випромінюванні. Для досліджень мікроструктури та визначення мікротвердості було використано металографічні методи. Розподіл легуючих елементів у зразках визначався методами растрової електронної мікроскопії (PEMMA-202M, JSM 6360LA).

Магнітні властивості сплавів визначались за допомогою індукційних методів та методу Фарадея. Резистометричні дослідження виконувались стандартним чотирьохзондовим методом.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному:

1. На основі експериментальних та теоретичних досліджень вперше встановлено, що при імпульсному лазерному нагріві аморфних сплавів типу Fe-B може відбуватись кристалізація за вибуховим механізмом. Запропоновано емпіричний критерій перебігу кристалізації АМС за таким механізмом.

2. Вперше показано, що підвищення швидкості нагріву при термічному впливі на АМС знижує ймовірність формування можливих у таких сплавах метастабільних фаз, що обумовлено зростанням температури початку кристалізації та її наближенням до рівноважної.

3. Вперше встановлено, що імпульсна лазерна обробка АМС на основі заліза в зовнішньому магнітному полі приводить до незворотного, по відношенню до повторних лазерних нагрівів, наведення магнітної анізотропії внаслідок виникнення переважної орієнтації атомних пар. Доведено, що основною причиною наведення анізотропії є релаксація сумарних термічних і гартівних напружень.

4. На основі аналізу результатів магнітометричних досліджень уперше встановлено, що під дією лазерних нагрівів АМС в системі Fe-Si-B відбувається зміна кластерної будови, яка полягає в перерозподілі об'ємних часток двох видів атомних кластерів зі структурами, близькими до структури кристалічних фаз α -Fe та Fe₂B, що проявляється у немонотонній зміні магнітних властивостей сплаву в залежності від режимів імпульсної лазерної обробки.

5. Вперше показано, що імпульсне лазерне легування (ІЛЛ) алюмінію сумішами порошоків міді і заліза, міді й кобальту та кобальту і нікелю приводить до формування термічно стійкої дисперсної гетерофазної структури в зоні лазерного легування (ЗЛЛ), одним з компонентів якої є стабільна квазікристалічна фаза. Наявність цієї фази є одним з основних факторів зростання мікротвердості в поверхневих шарах зразків.

6. Вперше встановлено, що основною причиною формування квазікристалічної D-фази при ІЛЛ силуміну сумішшю міді та кобальту є те, що ця фаза кристалізується безпосередньо з розплаву, а не утворюється внаслідок перитектичної реакції. Такий процес забезпечується зміною співвідношень між легуючими компонентами у бік збагачення міддю відносно рівноважної стехіометрії D-фази.

7. Для аналізу, описання та класифікації ґраток квазікристалів запропоновано новий спосіб моделювання квазіперіодичних структур на базі алгоритму, який є геометричною інтерпретацією послідовностей типу послідовності Фібоначчі. Запропоноване моделювання полягає в рекурентному розмноженні груп вузлів, які визначаються базисними векторами і мають ротаційні осі симетрії 10-го, 8-го або 12-го порядку.

8. Вперше встановлено, що для опису дифракційних максимумів від полікванікристалів з осями симетрії 10-го, 8-го та 12-го порядку достатнім є використання лише трьох індексів (NML), подібних індексам Міллера. Співвідношення між першими двома індексами надає інформацію про інтенсивність відповідних максимумів.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено та захищено патентом України на винахід спосіб модифікації магнітних властивостей аморфних феромагнітних стрічок, який не призводить до зростання їх крихкості, і може використовуватися для оптимізації магнітних властивостей локальних ділянок з високою швидкістю процесу.

Розроблено спосіб створення на поверхні алюмінієвих сплавів твердого покриття, що містить QC-фази. Спосіб полягає в лазерному легуванні алюмінієвих сплавів сумішами порошоків перехідних металів у заданому співвідношенні. Покриття характеризується високою адгезією до матриці, оскільки матричний матеріал безпосередньо приймає участь у формуванні структурно-фазового стану

поверхневих шарів. Спосіб захищений патентом України на корисну модель і може використовуватись для підвищення зносостійкості виробів із алюмінієвих сплавів.

Захищено двома патентами України на винахід способи лазерного зміцнення поверхневих шарів титанових сплавів за рахунок лазерного легування або лазерної обробки. Перевагами зазначених способів є можливість локального зміцнення поверхневих шарів деталей титанових сплавів, які зазнають зношування у процесі їх експлуатації.

Розроблений в дисертації метод моделювання оберненої ґратки квазікристалів спрощує ідентифікацію дифракційних картин від таких матеріалів та відкриває перспективи для актуальної класифікації квазіперіодичних структур.

Результати експериментальних досліджень, розроблений метод моделювання квазіперіодичних структур, модель кристалізації аморфних металевих стрічок впроваджені у навчальний процес підготовки магістрів за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» у Запорізькому національному університеті. Вони можуть бути використані у наукових дослідженнях в Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара, Дніпровському державному технічному університеті, Інституті металофізики НАНУ імені Г. В. Курдюмова, Київському національному університеті імені Тараса Шевченка, Львівському національному університеті імені Івана Франка, Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна та інших наукових установах і навчальних закладах, які займаються проблемами, пов'язаними з аморфними металевими сплавами та квазікристалічними матеріалами.

Особистий внесок. Переважну більшість досліджень виконано на кафедрі фізики твердого тіла Запорізького національного університету спільно з її співробітниками.

У дисертації узагальнено результати досліджень, які були виконано особисто автором [14, 15, 17, 21, 23], а також при його участі як відповідального виконавця держбюджетних НДР. Особистий внесок автора у колективних публікаціях полягав в аналізі та систематизації результатів досліджень [7, 9, 11, 12, 16], розробці методу моделювання обернених ґраток квазікристалів та обґрунтуванні його коректності [6, 10, 13, 19, 20]. Автор безпосередньо брав участь у виборі проблем для наукових досліджень, постановці задач, обговоренні та узагальненні результатів, стосовно можливості створення квазікристалічного покриття на поверхні металів за допомогою лазерного легування [3, 18, 22, 26]. У роботах [24, 25] автор відіграв провідну роль при постановці задач, виборі об'єктів і методів досліджень, узагальненні результатів. У публікації [8] використані запропоновані автором алгоритми розрахунків процесів структуроутворення та кристалізації при імпульсних лазерних обробках. Здобувач брав безпосередню участь у проведенні експериментальних досліджень, обговоренні результатів та написанні робіт [1, 2, 4, 5]. У роботах [4, 5] дослідження деяких магнітних та електричних властивостей зразків здійснювалися в лабораторіях кафедри фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка та обговорювалися разом із д-ром фіз.-мат. наук М. І. Захаренком, д-ром фіз.-мат. наук М. П. Семеньком та канд. фіз.-мат. наук М. Г. Бабічем. Автором особисто сформульовано всі наукові положення та висновки, що виносяться на захист.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації докладалися і обговорювалися на міжнародних наукових конференціях, зокрема: 7-th International conference on nanometer-scale science and technology. 21-st European conference on surface science. (Malmo, Sweden, June, 24-28, 2002); Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, Україна, травень, 23-25, 2006); Clusters And Nanostructured Matersals (CNM' 2006): (Uzhgorod, Ukraine, October, 9-12, 2006); International Conference «EUROMAT 2007» (Nuremberg, Germany, September, 10-14, 2007); Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики твердого тіла» (Київ, Україна, жовтень, 1-4, 2007); Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики твердого тіла» (Київ, Україна, жовтень, 7-9, 2008); 11-th International Conference on Aluminium Alloys «ICAA 11» (Aachen, Germany, September, 22-26, 2008); Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, грудень, 1-4, 2009); II Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики твердого тіла» (Київ, Україна, жовтень, 6-9, 2010); III Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, Україна, жовтень, 10-13, 2012); XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, грудень, 3-6, 2013); 14-th Conference on Functional and Nanostructured Materials. 7-th International Conference on Physics of Disordered Systems (FNMA'17, PDS'17) (Lviv & Yaremche, Ukraine, September, 25-29, 2017); V Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, Україна, жовтень, 3-6, 2018).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 21 статті у провідних наукових журналах, зокрема, 16 у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, 4 – у фахових виданнях України; 5 патентах України та 27 тезах доповідей на міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів і додатків. Повний обсяг дисертації становить 344 сторінки, 104 рисунки, 23 таблиці та перелік посилань на 44 сторінках, що містить 410 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання, описано методи досліджень, вказано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про апробацію результатів дослідження, кількість публікацій за темою дисертації, структуру та обсяг роботи.

У першому розділі виконано огляд сучасних уявлень про структуру, фізичні властивості та методи отримання аморфних та квазікристалічних сплавів і матеріалів на їх основі.

Детально висвітлено питання про вплив різних теплових чинників на структуру та фізичні властивості загартованих із рідкого стану АМС. Розглянуто дослідження, в яких різними методами вивчалися кристалізаційні процеси в аморфних сплавах, процеси зародження і росту кристалів, формування та розпаду метастабільних кристалічних фаз. Описані механізми кристалізації АМС, їх класифікація та залежність від видів теплової дії.

Висвітлено способи опису структури квазікристалів, розглянуто моделі, які описують формування квазікристалу. Розглянуто системи сплавів, у яких є можливим формування квазікристалічних фаз. Значну увагу приділено питанням про стабільність квазікристалічних фаз, комплекс їх фізичних властивостей, методи одержання квазікристалічних структур.

Значну увагу приділено особливостям формування структурно-фазового стану в металах та сплавах при імпульсній лазерній обробці. У заключній частині першого розділу сформульовано задачі, які вирішувалися у роботі.

У другому розділі наведено методики проведення експериментальних досліджень.

За матеріали досліджень було обрано зразки аморфних сплавів на основі системи Fe-Si-B, кристалічні сплави алюмінію та титану.

У роботі використовувались, в основному, два типи термічного впливу на структурний стан аморфних зразків: 1) лазерні нагріви на імпульсному твердотільному YAG-лазері ($\lambda = 1,06$ мкм) з різною густиною потужності випромінювання (q , МВт/м²); 2) об'ємні ізотермічні відпали протягом 30 хв. при різних температурах у захисному середовищі пірофіліту з наступним гартуванням у холодній воді. Для вивчення впливу лазерних нагрівів на магнітні властивості АМС лазерні нагріви виконувались у магнітному полі з різною орієнтацією.

Лазерне легування сплавів алюмінію та титану здійснювалося за допомогою YAG-лазера шляхом нанесення обмазки. Як зв'язувальна речовина між елементами легувальної суміші використовувався клей на органічній основі. Для легування обиралися порошки технічно чистих металів Fe, Co, Ni та суміші порошків Cu-Fe, Cu-Co, Co-Ni (розмір фракції порошків складав 25...50 мкм) у певних атомарних співвідношеннях при різних значеннях густини потужності лазерного випромінювання, тривалості імпульсів (τ , мс), частоти їх проходження (ν , Гц) та ступеня розфокусування лазерного променя.

Фазовий склад зони лазерного легування (ЗЛЛ) контролювався методами рентгенівського фазового (ДРОН-3, ДРОН-3М; Fe-K _{α} , Co-K _{α} і Cu-K _{α} – випромінювання), металографічного (Epiquant, Zeiss Axiovert 40Mat) та растрового електронно-оптичного (PEMMA-202M, JSM 6360LA (Jeol Ltd), SUPRA (Carl Zeiss Ltd)) аналізів. Середні значення мікротвердості вимірювалися за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Магнітні та резистометричні дослідження АМС виконувались за стандартними методиками.

У третьому розділі досліджено особливості процесів кристалізації аморфних сплавів системи Fe-Si-B під впливом імпульсних лазерних нагрівів та проведено порівняння із кристалізацією в умовах ізотермічних відпалів. Аморфні сплави були одержані методом спінінгування. Лазерний нагрів зразків виконувався з мінімальним перекриттям плям (~15%). Нагрівання проводилося з різною густиною потужності випромінювання q .

Згідно з даними дифрактометричного аналізу ізотермічний відпал зразків сплаву Fe₇₆Si₁₃B₁₁ при температурі 773 К приводив до початку їх кристалізації. Кристалізація сплаву Fe₈₀Si₆B₁₄ починалась при більш високій температурі (823 К).

Після підвищення температури відпалу до 823 К (сплав $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$) і до 873 К (сплав $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$) аморфне гало не фіксувалося, що вказувало на завершення перетворення типу «аморфне \rightarrow кристалічне». При цьому на дифрактограмах були присутні тільки максимуми від ґраток α -твердого розчину та бориду типу Fe_2B .

Фазовий склад обох сплавів при подальшому зростанні температури відпалу (до 1173 К) не змінювався. Однак після відпалу при 1223 К на дифрактограмах від зразків сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, окрім максимумів від ґратки α -(Fe, Si), були зафіксовані максимуми, які належали ґратці монобориду FeB .

На відміну від ізотермічних відпалів і повільних нагрівів при імпульсному лазерному нагріві (ІЛН) кристалізація відбувалася інакше: обробка сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ з густиною потужності випромінювання $q = 51,8 \text{ МВт/м}^2$ практично не приводила до зміни вихідної дифракційної картини. Незначне підвищення значень q (до 53 МВт/м^2) викликало повну кристалізацію зразка з формуванням фаз типу α -(Fe,Si) та бориду Fe_2B . Надалі (аж до руйнування зразків) вигляд дифракційних картин практично не змінювався. В аморфному сплаві $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, кристалізація починалася вже після ІЛН з густиною потужності $q = 51,4 \text{ МВт/м}^2$. Підвищення значень q (аж до руйнування зразків) не викликало повної кристалізації сплаву, при цьому на фоні аморфного гало фіксувались дифракційні максимуми від ґраток α -твердого розчину та бориду типу FeB .

Згідно з рівноважною діаграмою стану системи Fe-B, моноборид FeB формується при вмісті бору, що перевищує 33 ат.%. Наявність кремнію в сплаві $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, ймовірно, приводить до того, що температура протікання перитектичної реакції типу $\text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow \text{FeB} + \text{Fe}$ знижується до $\sim 1173 \text{ К}$. Крім того, відбувається розширення концентраційної області існування монобориду в сторону менших концентрацій бору.

Слід зазначити, що кристалізація сплавів $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ та $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ починала відбуватися лише при досягненні порівняно високих значень густини потужності випромінювання q . Як було встановлено, кристалізація аморфних сплавів системи Fe-B починається при $q \geq 20 \text{ МВт/м}^2$. Відомо, що в аморфних Fe-Si-B сплавах між атомами кремнію та заліза встановлюються сильні ковалентні зв'язки. Наявність кремнію порушує метастабільну рівновагу між фазами α -Fe і Fe_3B . З енергетичної точки зору це означає, що підвищується потенціальний бар'єр, необхідний для переходу з аморфного стану в кристалічний за схемою типу α -Fe + Fe_3B . Тому єдиною можливим переходом типу «аморфне \rightarrow кристалічне» стає перехід за схемою α -Fe + Fe_2B , який здійснюється при більш високих температурах. Такі уявлення пояснюють відносно повільний хід кристалізації при відпалі тим, що кристалізація з утворенням Fe_2B вимагає більшого концентраційного перерозподілу компонентів.

Згідно з літературними джерелами, при нагрівах сплаву $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ із низькими швидкостями, кристалізація починається з виділення α -твердого розчину, що містить кремній та бор. Зі збільшенням закристалізованого об'єму аморфна матриця збагачується бором до тих пір, поки її склад відповідатиме стехіометрії фази Fe_2B . Після цього кристалізація матриці при досягненні більш високих температур відбувається поліморфно. Таким чином, після завершення кристалізаційних процесів кінцевими продуктами будуть фази α -(Fe, Si) та Fe_2B . Умови, що досягаються при імпульсній лазерній обробці, забезпечують суттєве зростання

температури початку кристалізації у порівнянні з ізотермічними відпалами. Це підтверджується тим, що при нагріванні сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ вже зі швидкістю $0,5 \text{ K/s}$ температура початку кристалізації становить 843 K (при ізотермічних відпалах – 773 K). Отже при високих температурах, які досягаються на поверхні зразків при ІЛН, одночасно відбувається як розшарування аморфної матриці, так і утворення кристалів обох фаз $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ і Fe_2B у сплаві $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$. Разом з цим, згідно з проведеними розрахунками, температура, яка досягається на поверхні аморфної стрічки $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ при лазерних нагрівах, що приводять до початку кристалізації, перевищує 1223 K . На підставі цього можна зробити висновок, що лазерний нагрів сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ дозволяє «потрапити» на нерівноважній діаграмі стану в область, що перевищує температуру перитектики. В результаті цього стає можливим формування з аморфної матриці монобориду FeB і твердого розчину на основі заліза. Отже, з'являється можливість отримання аморфно-кристалічного стану типу «аморфна матриця + $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ + FeB », що є неможливим при ізотермічних відпалах.

Лазерний нагрів стрічок аморфного сплаву $\text{Fe}_{72}\text{Ni}_9\text{Si}_8\text{B}_{11}$ виконувався з густиною потужності від 10 до 150 МВт/м^2 . Проводили два види лазерного нагріву: перший – без контакту протилежної, необроблюваної поверхні стрічки з підкладкою; другий – з охолодженням протилежної поверхні водою (ІЛН з охолодженням). Для порівняння особливостей структуроутворення використовувалися також об'ємні ізотермічні відпали тривалістю 30 хв .

Згідно з даними дифрактометричного аналізу, ізотермічний відпал зразків при температурі 723 K приводив до початку їх кристалізації. Підвищення температури відпалу (758 K) викликало зростання інтенсивностей дифракційних максимумів від ґратки α -твердого розчину. Крім того, на дифрактограмах було відмічено появу малоінтенсивних максимумів, ідентифікованих як відбиття від ґраток орторомбічного бориду $(\text{Ni,Fe})_3\text{B}$ та тетрагонального бориду Fe_3B . Відпал при 773 K приводив до повної кристалізації аморфної стрічки. При цьому спостерігалися максимуми від ґраток $\alpha\text{-(Fe,Si)}$, Fe_3B та $(\text{Ni,Fe})_3\text{B}$. Після відпалу при температурі 823 K на дифрактограмах спостерігалось істотне ослаблення інтенсивностей ліній бориду Fe_3B , а при 873 K фіксувалися лише відображення від ґраток фаз $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ та $(\text{Ni,Fe})_3\text{B}$. Наступні відпали при більш високих температурах ($923\dots973 \text{ K}$) приводили до формування стабільного бориду Fe_2B та ГЦК фази $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$. Інтенсивності максимумів від фази $(\text{Ni,Fe})_3\text{B}$ при цьому зменшувались. Після відпалу при 1023 K і 1073 K на дифрактограмах ліній від ґратки бориду $(\text{Ni,Fe})_3\text{B}$ не спостерігалось. Фіксувалися лише максимуми від ґраток $\alpha\text{-(Fe,Si)}$, Fe_2B та $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$.

Згідно з даними резистометричного аналізу, при нагріванні зразків зі швидкістю $0,5 \text{ K/s}$ кристалізація здійснювалася у два етапи. При підвищенні температури до 778 K на кривій $R(T)/R_0$ було зафіксовано перегин, який, при зіставленні з даними дифрактометричних досліджень, відповідав температурі початку формування α -твердого розчину. Після нагріву до 833 K спостерігався ще один перегин, пов'язаний з початком формування боридів $(\text{Ni,Fe})_3\text{B}$ та Fe_3B . Як видно з характеру кривої $R(T)/R_0$, нагрів зі швидкістю $0,5 \text{ K/s}$ приводив до того, що температура початку кристалізації всіх фаз підвищувалась у порівнянні з такою при ізотермічних відпалах.

На відміну від ізотермічних відпалів та повільних нагрівів при ІЛН без охолодження протилежної поверхні стрічки, кристалізаційні процеси здійснювалися дещо інакше. Обробка сплаву з густиною потужності випромінювання $q < 40,1$ МВт/м² не приводила до зміни вихідної дифракційної картини, тобто зразки залишалися рентгеноаморфними. Підвищення значення q до $40,1$ МВт/м² викликало початок кристалізації зразка з формуванням фази α -(Fe,Si). Зростання густини потужності до $63,0$ МВт/м² приводило до збільшення інтенсивності лінії (110) α -твердого розчину на фоні аморфного гало, тобто зразок залишався в аморфно-кристалічному стані. ІЛН з $q = 63,4$ МВт/м² викликав повну кристалізацію зразка. При цьому на дифрактограмах фіксувалися максимуми від ґраток фаз α -(Fe,Si), Fe₂B та γ -(Fe,Ni). При подальшому зростанні q аж до руйнування зразка ($75,3$ МВт/м²) вигляд рентгенограм практично не змінювався. Оцінка параметра ґратки α -(Fe,Si) показала, що в умовах ІЛН він практично не залежав від густини потужності випромінювання і дорівнював $0,28487 \pm 0,00003$ нм. Одержаний фазовий стан і значення параметра ґратки α -твердого розчину відповідає таким, що спостерігалися при високотемпературних ($1023 \dots 1073$ К) ізотермічних відпалах. Спостережувана дифрактометрично відмінність полягає тільки в помітному послабленні інтенсивностей ліній Fe₂B і γ -(Fe,Ni) у порівнянні з ізотермічними відпалами.

Слід зазначити, що підібрати густину потужності ІЛН таким чином, щоб отримати стан, при якому співіснують аморфна матриця і фази α -(Fe,Si), Fe₂B і γ -(Fe,Ni), не вдалося. У результаті лазерної обробки відбувався перехід типу «аморфна матриця \rightarrow аморфна матриця + α -(Fe,Si)» ($40,1 \text{ МВт/м}^2 \leq q < 63,4 \text{ МВт/м}^2$) або перехід «аморфна матриця \rightarrow α -(Fe,Si) + Fe₂B + γ -(Fe,Ni)» ($q > 63,4 \text{ МВт/м}^2$). Крім того, при $q = 63,4$ МВт/м² повна кристалізація зразків супроводжувалась візуально спостережуваним світінням зразка в зоні впливу лазера протягом $\sim 0,2$ с (час оцінювався за допомогою відеозйомки). Час світіння істотно перевищував тривалість імпульсу. При ІЛН в режимах, що не приводили до повної кристалізації, такого «післясвітіння» не спостерігалось. Це дозволило припустити, що лазерний нагрів з $q \geq 63,4$ МВт/м² викликає вибухову кристалізацію.

Лазерний нагрів поверхні аморфної стрічки з охолодженням водою протилежної поверхні приводив до початку кристалізації при густині потужності $q > 68,9$ МВт/м². При $q \geq 140$ МВт/м² зразки вже починали руйнуватися. На дифрактограмах, одержаних від обох поверхонь стрічки, фіксувалася при цьому лише наявність одного максимуму (110) α -твердого розчину на фоні аморфного гало. З боку обробленої поверхні інтенсивність лінії (110) виявлялась істотно більшою.

Металографічний аналіз зразків сплаву Fe₇₂Ni₉Si₈B₁₁ після ІЛН з охолодженням протилежної поверхні показав (рис. 1), що такий нагрів може приводити до формування двошарової структури типу «аморфна матриця + α -(Fe,Si) – аморфна матриця». При цьому глибина часткової кристалізації може регулюватися зміною режимів лазерної обробки.

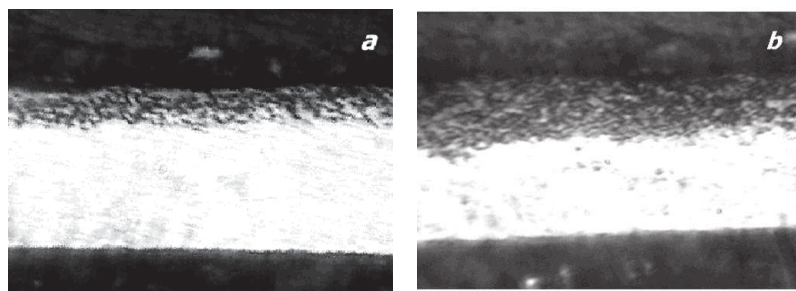


Рис. 1. Мікроструктура стрічки $\text{Fe}_{72}\text{Ni}_9\text{Si}_8\text{B}_{11}$ після імпульсних лазерних нагрівів з охолодженням протилежної поверхні водою: *a* – $83,2 \text{ МВт/м}^2$; *b* – $96,5 \text{ МВт/м}^2$ (збільшення $\times 750$)

і пояснюється формування фаз Fe_2B і $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ без утворення проміжних фаз $(\text{Ni,Fe})_3\text{B}$ і Fe_3B , які фіксувалися в умовах повільних нагрівів та ізотермічних відпалів. З іншого боку, різниця між температурою рівноважної кристалізації і температурою кристалізації при ІЛН є значно меншою від температури кристалізації при ізотермічних відпалах. Тому можна очікувати, що при лазерній обробці буде відбуватися формування фаз, близьких до рівноважних, яке і спостерігалось згідно з діаграмами стану.

Крім змін у послідовності формування кристалічних фаз в умовах ІЛН, було зафіксовано також суттєву зміну кінетичних характеристик кристалізаційних процесів. Ділянка зразка, що оброблялася при ІЛН, через високу відбивну здатність, поглинала близько 1 Дж енергії імпульсу. Використовуючи відому величину теплоти кристалізації з рідини для чистого заліза, було проведено оцінні розрахунки теплоти, яка виділяється при кристалізації. Вони показали, що в опроміненій ділянці зразка при кристалізації виділяється також близько 1 Дж теплової енергії. Кількість тепла, що виділяється за час, близький до тривалості дії лазерного імпульсу, може приводити до додаткового нагрівання зразка в зоні дії лазера. Відомо, що збільшення температури на кілька десятків градусів може призводити до зростання швидкості утворення зародків кристалізації і швидкості росту кристалів в АМС на 2-3 порядки. Це дозволяє пояснити описану вище «різку» зміну характеру кристалізаційних процесів при ІЛН з $q \geq 63,4 \text{ МВт/м}^2$, якщо припустити, що за даних умов ІЛН в опроміненій ділянці зразка досягається температура, при якій виділення кристалізаційного тепла починає переважати над тепловідводом із зони дії лазера. У цьому випадку кристалізація почне відбуватися зі зростанням температури і швидкості, тобто буде носити вибуховий характер. Таким чином, узагальнюючи отримані результати, можна стверджувати, що ознакою вибухової кристалізації при ІЛН є наявність «різкого» переходу з аморфного або аморфно-кристалічного стану в повністю кристалічний при незначному (на декілька МВт/м^2) збільшенні густини потужності випромінювання.

Оскільки визначальними факторами швидкості кристалізації є дифузійні процеси, то при вибуховій кристалізації вплив хімічного розшарування, очевидно, має бути зведено до мінімуму. З огляду на те, що інтенсивності дифракційних максимумів від фаз Fe_2B і $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ після ІЛН сплаву $\text{Fe}_{72}\text{Ni}_9\text{Si}_8\text{B}_{11}$ були істотно нижчими, ніж при ізотермічних відпалах, можна припустити, що завдяки можливості утворення пересиченого α -твердого розчину без формування досить

Як видно з одержаних результатів, умови термічної обробки істотно впливали на характер фазоутворення і мікроструктуру дослідженого АМС. В умовах ІЛН кристалізація відбувалася при температурах, що перевищували температуру початку кристалізації при ізотермічних відпалах. Цим

значної кількості Fe_2B і $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$, які вимагають значного концентраційного розшарування, швидкість кристалізації стає достатньою для перебігу її за вибуховим механізмом. Аналогічне зниження інтенсивності ліній $(\text{Fe,Si})_2\text{B}$ при ІЛН (у порівнянні з ізотермічними відпалами) фіксувалося і для сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$. Така схожість процесів кристалізації сплаву $\text{Fe}_{72}\text{Ni}_9\text{Si}_8\text{B}_{11}$ і $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ підтверджує припущення про суттєвий вплив пересичення α -твердого розчину кремнієм у подібних сплавах на швидкість кристалізації при ІЛН.

Відомо, що кремній має високу розчинність в α -залізі, а в поєднанні з бором ефективно підвищує схильність до аморфізації і підвищує температуру переходу «аморфне \rightarrow кристалічне». З іншого боку, збільшення концентрації кремнію дозволяє деякою мірою знизити вміст у сплаві бору, який має низьку розчинність в α -залізі, без критичного впливу на термічну стабільність. Тому зрозуміло, що заміна «слаборозчинного» в α -залізі бору на «високорозчинний» кремній у поєднанні зі зміщенням температури кристалізації в область більш високих температур, де частота зародкоутворення підвищена, сприятиме перебігу вибухової кристалізації. Таким чином, заміна бору кремнієм знижує лімітуючу роль дифузії на процеси кристалізації, що відбуваються при лазерній обробці.

З метою теоретичної перевірки можливості перебігу вибухової кристалізації АМС при імпульсній лазерній обробці (ЛЮ) було проведено моделювання процесу поліморфної кристалізації, яка може відбуватися в сплавах типу $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ на основі системи Fe-B. Для описання кінетики процесу кристалізації використовувались рівняння класичної теорії:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I U^3 t^4\right), I(T) = \frac{N_0 D}{a_0^2} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT\Delta G^2}\right), U(T) = \frac{D}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right], \quad (1)$$

де I і U – швидкості зародження і росту кристалів, відповідно; X – частка закристалізованого об'єму; t – час, що пройшов від початку термічного впливу, N_0 – число атомів в одиниці об'єму, a_0 – довжина дифузійного стрибка (середній атомний діаметр), D – коефіцієнт дифузії (залежить від температури), T – температура, k – постійна Больцмана, σ – питома вільна енергія границі розділу зародок – материнська фаза, V_m – молярний об'єм аморфної фази, ΔG – різниця вільних енергій Гіббса між аморфною та кристалічною фазами. Значення термодинамічної рушійної сили розраховувались у наближенні Томсона – Спейпена:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T (T_m - T)}{T_m (T_m + T)}, \quad (2)$$

де ΔH_m і T_m – теплота і температура плавлення, відповідно.

Для чисельного розрахунку частки закристалізованого об'єму $\Delta X(t_i)$ використовувалось перше рівняння в (1) у диференціальній формі:

$$\Delta X(t_i) = \frac{4\pi}{3} I(t_i) U^3(t_i) t_i^3 \exp\left(-\frac{\pi}{3} I(t_i) U(t_i)^3 t_i^4\right) \Delta t; X = \sum \Delta X(t_i), \quad (3)$$

де $\Delta t = 10^{-6}$ с, $t_i = t_{i-1} + \Delta t$.

При розрахунку (3) враховувалася зміна температури за рахунок виділення тепла при кристалізації об'єму $\Delta X(t_i)$ та тепловіддачі у навколишнє середовище.

На наступному кроці (розрахунок $\Delta X(t_{i+1})$) використовувались рівняння (1) та (2) з урахуванням уже зміненої температури. Величини, що входять у рівняння (3.2) – (3.5) було взято з літературних джерел для кристалізації фази Fe₃B: $T_m = 1424$ К; $\Delta H_m = 14,2$ кДж/моль; $E = 243,65$ кДж/моль; $D_0 = 0,615$ м²/с; $a_0 = 0,23$ нм; $\sigma = 0,234$ Дж/м²; $V_m = 6,6 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Теплоємність та густина сплаву при зміні температури вважались постійними.

При моделюванні процесу кристалізації вважалося, що аморфна стрічка товщиною 30 мкм нагрівалась розфокусованим лазерним променем із площею поперечного перерізу 10^{-4} м² миттєво до певної температури $T_{\text{п}}$, а в подальшому температура змінювалась лише за рахунок процесів кристалізації та радіаційного випромінювання тепла з обох поверхонь стрічки з густиною потужності $q = \sigma_0(T^4 - T_0^4)$, де σ_0 – постійна Стефана – Больцмана; T_0 – кімнатна температура. Теплопередачею на границі поверхня стрічки – повітря нехтували, оскільки внесок цього процесу в зміну температури стрічки виявився на порядок меншим, ніж за рахунок випромінювання. Для спрощення розрахунків вважалося, що температура стрічки була однаковою у всьому об'ємі.

Згідно з розрахунками при початкових температурах $T \leq 827$ К відбувалася лише часткова кристалізація. Частка закристалізованого об'єму при $T_{\text{п}} = 827$ К не перевищувала 3.5 % (рис. 2), причому при $T_{\text{п}} = 826$ К ця частка зменшувалась до 2 %.

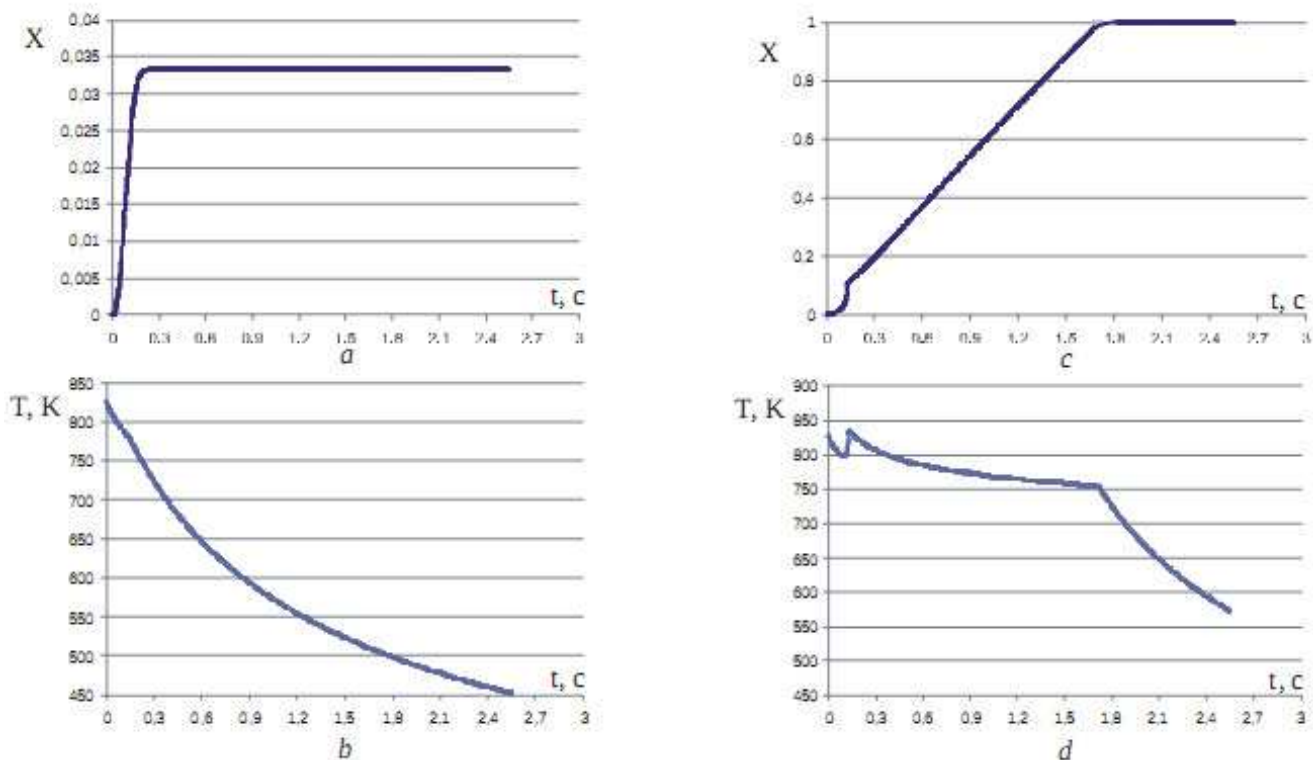


Рис. 2. Моделювання процесу кристалізації аморфної металевої стрічки при імпульсному нагріві до температури 827 К (а, b) або 828 К (с, d): а, с – залежність частки закристалізованого об'єму від часу; b, d – зміна температури у процесі кристалізації

Підвищення початкової температури лише на один градус ($T_{\text{п}} = 828$ К) приводило до істотних змін у кінетиці кристалізації. Приблизно через 0,12 с спостерігався

різкий «стрибок» температури, спричинений значним перевищенням кількості тепла кристалізації над кількістю тепла, яке віддавалося в навколишнє середовище. У подальшому температура поступово спадала і відбувалася повна кристалізація.

Таким чином, запропонована модель підтверджує, що за певних умов може відбуватися вибухова кристалізація аморфних металевих стрічок при імпульсному нагріві за допомогою мілісекундних лазерів.

Було досліджено вплив дифузійних постійних E та D_0 , які можуть змінюватись при легуванні сплавів системи Fe-B, на мінімальну початкову температуру T_B , при якій починається вибухова кристалізація. Вважалось, що інші параметри, які характеризують кристалізаційні процеси, були незмінними. Аналіз розрахункових даних дав можливість одержати емпіричний критерій вибухової кристалізації, що показує співвідношення між константами дифузії E та D_0 :

$$E < (279 + 18 \lg D_0) \text{ кДж/ моль.} \quad (4)$$

При невиконанні умови (4) аморфна стрічка буде кристалізуватися лише частково або практично не буде кристалізуватися при ІЛН до будь-якої температури.

Припустивши, що для інших аморфних сплавів критерій вибухової кристалізації має вигляд, подібний до (4), цей вираз можна записати у більш загальному вигляді: $E < (E_0 + A \lg D_0) \text{ кДж/ моль}$, де параметри E_0 та A визначаються фізичними характеристиками сплаву, такими, наприклад, як T_m , ΔH_m , σ , V_m , товщина стрічки тощо.

Виходячи з цього, з використанням (4), досить легко пояснити експериментально встановлений факт вибухової кристалізації під впливом ІЛН в сплаві $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ і неможливість перебігу повної кристалізації в сплаві $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$.

Згідно з результатами моделювання кристалізація АМС під впливом імпульсного нагріву може відбуватись повністю – за вибуховим механізмом, або лише частково, що не відповідає дійсності. Таке протиріччя можна пояснити тим, що модель не враховує наявність «вморожених» центрів кристалізації, які можуть істотно впливати на кінетику кристалізації та можливість фазових перетворень у кристалічному стані.

Для додаткової перевірки результатів розрахунків проведено дифрактометричні дослідження формування структурно-фазового стану в аморфних сплавах $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{C}_2\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{79}\text{Si}_7\text{C}_5\text{B}_9$, $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{12}$, $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{Si}_1\text{B}_{14}$ та $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{30}\text{Si}_{6,7}\text{B}_{13,3}$ при ІЛН та ізотермічних відпалах. Узагальнення експериментальних результатів досліджень процесів кристалізації в різних АМС на основі системи Fe-Si-B при ізотермічних відпалах та ІЛН дає можливість відзначити, що при кристалізації в умовах ІЛН у більшості досліджуваних сплавів було зафіксоване формування стабільного бориду типу Fe_2B без формування метастабільного Fe_3B , а сформований фазовий склад, в цілому, був близьким до такого, який утворюється при повільному охолодженні відповідного розплаву. Така відмінність може пояснюватись тим, що в умовах ІЛН кристалізаційні процеси в АМС відбуваються при температурах, які значно перевищують температуру початку кристалізації в умовах повільних нагрівів. При високих температурах, які можуть перевищувати температуру склування, термодинамічний стан аморфного сплаву відрізняється від рівноважного

термодинамічного стану менше, ніж при низьких температурах, тому в умовах ІЛН відбувається формування такого фазового складу, який наближений до рівноважного. Крім того, було встановлено, що у всіх режимах ІЛН повна кристалізація сплавів $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ та $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{12}$ не відбувалась, а сплав $\text{Fe}_{79}\text{Si}_7\text{C}_5\text{B}_9$ кристалізувався при досягненні порівняно високих значень густини потужності q . У той же час, сплави, що містять у своєму складі меншу кількість кремнію ($\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{C}_2\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{Si}_1\text{B}_{14}$) або більшу кількість ($\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$), ніж зазначені вище сплави, кристалізуються при ІЛН за вибуховим механізмом або «поступово» при порівняно невеликих значеннях q .

У четвертому розділі досліджено вплив лазерних нагрівів на магнітні властивості аморфних сплавів на основі заліза та кобальту. Лазерна обробка аморфного сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ проводилась розфокусованим пучком за допомогою імпульсного лазера з тривалістю імпульсів 4 мс та з густиною потужності випромінювання $q = 18 \text{ МВт/м}^2$; діаметр пучка при цьому перевищував ширину аморфної стрічки. Нагрівання зразків виконувалось без прикладеного зовнішнього магнітного поля та з полем, що було створене постійними магнітами. Використовувалися три види орієнтації зовнішнього поля – перпендикулярно площині стрічки (перпендикулярне поле), паралельно довжині стрічки (поздовжнє поле) і паралельно її ширині (поперечне поле).

Встановлено, що ЛО без прикладеного зовнішнього магнітного поля практично не впливала на форму і параметри петель гістерезису зразків сплаву. Значення коерцитивної сили і залишкової намагніченості знаходилися в межах $H_c = 23 \pm 0,2 \text{ А/м}$ і $B_r = 0,14 \pm 0,01 \text{ Тл}$, відповідно. Обробка в поздовжньому магнітному полі приводила до істотного зростання прямокутності петлі гістерезису (рис. 3).

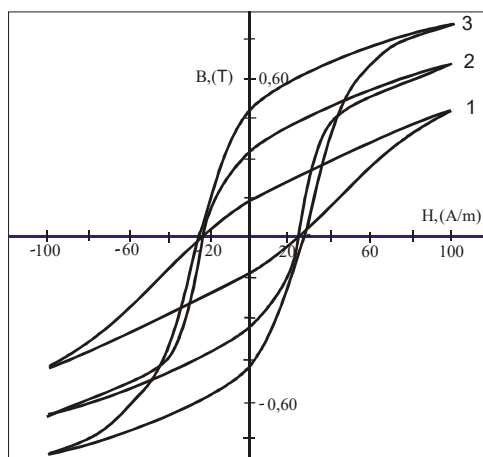


Рис. 3. Петлі магнітного гістерезису аморфної стрічки $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ після імпульсної ЛО в магнітному полі: 1 – вихідний стан; 2 – орієнтація поля вздовж ширини стрічки; 3 – орієнтація поля вздовж осі стрічки

Обробки в поперечному та в перпендикулярному магнітному полі приводили до незначного зростання коерцитивної сили (до 25 А/м). Залишкова індукція в поперечному полі збільшувалася до 0,33 Тл, а в перпендикулярному – практично не змінювалася.

Після лазерних обробок у всіх режимах на термомагнітних кривих з'являвся перегин в інтервалі температур від 370 К до 470 К, а температура початку кристалізації, яка визначається за температурою початку зростання значень $\chi(T)/\chi(300)$, змінювалася немонотонно. Крім того, на підставі отриманих результатів було визначено парамагнітну температуру Кюрі і величину локалізованого магнітного моменту. Встановлена кореляція між зміною T_x і температурою Кюрі свідчила про прямий зв'язок між процесами, що викликають зміну зазначених параметрів.

Немонотонна залежність цих параметрів від частоти проходження лазерних імпульсів викликана, очевидно, як мінімум двома конкуруючими процесами

еволюції структури магнітних кластерів. Одним з них може бути процес формування двох видів кластерів з різним типом ближнього порядку і магнітними характеристиками. Виходячи з даних фазового аналізу зразків, закристалізованих при ізотермічних відпалах та лазерних нагрівах, можна припустити, що такими кластерами є області з упорядкуванням, яке характерне для фаз α -Fe та Fe_2V , оскільки саме ці фази формуються під час кристалізації. Для того щоб отримати додаткову інформацію про процеси, які відбуваються при ЛО сплаву, було проведено магніторезистометричні дослідження зразків після обробки в магнітних полях з різною орієнтацією.

Аналіз результатів вимірювань дав можливість якісно пояснити зміни величини залишкової намагніченості B_r змінами величини кута θ (кут між напрямком переважної орієнтації намагніченості та віссю стрічки) і збільшенням частки кластерів зі структурою, близькою до структури α -Fe, що мають більший магнітний момент у порівнянні з кластерами близькими за структурою до фази Fe_2V . Зокрема лазерний нагрів без магнітного поля практично не впливав на величину B_r , оскільки збільшення частки кластерів α -Fe супроводжувалося збільшенням кута переважної орієнтації. Аналогічно можна пояснити зростання B_r й у випадку ЛО в поздовжньому магнітному полі. Проведені дослідження свідчили про виникнення одноосної магнітної анізотропії, яка відповідала напрямку прикладеного при обробці зовнішнього поля. Крім того, можна стверджувати, що цей ефект не може бути пояснений виникненням механічних напружень розтягу, які могли бути викликані кристалізацією поверхневих шарів стрічок. Магнітна анізотропія в цьому випадку виникала б і при лазерних нагрівах без зовнішнього магнітного поля. З іншого боку, механізм наведення магнітної анізотропії в аморфних стрічках, суть якого полягає у виникненні анізотропії атомних пар внаслідок протікання термічно активованих процесів (дифузії), також не може бути єдиною причиною виникнення спостережуваного ефекту. Анізотропія, яка виникає за цим механізмом, за час імпульсного лазерного нагріву (4 мс) повинна бути мізерно малою і практично не впливати на магнітні властивості стрічок, оскільки дифузійні процеси за цей час не встигали отримати достатнього розвитку. Ті ж причини обмежують ступінь впливу ЛО на особливості кластерної будови аморфного сплаву. На підставі цього запропоновано наступний механізм виникнення магнітної анізотропії при лазерних нагрівах у магнітному полі, не відмовляючись повністю від ствердження того, що вона обумовлена анізотропією атомних пар. Імпульсний лазерний нагрів поверхні аморфних стрічок з подальшим охолодженням супроводжується виникненням значних градієнтів температур, а, отже, і значних плоских напружень, обумовлених різним ступенем термічного розширення, нагрітих до різних температур шарів тонкої стрічки. У свою чергу, зазначені напруження можуть частково релаксувати за рахунок локальних переміщень атомів. Очевидно, що ймовірність розташування атомних пар відповідно до орієнтації зовнішнього магнітного поля буде більшою. Таким чином, при ЛО може виникнути анізотропія розташування атомних пар, але істотну роль у їх виникненні відіграватимуть не дифузійні процеси, а термічні напруження, що виникають.

Проведено аналогічні дослідження впливу ЛО на магнітні властивості аморфного сплаву $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{30}\text{Si}_{6,7}\text{V}_{13,3}$. Встановлено, що лазерна обробка з густиною

потужності випромінювання 18 МВт/м^2 без накладення зовнішнього магнітного поля практично не впливала на форму і параметри петель гістерезису зразків сплаву. Обробка в поздовжньому магнітному полі приводила до зміни петлі гістерезису (рис. 4). При цьому залишкова індукція зростала до $0,38 \text{ Тл}$ і дещо підвищувалась коерцитивна сила (32 А/м).

Обробка в поперечному магнітному полі приводила лише до незначного зменшення залишкової індукції ($0,29 \text{ Тл}$) і деякого зростання значення H_c (до 31 А/м). Обробка в перпендикулярному магнітному полі викликала практично таку ж зміну магнітних властивостей, що й лазерний нагрів у поздовжньому магнітному полі ($B_r = 0,40 \text{ Тл}$). Таким чином, у всіх випадках спостерігалось незначне підвищення значень коерцитивної сили. Характер же зміни залишкової індукції істотно відрізнявся від такого для сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$.

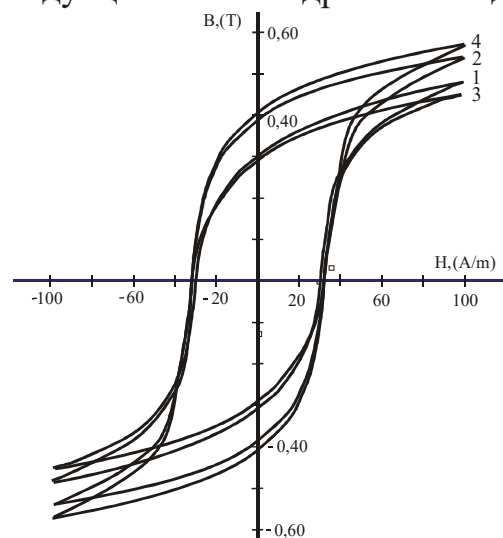


Рис. 4. Петлі магнітного гістерезису аморфної стрічки $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{30}\text{Si}_{6,7}\text{B}_{13,3}$ після імпульсної ЛО в магнітному полі: 1 – вихідний стан; 2 – орієнтація поля вздовж осі стрічки; 3 – орієнтація поля вздовж ширини стрічки; 4 – орієнтація поля перпендикулярно площині стрічки

Повторна лазерна обробка зразків зі зміненою орієнтацією магнітного поля (у порівнянні з попередньою обробкою) мало впливала на їхні магнітні властивості. Таким чином, істотно впливала на магнітні властивості зразків лише перша ЛО, що свідчило про незворотність зміни магнітних властивостей при цьому.

Встановлено, що температура Кюрі в початковому стані дорівнювала 613 К і залишалася майже незмінною після лазерних нагрівів у різних режимах. Величина локалізованого магнітного моменту зі зростанням частоти проходження імпульсів при ЛО монотонно зростала від $4,49 \mu_B$ в початковому стані до $4,58 \mu_B$ після обробки з частотою 2 Гц . Найменше значення θ відповідало зразкам, які пройшли ЛО в полі, орієнтованому перпендикулярно площині стрічки, що свідчило про істотну зміну напрямку осі наведеної магнітної анізотропії. Згідно з визначенням феромагнітної анізотропії опору впливає, що ЛО даного сплаву

приводить до незначних змін електронної структури.

Для всіх зразків, окрім обробленого в поздовжньому полі, спостерігалася якісна кореляція між значеннями θ і величиною залишкової індукції: великим значенням кута між напрямком переважної орієнтації намагніченості і віссю стрічки відповідали менші значення B_r . ЛО в поздовжньому полі приводила до істотної зміни залишкової індукції і до незначного підвищення θ , що може бути обумовлено невідповідністю осі анізотропії, яка виникала при ЛО в магнітному полі, з напрямком зовнішнього поля. Так, найбільш близькою до осьової анізотропії була анізотропія, яка виникала після ЛО в полі, нормальному до площини стрічок. Виходячи з отриманих значень B_r і θ між напрямком поля при обробці і напрямком магнітної анізотропії, що виникає, можна сформулювати наступні закономірності: при ЛО в перпендикулярному полі виникає переважно осьова анізотропія; при ЛО

в поздовжньому полі – анізотропія поперек стрічки; при ЛО в поперечному полі – анізотропія, нормальна до площини стрічки. З літератури відомо, що в кристалічних сплавах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ з тетрагональною ґраткою можливим є існування двох типів напрямку осі легкого намагнічування в залежності від температури – уздовж тетрагональної осі і в базисній площині. Якщо припустити, що зазначена закономірність поширюється і на кластери в АМС зі структурою, близькою до структури боридів типу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$, то встановлена кореляція між напрямом магнітного поля при ЛО і магнітною анізотропією знаходить просте пояснення: в процесі лазерного нагрівання зразків аморфної стрічки виникає анізотропія уздовж прикладеного зовнішнього поля, а при зниженні температури відбувається поворот осі легкого намагнічування.

Очевидно, що як і для сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$, для АМС $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{30}\text{Si}_{6,7}\text{B}_{13,3}$ зміна магнітних властивостей обумовлена виникненням анізотропії розташування атомних пар не в результаті процесів дифузії, а в результаті релаксації термічних напружень, що виникають внаслідок наявності значних градієнтів температури під час ЛО. Слабкий вплив на магнітні властивості АМС повторних лазерних нагрівів у зміненому за напрямком магнітному полі свідчив про певний ступінь незворотності процесів, які відбулися в сплаві. Цей ефект знаходить пояснення, якщо врахувати наявність в АМС гартівних напружень, що виникають при виготовленні стрічки. Оскільки при використаних режимах ЛО не досягаються такі ж високі швидкості охолодження, як при гартуванні з рідкого стану, то рівень гартівних напружень у процесі нагрівання лазером знижується. Таким чином, можна вважати, що процеси наведення магнітної анізотропії в АМС обумовлені процесами релаксації сумарних термічних і гартівних напружень. Незворотність релаксації гартівних напружень приводить до незворотності зміни магнітних властивостей аморфного сплаву по відношенню до повторних ЛО в магнітному полі.

Дослідження впливу ЛО на магнітні характеристики сплаву $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ з нульовою магнітострикцією показали, що ЛО в магнітному полі приводить до змін магнітних властивостей, які якісно не відрізняються від таких для сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$. У вихідному стані зразки мали досить вузьку петлю гістерезису. Величина залишкової індукції B_r при частоті перемагнічування 500 Гц дорівнювала 0,16 Тл, а величина коерцитивної сили $H_c = 10,8$ А/м. ЛО практично не впливали на магнітні властивості досліджуваних зразків. ЛО в поздовжньому магнітному полі привела до істотних змін петлі гістерезису. При сталій коерцитивній силі залишкова намагніченість зросла до 0,26 Тл. Зміна направленості магнітного поля на поперечний напрямок при імпульсній лазерній обробці викликало зростання B_r до 0,20 Тл. При цьому, як і у попередніх випадках, коерцитивна сила залишалась незмінною.

Той факт, що вплив імпульсної лазерної обробки в магнітному полі на магнітні властивості сплаву $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ з нульовою магнітострикцією та магнітострикційного сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ носить однаковий характер, свідчить про наступне: механізм впливу ЛО у докристалізаційному інтервалі температур на магнітні властивості полягає, в основному, у виникненні анізотропії атомних пар за рахунок релаксації механічних напружень, а не у самій зміні механічних напружень.

Для перевірки гіпотези про наведення магнітної анізотропії в АМС при ІЛН в магнітному полі за рахунок релаксації гартівних та термічних напружень було досліджено вплив наведених напружень розтягу при ІЛН на магнітні властивості сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$. Напруження розтягу вздовж осі аморфної стрічки ($\sigma=4,5 \cdot 10^7 - 1,35 \cdot 10^8$ Па) створювались механічно. Одержані результати свідчать, що ЛО у напруженому стані, очевидно, приводить до часткової релаксації механічних напружень у тих ділянках стрічки, де знак гартівних напружень співпадає із знаком прикладених зовнішніх напружень. Тобто релаксаційні процеси носять «вибірковий» характер, що і проявляється у зміні магнітної анізотропії.

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень формування кристалічних і квазікристалічних структур при лазерному легуванні алюмінію та титану.

Виходячи з того, що у сплавах на основі алюмінію, які належать до систем Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co та Al-Ni-Co, і сплавах типу Ti-ПМ, можливим є утворення квазікристалічних фаз, метою досліджень було встановлення можливості формування квазікристалічних структур у поверхневих шарах алюмінієвих та титанових сплавів при лазерному легуванні відповідними порошками металів.

Лазерне легування поверхні зразків технічно-чистого алюмінію А8, що мали форму паралелепіпедів із розмірами $10 \times 5 \times 5$ мм, виконувалося за допомогою імпульсного лазера з густиною потужності випромінювання $q = 900$ МВт/м² при 30% перекритті лазерних плям.

Легувальні елементи (Cu+Fe) наносилися на поверхню зразків у вигляді обмазки із суміші порошків міді та заліза і клею БФ-6. Атомарне співвідношення міді до заліза в суміші було обрано як 2 : 1, відповідно. Товщина обмазки на різних зразках варіювалася від 25 до 180 мкм.

Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу, лазерне легування з товщиною обмазки 25 мкм викликало формування в поверхневих шарах алюмінію А8 незначної кількості кубічної β -фази Al(Cu,Fe) (структурний тип CsCl). Водночас значення мікротвердості H_u в зоні легування зростало в півтора-два рази у порівнянні з вихідним значенням, близьким до 100 МПа. Розподіл значень H_u у зоні лазерного легування ЗЛЛ був нерівномірним як за глибиною зони, так і вздовж поверхні. При збільшенні товщини обмазки до 40 і 60 мкм у ЗЛЛ, крім β -фази, формувалася квазікристалічна ψ -фаза. Формування ψ -фази проявлялося в різкому зростанні значень мікротвердості в поверхневих шарах (~ 30 мкм) до 500 МПа і 2500 МПа для зразків із товщиною обмазки 40 та 60 мкм, відповідно. Необхідно відзначити, що лазерне легування з товщиною обмазки 100 мкм характеризувалось істотним зростанням інтенсивності дифракційних максимумів від ґратки ψ -фази і формуванням більш однорідної ЗЛЛ. Водночас максимальні значення мікротвердості в ЗЛЛ приблизно в 50 разів перевищували її значення для алюмінієвої матриці (рис. 5). Лазерне легування з товщиною обмазки 160 і 180 мкм викликало зростання мікротвердості в поверхневих шарах всього у два-три рази. На рентгенограмах водночас фіксувалися відбиття лише від ґраток алюмінію та β -фази. Лінії ж ψ -фази не виявлялись. Співставлення даних дифракційного аналізу та вимірювань мікротвердості зразків, що містять ψ -фазу, вказувало на чітку кореляцію між величиною інтенсивності дифракційних максимумів від зазначеної

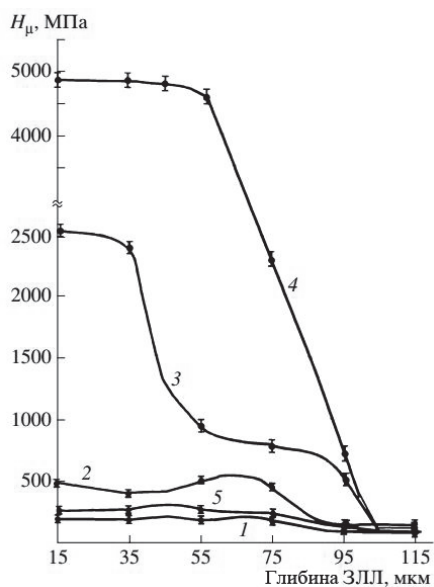


Рис. 5. Розподіл мікротвердості за глибиною ЗЛЛ із товщиною обмазки: 1 – 25 мкм; 2 – 40 мкм; 3 – 60 мкм; 4 – 100 мкм; 5 – 180 мкм

показав приблизно однаковий розподіл легуючих елементів у ЗЛЛ. Підвищений вміст заліза та знижений вміст міді (18 і 12 ат.%, відповідно) спостерігався в придонній області ЗЛЛ.

Аналіз розподілу легувальних компонентів за глибиною ЗЛЛ показав, що сумарне співвідношення концентрацій міді до заліза виявилось меншим ніж 2 : 1, тобто явно спостерігалась нестача міді. Даний ефект можна пояснити неоднаковим темпом видалення мідних і залізних частинок із поверхневого шару обмазки розпеченими продуктами вигорання клейової основи.

З метою встановлення впливу температури матриці на структурно-фазовий стан легуваних прошарків сплаву А8 було проведено дослідження зразків, одержаних при імпульсному лазерному легуванні з температурою підкладинки 77 К, 293 К та 473 К. Товщина обмазки складала 100 мкм. Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу, лазерне легування з температурою підкладинки 473 К викликало формування в поверхневих шарах алюмінію ікосаедрічної ψ -фази, кубічної β -фази та тетрагональної θ -фази (Al_2Cu) з параметрами ґратки $a = 0,607$ та $c = 0,488$ нм.

Лазерне легування при температурі підкладинки 293 К викликало формування в ЗЛЛ тих же фаз, що й при температурі 493 К. Крім того, на дифрактограмах були зафіксовані відбиття від гексагональної ε -фази (Al_2Cu_3) з параметрами ґратки $a = 0,413$ нм, $c = 0,509$ нм та спостерігалось зростання інтенсивності дифракційних максимумів від ґратки β -фази.

Збільшення швидкості охолодження шляхом зниження температури підкладинки до 77 К привело до формування такого ж фазового складу ЗЛЛ, як і в попередньому випадку. Відмінність полягала лише в зростанні інтенсивності відбиттів від ґратки β -фази, що свідчило про зростання вмісту легуючих компонентів у ЗЛЛ.

фази та значеннями мікротвердості: зростання інтенсивності відповідних дифракційних максимумів супроводжувалося зростанням мікротвердості легуваного шару.

Згідно з даними металографічного аналізу в ЗЛЛ зразків, одержаних при товщині обмазки до 60 мкм, формувалася структура, яка характеризувалася наявністю нерівномірно розподілених за глибиною зони точкових і голчастих кристалів. Водночас в областях, близьких до границі ЗЛЛ і матриці, вказані включення практично були відсутні. Металографічно особливості структури цих придонних ділянок виявити не вдалося, оскільки вони відрізнялися значною дисперсністю.

Для детального аналізу структурних складових у ЗЛЛ, утвореної при товщині обмазки 60 мкм, були проведені локальні мікрорентгеноспектральні дослідження. Хімічний аналіз приповерхневої та середньої за глибиною зон лазерного легування

Мікроструктура ЗЛЛ зразків, одержаних при температурах підкладинки 293 К і 77 К, мала більш неоднорідний характер у порівнянні із ЗЛЛ, яка сформувалася при температурі підкладинки 473 К. Утворення такої гетерогенної структури призвело до немонотонного розподілу мікротвердості за глибиною ЗЛЛ.

Таким чином, було встановлено, що зміна температури підкладинки, а отже і швидкості охолодження при ІЛЛ, істотно впливає на фазовий склад, мікроструктуру та розподіл мікротвердості в ЗЛЛ. Крім того, лазерне легування з підвищеною температурою викликає формування більш однорідної ЗЛЛ з досить високим рівнем мікротвердості, що може бути корисним при практичному застосуванні.

Фазовий склад ЗЛЛ зразків, легованих сумішшю порошоків міді та заліза, одержаний в умовах нерівноважної кристалізації, є метастабільним, що може позначитися на комплексі фізико-механічних властивостей під час експлуатації готових виробів. Тому актуальним є питання про термічну стабільність ЗЛЛ.

Ізотермічні відпали легованих зразків ($q = 500 \text{ МВт/м}^2$) виконувались при температурі 773 К впродовж 2, 4 та 6 годин. Дифрактометричний аналіз зразків після відпалу протягом двох годин вказував на зміну вихідного фазового складу ЗЛЛ: разом із зменшенням інтенсивності ліній, що відповідали дифракційним максимумам від ґраток β - і ψ -фаз, спостерігалось формування тетрагональної ω -фази ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$). Збільшення тривалості відпалу зразків не викликало істотної зміни фазового складу, що свідчило про відносну термічну стійкість сформованої структури.

Вимірювання мікротвердості ЗЛЛ зразка, легованого при $q = 500 \text{ МВт/м}^2$, свідчило про її зростання приблизно в 7–10 разів порівняно з твердістю вихідної алюмінієвої матриці. Після відпалу зразків протягом шести годин при температурі 773 К фіксувалося вирівнювання мікротвердості за всією глибиною ЗЛЛ, що вказувало на утворення в ній більш однорідної структури. Водночас було зафіксовано зростання значень H_μ в 1,5–2 рази у порівнянні з мікротвердістю, визначеною безпосередньо після ІЛЛ.

Аналіз одержаних результатів свідчив про зростання вмісту квазікристалічної фази в ЗЛЛ зі збільшенням густини потужності ІЛЛ. Тому було проведено легування зразків з більш високою густиною потужності, при якій ще не було значного випаровування легуючих елементів ($q = 900 \text{ МВт/м}^2$).

Дані якісного фазового аналізу зразків, легованих при $q = 900 \text{ МВт/м}^2$, вказували на наявність у ЗЛЛ β -, ψ - і α -фаз (твердий розчин на основі алюмінію). Необхідно зазначити, що тенденція до зростання кількості квазікристалічної фази зі збільшенням q зберігалася.

Для перевірки термічної стабільності утвореного в ЗЛЛ фазового складу були проведені ізотермічні відпали зразків при температурах 573 К, 673 К і 773 К протягом однієї години. Якісний рентгенівський аналіз показав, що після першого відпалу в ЗЛЛ у незначній кількості додатково виявлялись відбиття від ґратки ω -фази, а також сліди λ -фази ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$). При цьому зі збільшенням температури відпалу інтенсивність відповідних ω -фазі дифракційних максимумів зростала. Однозначно визначити наявність λ -фази не вдалося.

Після відпалу при 773 К було зафіксовано різке зменшення інтенсивності максимумів від ґратки ψ -фази, яке можна пояснити її розпадом з утворенням ω -фази. Тобто найбільша інтенсивність фазових перетворень фіксувалася в ЗЛЛ при максимальній температурі ізотермічних відпалів.

Таким чином, лазерне легування алюмінієвої матриці викликало утворення в її поверхневих шарах неоднорідної гетерогенної структури, що містить квазікристалічну фазу, з відносно термічно стійким фазовим складом. Відпали зразків призводили до часткового розпаду ψ -фази з утворенням ω -фази. При цьому збільшення тривалості ізотермічної витримки не викликало подальшого розпаду квазікристалічної фази.

В сплавах системи Al-Cu-Co можливим є формування стабільної квазікристалічної декагональної фази (D-фази). Виходячи з експериментальних результатів щодо формування квазікристалічної фази, одержаних при легуванні алюмінію сумішшю порошків міді та заліза, є всі підстави очікувати, що QC-фаза буде формуватися при ЛЛЛ алюмінію сумішшю порошків міді та кобальту.

Лазерне легування поверхні алюмінію А8, виконувалося з густиною потужності випромінювання $q = 330 \dots 850$ МВт/м². Як легувальна речовина використовувалася суміш порошків міді та кобальту. Фракція порошків не перевищувала 50 мкм. Атомарне співвідношення між кількістю міді та кобальту у суміші було обрано, як 1 : 1, що відповідає співвідношенню цих компонентів у D-фазі. Товщина легуючої обмазки складала 130...140 мкм.

Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу ЛЛЛ у режимах з різними значеннями q викликало формування у ЗЛЛ трьох фаз: α -фази, моноклінної фази $Al_{13}Co_4$ та квазікристалічної D-фази. Слід зазначити, що формування D-фази фіксувалося при всіх використаних значеннях q . Збільшення густини потужності випромінювання до істотних змін у фазовому складі ЗЛЛ не приводило. Було зафіксовано лише деяке підвищення інтенсивності дифракційних максимумів від ґраток моноклінної та квазікристалічної фаз, що свідчило про незначне зростання їхньої кількості в поверхневих шарах ЗЛЛ. Металографічний аналіз показав, що в ЗЛЛ формувалася неоднорідна дисперсна структура, однозначно ідентифікувати компоненти якої методами оптичної мікроскопії виявилось неможливим.

Для перевірки термічної стабільності ЗЛЛ було виконано відпали лазерно-легованих зразків в інтервалі температур 575...873 К протягом двох годин. Температурний інтервал обирався таким чином, щоб його верхня межа була максимально наближеною до температури плавлення матриці.

Рентгенографічно встановлено, що після відпалів при температурі 573 К поверхневі шари ЗЛЛ склалися з α -твердого розчину на основі алюмінію, інтерметалідної фази $Al_{13}Co_4$, квазікристалічної D-фази та незначної кількості гексагонального Al_3Cu_2 та тетрагонального Al_7Cu_2Co інтерметалідів.

З підвищенням температури відпалів суттєвих змін у фазовому складі ЗЛЛ не фіксувалося. При цьому спостерігався певний перерозподіл між інтенсивністю дифракційних максимумів від α -фази. Це може бути викликано релаксаційними процесами в структурі ЗЛЛ та поступовим зниженням ступеня її текстурованості, зумовленої наявністю спрямованого тепловідводу при кристалізації в умовах швидкого охолодження з рідкого стану.

Інтегральна мікротвердість поверхневих шарів зразків зросла у 5...6 разів порівняно з мікротвердістю технічного алюмінію. При цьому розподіл H_μ за глибиною ЗЛЛ виявився немонотонним внаслідок нерівномірного розподілу хімічних елементів, а отже і фаз у ній. Значне зростання H_μ могло обумовлюватися декількома експериментально встановленими факторами: диспергізацією структури, формуванням у ЗЛЛ твердих декагональної та моноклінної фаз та твердорозчинним зміцненням.

Після відпалів розподіл середніх значень мікротвердості за глибиною ЗЛЛ принципово не відрізнявся від таких для лазернолегованих зразків у вихідному стані, хоча отримані значення виявилися приблизно у 1,5 рази вищими.

Оскільки технічний алюміній А8 не знаходить широкого застосування в промисловості, то природним є завдання дослідження процесів структуроутворення в ЗЛЛ не тільки при легуванні чистого алюмінію, а і його сплавів, зокрема силумінів.

За об'єкти легування було обрано зразки доевтектичного силуміну АК9, лазернолегованого порошками міді та кобальту з товщиною обмазки 100 мкм при співвідношенні між легуючим компонентами 1:1.

Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу ЛЛ з густиною потужності випромінювання $q = 1,0 \text{ ГВт/м}^2$ викликало формування в поверхневих шарах ЗЛЛ гетерофазної структури: значної кількості кубічної β -фази, дещо меншої кількості ГЦК-фази на основі алюмінію (α -фаза) та незначної кількості фази $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. У подальшому проводили повторне лазерне оплавлення легованого зразка спочатку з густиною потужності $q = 1,4 \text{ ГВт/м}^2$, потім – з $q = 1,7 \text{ ГВт/м}^2$. Після такої обробки фазовий склад ЗЛЛ залишився практично незмінним. Необхідно зазначити, що після жодної обробки не фіксувалося відбиттів від ґратки декагональної QC-фази.

Причинами, що ускладнюють процеси формування D-фази, могли бути наступні. По-перше, оскільки ця фаза може реалізуватися за перитектичними реакціями типу $L + \text{Al}_{13}\text{Co}_4 + \beta \rightarrow L + D + \beta$ чи $L + \text{Al}_{13}\text{Co}_4 \rightarrow L + D$ (в залежності від складу), то утворитися вона не встигає і при кімнатній температурі залишається фаза $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. По-друге, при даній обробці основний хімічний склад ванни розплаву відповідає нижній частині діаграми стану, де кількість алюмінію не відповідає стехіометричному складу D-фази.

Оскільки виконання описаних вище досліджень не привело до бажаного результату – формування гетерофазної структури в ЗЛЛ, яка б містила QC-фазу, умови лазерного легування були змінені. По-перше, для отримання більш однорідного хімічного складу в ЗЛЛ було підвищено коефіцієнт перекриття лазерних плям (за рахунок збільшення частоти імпульсів до 10 Гц); густина потужності випромінювання при цьому не перевищувала $1,3 \text{ ГВт/м}^2$. По-друге, співвідношення між легуючими компонентами було змінено у бік збільшення кількості міді (1,5 : 1, ат.%). Підвищення вмісту міді в обмазці було обумовлено наступними міркуваннями. З аналізу ізотермічних перерізів діаграм стану системи Al-Cu-Co видно, що якщо співвідношення між міддю і кобальтом при легуванні складає 1:1, то формування квазікристалічної D-фази може відбуватися як за перитектичним механізмом, так і безпосередньо з розплаву. Якщо ж зміститися

на діаграмі в область більш збагачену міддю, то формування D-фази відбувається шляхом кристалізації з розплаву.

Дійсно, рентгенографічно встановлено (рис. 6), що при легуванні сумішшю порошоків міді та кобальту у співвідношенні 1,5:1 (ат.%) у поверхневих шарах ЗЛЛ формується гетерогенна структура, однією із складових якої є квазікристалічна D-фаза.

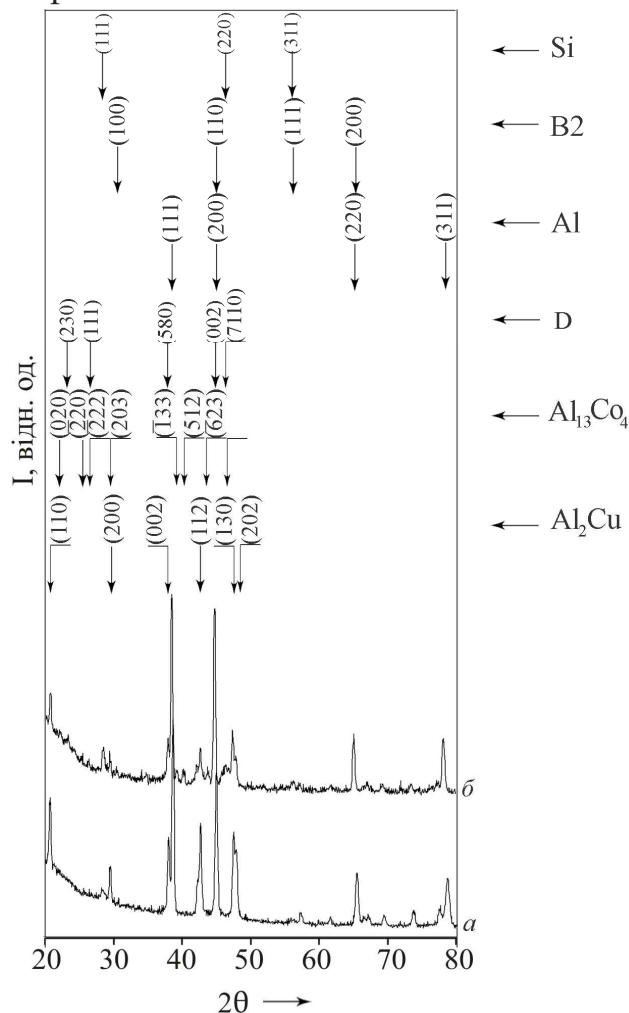


Рис. 6. Дифрактограми від поверхневих шарів зразків сплаву АК9 після лазерного легування чистою міддю (а) і сумішшю порошоків міді та кобальту при співвідношенні 1,5:1, в ат. % (б) (Cu- K_{α} – випромінювання)

при лазерному легуванні сумішшю порошоків кобальту і нікелю, та вивчення процесу формування D-фази.

Співвідношення між компонентами елементів у легуючій суміші вибиралося відповідно до стехіометрії декагональної фази $Al_{70}Co_{17}Ni_{13}$, як 1,3 : 1 (ат. %). Товщина обмазки складала 100 мкм.

На дифрактограмах від поверхневих шарів зразків після ІЛЛ з частотою проходження імпульсів 3 Гц фіксувалися інтенсивні відбиття від ґратки α -фази, малоінтенсивні відбиття від ґраток квазікристалічної D-фази та фази $Al(Co,Ni)$ з ґраткою типу CsCl. Підвищення частоти проходження імпульсів до 5 Гц викликало незначне зростання інтенсивності дифракційних максимумів, які відповідали D-фазі,

Необхідно відзначити, що сумарна область можливого існування D-фази на ізотермічних перетинах діаграми стану не є постійною: при зниженні температури вона зміщується у бік збіднення міддю. Цей факт та отримані експериментальні дані дозволили дійти висновку: якщо при легуванні силуміну сумішшю порошоків міді та кобальту зменшувати густину потужності лазерного випромінювання, тим самим підвищуючи швидкість охолодження розплаву внаслідок зменшення його кількості, то для отримання QC-фази в ЗЛЛ необхідно склад легуючої суміші змінювати у бік збагачення її міддю.

Однією із систем, у якій формування стабільної квазікристалічної декагональної D-фази вивчено досить детально, є система Al-Co-Ni. Однак отримання цієї фази у нерівноважних умовах кристалізації розплаву вивчено недостатньо. Водночас відомості про формування QC-фази при використанні методу лазерного легування в науковій літературі не зустрічаються. Тому метою дослідження було встановлення закономірностей формування структури поверхневих шарів технічного алюмінію

і появи малоінтенсивних відбивань від моноклінної ґратки інтерметаліду Al_9Co_2 . Крім того були зафіксовані сліди відображень від ґратки фази Al_3Ni_2 . При подальшому збільшенні ступеня перекриття плям (ЛЛЛ із частотою проходження імпульсів 7 Гц) істотних змін у фазовому складі зони оплавлення не спостерігалось. Було відзначено лише збільшення інтенсивності ліній, що відповідали ґраткам інтерметалідних фаз, у тому числі й декагональної фази. Після ЛЛЛ з частотою 10 Гц сліди бінарного інтерметаліду Al_3Ni_2 не фіксувались. Водночас спостерігались слабкі відбиття від ґратки іншого інтерметаліду – Al_3Ni . При цьому інтенсивності дифракційних максимумів від D-фази та фази Al_9Co_2 зростали настільки, що була співрозмірними з інтенсивностями відбиттів від ґратки α -фази.

Подальше збільшення частоти проходження імпульсів призводило до поступового зменшення інтенсивності від зазначених вище інтерметалідних фаз. У результаті цього після ЛЛЛ з частотою 20 Гц фіксувались інтенсивні відображення лише від ґратки α -фази. Відбиття, що відповідали фазі Al_9Co_2 , були слабкими, а відбиття від ґраток фаз D- і β фіксувались тільки у вигляді слідів від найбільш інтенсивних максимумів.

Таким чином, збільшення частоти проходження імпульсів при ЛЛЛ, тобто збільшення ступеня перекриття плям немонотонно впливало на кількісне співвідношення між α -фазою та інтерметалідами в зоні легування. При цьому найбільша відносна інтенсивність дифракційних максимумів від D-фази спостерігалася після ЛЛЛ з частотою 10 Гц.

Вимірювання середніх значень мікротвердості H_μ поверхневих шарів зразків після ЛЛЛ з різним ступенем перекриття плям показали збільшення цих величин у порівнянні з мікротвердістю матриці (0,2 ГПа) приблизно в 5-6 разів.

Збільшення частоти проходження імпульсів забезпечувало деяке «вирівнювання» хімічного складу в ЗЛЛ і збільшення її глибини. Це приводило до того, що зі зростанням частоти відбувалось не тільки підвищення однорідності ЗЛЛ, але й деяке зниження швидкості охолодження розплаву, обумовлене підвищенням кількості теплоти, що підводилася до поверхні зразка за одиницю часу. Така тенденція привела до того, що при $\nu = 10$ Гц створилися такі умови формування структури, що кількість твердих дисперсних інтерметалідних фаз, які включали D-фазу, виявилась максимальною. Це й забезпечило досягнення максимальних значень мікротвердості при такій обробці.

Подальше зростання ν до 15 і 17 Гц призводило до поступового зменшення середніх значень H_μ (0,9 ... 0,8 ГПа) за рахунок зниження кількості інтерметалідних фаз у поверхневих шарах зразків. При $\nu = 20$ Гц QC-фаза вже не фіксувалася, а відбиття від ґраток інтерметалідів ставали малоінтенсивними, що свідчило про зменшення їх об'ємної частки.

Металографічні дослідження показали, що ЗЛЛ являла собою неоднорідну багатофазну структуру з різною морфологією структурних складових. Однозначно ідентифікувати фазовий склад ЗЛЛ методами оптичної мікроскопії виявилось неможливим, зважаючи на високий ступінь дисперсності структури.

Таким чином, лазерне легування алюмінієвої матриці сумішшю порошків кобальту і нікелю внаслідок фіксації високотемпературних фаз і конвективного

масопереносу легуючих елементів приводило до формування в поверхневих шарах зразків неоднорідної високодисперсної гетерофазної структури, яка містила інтерметалідні фази, однією з яких була квазікристалічна D-фаза. Це й було причиною суттєвого зростання середніх значень мікротвердості в ЗЛЛ. Варіювання частоти проходження імпульсів викликало перерозподіл легуючих компонентів у ЗЛЛ та зміну фазового складу зони легування внаслідок змінених температурно-концентраційних і кінетичних умов фазоутворення.

Утворення QC-фаз є можливим не лише в сплавах на основі алюмінію. Відомо, що методом спінінгування розплаву бінарних сплавів типу Ti_2PM (PM – Fe, Co, Ni), можна одержати зразки, які містять ікосаедричну QC-фазу. Тому були проведені дослідження щодо можливості отримання квазікристалічної фази в приповерхневих шарах титану шляхом використання методу лазерного легування.

За об'єкт дослідження обирався промисловий сплав VT1-0. Легування здійснювалося методом обмазки (сполучна речовина – клей БФ-6) з 30% перекриттям лазерних плям. Легуючими компонентами були порошки чистих елементів Fe, Co, Ni з розміром фракції, що не перевищувала 50 мкм. Товщина обмазки складала приблизно 150 мкм. Легування виконувалося в захисному середовищі аргону.

Найбільш складною була дифракційна картина від поверхневих шарів зразків, легуваних нікелем. Були виявлені відбиття від ґраток наступних фаз: твердого розчину на основі β -Ti, інтерметаліду $TiNi$ з моноклінною ґраткою, інтерметаліду Ti_2Ni з ГЦК ґраткою та кубічного карбїду типу TiC .

Після легування зразків титану кобальтом фазовий склад був наступним: твердий розчин на основі β -Ti, карбїд TiC і сліди кубічного інтерметаліду $TiCo$.

Легування залізом спричинило формування в ЗЛЛ лише двох фаз: твердого розчину на основі β -Ti та карбїду TiC .

Найбільшу розчинність у β -Ti має залізо (22%), потім кобальт (14,5%) і нікель (8%). Тому, якщо припустити, що концентрація легуючих компонентів у ЗЛЛ у всіх випадках була приблизно однаковою і перевищувала 22%, а швидкість охолодження теж була однаковою високою ($\sim 10^4$ K/c), то такі умови фазоутворення повинні приводити до того, що в структурі ЗЛЛ вміст інтерметалідів повинен мати зворотну залежність від розчинності компонентів у β -фазі. Дійсно, при легуванні залізом на дифрактограмах не виявлялося навіть слідів інтерметалідів. При легуванні кобальтом внаслідок зазначеної причини разом з β -твердим розчином кобальту в титані були зафіксовані ще й сліди кубічного інтерметаліду $TiCo$. Вміст β -фази при легуванні нікелем був ще меншим. У зв'язку з цим при легуванні титану нікелем сформувалася досить складна гетерофазна структура, до складу якої входили два інтерметаліди – з моноклінною ($TiNi$) та ГЦК (Ti_2Ni) ґратками.

Таким чином, незважаючи на близькі фізико-хімічні властивості легуючих компонентів, фазові склади ЗЛЛ мали суттєві відмінності, зумовлені як ступенем розчинності використаних ПМ у β -фазі титану, так і нерівноважними умовами структуроутворення.

Формування карбїду TiC , присутнього у всіх ЗЛЛ, може бути пояснено розпадом при високих температурах органічної сполучної речовини (клей БФ-6), яка містить значну кількість вуглецю, з подальшим потраплянням його в розплав.

Для підтвердження цього пояснення було проведено лазерне оплавлення поверхні титанових зразків, покритих лише шаром клею. Дійсно, на дифрактограмах разом з відбиттями від ґратки α -Ti фіксувалися також відбиття від ґратки кубічного карбїду TiC з періодом ґратки $a = 0,430$ нм, що є дещо меншим від табличних значень ($a = 0,433$ нм). Така відмінність може бути обумовленою формуванням не чисто карбїду титану, а твердого розчину типу Ti(C,N).

Значення мікротвердості в поверхневих шарах зразків виявилось максимальним після легування залізом і становило близько 14 ГПа. Після легування кобальтом мікротвердість становила 5 ... 6 ГПа, а нікелем – 7 ГПа. Мікротвердість поверхневих шарів зразків, покритих тільки шаром клею товщиною 60 мкм, після лазерної обробки змінювалася в межах від 7 до 9 ГПа. Очевидно, що значне підвищення мікротвердості при легуванні перехідними металами групи заліза в першу чергу було обумовлено формуванням карбїду титану, мікротвердість якого згідно з літературними даними складає ~ 30 ГПа. Встановлення причини суттєвої різниці між мікротвердістю поверхневих шарів зразків, легованих кобальтом та нікелем, і зразків, легованих залізом, вимагає проведення подальших досліджень.

Необхідно зазначити, що незважаючи на формування в ЗЛЛ кристалічної фази типу Ti₂ПМ, зокрема, при легуванні титану нікелем, утворення метастабільної QC-фази зі стехіометрією типу Ti₂ПМ при ІЛЛ не було зафіксовано. Одним з пояснень такого результату може бути недостатня швидкістю охолодження розплаву при ІЛЛ у порівнянні зі швидкістю охолодження при гартуванні з рідкого стану методом спінінгування.

Шостий розділ присвячено моделюванню обернених ґраток квазікристалів з осями симетрії 10-го, 8-го та 12-го порядків. Необхідність побудови таких моделей виникла у зв'язку з неоднозначністю індексації рефлексів на експериментальних електроннограмах від квазікристалічних фаз. Якщо для встановлення і опису структури кристалів добре розвинена і експериментальна і теоретична база, то формальна екстраполяція законів і методів класичної кристалографії на квазікристалічні структури призводить до суттєвих ускладнень. Наприклад, введення для позначення атомних площин (вузлів оберненої квазіґратки) трьох індексів Міллера (*HKL*) призводить до того, що у більшості випадків ці індекси є ірраціональними і ніяк не зводяться до цілочислового вигляду. На практиці використання нецілочислових індексів є незручним.

Для ікосаедричних квазікристалів часто використовується двохіндексне позначення типу (*N, M*) засноване на тому, що квадрат вектора оберненої ікосаедрічної квазіґратки можна представити у вигляді:

$$Q^2 = N + M\tau. \quad (5)$$

Однією із відмінностей квазікристалів, що мають осі симетрії 8-го, 10-го або 12-го порядків, від квазікристалів із симетрією ікосаедра, є періодичність у напрямку осі вищого порядку. Відповідний індекс, пов'язаний з даним напрямком, завжди приймає цілочислове значення і немає необхідності його замінювати на комбінацію двох індексів з раціональною та ірраціональною частиною. Проблема полягає в неоднозначності вибору базисних векторів для плоскої квазіґратки, перпендикулярної до осі симетрії 8-го, 10-го або 12-го порядку. У багатьох роботах,

що стосуються декагональних квазікристалів, наприклад, зустрічаються п'ятиіндексні або шестиіндексні позначення дифракційних рефлексів, причому чотири (п'ять) індекси відносяться до плоскої квазіґратки, а один індекс – до напрямку періодичності. Крім неоднозначної індексації існує також проблема розрахунку інтенсивності дифракційних максимумів. Головна складність полягає в неможливості вибору елементарної комірки у квазікристалах, а, отже, і в неможливості розрахунку структурного фактора.

Для коректного вирішення зазначених завдань було запропоновано оригінальний спосіб моделювання квазіперіодичних структур.

Оскільки поняття квазікристала тісно пов'язане з такими поняттями, як послідовність Фібоначчі, елементи якої визначаються формулою $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$ та «золотого перерізу», який виражається числом τ , для моделювання запропоновано свого роду геометричну інтерпретацію цієї послідовності. Ця інтерпретація полягає у «додаванні» двох послідовних груп вузлів для отримання наступної групи вузлів. Зокрема, для двовимірної декагональної квазіґратки процес побудови однієї із моделей відбувався таким чином: за першу групу D_1 було обрано вузли (вершини правильного десятикутника), які задаються десятьма векторами $(\pm\mathbf{q}_1, \pm\mathbf{q}_2, \pm\mathbf{q}_3, \pm\mathbf{q}_4, \pm\mathbf{q}_5)$. Для спрощення запису ці десять векторів було позначено як \mathbf{q}_i , де індекс i набуває значення від одиниці до десяти. Групу D_2 було одержано розміщенням центрів додаткових десяти груп D_1 у вузлах вихідної групи. Таким чином, група D_2 є множиною вузлів, які задаються сукупністю векторів попередньої групи $\{\mathbf{q}_i\}$, і векторів, одержаних додаванням, тобто $\{\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_j\}$. Схематично процедуру отримання групи було записано у вигляді: $D_2 = D_1 + \{\mathbf{q}_i\}D_1$, де вираз $\{\mathbf{q}_i\}D_1$ позначає зсув центру групи D_1 на відповідні вектори. Далі, на векторах $(\pm\tau\mathbf{q}_1, \pm\tau\mathbf{q}_2, \pm\tau\mathbf{q}_3, \pm\tau\mathbf{q}_4, \pm\tau\mathbf{q}_5)$, проведених від центру групи D_2 , було розміщено центри десяти груп D_2 . У результаті було одержано групу D_3 . Для отримання групи D_n на векторах $(\pm\tau^{n-2}\mathbf{q}_1, \pm\tau^{n-2}\mathbf{q}_2, \pm\tau^{n-2}\mathbf{q}_3, \pm\tau^{n-2}\mathbf{q}_4, \pm\tau^{n-2}\mathbf{q}_5)$, проведених від центру групи D_{n-1} , розміщувались центри цієї ж групи D_{n-1} . Даний алгоритм було записано у вигляді рекурентного виразу: $D_n = D_{n-1} + \{\tau^{n-2}\mathbf{q}_i\}D_{n-1}$. Побудована за вказаним алгоритмом модель оберненої квазіґратки досить добре узгоджується з електронограмою одержаною від сплаву системи Al-Ni-Co з декагональною структурою.

При використанні п'яти одиничних базисних векторів у вигляді

$$\mathbf{q}_1 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{\tau}{\gamma} \mathbf{i} + \mathbf{j} \right); \mathbf{q}_2 = \frac{1}{2\tau} (0\mathbf{i} + 2\tau\mathbf{j}); \mathbf{q}_3 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{\bar{\tau}}{\gamma} \mathbf{i} + \mathbf{j} \right); \mathbf{q}_4 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{\bar{1}}{\gamma} \mathbf{i} + \bar{\tau}^2 \mathbf{j} \right); \mathbf{q}_5 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{\gamma} \mathbf{i} + \bar{\tau}^2 \mathbf{j} \right), \quad (6)$$

де $\gamma = \frac{1}{\sqrt{\tau+2}}$, показано, що для плоскої декагональної квазіґратки квадрат відстані від довільного вузла до початку координат $(\mathbf{Q} = n_1\mathbf{q}_1 + n_2\mathbf{q}_2 + n_3\mathbf{q}_3 + n_4\mathbf{q}_4 + n_5\mathbf{q}_5)$ приводиться до виразу:

$$|\mathbf{Q}|^2 = [(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 - n_1 n_2 - n_2 n_3 - n_3 n_4 - n_4 n_5 - n_5 n_1) + (n_1 n_2 + n_2 n_3 + n_3 n_4 + n_4 n_5 + n_5 n_1 - n_1 n_3 - n_2 n_4 - n_3 n_5 - n_4 n_1 - n_5 n_2) \tau]. \quad (7)$$

З уведенням позначень

$$N^* = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 - n_1 n_2 - n_2 n_3 - n_3 n_4 - n_4 n_5 - n_5 n_1,$$

$$M^* = n_1 n_2 + n_2 n_3 + n_3 n_4 + n_4 n_5 + n_5 n_1 - n_1 n_3 - n_2 n_4 - n_3 n_5 - n_4 n_1 - n_5 n_2, \quad (8)$$

було одержано вираз, який має такий самий вигляд, як і для ікосаедричних квазікристалів:

$$|\mathbf{Q}|^2 = N^* + M^* \tau. \quad (9)$$

Однаковий вигляд рівнянь (5) і (9) обумовлений зв'язком між ікосаедричною та декагональною ґратками. Щоб показати це, було використано метод проєціювання та обрано шість ортогональних векторів в оберненому шестивимірному просторі:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_1 &= [\tau \ 1 \ 0 \ 1 \ \bar{\tau} \ 0], \quad \mathbf{u}_2 = [0 \ \tau \ 1 \ 0 \ 1 \ \bar{\tau}], \quad \mathbf{u}_3 = [\bar{1} \ 0 \ \tau \ \tau \ 0 \ 1], \\ \mathbf{u}_4 &= [0 \ \bar{\tau} \ 1 \ 0 \ \bar{1} \ \bar{\tau}], \quad \mathbf{u}_5 = [\tau \ \bar{1} \ 0 \ 1 \ \tau \ 0], \quad \mathbf{u}_6 = [1 \ 0 \ \tau \ \bar{\tau} \ 0 \ 1]. \end{aligned} \quad (10)$$

Перші і другі трійки компонентів кожного з векторів відповідають декартовим координатам обернених просторів: «фізичного» (XYZ) та «перпендикулярного» ($X'Y'Z'$). Як у фізичному, так і у перпендикулярному просторі, вектори (10) задають шість вершин ікосаедра. Таким чином проєкція шестивимірної періодичної ґратки, побудованої на основі векторів (10), задає обернену ікосаедричну ґратку.

За допомогою запропонованої в роботі матриці повороту було перетворено систему (10) так, що вектор \mathbf{u}_6 шестивимірному простору проєціюється тільки на осі Z та Z' , а проєкції решти п'яти векторів на площини XOY та $X'OY'$ задають вершини правильного п'ятикутника.

Лінійна комбінація перших, одержаних після повороту п'яти векторів

$$\mathbf{q}_1^* = (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_3), \quad \mathbf{q}_2^* = (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_4), \quad \mathbf{q}_3^* = (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_5), \quad \mathbf{q}_4^* = (\mathbf{u}_4 - \mathbf{u}_1), \quad \mathbf{q}_5^* = (\mathbf{u}_5 - \mathbf{u}_2) \quad (11)$$

дає п'ять векторів у оберненому шестивимірному просторі, проєкції яких на фізичний та перпендикулярний простір є компланарними.

Отже, було показано, що базисні вектори $\{\mathbf{q}_i\}$ оберненої декагональної квазіґратки у фізичному просторі виражаються через аналогічні базисні вектори оберненої ікосаедричної ґратки.

Виходячи із розрахунків та періодичності декагональної ґратки уздовж осі симетрії 10-го порядку, було запропоновано наступну квадратичну форму для цієї ґратки:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{N^* + M^* \tau + \lambda^2 L^2}{a^2} = \frac{N^* + M^* \tau}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}; \quad \frac{c}{a} = \frac{1}{\lambda}. \quad (12)$$

За допомогою рівнянь (8) та (12) можна перейти від шестиіндексного позначення $(n_1 n_2 n_3 n_4 n_5 n_6)$ до трьохіндексного позначення у вигляді (NML) , яке може бути більш зручним при індексуванні максимумів на рентгенограмах, одержаних від полікристалічних зразків.

Відомо, що для ікосаедричних квазікристалів інтенсивність дифракційних рефлексів визначається величиною $\tau(\tau N - M)$, яка є відстанню від вузла гіперґратки

до відповідної проекції у фізичному просторі, причому інтенсивність зростає зі зменшенням зазначеної відстані. У випадку двовимірної сітки декагональної ґратки, відстань від вузла шестивимірної ґратки до фізичного простору визначається величиною модуля вектора:

$$\mathbf{Q}_\perp = n_1 \mathbf{q}_1^\perp + n_2 \mathbf{q}_2^\perp + n_3 \mathbf{q}_3^\perp + n_4 \mathbf{q}_4^\perp + n_5 \mathbf{q}_5^\perp, \quad (13)$$

де \mathbf{q}_i^\perp – проекції шестивимірних векторів (11) на перпендикулярний простір. Було встановлено, що квадрат модуля \mathbf{Q}_\perp виражається через ті ж числа N^* та M^* , які задають квадрат модуля вектора у фізичному просторі (рівняння (9)):

$$|\mathbf{Q}_\perp|^2 = \frac{1}{\tau^3} (N^* \tau - M^*). \quad (14)$$

У процесі моделювання двовимірної декагональної ґратки за запропонованим вище методом відбувається багаторазове взаємне перекривання одержуваних вузлів ґратки, оскільки різні комбінації базисних векторів можуть приводити до одного і того ж результату. Комп'ютерний аналіз побудованих ґраток дозволив виявити чітку кореляцію між величиною параметра $(N^* \tau - M^*)$, експериментальною інтенсивністю рефлексів та числом взаємних накладень вузлів (рис. 7).

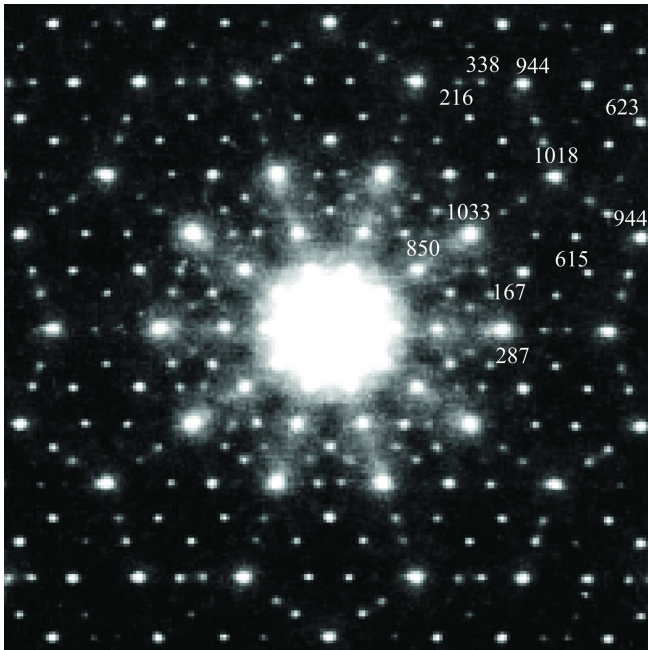


Рис 7. Кореляція між інтенсивністю рефлексів на електроннограмі від декагонального квазіурсталу Al-Ni-Co та кількістю самонакладень вузлів при побудові квазіґратки (група вузлів D_6)

$$\mathbf{Q} = n_1 \mathbf{q}_1 + n_2 \mathbf{q}_2 + n_3 \mathbf{q}_3 + n_4 \mathbf{q}_4.$$

Алгоритм побудови квазіперіодичної ґратки може бути модифікований за допомогою заміни одного або декількох числових коефіцієнтів. Це дає можливість класифікувати квазіперіодичні структури, вказавши значення числових коефіцієнтів у алгоритмі, наприклад у вигляді $O(1, 2, \delta_s^{n-3})$ (алгоритм $O_2 = O_1 + \{\mathbf{q}_i\} O_1$, $O_3 = O_2 + \{2\mathbf{q}_i\} O_2$, $O_n = O_{n-1} + \{\delta_s^{n-3} \mathbf{q}_i\} O_{n-1}$).

Було показано, що алгоритм, запропонований для декагональних квазікристалів, можна застосовувати для квазікристалічних ґраток з октагональною симетрією.

Обравши за вихідну групу вузлів O_1 вершини правильного восьмикутника, які задаються системою векторів $\mathbf{q}_i - (\pm \mathbf{q}_1, \pm \mathbf{q}_2, \pm \mathbf{q}_3, \pm \mathbf{q}_4)$, алгоритм побудови ґратки було записано у вигляді:

$$O_n = O_{n-1} + \{\delta_s^{n-2} \mathbf{q}_i\} O_{n-1} \quad (15)$$

За параметр аналогічній «золотому перерізу» τ , необхідно використовувати «срібний переріз» $\delta_s = 1 + \sqrt{2}$. При цьому будь-який вузол із групи $O_n = O_{n-1} + \{\delta_s^{n-2} \mathbf{q}_i\} O_{n-1}$ може бути представлений лінійною комбінацією базисних векторів у вигляді

Було проведено аналіз запропонованої моделі із використанням метода проєціювання періодичних ґраток. Для цього було використано чотиривимірну ортогональну гіперґратку, побудовану на базисних векторах: $\mathbf{u}_1 = [1 \ 0 \ 1 \ 0]$, $\mathbf{u}_2 = \left[\frac{\sqrt{2}}{2} \ \frac{\sqrt{2}}{2} \ -\frac{\sqrt{2}}{2} \ \frac{\sqrt{2}}{2} \right]$, $\mathbf{u}_3 = [0 \ 1 \ 0 \ -1]$, $\mathbf{u}_4 = \left[-\frac{\sqrt{2}}{2} \ \frac{\sqrt{2}}{2} \ \frac{\sqrt{2}}{2} \ \frac{\sqrt{2}}{2} \right]$. Перші дві координати кожного вектора відповідають базисним векторам октагональної квазіґратки. Дві координати, що залишилися, відповідають векторам перпендикулярного простору.

Квадрати модулів векторів фізичного $\mathbf{Q}_{\parallel} = n_1\mathbf{q}_1 + n_2\mathbf{q}_2 + n_3\mathbf{q}_3 + n_4\mathbf{q}_4$, перпендикулярного $\mathbf{Q}_{\perp} = n_1\mathbf{q}_1^{\perp} + n_2\mathbf{q}_2^{\perp} + n_3\mathbf{q}_3^{\perp} + n_4\mathbf{q}_4^{\perp}$ та чотиривимірного простору $\mathbf{Q} = n_1\mathbf{u}_1 + n_2\mathbf{u}_2 + n_3\mathbf{u}_3 + n_4\mathbf{u}_4$ приводяться до наступного вигляду:

$$\begin{aligned} |\mathbf{Q}_{\parallel}|^2 &= (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2) + (n_1n_2 + n_2n_3 + n_3n_4 - n_1n_4)\sqrt{2}, \\ |\mathbf{Q}_{\perp}|^2 &= (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2) - (n_1n_2 + n_2n_3 + n_3n_4 - n_1n_4)\sqrt{2}, \\ |\mathbf{Q}|^2 &= |\mathbf{Q}_{\parallel}|^2 + |\mathbf{Q}_{\perp}|^2 = 2(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2). \end{aligned} \quad (16)$$

Позначивши

$$N = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2) - (n_1n_2 + n_2n_3 + n_3n_4 - n_1n_4), \quad M = (n_1n_2 + n_2n_3 + n_3n_4 - n_1n_4) \quad (17)$$

одержали наступні вирази:

$$|\mathbf{Q}_{\parallel}|^2 = N + M\delta_s, \quad |\mathbf{Q}_{\perp}|^2 = \frac{1}{\delta_s}(N\delta_s - M), \quad (18)$$

які за виглядом співпадають із виразами для ікосаедричних та декагональних квазікристалів.

Накладення модельної групи вузлів, побудованої за алгоритмом $O(\delta_s - 1, \delta_s^{n-2})$, на електронограму від октагонального квазікристалу системи $\text{Mn}_4(\text{Al}, \text{Si})$ показало повну відповідність моделі до оберненої ґратки (рис. 8).

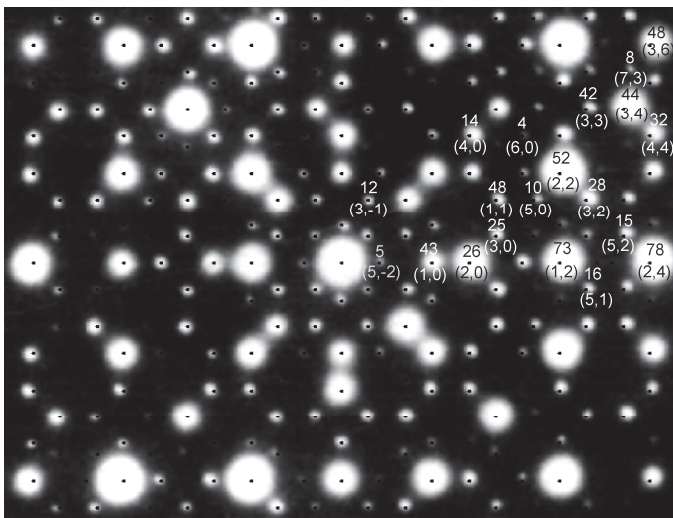


Рис. 8. Індеси (N, M) та кількість самонакладень вузлів (група O_7) для відповідного рефлексу на електронограмі
 c – параметр уздовж осі симетрії восьмого порядку.

У результаті побудови октагональних квазіґраток було встановлено кореляцію між числом самонакладень та величиною $|\mathbf{Q}_{\perp}|^2$.

З урахуванням тривимірності октагональних квазікристалів та періодичності вздовж осі симетрії восьмого порядку було одержано вираз для розрахунку міжплощинних відстаней, який за формою збігається з виразом для декагональних квазікристалів:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{N + M\delta_s}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}, \quad (19)$$

де a – параметр плоскої квазіґратки;

Приклад застосування розробленого способу моделювання для додекагональних квазікристалів наведено на рис. 9. У цьому випадку базисні вектори задають вершини правильного дванадцятикутника, а замість чисел τ або δ_s необхідно використовувати число $t = 1 + 2 \cos(2\pi / 12)$.

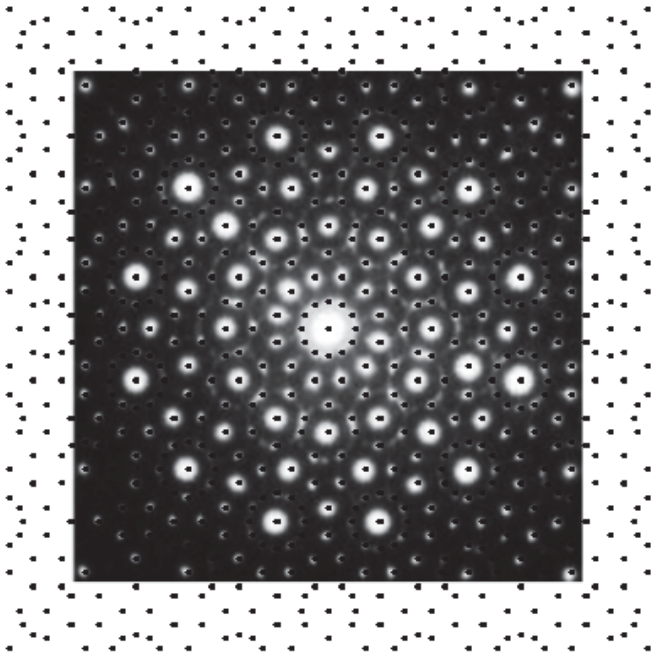


Рис. 9. Накладення модельної квазіґратки на електронограму від додекагонального квазікристалу системи Та-Те

розроблений спосіб моделювання може застосовуватись не тільки для аналізу структури квазікристалів, а й для аперіодичних кристалів з осями симетрії, характерними для звичайних кристалічних речовин.

Узгодження модельних квазіґраток із відповідними електронограмами обумовлюється тим, що запропонований спосіб є певного роду аналогом багаторазової дифракції, яка є характерною для квазікристалів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну наукову задачу встановлення закономірностей впливу імпульсних лазерних нагрівів на процеси формування аморфно-кристалічного та квазікристалічного станів у металевих сплавах з метою створення нових перспективних матеріалів. Результати виконаних досліджень дозволили зробити наступні висновки:

1. Показано, що імпульсні лазерні нагриви поверхні стрічок АМС з охолодженням протилежної поверхні водою дозволяє отримувати двошарові структури типу «аморфна матриця + кристалічна фаза – аморфна матриця» з регульованою товщиною аморфно-кристалічного шару.

2. Вперше встановлено, що при імпульсному лазерному нагріві аморфних стекел типу Fe-B може відбуватись кристалізація за вибуховим механізмом. Запропоновано емпіричний критерій перебігу кристалізації за цим механізмом. Показано, що кристалізація аморфних металевих стрічок при імпульсних лазерних

Було встановлено, що як для декагональних так і для октагональних ґраток, при розмноженні вузлів додекагональної ґратки також спостерігається кореляція між числом самонакладень вузлів та інтенсивністю відповідних дифракційних рефлексів.

Вираз для $|\mathbf{Q}^{\parallel}|^2$, можна звести до схожого на рівняння (9) та (18) виду:

$$|\mathbf{Q}^{\parallel}|^2 = N + Mt, \quad |\mathbf{Q}^{\perp}|^2 = N - M \frac{2}{t}. \quad (20)$$

Необхідно зазначити, що порівняння модельної квазіґратки з відповідною електронограмою дає можливість визначити рефлекси, що відповідають базисним векторам, а отже поставити всім рефлексам відповідні індекси. Окрім того було показано, що

обробках мілісекундними лазерами відбувається не на стадії нагріву, а на стадії охолодження. При цьому тривалість кристалізаційних процесів значно перевищує тривалість дії імпульсного нагріву.

3. Вперше показано, що імпульсна лазерна обробка АМС на основі заліза в зовнішньому магнітному полі приводить до необоротного по відношенню до повторних лазерних нагрівів наведення магнітної анізотропії, що обумовлено виникненням анізотропії атомних пар, основна роль у формуванні яких належить процесам релаксації сумарних термічних і гартівних напружень.

4. Встановлено що під дією лазерних нагрівів АМС системи Fe-Si-B відбувається зміна його кластерної будови, яка полягає в перерозподілі об'ємних часток між двома видами кластерів зі структурою, близькою до структури кристалічних фаз α -Fe та Fe₂B, що проявляється в немонотонній зміні магнітних властивостей сплаву в залежності від режимів ІЛН.

5. Вперше показано, що лазерне легування алюмінію сумішами порошків міді і заліза, міді й кобальту та кобальту і нікелю приводить до формування дисперсної гетерофазної структури в ЗЛЛ, одним з компонентів яких є стабільна квазікристалічна фаза, яка обумовлює значне зростання мікротвердості в поверхневих шарах зразків.

6. Встановлено, що підвищення температури підкладки при ІЛЛ алюмінію сумішшю порошків міді та заліза приводить до формування покриття, що містить квазікристалічну фазу з більш однорідною структурою і, як наслідок, з більш рівномірним розподілом значень мікротвердості за глибиною зони. Квазікристалічна фаза, що утворюється в ЗЛЛ, є термічно стійка при ізотермічних відпалах до 773 К. Підвищення температури відпалів сприяє формуванню кристалічної ω -фази, близької за структурою і стехіометрією до квазікристалічної ψ -фази.

7. Зміна режимів лазерної обробки та співвідношення між легуючими елементами (міддю і кобальтом) при лазерному легуванні доевтектичного силуміну дозволяє цілеспрямовано впливати на фазовий склад і ступінь дисперсності ЗЛЛ. При цьому ймовірність формування квазікристалічної D-фази значною мірою визначається швидкістю охолодження ванни розплаву, що регулюється зміною густини потужності випромінювання: зростання швидкості охолодження при незмінній товщині обмазки вимагає зміни співвідношення між легуючими компонентами в сторону збагачення міддю.

8. Зміна температурно-часових умов і ступеня гомогенності ЗЛЛ за хімічним складом внаслідок збільшення ступеня перекриття лазерних плям при ІЛЛ сумішшю порошків кобальту та нікелю приводить до того, що кількість інтерметалідних фаз у поверхневих шарах зони змінюється немонотонно. Це викликає немонотонну зміну середніх значень мікротвердості по поверхні зразків.

9. Встановлено, що при імпульсному лазерному легуванні титану перехідними металами групи заліза утворення метастабільних квазікристалічних фаз зі стехіометрією типу Ti₂ПМ не відбувається. Формування ж кристалічних фаз типу Ti₂ПМ у ЗЛЛ є можливим і залежить від розчинності ПМ у титані та концентраційного інтервалу гомогенності. Одним з пояснень такого результату може бути недостатня швидкістю охолодження розплаву при ІЛЛ у порівнянні зі швидкістю охолодження при гартуванні з рідкого стану методом спінінгування.

10. Запропоновано новий спосіб моделювання квазіперіодичних структур, в основі якого лежить алгоритм, що є геометричною інтерпретацією послідовностей типу послідовності Фібоначчі. Моделювання полягає в рекурентному розмноженні груп вузлів, що мають обертальну симетрію 10-го, 8-го або 12-го порядку. Перевагою запропонованого способу є можливість оперувати координатами лише двомірного простору, а не гіпотетичних просторів із розмірністю більшою трьох. Встановлено відповідність між методом проєціювання періодичних ґраток та методом рекурентного розмноження груп вузлів.

11. Вперше показано достатність використання тільки трьох індексів (NML) для опису дифрактограм від квазікристалів з осями симетрії 10-го, 8-го та 12-го порядку. При цьому лінійна комбінація двох перших індексів дає інформацію про інтенсивність відповідних дифракційних максимумів.

12. Вперше встановлено, що метод рекурентного розмноження груп вузлів дає можливість визначити дифракційні рефлекси на електроннограмах, які відповідають основним векторам оберненого простору. Крім того, метод моделювання може бути використаний для аналізу атомної структури квазікристалів, а варіювання цифрових параметрів в алгоритмах моделювання відкриває можливість для опису різновидів квазікристалічних структур.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в зарубіжних фахових виданнях або виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science

1. Особенности кристаллизации аморфных металлических сплавов системы Fe-Si-B под влиянием импульсных лазерных нагревов / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, Т. С. Ястребова, Л. М. Шейко // Физика металлов и металловедение. – 2002. – Т. 93, № 1. – С. 64-69.

2. Гиржон В. В. Кристаллизация аморфного сплава $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ в условиях лазерных нагревов и изотермических отжигов / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, Т. С. Ястребова // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 96, № 6. – С. 73-77.

3. Гиржон В. В. Структурное состояние поверхностных слоев алюминия после лазерного легирования смесью порошков меди и железа / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, И. В. Танцюра // Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 106, № 4. – С. 398-403.

4. Влияние импульсных лазерных нагревов на магнитные свойства аморфного сплава $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, Н. Г. Бабич, М. П. Семенько // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108, № 2. – С. 133-138.

5. Влияние импульсных лазерных нагревов на магнитные свойства аморфного сплава 30КСР / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, Н. И. Захаренко, Н. Г. Бабич, М. П. Семенько // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111, № 6. – С. 587-591.

6. Girzhon V. V. Modeling of decagonal quasicrystal lattice / V. V. Girzhon, V. M. Kovalyova, O. V. Smolyakov, M. I. Zakharenko // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2012. – Vol. 358. – P. 137-144.

7. Гайворонский И. В. Термическая стабильность структуры поверхностных слоев алюминия после лазерного легирования металлами меди и железа из смеси / И. В. Гайворонский, В. В. Гиржон, А. В. Смоляков // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2012. – Т. 34, № 5. – С. 697-704.

8. Гиржон В. В. Моделирование процессов структурообразования в эвтектическом сплаве системы Al-Si после импульсной лазерной обработки / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, И. В. Танцюра // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2012. – Т. 34, № 12. – С. 1723-1733.

9. Girzhon V. V. Formation of aluminium surface layers structure during laser alloying with copper and cobalt powders / V. V. Girzhon, V. M. Kovalyova, O. V. Smolyakov // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2013. – Т. 35, № 8. – С. 1095-1101.

10. Girzhon V. V. Modeling quasi-lattice with octagonal symmetry / V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov, M. I. Zakharenko // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2014. – Т. 146, № 5 (11). – С. 973-979.

11. Гиржон В. В. Формирование декагональной квазикристаллической фазы при лазерном легировании алюминия кобальтом и никелем / В. В. Гиржон, В. Н. Ковалева, А. В. Смоляков // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2014. – Т. 36, № 6. – С. 745-756.

12. Гиржон В. В. Структура поверхностных слоёв доэвтектического силумина после лазерного легирования смесью порошков меди и кобальта / В. В. Гиржон, В. Н. Ковалёва, А. В. Смоляков // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – Т. 37, № 5. – С. 703-712.

13. Смоляков А. В. Моделирование додекагональных квазикристаллических решеток / А. В. Смоляков, В. В. Гиржон // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2017. – Т. 152, № 3(9). – С. 521-529.

14. Гиржон В. В. Лазерное легирование титана переходными металлами группы железа / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, А. Ф. Здоровец // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2017. – Т. 39, № 4. – С. 507-515.

15. Гиржон В. В. Лазерное оплавление сплава на основе циркония в различных газовых средах / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, Т. А. Дмитренко // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2017. – Т. 39, № 8. – С. 1087-1095.

16. Гиржон В. В. Влияние различных видов термического воздействия на структуру сплава системы Al-Cu-Fe, содержащего квазикристаллическую фазу / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, И. В. Гайворонский // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2018. – Т. 40, № 7. – С. 909-918.

Публікації у наукових фахових виданнях України

17. Гіржон В. В. Релаксаційні процеси в аморфному сплаві $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ у докристалізаційному інтервалі температур / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков, А. В. Вахлаєв-Висоцький // *Український фізичний журнал*. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 478-482.

18. Гіржон В. В. Формування квазікристалічної фази в поверхневих шарах технічного алюмінію при лазерному легуванні / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков, І. В. Танцюра // Вісник Київського університету. – 2006. – № 4. – С. 398-405.

19. Гіржон В. В. Моделювання оберненої ґратки ікосаедричних квазікристалів / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков, І. В. Гайворонський // Вісник Львівського університету [Серія фізична]. – 2017. – № 54. – С. 13-19.

20. Smolyakov O. V. Modeling of quasicrystal lattices with a 4-fold symmetry axis / O. V. Smolyakov // Journal of physics and electronics. – 2018. – Vol. 26, N. 2. – P. 51-55.

Патенти України

21. Пат. на винахід № 78903, Україна, МПК (2006), C21D 1/04, C21D 9/52, C22C 45/00, H01F 1/12. Спосіб термоманітної обробки аморфної стрічки / Гіржон В. В., Смоляков О. В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. – № а2005 07383; заявл. 25.07.05; опубл. 25.04.07; Бюл. № 5, 2007 р.

22. Пат. на корисну модель, № 40911, Україна, МПК (2009), B23K 23/00, C232C 4/08. Спосіб створення квазікристалічного покриття алюмінію та сплавів на його основі / Гіржон В. В., Смоляков О. В., Танцюра І. В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. – № u 2008 14361; заявл. 25.12.085; опубл. 27.04.09; Бюл. № 8, 2009 р.

23. Пат. на корисну модель №80699, Україна, МПК G09B 23/26 (2006.01) G09B 23/06 (2006.01). Спосіб моделювання структури додекагональних квазікристалів / Гіржон В. В., Смоляков О. В., Гайворонський І. В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України. – № u201214080; заявл. 10.12.2012; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 11, 2013 р.

24. Пат. на винахід №114036, Україна, МПК (2017.01) C07F 7/28 (2006.01) B23K 26/00 (2006.01). Спосіб лазерного зміцнення поверхні титанових сплавів / Гіржон В. В., Смоляков О. В., Гайворонський І. В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. – № а 201511274; заявл. 16.11.2015; опубл. 10.04.2017, Бюл. № 7, 2017 р.

25. Пат. на винахід № 117183, Україна, МПК B23K 26/34 (2014.01), B23K 26/12 (2014.01), B23K 26/18 (2006.01), C22F 1/18 (2006.01). Спосіб поверхневого зміцнення деталей з титанових сплавів / Гіржон В. В., Смоляков О. В., Гайворонський І. В.; заявник «Державний вищий навчальний заклад Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. – № а 201613491; заявл. 28.12.2016; опубл. 25.06.2018, Бюл. №12, 2018 р.

Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації

26. Гіржон В. В. Аномальное повышение микротвердости поверхностных слоев алюминиевых сплавов после лазерного легирования медью и железом / В. В. Гіржон, А. В. Смоляков, И. В. Танцюра // Металлы и литье Украины. – 2009. – № 11-12. – С. 34-36.

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

27. Girzhon V. V. Formation of two-layer amorphous-crystalline structures in $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ -metal glass by pulse laser heating / V. V. Girzhon, A. V. Smolyakov // 7-th International conference on nanometer-scale science and technology. 21-st European conference on surface science: Proc. Int. Conf. – 24-28 June 2002, Malmo, Sweden. – MO-P-004.

28. Гіржон В. В. Процеси релаксації в аморфному сплаві системи метал-металоїд на основі кобальту в докристалізаційному інтервалі температур / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков // Структурна релаксація у твердих тілах: Праці міжнародної науково-практичної конференції, 23-25 травня 2006 року, Вінниця. – С. 161-162.

29. Girzhon V. V. Quasicrystal structure formation in aluminium surface layer during Cu and Fe laser alloying / V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov, I. V. Tantsura // Clusters and nanostructured materials (CNM' 2006): Proc. Int. Conf., 9-12 October 2006, Uzhgorod. – P. 13.

30. Girzhon V. V. Crystallization peculiarities of $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{28}\text{Si}_1\text{B}_{14}$ amorphous alloy produced by pulse laser heatings and isothermal annealing. / V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov // Clusters and nanostructured materials (CNM' 2006): Proc. Int. Conf., 9-12 October 2006, Uzhgorod. – P.19.

31. Girzhon V. V. The laser heating effect on soft magnetic properties of amorphous iron and cobalt based ribbons / V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov // EUROMAT – 2007: Proc. Int. Conf., 10-14 Sept. 2007, Nuremberg, Germany. – P. B23-401.

32. Гіржон В. В. Вплив лазерної термомагнітної обробки на магнітні властивості аморфних стрічок на основі заліза та кобальту / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков // Сучасні проблеми фізики твердого тіла: збірник наукових праць Міжнародної конференції, 1-4 жовтня 2007 року, Київ. – С. 134-135.

33. Гіржон В. В. Формування квазікристалічної структури в поверхневих шарах алюмінію при лазерному легуванні залізом та міддю / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков, І. В. Танцюра // Сучасні проблеми фізики металів: збірник тез Міжнародної конференції. – 7-9 жовтня 2008 р., Київ. – С. 246.

34. Свойства аморфных лент на основе железа и кобальта после низкоэнергетических импульсных лазерных нагревов / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, Н. Г. Бабич, М. П. Семенько // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина «НАНО-2008»: материалы Международной конференции, 22-25 апреля 2008, Минск, Беларусь. – С. 518.

35. Tantsiura I. V. Quasicrystal phase formation in aluminium surface layers during laser alloying / I. V. Tantsiura, V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov // ICAA – 11: 11th International conference on aluminium alloys, 22-26 Sept. 2008, Aachen, Germany. – P. L-519.

36. Гіржон В. В. Влияние температуры алюминиевой подложки на формирование покрытия с квазикристаллической фазой при лазерном легировании / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, И. В. Танцюра // Фізичні явища в твердих тілах: матеріали Міжнародної наукової конференції, 1-4 грудня, 2009 року, Харків. – С. 71.

37. Формування квазікристалічних фаз в алюмінієвих сплавах при лазерному легуванні перехідними металами / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков, Т. А. Дмитренко, І. В. Танцюра // Перспективные материалы, покрытия и технологии. Предельные состояния элементов конструкций: материалы международной научно-технической конференции. – 25-28 августа 2010, Севастополь. – С. 26-27.

38. Гіржон В. В. Вплав параметрів імпульсного лазерного нагріву поверхні на процеси кристалізації аморфної стрічки $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков // Взаємодія атомних часток і кластерів з поверхнею твердого тіла: тези Міжнародного семінару, 27 вересня-1 жовтня 2010 року. – С. 12-13.

39. Структурно-фазові перетворення на поверхні алюмінію при лазерному легуванні порошками міді, заліза та кобальту / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков, Т. А. Дмитренко, І. В. Танцюра // Взаємодія атомних часток і кластерів з поверхнею твердого тіла: тези Міжнародного семінару. – 27 вересня-1 жовтня 2010, Запоріжжя. – С. 31.

40. Структурно-фазовий стан покриттів зі сплавів систем Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co на поверхні алюмінію / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков, Т. А. Дмитренко, І. В. Танцюра // II Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», 6-9 жовтня 2010, Київ: Збірник тез. – С. 33.

41. Гіржон В. В. Формування квазікристалічних фаз при лазерному легуванні алюмінію міддю та залізом (кобальтом) / В. В. Гіржон, В. М. Ковальова, О. В. Смоляков // «Лазерні технології. Лазери та їх застосування»: матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції з Міжнародною участю. 21-24 червня 2011, Трускавець. – С. 55-56.

42. Гіржон В. В. Моделирование обратной решетки октагональных квазикристаллов / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков // Сучасні проблеми фізики конденсованого стану: збірник праць III Міжнародної конференції, 10-13 жовтня 2012 року, Київ. – С. 45-48.

43. Гайворонський І. В. Структурний стан поверхневих шарів алюмінію, легуваного міддю та залізом, в умовах ізотермічних нагрівів. / І. В. Гайворонський, В. В. Гіржон, О. В. Смоляков // Сучасні проблеми фізики конденсованого стану: збірник праць III Міжнародної конференції, 10-13 жовтня 2012 року, Київ. – С. 132-134.

44. Гіржон В. В. Формування декагональної квазікристалічної фази в поверхневих шарах алюмінію при лазерному легуванні порошками міді та кобальту / В. В. Гіржон, В. М. Ковальова, О. В. Смоляков // III Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», 10-13 жовтня 2012, Київ: Збірник тез. – С. 176-178.

45. Гайворонський І. В. Зміна структурного стану поверхневих шарів алюмінію, легуваного міддю та залізом, в умовах тривалих відпалів / І. В. Гайворонський, В. В. Гіржон, О. В. Смоляков // Міжнародний семінар «Взаємодія атомних частинки і кластерів з поверхнею твердого тіла», 24-27 вересня 2012, Запорізький національний університет, Запоріжжя: Програма та тези доповідей. – С. 14-15.

46. Гіржон В. В. Моделирование октагональной квазикристаллической решетки / В. В. Гіржон, А. В. Смоляков // Взаємодія атомних часток і кластерів з поверхнею твердого тіла: тези Міжнародного семінару, 24-27 вересня 2012 р, Запоріжжя. – С. 40-41.

47. Гіржон В. В. Упрочнение поверхностных слоев алюминия методом лазерного легирования порошками переходных металлов / В. В. Гіржон, В. Н. Ковалева, А. В. Смоляков // Прогрессивные технологии жизненного цикла авиационных двигателей и энергетических установок: тезисы докладов X Международной научно-технической конференции. – 23-28 сентября 2013, Алушта-Запорожье. – С. 157-159.

48. Новіков В. О. Моделювання структури додекагональних квазікристалів / В. О. Новіков, О. В. Смоляков, В. В. Гіржон // Фізичні явища в твердих тілах: тези XI Міжнародної конференції, 3-6 грудня 2013 року, Харків. – С. 151-152.

49. Гіржон В. В. Лазерное легирование титана переходными металлами группы железа / В. В. Гіржон, А. В. Смоляков, А. Ф. Здоровец // Титан-2016: Виробництво та використання в авіабудуванні: тези Міжнародної науково-практичної конференції, 3-4 листопада 2016 року, Запоріжжя. – С. 116-118.

50. Girzhon V. V. Simulation of two-dimensional quasi-periodic lattices / V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov // The 14-th conference on functional and nanostructured materials. The 7-th International conference on physics of disordered systems (FNMA'17, PDS'17): Abstract book. 25-29 September 2017, Yaremche-Lviv. – P. 54-55.

51. Girzhon V. V. Laser fusion of Zr-Nb-alloys in different gas environments / V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov, T. A. Dmytrenko // The 14-th conference on functional and nanostructured materials. The 7-th International conference on physics of disordered systems (FNMA'17, PDS'17): Abstract book, 25-29 September 2017, Yaremche, Lviv. – P. 56-57.

52. Гіржон В. В. Структура промислового титану після лазерного легування перехідними металами / В. В. Гіржон, Т. А. Дмитренко, О. В. Смоляков // Сучасні проблеми фізики конденсованого стану: праці V-ї Міжнародної конференції, 3-6 жовтня 2018 року, Київ. – С. 86-88.

53. Гайворонський І. В. Моделювання процесу вибухової кристалізації в аморфних металевих стрічках при імпульсних лазерних нагрівах / І. В. Гайворонський, В. В. Гіржон, О. В. Смоляков // Сучасні проблеми фізики конденсованого стану: Праці V-ї Міжнародної конференції: 3-6 жовтня 2018, Київ. – С. 89-90.

АНОТАЦІЯ

Смоляков О. В. Формування аморфно-кристалічного та квазікристалічного станів у металевих сплавах при лазерних нагрівах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2019.

Робота присвячена вивченню впливу швидкості нагріву та охолодження при імпульсній лазерній обробці аморфних сплавів або імпульсному лазерному легуванню металів на процеси формування аморфно-кристалічного та квазікристалічного станів.

Дисертаційна робота містить оригінальні результати досліджень процесів формування кристалічних та квазікристалічних фаз у глибоко нерівноважних умовах, які досягаються за допомогою імпульсних лазерних нагрівів (ІЛН). Значну увагу приділено впливу імпульсних лазерних нагрівів на формування фазового стану, кінетику перебігу кристалізаційних процесів та магнітні властивості феромагнітних аморфних металевих сплавів. У роботі окрему увагу приділено встановленню закономірностей формування кристалічних та квазікристалічних фаз

у поверхневих шарах сплавів на основі алюмінію при лазерному легуванні сумішами порошків перехідних металів групи заліза. У дисертації містяться результати оригінального способу моделювання обернених ґраток квазікристалів та аналізу дифракційних картин від квазікристалічних фаз. Запропоновано новий спосіб індексування дифракційних рефлексів від квазікристалічних фаз, що мають осі симетрії восьмого, десятого та дванадцятого порядків.

Результати досліджень можуть бути використані у машинобудуванні (трансформаторобудування, авіа- та автомобільна промисловість) при створенні зносостійких покриттів на деталях, які в процесі експлуатації зазнають фрикційного зношування в контактних ділянках.

Ключові слова: лазерний нагрів, аморфна металева стрічка, аморфний сплав, кристалічні фази, лазерне легування, квазікристалічні фази, обернена ґратка, дифракція.

ABSTRACT

Smolyakov O.V. Formation of amorphous-crystalline and quasicrystalline states in metal alloys under laser heating. – Manuscript.

Dissertation for the degree of doctor of physical and mathematical sciences on the specialty 01.04.07 «Solid state physics». – Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, 2019.

The dissertation is devoted to the study of the influence of heating rate and cooling rate during pulsed laser treatment of amorphous alloys or pulsed laser alloying of metals on formation processes of amorphous-crystalline and quasicrystalline states.

Dissertation paper contains original investigations results of the formation of crystalline and quasicrystalline phases under deeply non-equilibrium conditions which are achieved by pulsed laser heating. Considerable attention is paid to the effect of pulsed laser heaters on the formation of the phase state and the magnetic properties of ferromagnetic amorphous metal alloys. In the paper particular attention is paid to the establishment of regularities of the formation of crystalline and quasicrystalline phases in surface layers of aluminum-based alloys during laser alloying with powders mixtures of iron group transition metals. The dissertation contains the results of the original method of modeling the reciprocal lattice of quasicrystals and analyzing the diffraction patterns from quasicrystalline phases.

The set of obtained experimental data, developed methods of its analysis and proposed models is the basis for further development of promising scientific direction in solid state physics which is related to the formation of non-crystalline and quasicrystalline states under conditions of non-equilibrium thermal effect.

The results of the research can be used in engineering (aviation and automobile industry) when creating wear-resistant coatings on parts of tools which affected by frictional wear in contact areas during the operation.

Key words: laser heating, amorphous metallic ribbon, amorphous alloy, crystalline phases, laser alloying, quasicrystalline phases, reciprocal lattice, diffraction.

АННОТАЦИЯ

Смоляков А. В. Формирование аморфно-кристаллического и квазикристаллического состояний в металлических сплавах при лазерных нагревах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика твердого тела». – Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепр, 2019.

Работа посвящена изучению влияния скорости нагрева и охлаждения при импульсной лазерной обработке аморфных сплавов или импульсном лазерном легировании металлов на процессы формирования аморфно-кристаллического и квазикристаллического состояний.

Диссертационная работа содержит оригинальные результаты исследований процессов формирования кристаллических и квазикристаллических фаз в глубоко неравновесных условиях, которые достигаются с помощью импульсных лазерных нагревов. Значительное внимание уделено влиянию импульсных лазерных нагревов на формирование фазового состояния и магнитные свойства ферромагнитных аморфных металлических сплавов. В работе особое внимание уделено установлению закономерностей формирования кристаллических и квазикристаллических фаз в поверхностных слоях сплавов на основе алюминия при лазерном легировании смесями порошков переходных металлов группы железа. В диссертации содержатся результаты оригинального способа моделирования обратных решеток квазикристаллов и анализа дифракционных картин от квазикристаллических фаз.

На примере аморфных сплавов типа Fe-B показано, что при импульсном лазерном нагреве может происходить кристаллизация по взрывному механизму. Предложен эмпирический критерий протекания кристаллизации аморфных металлических лент по взрывному механизму. Установлено, что продолжительность кристаллизационных процессов в аморфных сплавах значительно превышает продолжительность действия импульсного нагрева с помощью миллисекундных лазеров.

Установлено, что импульсная лазерная обработка аморфных лент во внешнем магнитном поле в режимах, не вызывающих кристаллизационных процессов, приводит к необратимому (по отношению к повторным лазерным нагревам) наведению магнитной анизотропии. Анизотропия обуславливается возникновением анизотропии атомных пар, основная роль в формировании которых, принадлежит процессам релаксации суммарных термических и закалочных напряжений. Направление наведенной магнитной анизотропии может не совпадать с направлением приложенного при обработке внешнего магнитного поля, что обусловлено возможностью изменения оси легкого намагничивания в определенных атомных кластерах с изменением температуры. Установлено, что под действием лазерных нагревов аморфных сплавов системы Fe-Si-B происходит изменение их кластерного строения, которое заключается в перераспределении объемных долей между двумя видами атомных кластеров со структурами близкими к структуре

кристаллических фаз α -Fe и Fe₂B. Это проявляется в немонотонной зависимости магнитных свойств сплавов от режимов лазерной обработки.

Показано, что лазерное легирование алюминия смесями порошков меди и железа, меди и кобальта, кобальта и никеля приводит к формированию дисперсной гетерофазной структуры в зоне лазерного легирования. Одним из компонентов этой структуры является стабильная квазикристаллическая фаза, которая обуславливает значительный рост микротвердости в поверхностных слоях образцов. Вероятность формирования квазикристаллических фаз в значительной степени определяется скоростью охлаждения ванны расплава, которая регулируется изменением плотности мощности излучения. Установлено, что повышение температуры подложки при импульсном лазерном легировании алюминия смесью порошков меди и железа приводит к формированию покрытия, содержащего квазикристаллическую фазу с более однородной структурой и, как следствие, с более равномерным распределением значений микротвердости по глубине зоны. Квазикристаллическая фаза, образующаяся в зоне легирования, является термически устойчивой при изотермических отжигах до температуры плавления подложки.

Предложен новый способ моделирования квазипериодических структур, в основе которого лежит алгоритм, являющийся геометрической интерпретацией последовательностей типа последовательности Фибоначчи. Моделирование заключается в рекуррентном размножении групп узлов, имеющих вращательную симметрию 10-го, 8-го или 12-го порядка. Преимуществом предлагаемого способа является возможность оперировать координатами только двухмерного пространства, а не гипотетических пространств с размерностью большей трех. Установлено соответствие между методом проецирования периодических решеток и методом рекуррентного размножения групп узлов. Показано достаточность использования только трех индексов (NML) для описания порошковых дифрактограмм от квазикристаллов с осями симметрии 10-го, 8-го и 12-го порядка. Линейная комбинация двух первых индексов дает информацию об интенсивности соответствующих дифракционных максимумов. Показано, что экспериментально установленная интенсивность дифракционных рефлексов коррелирует с количеством самоналожений узлов, которое происходит при построении модели обратной квазирешетки. Метод рекуррентного размножения групп узлов дает возможность определить дифракционные рефлексы на электронограммах, которые соответствуют основным векторам обратного пространства. Кроме того, метод моделирования может быть использован для анализа атомной структуры квазикристаллов, а возможность варьирования цифровых параметров в алгоритмах моделирования открывает новые возможности для описания и классификации разновидностей квазикристаллических структур.

Результаты исследований могут быть использованы в машиностроении (трансформаторостроение, авиа- и автомобильная промышленность) при создании износостойких покрытий на деталях, которые в процессе эксплуатации подвергаются фрикционному износу в контактных участках.

Ключевые слова: лазерный нагрев, аморфная металлическая лента, аморфный сплав, кристаллические фазы, лазерное легирование, квазикристаллические фазы, обратная решетка, дифракция.

Підписано до друку 07.02.2020. Формат 60×90/16.
Папір офсетний. Друк цифровий. Гарнітура Times.
Умовн. друк. арк. 1,9. Тираж 100 прим. Зам. № 38.

Запорізький національний університет

69600, м. Запоріжжя, МСП-41
вул. Жуковського, 66

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 5229 від 11.10.2016.