

Міністерство освіти і науки України
Дніпровський державний технічний університет
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЗАГОРУЛЬКО ІРИНА ВІКТОРІВНА

УДК 69.178:620.192.41:539.213

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 – фізика твердого тіла
Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ І.В. Загорулько

Науковий керівник _____ О.Б. Лисенко,
доктор фізико-математичних
наук, професор

Кам'янське – 2017

АНОТАЦІЯ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (104 «Фізика та астрономія»). – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара МОН України, Дніпро, 2017.

Дисертаційна робота присвячена експериментальним та теоретичним дослідженням процесів формування метастабільних нанокристалічних та аморфних фаз при швидкому охолодженні металевих розплавів. Експериментальні дослідження з використанням методів рентгенофазового аналізу, оптичної та растрової електронної мікроскопії, вимірювання питомого електроопору та диференціальної скануючої калориметрії виконували на сплавах евтектичного типу $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0 - 50$ ат.%), які за низкою критеріїв відносяться до матеріалів, схильних до некристалічного твердіння в умовах гартування з рідкого стану (ГРС).

Об'єктами розрахункового аналізу процесів часткового та повного пригнічення кристалізації слугували метали та сплави чотирьох груп з суттєво різними рівнями схильності до склоутворення: 1–Al, Cu; 2–Ni, Ge; 3– $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$; 4 – $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$.

Показано, що в широкому концентраційному інтервалі ($x = 10 - 40$ ат.%) сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ при гартуванні з рідкого стану зі швидкостями охолодження, обмеженими нижнім (ν'_k) та верхнім (ν_k) критичними значеннями, формується метастабільна ОЦК-фаза вихідного хімічного складу з ефективними розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР) 30 – 50 нм. Швидкозагартовані зразки, отримані при швидкостях охолодження $\nu < \nu'_k$, зберігають рівноважний фазовий склад $\beta(\alpha)\text{-La} + \text{LaAg}$, у той час як перевищення верхнього порогового значення ν_k призводить до пригнічення кристалізації та формування структури, типової

для металевих стекол. Встановлено, що на початковому етапі структурних перетворень, які відбуваються при нагріванні попередньо аморфізованих сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 10 - 40$ ат.%), поліморфно кристалізується метастабільна ОЦК-фаза, яка, на відміну від цієї ж фази, утвореної в умовах ГРС, характеризується набагато меншими ($\sim 6 - 8$ нм) розмірами ОКР. Особливості поліморфної кристалізації метастабільної ОЦК-фази при швидкому охолодженні розплавів та нагріві аморфних зразків, які зумовлюють виявлені експериментально відмінності розмірів ОКР, пояснені в рамках уявлень про кінетичні діаграми «температура-час-перетворення».

Окрім однофазних нанокристалічних структур, утворених шляхом поліморфної кристалізації переохолоджених розплавів та металевих стекол, у швидкозагартованих ($\nu \sim 10^7$ К/с) сплавах $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ з вмістом срібла $x = 5 - 8$ ат.% виявлено ще один тип метастабільних структур, які дають дифузні картини рентгенівської дифракції. Показано, що найбільш вірогідною структурною моделлю швидкозагартованих фольг розглянутих сплавів є нанокристалічна ($5 - 7$ нм) суміш ГЦК β -модифікації La та метастабільної ОЦК-фази з вмістом 10 ат.% Ag, формування якої потребує дифузійного перерозподілу компонентів.

Запропоновано удосконалений варіант моделі конкурентної кристалізації лантану, згідно з яким метастабільна μ -модифікація металу з семишаровою гексагональною компактною решіткою $7R$ утворюється внаслідок накопичення та упорядкування дефектів упаковки впровадження у ГЦК-решітці β -модифікації, яка веде кристалізацію у нерівноважних умовах ГРС. При цьому припускали, що ймовірність виникнення дефектів упаковки, а, отже, і перетворення ГЦК β -La $\rightarrow$ $7R$ μ -La зростає, по-перше, зі збільшенням швидкості охолодження або зменшенням товщини шару розплаву і, по-друге, з плином часу по мірі зростання частки об'єму, зайнятого кристалами базової β -модифікації.

З використанням запропонованої моделі виконано розрахунковий аналіз кінетики кристалізації шарів розплаву La товщиною від 1 до 100 мкм, які охолоджуються на мідному гартівному блоці. Показано, що у досліджуваному

інтервалі значень l в швидкозагартованих фольга фіксується суміш рівноважного (β) і метастабільного (μ) політипів La. Зі збільшенням товщини фольг співвідношення об'ємних часток конкуруючих фаз (x_β , x_μ) змінюється на користь β -La. Рівність розрахункових параметрів x_β та x_μ досягається при фізично коректному значенні вільного параметра моделі $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ Дж/моль в фольга товщиною 25 мкм, що узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу.

З метою комплексного аналізу умов аморфізації металевих розплавів виконано розрахунки критичних значень товщини та швидкості охолодження шарів розплаву, при яких пригнічуються процеси росту (l_c , ν_c) та зародження (l_c^* , ν_c^*) кристалів. Згідно до розробленої моделі, параметри l_c , ν_c забезпечують формування структури металевих стекол з часткою закристалізованого об'єму, яка не може бути виявлена рентгенографічно ($x_e \leq 10^{-2}$), у той час як параметри l_c^* , ν_c^* відповідають отриманню істинно аморфних станів, які не містять «гартівних зародків». Для усіх матеріалів 2 – 4 груп досягнуто узгодження розрахункових значень l_c , ν_c з відповідними експериментальними оцінками, наведеними в літературі.

Встановлено, що реальну перспективу повного пригнічення кристалізації мають лише сплави $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ і $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$, які об'ємно аморфізуються. Для них критичні параметри l_c^* , ν_c^* складають 10 і 550 мкм, $1,3 \cdot 10^7$ і $2,7 \cdot 10^3$ К/с, відповідно. Зроблено висновок, що основними факторами, які підвищують схильність матеріалів до формування істинно аморфних структур, є відносно низькі (до $\sim 10^{10} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) максимальні значення стаціонарної частоти зародкоутворення, а також виявлена розрахунками тенденція уповільнення процесів зародження зі зростанням швидкості охолодження розплаву.

Основні наукові результати, отримані у дисертаційній роботі, можуть бути резюмовані наступним чином:

1. Вперше експериментально визначені концентраційні інтервали та термічні режими формування в сплавах системи La-Ag нанокристалічних структур двох типів: однофазних, що утворюються шляхом поліморфної кристалізації розплавів та відповідних металевих стекол, а також двофазних, складовими елементами яких є нанокристали рівноважної та метастабільної фаз.

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

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

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

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

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

The thesis submitted for a Candidate's degree in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 «Solid State Physics» (104 «Physics and Astronomy»).

Oles Honchar Dnipro National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2017.

The thesis is devoted to experimental and theoretical studies of the formation of metastable nanocrystalline and amorphous phases during the rapid cooling of metallic melts. Experimental studies with using of X-ray phase analysis, optical and scanning electron microscopy, measurements of the specific resistivity and differential scanning calorimetry were carried out on the eutectic-type alloys $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0 - 50$ at.%), which, according to a number of criteria, relates to materials predisposed to noncrystalline solidification under quenching from a liquid state conditions (QLS). The objects of the calculation analysis of the processes of partial and complete crystallization suppression were metals and alloys of four groups with significantly different levels of glass-forming ability: 1–Al, Cu; 2–Ni, Ge; 3– $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$; 4 – $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$.

It is shown that a metastable bcc-phase of the initial chemical composition and effective sizes of coherent scattering regions (CSR) of 30 – 50 nm is formed in a wide concentration range ($x = 10 - 40$ at.%) of $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ alloys quenched from the liquid state with cooling rates limited by the lower (ν'_k) and upper (ν_k) critical values. The rapidly quenched foils obtained at cooling rates $\nu < \nu'_k$ retains the equilibrium phase composition $\beta(\alpha)\text{-La} + \text{LaAg}$, while exceeding of the upper threshold value ν_k results in the crystallization suppression and the formation of a typical structure of metallic glasses. It is established that at the initial stage of the structural transformations that occurs when the preliminarily amorphized $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ alloys ($x = 10 - 40$ at.%) are heated, the metastable bcc-phase is crystallized polymorphously, which, unlike the same phase formed under the conditions of the quenching from liquid state, characterized by significantly smaller ($\sim 6 - 8$ nm) dimensions of coherent scattering regions. The features of the polymorphic crystallization of a metastable bcc-phase during rapid cooling of melts and heating of amorphous samples, which determine the experimental differences in the dimensions of CSR, are explained within the framework of the concepts of kinetic diagrams "temperature-time-transformation".

In addition to the single-phase nanocrystalline structures formed by the polymorphous crystallization of supercooled melts and metallic glasses, another type of metastable structures was found in the rapidly quenched ($\sim 10^7$ K/s) $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ alloys with a silver content of $x = 5 - 8$ at%, giving diffuse x-ray diffraction patterns. It is shown that the most probable structural model of rapidly quenched foils of the considered alloys is a nanocrystalline mixture of an equilibrium fcc- of the β -modification La and a metastable bcc-phase with a content of 10 at.% Ag, the formation of which requires a diffusion redistribution of the components.

An improved variant of the model of competitive lanthanum crystallization is proposed, according to which the metastable μ -modification of a metal with a seven-layer hexagonal compact lattice 7R is formed due to the accumulation and ordering of the defects of the introduction package in the fcc-lattice of the β -modification leading to crystallization in the nonequilibrium conditions of the QLS. It was assumed that the probability of the appearance of packing defects, and consequently, of the conversion of the fcc β -La $\rightarrow$ 7R μ -La, increases, at first, with an increasing of the cooling rate or a decreasing of the melt layer thickness and, secondly, with time the increasing in the fraction of the volume occupied by the crystals of the basic β -modification.

Using the proposed model, a calculation analysis of the kinetics of the crystallization of La melt layers with a thickness of 1 to 100 μm , cooled on a copper quench block, is performed. It is shown that a mixture of equilibrium (β) and metastable (μ) La polytypes is fixed in the investigated interval of values l of rapidly quenched foils. With increasing the foil thickness, the ratio of the volume fractions of the competing phases (x_β, x_μ) changes in favor of β -La. The equality of the calculated parameters x_β and x_μ is achieved with a physically correct value of the free parameter of the model $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ J/mole in foils with thickness of 25 μm , which agrees with the results of X-ray phase analysis.

For the purpose of a complex analysis of the amorphization conditions of metallic melts the calculations of the critical values of the thickness and cooling rate of the melt layers under which the growth (l_c, v_c) and nucleation (l_c^*, v_c^*) processes are suppressed,

were performed. According to the used model, the parameters l_c , ν_c ensures the formation of the metallic glasses structure with the radiographically undetectable fraction of the crystallized volume ($x_e \leq 10^{-2}$), while the parameters l_c^* , ν_c^* corresponds to the production of truly amorphous states that do not contains of "quenching nuclei". For all materials of 2 – 4 groups, the calculated values l_c , ν_c agrees with the corresponding experimental estimates given in the literature.

It has been established that only the bulk-amorphized alloys $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ and $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ have a real prospect of complete suppression of crystallization. The critical parameters for this alloys are 10 and 550 μm , $1,3 \cdot 10^7$ и $2,7 \cdot 10^3$ K/s, respectively.

It is concluded that the main factors that increase the propensity of materials to form truly amorphous structures are the relatively low (up to $\sim 10^{10} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) maximum values of the stationary nucleation frequency, as well as the tendency of slowing down nucleation processes with increasing melt cooling rate.

The main scientific results obtained in the dissertation can be summarized as follows:

1. For the first time, experimentally determined the concentration intervals and thermal regimes for the formation in the La-Ag system alloys of nanocrystalline structures of two types: single-phase, formed by polymorphic crystallization of melts and corresponding metal glasses, as well as biphasic, constituent elements of which are equilibrium and metastable phases nanocrystals.

2. The model of competitive crystallization of the lanthanum to the lanthanum at the site of the two equilibrium (γ , β) and the metastable (μ) modification, according to which the probability of conversion $\beta\text{-La} \rightarrow \mu\text{-La}$ depends on the dynamical regime of the quenching from liquid state, and the stage of the completed crystallization, is proposed.

3. For the first time on the example of alloys with significantly different glass-forming ability, an integrated approach to the analysis of the conditions of crystallization suppression was proposed. In this approach successively determine the

critical values of the thickness and velocity of melts cooling, which provides the formation of structures inherent to metal glasses, as well as truly amorphous states, devoid of the crystalline phase inclusions.

4. According to the results of the calculation analysis of the nucleation kinetics of crystals during the hardening of metal melts for the first time has been proved the principle of complete suppression of crystallization processes and the critical values of technological factors that provide the formation of truly amorphous states in alloys with high ability to glass formation are determined.

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

Список публікацій здобувача

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

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

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

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

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

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

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

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

12. Загорулько І. Отримання метастабільної мікро- та нанокристалічної ОЦК-фази в сплавах La-Ag / І.Загорулько, Г. Борисова, Г. Казанцева // Збірник тез

доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2012», 19 – 22 квітня, Львів, 2012. – С. E12.

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

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

15. Особенности полиморфной кристаллизации сплавов системы La-Ag из жидкой и аморфной фаз / А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, Г.В. Борисова, Т.В. Калинина // Сборник трудов 12-й Международной конференции «Высокие давления-2012», 23 – 27 сентября, г. Судак, Крым. – С. 188.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ СПЛАВІВ ПРИ ГАРТУВАННІ З РІДКОГО СТАНУ І НАГРІВУ МЕТАЛЕВИХ СТЕКОЛ (огляд літератури).....	25
1.1 Сутність і технологічні різновиди методу ГРС	26
1.2 Метастабільні стани, які фіксуються швидким охолодженням розплаву.....	29
1.3 Критерії схильності розплавів до некристалічного твердіння.....	32
1.4 Умови отримання металевих матеріалів в істинно аморфному стані ..	38
1.5 Математичні моделі масової кристалізації розплавів і аморфних матеріалів.....	41
1.6 Перетворення при нагріванні металевих стекол.....	47
1.7 Постановка задач досліджень.....	50
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	51
2.1 Обґрунтування вибору сплавів для модельних та експериментальних досліджень.....	51
2.2 Методика виплавки сплавів на основі легких лантаноїдів.....	52
2.3 Методика ГРС і визначення швидкості охолодження продуктів швидкого гартування.....	54
2.4 Методи проведення структурних досліджень зразків.....	56
2.5 Принципи побудови математичних моделей	64
2.5.1 Модель послідовного (естафетного) зростання α - і μ -фаз.....	65
2.5.2 Модель паралельного росту з вірогідністю розділених центрів.....	67
2.5.3 Модель комбінованого зростання $\alpha\mu$ -кристалів.....	72
2.5.4 Модель повного пригнічення процесів кристалізації.....	75
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРИ ГАРТУВАННІ З РІДКОГО СТАНУ СПЛАВІВ РЗМ + Ag.....	82

3.1	Діаграма стану системи La-Ag та інтервали складів досліджуваних сплавів.....	83
3.2	Структура і фазовий склад швидкозагартованих сплавів La-Ag в залежності від концентрації срібла і швидкості охолодження.....	85
3.3	Метастабільна ОЦК-фаза в сплавах $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 10 - 40$ ат.%).....	88
3.4	Структура швидкозагартованих сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 5 - 8$ ат.%).....	90
3.5	Термічна стійкість аморфних сплавів La-Ag і послідовність структурних перетворень при їх нагріванні.....	93
	Висновки до розділу 3.....	99
	РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ КІНЕТИКИ КОНКУРЕНТНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ЛАНТАНА ПРИ ШВИДКОМУ ОХОЛОДЖЕННІ РОЗПЛАВУ.....	101
4.1	Структура швидкозагартованого лантану.....	101
4.2	Модель утворення метастабільної модифікації La при гартуванні з рідкого стану.....	105
4.3	Методи розв'язання рівнянь та наближення для розрахунків термодинамічних і кінетичних параметрів.....	108
4.4	Результати модельних розрахунків та їх аналіз.....	110
	Висновки до розділу 4.....	116
	РОЗДІЛ 5. УМОВИ ПОВНОГО ПРИГНІЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАРОДЖЕННЯ І РОСТУ КРИСТАЛІВ В УМОВАХ ГРС.....	118
5.1	Наближення для розрахунків термодинамічних параметрів.....	119
5.2	Результати розрахунків і їх аналіз.....	122
5.2.1	Умови формування структури металевих стекол.....	122
5.2.2	Умови отримання істинно аморфних структур.....	129
5.3	Обговорення результатів розрахункового аналізу.....	133
	Висновки до розділу 5.....	138
	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	140
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	142

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

a_0	— середній атомний діаметр
α	— коефіцієнт температуропровідності
C_p	— питома теплоємність
D	— коефіцієнт дифузії
ΔG	— молярна різниця вільних енергій рідкої та твердої фаз
ΔH_m	— молярна теплота плавлення
I	— частота зародження кристалів
k_B	— постійна Больцмана
l	— товщина шару розплаву
M	— молярна маса
N_S	— загальна кількість центрів кристалізації
R	— універсальна газова постійна
R_c	— радіус критичного зародку
t	— час
T_m	— температура плавлення
u	— швидкість росту кристалів
V_m	— молярний об'єм
ν	— швидкість охолодження розплаву
x	— частка закристалізованого об'єму
η	— динамічна в'язкість розплаву
ρ	— густина
σ	— питома вільна енергія границі кристал/розплав
ГРС	— гартування з рідкого стану
МС	— металеве скло
ОМС	— об'ємне металеве скло
ПЕО	— питомий електроопір

ВСТУП

Останнім часом поряд із традиційними методами виготовлення та послідувочої обробки металевих сплавів все більш широке застосування знаходить метод гартування з рідкого стану (ГРС). Під цим способом виробництва металевих матеріалів мають на увазі технологічні процеси, які полягають у швидкому охолодженні розплавів зі швидкостями понад $\sim 10^4$ К/с. За такими режимами охолодження нормальний перебіг процесів структуроутворення порушується, внаслідок чого фіксуються суттєві морфологічні зміни мікроструктури, утворюються перенасичені тверді розчини, метастабільні проміжні фази, а також мікро-, нанокристалічні та аморфні структури. Зміна структурно-фазового стану швидкоохолоджених сплавів часто супроводжується також значним покращенням комплексу їх властивостей. Високий рівень фізико-механічних властивостей продуктів ГРС стимулював розробку високопродуктивних технологічних методів, таких як спінінгування і прокатка розплаву, лазерне оплавлення і легування поверхневих шарів, диспергування струменя розплаву з наступним твердінням в газовому середовищі, рідині, або на металевій підкладці, екстракція розплаву, отримання мікродротів у скляній оболонці та ряд інших. Головним результатом цих розробок є те, що швидкозагартовані матеріали знаходять широке практичне використання і справедливо вважаються одними з перспективних матеріалів 21 століття.

Однак, незважаючи на високий фундаментальний рівень і велику кількість наукових публікацій з проблематики ГРС, деякі проблеми швидкого гартування поки що не можна вважати повністю дослідженими. До таких проблем насамперед відноситься дослідження особливостей структуроутворення метастабільних нанокристалічних фаз, а також визначення умов формування умовно- та істинно-аморфних структур.

Актуальність теми

У наш час, окрім традиційних металургійних технологій виробництва металевих сплавів, усе більш широке використання знаходять методи гартування

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

До їх числа, зокрема, відноситься обмеженість експериментальних даних і теоретичних тлумачень, що стосуються особливостей кристалізації розплавів з утворенням однофазних та/або гетерофазних структур з розмірами кристалів до 100 нм.

Зберігають актуальність також дослідження механізмів та кінетики формування метастабільних кристалічних фаз, які потребують створення математичних моделей конкурентної кристалізації, проведення відповідних розрахунків і порівняння результатів розрахункового аналізу з експериментальними даними.

Нарешті, незаслужено мало уваги в сучасній літературі приділено питанню щодо принципової можливості й технологічних режимів отримання істинно аморфних структур, позбавлених включень кристалічної фази. Це питання має важливе фундаментальне значення, оскільки його розв'язання дозволить з'ясувати, чи можливе повне пригнічення процесів кристалізації при гартування металевих матеріалів з рідкого стану.

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

Зв'язок роботи з науковими роботами, програмами, планами, темами.

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

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

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

Мета і задачі дослідження

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

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

- виконати експериментальні дослідження структури швидкозагартованих сплавів системи La-Ag в залежності від складу та швидкості охолодження;
- обробкою експериментальних даних визначити концентраційні інтервали і термічні режими формування метастабільних нанокристалічних та умовно аморфних фаз;
- з використанням математичної моделі конкурентної кристалізації поліморфних металів в умовах ГРС виконати розрахунковий аналіз кінетики кристалізації метастабільного політипу La та оцінити ступінь його метастабільності;

- розробити комплексну математичну модель нерівноважної кристалізації металевих розплавів, за допомогою якої визначити критичні значення товщини шарів й швидкості охолодження розплаву, що відповідають частковому і повному пригніченню кристалізації. Зробити висновок щодо принципової можливості отримання в продуктах ГРС істинно аморфних структур, позбавлених включень кристалічної фази.

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

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

Методи дослідження

Швидкозагартовані сплави системи La-Ag отримували методом «пострілу» на лабораторному устаткуванні. Структуру отриманих фольг вивчали металографічним, електронно-мікроскопічним та рентгенофазовим методами. Структуру метастабільних кристалічних фаз інтерпретували шляхом теоретичного аналізу дифракційних картин для заданих з фізичних міркувань типів кристалічних решіток. Термічну стійкість аморфного стану досліджували сплавів та механізми їх переходу у стабільний стан досліджували сполученням методів диференціальної скануючої калориметрії, вимірювання питомого електроопору при безперервному нагріві та рентгенофазового аналізу.

Особливості процесів структуроутворення при гартуванні з рідкого стану виконували методом математичного моделювання кінетики кристалізації тонких шарів металевих розплавів, які тверднуть на теплопровідній підкладці. Коректність результатів розрахунків перевіряли порівнянням з літературними даними та результатами власних експериментальних досліджень.

Застосування взаємодоповнюючих методів експериментальних досліджень, неодноразова перевірка відтворюваності та статистична обробка даних,

погодження результатів теоретичного аналізу з експериментальними даними забезпечують достовірність отриманих наукових результатів.

Наукова новизна отриманих результатів

Найцікавіші результати дисертаційної роботи, які відповідають критерію наукової новизни, можуть бути резюмовані наступним чином:

1. Вперше експериментально визначені концентраційні інтервали та термічні режими формування в сплавах системи La-Ag нанокристалічних структур двох типів: однофазних, що утворюються шляхом поліморфної кристалізації розплавів та відповідних металевих стекел, а також двофазних, складовими елементами яких є нанокристали рівноважної та метастабільної фаз.

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

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

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

Практичне значення одержаних результатів

Отримані в роботі результати експериментальних досліджень та розрахункового аналізу механізмів та кінетики формування метастабільних фаз

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

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

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

Особистий внесок здобувача

Переважаюча більшість досліджень, результати яких наведені у дисертації, виконана автором в лабораторіях кафедри фізики конденсованого стану Дніпровського державного технічного університету. Дослідження сплавів La-Ag методом диференціальної скануючої калориметрії здійснені з використанням

обладнання відділу кристалізації Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (м. Київ).

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

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

Апробація результатів дисертації

Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на наступних наукових конференціях: Міжнародній конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2009 – 2015, 2017», (Львів, 2009 – 2015, 2017 рр.); Міжнародній конференції «Фізика і технологія тонких плівок і наносистем – 2011, 2013, 2015», (Івано-Франківськ, 2011 р., 2013 р., 2015 р.); Міжнародній конференції «HighMathTech – 2011, 2013» (Київ, 2011 р., 2013 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні ресурсозбережні матеріали і зміцнювальні технології», (Маріуполь, 2012 р.); 12-ой Международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», (Судак, 2012 р.); Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану – 2012, 2015» (Київ, 2012 р., 2015 р.); IV Международной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии – 2013» (Киев, 2013 г.); International Conference

«Functional Materials ICFM-2013», (Yalta, 2013); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Людина і космос – 2016», (Дніпропетровськ, 2016 р.); Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем – 2016», (Київ, 2016 р.); IV Всеукраїнському форумі студентів, аспірантів і молодих учених-2017, (Дніпро, 2017 р.); 5-тій Міжнародній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2017, Чернівці, 2017 р.).

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

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

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ СПЛАВІВ ПРИ
ГАРТУВАННІ З РІДКОГО СТАНУ І НАГРІВУ МЕТАЛЕВИХ СТЕКОЛ
(огляд літератури)

Матеріали з нерівноважними кристалічними, нанокомпозитними і аморфними структурами [1 – 4], одержані методом гартування з рідкого стану (ГРС), мають незвичайні комплекси фізичних властивостей, тому сфера їх практичного використання постійно розширюється. Ця обставина стимулює розробку нових методів виготовлення швидкозагартованих матеріалів, а також більш глибоке дослідження фізичних основ існуючих методик. Останній фактор відіграє важливу роль, оскільки структурно-залежні властивості і термічна стійкість нерівноважних матеріалів визначаються умовами їх отримання (передісторією).

За даними сучасних літературних джерел [5 – 7], відомо більше десятка методів отримання матеріалів з нерівноважної структурою. Залежно від вихідного стану матеріалу, ці методи можуть включати в себе термічне і іонно-плазмове розпилення, хімічне та електрохімічне осадження, гартування з рідкого стану і механічне легування (механо-активований синтез).

Найбільшою результативністю, з точки зору формування нерівноважних структур, мають методи гартування з парової фази, з використанням яких було отримано в аморфному стані цілий ряд чистих металів, таких як Bi, Ti, Cr, Fe, Co, W та ін. [7, 8]. До значних недоліків цих методів належать невелика швидкість збільшення маси плівок, що напильються, і низька температурна стійкість нерівноважних станів – багато аморфних металів кристалізується при температурах вище 50 К [7]. Крім низької продуктивності, додатковим обмеженням методів хімічного і електрохімічного осадження є також різка залежність складу плівок від хімічного складу ванни і параметрів процесу [6,

8], необхідність контролю хімічного складу одержуваних матеріалів властива і методам механічного синтезу [9, 10].

Означені недоліки перелічених груп методів отримання матеріалів з нерівноважними структурами обмежують області їх застосування, і в даний час все більшого поширення набувають методи швидкого охолодження (гартування) розплавів.

1.1. Сутність і технологічні різновиди методу ГРС

У 1945 г. в Дніпропетровському державному університеті почалися експерименти по дослідженню впливу високих швидкостей охолодження на процеси кристалізації рідких металів і сплавів. Історія цих експериментів викладена в роботах [11, 12]. Незважаючи на ряд невдалих спроб пригнітити кристалізацію в розплавах чистих металів (аморфізацію проводили катапультуванням крапель розплаву на масивну пластину), І.С. Мірошніченко і І.В.Саллі продовжили дослід по впливу швидкого охолодження розплаву на структуру чавунів, а їх публікації [11, 13] в другій половині 50-х років поклали початок планомірним дослідженням явища аморфізації в багатьох країнах світу. Наступними кроками на шляху переходу від лабораторних експериментів до промислового застосування швидкозагартованих матеріалів були: отримання аморфного стану в сплаві $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ (1960 р.) [14], отримання аморфного сплаву $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{B}_{10}$ (1967 р.) [15], а також публікація у 1975 р. патенту Бедела [16] на спосіб отримання швидкоохолоджених стрічок внаслідок затвердіння струменя розплаву на зовнішній поверхні металевого валка, що швидко обертається (спінінгування розплаву).

Окрім вивчення структури і властивостей швидкоохолоджених матеріалів, вчені багатьох країн світу займалися розробкою різних технологій загартування з рідкого стану, детальний огляд яких наведено в роботах [5, 6, 12, 13]. Так, методи загартування розплавів характеризуються способами формування рідкого металу (окремі краплі або струмись), типами охолоджуючого середовища

(тверде, рідке або газоподібне) і продуктивністю (порційна або безперервна подача розплаву). Найбільше поширення отримали методи, в яких порівняно тонкі шари розплаву охолоджуються при контакті з масивними теплопровідними підкладками.

Найпростіший і давно відомий метод гартування з рідкого стану – лиття розплаву в масивні металеві (найчастіше мідні) виливниці з вузькими (0,25–0,5 мм) каналами циліндричної [17] або клиноподібної форми [18, 19]. Для поліпшення термічного контакту між розплавом і стінками кокіля розплав подають під тиском (інжектують) [19] або з робочого об'єму попередньо відкачують повітря. Виливки, одержані таким способом, дуже зручні для дослідження структури і властивостей, а клиноподібні зразки до того ж мають структуру, що відповідає досить широкому спектру швидкостей охолодження. Однак швидкості охолодження, що досягаються в цьому методі, порівняно невеликі, тому кокільне лиття на практиці застосовується досить рідко.

Для досягнення максимальних швидкостей охолодження розплаву застосовують метод «пострілу». Він полягає в тому, що крапля розплаву подається з високою швидкістю під невеликим кутом на нерухому (як правило, вигнуту) металеву підкладку [14, 20, 21]. Під дією відцентрових сил крапля розмазується, що забезпечує щільний контакт з охолоджуючою підкладкою. Фольги, отримані таким чином, мають неправильну форму і товщину від 0,1 до 100 мкм. Вони зручні для структурних досліджень (особливо для просвічуючої електронної мікроскопії), але фактично непридатні для вимірювань фізичних властивостей. Такі ж недоліки характерні і для зразків, одержаних вистрілюванням крапель розплаву на внутрішню поверхню мідного або бронзового барабану, що дуже швидко обертається (splat-метод).

Для використання переваги двостороннього тепловідведення і отримання однорідних по товщині зразків широко використовуються такі методи гартування, в яких крапля, що відносно повільно рухається, розплющується між двома масивними пластинами, які рухаються назустріч одна одній («два поршня») [13, 22] або між рухомою і нерухомою пластинами («поршень і ковадло») [23, 24].

Фольги, що отримуються в цих методах, досить однорідні по товщині (5 – 200 мкм), що робить можливим вимірювання їх фізичних властивостей, включаючи міцність на розрив [25]. Однак швидкості охолодження розплаву, що досягаються в цих методах, набагато нижчі, ніж в методі «пострілу».

Описані методи гартування з рідкого стану досить результативні і вигідні для отримання окремих зразків малої маси; при цьому для отримання промислових кількостей швидкозагартованих матеріалів, необхідних для виробництва виробів, розроблена група технологій, що включають безперервну подачу розплаву з наступним охолодженням в газовому і рідкому середовищах, а також на металевих підкладках [5, 6, 12]. З цих методів найбільшою популярністю користується метод спінінгування розплаву [16, 26], схема якого наведена на рис. 1.1.

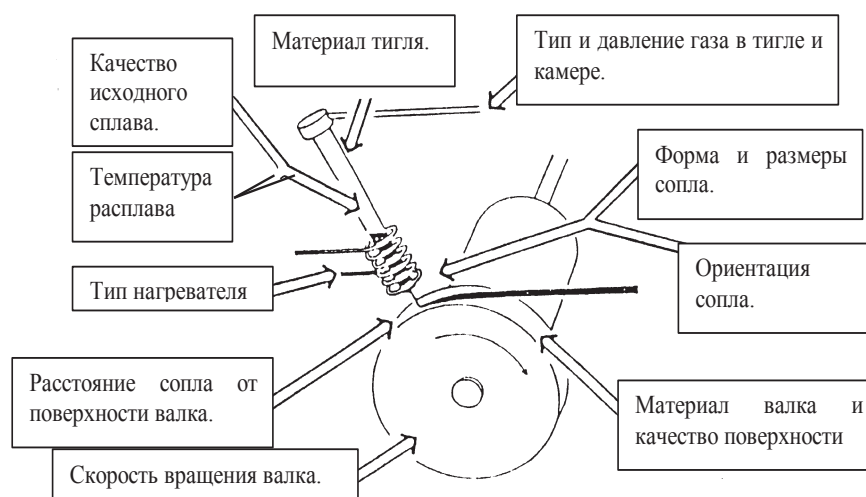


Рис. 1.1. Загальна схема і основні параметри методу спінінгування розплаву [16]

Метод спінінгування полягає в наступному: струмінь розплаву виштовхується стисненим газом з сопла на зовнішню поверхню гартувального барабана, що обертається. При контакті розплаву з поверхнею валка формується тонкий шар, що твердне в формі стрічки, і під дією відцентрової сили відділяється від охолоджуючої поверхні. Товщини стрічок, що одержуються таким методом, залежать від параметрів процесу, в першу чергу, від

швидкості обертання гартувального валка, тиску інжектуючого газу і температури розплаву, і коливаються в межах 10 – 100 мкм. Ширина стрічок зумовлюється параметрами щілини сопла і може варіюватися в широких межах від 1 мм до сотень міліметрів, а маса розплаву, що охолоджується за один цикл лиття, в промислових умовах становить десятки кілограмів. При коректно підібраних параметрах процесу лиття стрічки мають чітко виражені кромки, практично прямокутну площу поперечного перерізу і досить гладкі вільну і контактну поверхні. Це помітно полегшує вимір фізичних властивостей швидкозагартованих стрічок, а також оптимізує процес виробництва готових виробів, наприклад, осердь трансформаторів.

З метою підвищення швидкості охолодження розплаву і ступеня однорідності швидкозагартованих стрічок в 1970 г. був запропонований метод гагартування розплаву між двома валками, що обертаються [27], на основі якого пізніше була створена промислова установка [28]. Але вивчення умов охолодження на установках, оснащених двома загартувальними валками, показало, що збільшення швидкості охолодження в порівнянні з методом спінінгування досягається лише на той проміжок часу, коли розплав знаходиться в зазорі між двома валками, а при відділенні готової стрічки від підкладок інтенсивність охолодження різко падає.

Загальною ознакою розглянутих вище методів гартування з рідкого стану є швидке охолодження і твердіння тонких шарів розплаву при контакті з металевими підкладками. У цьому разі відведення тепла відбувається по найбільш ефективному механізму теплопровідності. Цей факт, а також відносна простота визначили поширення розглянутих методів з цілого кола технологій, які використовуються для отримання швидкозагартованих матеріалів [5, 6, 12].

1.2. Метастабільні стани, які фіксуються швидким охолодженням розплаву

Швидкості охолодження (10^4 – 10^8 К/с), що досягаються в методах ГРС, істотно впливають на процеси кристалізації і призводять до утворення в

швидкозагартованих сплавах цілого спектра нерівноважних структурних станів, які часто володіють більш високими фізичними властивостями, ніж аналогічні матеріали у рівноважному стані. Структурні стани, що фіксуються в швидкозагартованих матеріалах, можна класифікувати таким чином [13, 29, 30]: морфологічні зміни структури, розширення концентраційних інтервалів областей гомогенності фаз, кристалізація нових метастабільних фаз і утворення аморфних структур.

Морфологічні зміни – це зміни форми, розмірів і відносного розміщення структурних складових. При збільшенні швидкості охолодження розміри зерен і структурних складових значно зменшуються. Так, в плівках чистого Ni, закристалізованого при швидкості охолодження $\sim 10^6$ К/с розмір зерна становить близько 100 нм [31], а в плівках чистого Al товщиною ~ 100 нм розміри зерен були порівнянними з товщиною фольги [30]. У деяких сплавах на основі Al і Ag формувалися ще дрібніші зерна: ≤ 10 нм [30].

I.C. Мірошніченко [13] показав, що високі швидкості охолодження можуть призводити до розширення концентраційних границь зростання евтектичних колоній або, навпаки, до окремої кристалізації фаз, утворюючих евтектики. Ще в 1952 р. [17] було виявлено явище формування сильно пересичених твердих розчинів, концентрація яких перевищує максимальну рівноважну розчинність в твердому стані, при прискореному охолодженні розплаву ($\sim 2,5 \times 10^4$ К/с). Це відкриття стало об'єктом активних досліджень в 60-70-х роках минулого століття [13, 29, 30]. Зацікавленість дослідників цим ефектом пояснюється тим, що збільшення концентрації легуючого елемента в решітці розчинника призводить до значного підвищення міцнісних властивостей [13, 25, 32] і розширенню кола сплавів, що дисперсно тверднуть. При гартуванні з рідкого стану більш ніж в 100 подвійних і потрійних сплавах на основі Al, Fe, Ni, Co та інших елементів спостерігалось розширення області твердих розчинів з різним ступенем пересичення, а в групі подвійних сплавів між ізоструктурними елементами (Ag – Cu [33], Zr з Er, Ho, Dy і Lu [34]) була досягнута повна розчинність елементів один в одному. Іншою цікавою особливістю

метастабільного збільшення розчинності в швидкозагартованих сплавах є формування твердих розчинів нового типу – змішаних (двозаміщених), де атоми розчинника заміщуються атомами розчиненого елемента в співвідношенні 2:1. Такий тип твердих розчинів був зафіксований в сплавах систем Cu-Gd і Fe-Gd [35], а пізніше і в Fe-P і Fe-B [36].

У роботах [13, 29] було показано, що формування твердих розчинів визначається частковим або повним пригніченням розділової дифузії на фронті кристалізації, але теоретична модель цього процесу на даний час не розроблена.

Цікавим ефектом, який спостерігається в швидкозагартованих сплавах, є утворення фазових станів, які або метастабільні при кімнатній температурі, або взагалі не існують в рівноважному стані [13, 30]. Часто нові метастабільні проміжні фази утворюються в складах, які характеризуються двофазною будовою в рівноважному стані, і мають склад, який або збігається зі складом рідкої фази, або ближчий до неї, ніж рівноважні фази. Формування метастабільних фаз визначається кінетичними причинами (більш високими швидкостями зародження та росту, якщо порівнювати з рівноважними фазами), але наявні інтерпретації цього явища мають якісний характер.

Дослідження структури швидкозагартованих чистих металів, що мають кілька поліморфних модифікацій, представляють особливий інтерес для розробки теоретичних підходів до описання кінетики утворення метастабільних структурних станів. Зокрема, чистий Mn, закристалізований зі швидкостями охолодження $\sim 10^3\text{--}10^4$ K/c, має β -модифікацію структури, стійку в інтервалі температур 727–1094 °C, в той час як гартування зі швидкістю 10^7 K/c призводить до утворення нової алотропічної модифікації марганцю з гранецентрованою тетрагональною ґраткою ($a = 0,3736$ нм, $c = 0,3580$ нм) [37, 38]. Авторами цитованих робіт було висунуто припущення, що при швидкому охолодженні симетричні щільноупаковані фази (в даному випадку ГЦК γ -Mn, який при подальшому охолодженні зазнає мартенситних перетворень) мають найбільші значення швидкостей зародження і зростання. Це припущення підтверджується формуванням гексагональної щільноупакованої модифікації при загартуванні з

рідкого стану чистого Sm [39] і ГЦК-модифікації Pr [40]. Цікавий також той факт, що хоча ГПУ-Sm і ГЦК-Pr не можуть утворюватися в рівноважних умовах, обидві ці модифікації формуються під дією високого тиску [41, 42]. Згідно автору роботи [42], ця обставина вказує на виникнення високих внутрішніх тисків в процесі кристалізації розплаву в щільноупаковані фази. При гартуванні з розплаву чистого La [38] також спостерігається утворення нової метастабільною фази, але структура цієї модифікації на той час не була розшифрована.

Але найбільш цікавим і значимим з теоретичної та практичної точок зору ефектом гартування з рідкого стану є повне пригнічення кристалізації, у зв'язку з чим розплави переходять в аморфний стан. Саме явище аморфізації при безперервному охолодженні рідкої фази найбільш повно відображає термін «гартування розплаву», тому що при температурах нижче температури склування, T_g , можна зафіксувати структурний стан вихідної фази, тобто переохолодженого розплаву.

З часу опублікування роботи [14], коли вперше методом «пострілу» була отримана аморфна фаза в сплаві $Au_{75}Si_{25}$, в аморфному стані отримані кілька сотень подвійних і багатокомпонентних сплавів на основі різних елементів [43 - 45], включаючи чисті Ge [17] і Ni [46]. З теоретичної точки зору, аморфні (склоподібні) сплави представляють інтерес як тверді тіла, що володіють нерівноважними, вкрай неупорядкованими структурами, а з прикладної – як матеріали з унікальними поєднанням більшості фізичних властивостей. Саме ці чинники стимулюють активні дослідження структури, властивостей і термічної стійкості металевих стекол, результати яких наведені в багатьох оглядах і монографіях [1, 3, 7, 8, 12, 13, 43 – 45].

1.3. Критерії схильності розплавів до некристалічного твердіння

Стосовно до умов ГРС з фізичної точки зору найбільш суворим критерієм схильності розплаву до некристалічного твердіння виступає критична швидкість охолодження (v_c), при якій сформована в процесі затвердіння частка кристалічної

фази x настільки мала, що не може бути виявлена експериментально. Подібний кінетичний підхід вперше запропонував Ульман [47], а пізніше його удосконалив в своїх роботах Девіс [12, 48]. У цьому підході, використовуючи класичні рівняння для швидкостей зародження і росту кристалів, було виведено наближене співвідношення для проміжку часу, за який в переохолодженому розплаві утворюється частка кристалічної фази x :

$$t_x(T) \approx \frac{9.3\eta}{kT} \left\{ \frac{Xa_0^9}{f^3 N_V} \left[\exp\left(\frac{1.07}{T_r^3 \Delta T_r^2}\right) \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T_r}{RT}\right) \right]^{-3} \right\}^{1/4}, \quad (1.1)$$

де a_0 – середній атомний діаметр, η – динамічна в'язкість, k – постійна Больцмана, N_V – число атомів в одиниці об'єму, T_r і ΔT_r – зведені температура (T/T_m) і переохолодження ($1 - T_r$), відповідно, ΔH_m – молярна теплота плавлення, R – універсальна газова стала, f – частка позицій на межі розділу розплав/кристал, в яких може відбуватися перенесення атомів ($f = 1$ для шорсткуватих і $0,2\Delta T_r$ для гладких кордонів розділу).

Щоб оцінити значення критичної швидкості охолодження, задається досить мала частка кристалічної фази (від 10^{-6} [47, 12] до 10^{-2} [49], відповідно до граничної чутливості методів електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу) і по розрахованій таким чином залежності $t_x(T)$ будується діаграма "час-температура-перетворення" (Ч-Т-П) (крива 1 на рис. 1.2).

Величина критичної швидкості охолодження v_c визначається як кут нахилу дотичної, проведеної від початкової температури розплаву, до побудованої С-подібної кривої (лінія 2). Критичні швидкості охолодження, обчислені по діаграмах Ч-Т-П, узгоджуються з експериментальними оцінками з точністю до порядку [12, 50, 51]. Щоб підвищити точність прогнозів, потрібно брати до уваги неізотермічність процесу кристалізації при гартуванні з рідкого стану (пунктирні лінії на рис. 1.2) і застосовувати більш строгі моделі, що апроксимують температурні залежності швидкостей зародження і росту [52, 53]. Це істотно

ускладнює аналіз, тому описаний підхід рідко використовують для прогнозування умов склування розплавів.

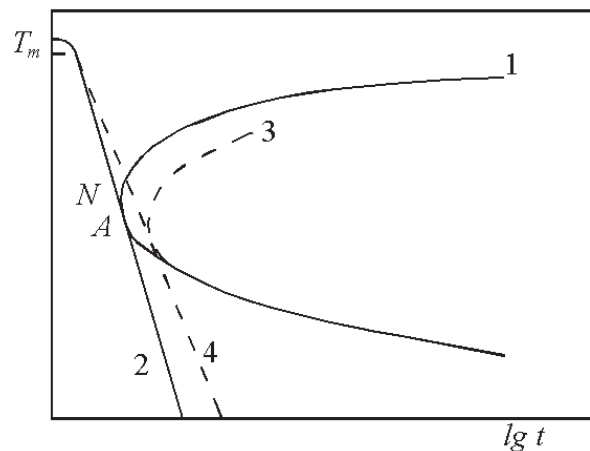


Рис 1.2. Ідеалізована ЧТП діаграма (суцільні лінії) і криві перетворення при безперервному охолодженні (штрихові лінії) [5].

Авторами роботи [54] виконано більш детальний аналіз умов аморфізації, який стосується як термічного, так і кінетичного аспекту процесу некристалічного затвердіння розплавів. Було встановлено, що основним фактором, який контролює кінетику кристалізації, є швидкість росту кристалів, чисельні значення якої обумовлені в основному в'язкістю розплаву η і різницею вільних енергій рідкої і кристалічної фаз ΔG матеріалу, що досліджується. Тому в якості кількісного критерію здатності до склування розплавів використовували відношення параметрів $\Delta G_v / \eta$, яке обчислювали при температурі максимуму швидкості кристалізації $T_{\max}$. Розрахунки виконували для матеріалів чотирьох груп, що характеризуються різним рівнем здатності до склування: (1) чистих металів, які неможливо перевести в аморфний стан (Al, Cu), (2) металів, які фіксуються в аморфному стані при екстремальних умовах ЗРС (Ni, Ge), (3) сплавів з середньою схильністю до некристалічного твердіння ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$) і (4) сплавів, що об'ємно аморфізуються ($\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$).

На рис. 1.3 наведені дві серії розрахункових точок, що відображають взаємозв'язок критерію $\Delta G_V / \eta$ з критичною товщиною шарів l_c , що аморфізуються, і швидкістю росту кристалів $u(T_{\max})$.

Видно, що для кожної з груп досліджуваних матеріалів значення критерію $\Delta G_V / \eta$ лежить в певному інтервалі. Максимальні значення критерію ($\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$) відповідають матеріалам першої групи, а мінімальні ($\sim 10^4 - 10^5 \text{ с}^{-1}$) – сплавам четвертої групи, які легко склуваються.

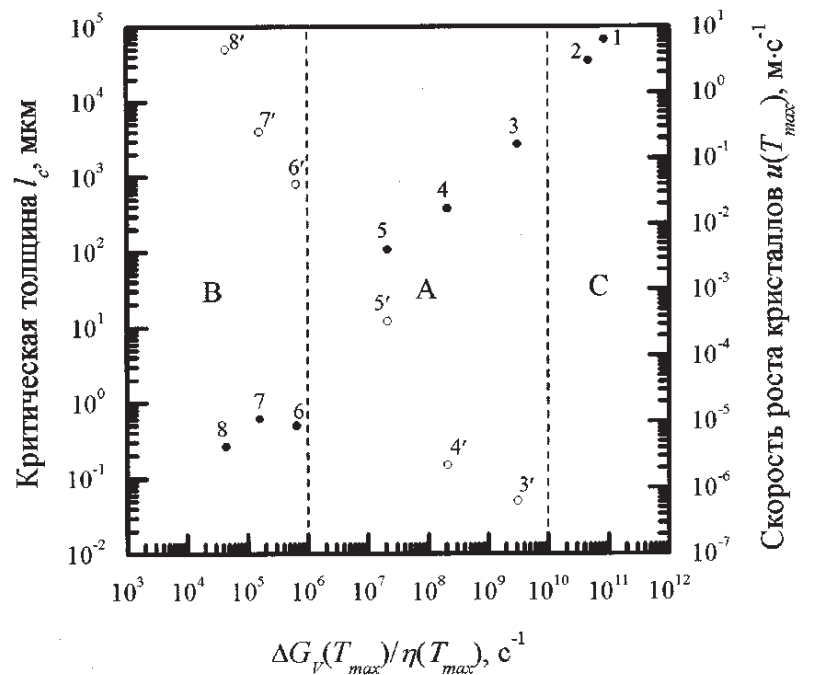


Рис. 1.3. Взаємозв'язок критерію $\Delta G_V / \eta$ з критичною товщиною шарів, що аморфізуються (світлі символи) і швидкістю росту кристалів (темні символи) для матеріалів з різної здатністю до склування:

1 – Al, 2 – Cu ;

3, 3'– Ni ; 4, 4'– Ge ;

5, 5'– Fe₈₀B₂₀; 6, 6'– Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆;

7, 7'– Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀; 8, 8'– Zr_{41.2}Ti_{12.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}.

А – матеріали, які одержують в аморфному стані методами ЗРС; В – масивні металеві стекла; С – матеріали, які кристалізуються при швидкості охолодження до 10^{11} К/с [54].

Проміжні значення критерію $\Delta G_v / \eta$ притаманні широкому спектру матеріалів, що відносяться до другої і третьої груп. Ці матеріали отримують в аморфному стані різними методами гартування з рідкого стану. Отже, обчисливши величину $\Delta G_v / \eta$ для будь-якого досліджуваного матеріалу, можна визначити принципову можливість переведення його в аморфний стан.

Для описання здатності розплавів до аморфізації також були запропоновані термодинамічні критерії, в яких вживаються значення температур і теплот перетворень [55, 56]. Але, як з'ясувалося пізніше [57], ці параметри не встановлюють відносну схильність до аморфізації не тільки для багатьох сплавів, що об'ємно-аморфізуються, але і для ряду бінарних сплавів.

З фізичної точки зору, високою здатністю до склування володіють матеріали з низькими значеннями швидкостей зародження I і росту u кристалів. Температурні залежності цих параметрів мають куполоподібну форму і при досить глибокому переохолодженні можуть досягати відносно невеликих значень. Тарнбал [58], проаналізувавши залежності $I(T)$ згідно з класичною теорією зародження, показав, що частота зародкоутворення при температурі склування розплаву T_g стає настільки низькою, що нею можна знехтувати. Значить, чим вище значення зведеної температури склування, $T_{rg}(=T_g/T_m)$, тим при більш низьких швидкостях охолодження може бути зупинений процес зародкоутворення. Як показано в ряді публікацій [48, 44, 59], цей критерій добре узгоджується з величиною критичної швидкості охолодження для широкого кола сплавів, що склюються. Однак, як показав аналіз кореляційних залежностей величин T_{rg} і ν_c , для ряду сплавів, що легко склюються (для них значення ν_c обчислюється досить точно), цей критерій є досить грубим [59].

У роботах [44, 60–63] замість зведеної температури склування T_{rg} запропоновано інші критерії, де використовуються різноманітні поєднання температур плавлення T_m , склування T_g і початку кристалізації аморфного сплаву при нагріванні T_x . У кожній з цитованих робіт досягається досить гарне узгодження запропонованих параметрів з критичними швидкостями

охолодження, але все ж вони мають обмежену застосовність. Основним недоліком критеріїв, що містять в собі температури склування і кристалізації аморфної фази, є те, що їх не можна використовувати для прогнозування схильності до аморфізації, тому що для визначення даних параметрів конкретного сплаву його потрібно спочатку отримати в аморфному стані.

Останнім часом для прогнозування схильності розплавів до некристалічного твердіння розробляються альтернативні структурні, або топологічні, підходи. Ці підходи базуються на припущенні, що рідка фаза при певному розташуванні атомів має підвищену стійкість, а значить, знижену схильність до кристалізації. Основним фактором, який стабілізує структуру розплаву, багатьма дослідниками вважається щільність упаковки атомів. Доказом дієвості цього параметра слугують близькі значення густини сплавів, що легко склуються, в аморфному і кристалічному станах, а також мінімальні значення молярного об'єму в сплавах, які володіють найбільшою здатністю до склування [44].

Фізико-хімічні підходи більш ефективні для вибору складів сплавів, схильних до аморфізації. Вони приймають до уваги особливості взаємодії атомів компонентів, а не тільки їх характеристики. В роботі [64] сформульовані такі критерії аморфізації: (1) значна ($\geq 15\%$) розбіжність радіусів атомів компонентів; (2) істотна відмінність електронної будови і (3) близькість складу сплаву до складу низькотемпературної евтектики. Пізніше в роботі [44] критерії (2) і (3) замінили на присутність в сплаві трьох і більше компонентів, теплоти змішування яких повинні бути негативними. Хоча перелічені критерії мають якісний характер, вони виявилися корисними для пошуку нових сплавів, що склуються, і за їх допомогою була відкрита широка група об'ємних металевих стекл (ОМС).

Однак, недавніми дослідженнями було показано, що перелічені умови не є необхідними для легкої аморфізації. Так, неевтектичний сплав $\text{Cu}_{64,5}\text{Zr}_{35,5}$ був отриманий в аморфному стані у формі циліндра діаметром 2 мм шляхом лиття в мідну виливницю [65], а в ряді сплавів, що легко склуються, виявилось фазове

розшарування [66, 67], що свідчить про позитивний знак теплоти змішування між компонентами.

Параметр σ , що був недавно запропонований для прогнозування здатності до склування в потрійних системах, можна також прирахувати до групи фізико-хімічних критеріїв [68]. Автори роботи [68] провели аналіз відносної схильності до аморфізації ряду потрійних сплавів на основі Ca, Nd, Pd, Mg, La і Zr і показали, що параметр σ добре узгоджується з експериментально визначеними значеннями максимальної товщини злитків, що аморфізуються ($D_{\max}$). Але розглянутий параметр був випробуваний на порівняно вузькому колі (10 складів) потрійних ОМС, критична товщина виливків з яких лежить в інтервалі 2 –15 мм, а отже, цей критерій необхідно модифікувати для багатокомпонентних сплавів і випробувати даний підхід на ширшому колі складів, що аморфізуються.

Незважаючи на те, що в наш час є велика експериментальна база з декількох сотень аморфних сплавів на основі різних металів, проблема прогнозування схильності некристалічного твердіння металевих розплавів залишається невирішеною. Отже, для вирішення цього завдання необхідні поглиблені теоретичні та експериментальні дослідження закономірностей процесу нерівноважної кристалізації.

1.4. Умови отримання металевих матеріалів в істинно аморфному стані

Металеві стекла, одержані сучасними методами гартування з рідкого стану, не є аморфними матеріалами в строгому сенсі слова [47 – 49]. За класифікацією, запропонованої Глезером А.М. [69], вони мають аморфно-нанокристалічним структуру, що складається зі склоподібної матриці з включеннями вмерзених центрів кристалізації. Об'ємна частка так званих "гартівних зародків" не перевищує 10^{-2} , але їх число в одиниці об'єму може сягати значень $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ м}^{-3}$. Звідси випливає, що при виготовленні МС в основному пригнічуються лише процеси росту кристалів, в той час як дія механізму зародження не припиняється. З іншого боку, в літературі зустрічаються окремі публікації [70 – 72], в яких

повідомляється про отримання істинно аморфних структур, що не містять гартівних зародків. Зокрема, на думку автора роботи [71], в найближчій до гартівного диску частині швидкозагартованих стрічок сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ не міститься гартівних зародків. До подібного висновку, зробленому шляхом узагальнення результатів рентгенографічного аналізу і даних просвічуючої електронної мікроскопії стосовно стрічок сплаву $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$, виготовлених методом спінінгування, прийшли автори роботи [72].

Таким чином, дані, представлені в сучасній літературі, не дають однозначної відповіді на питання про можливість повного пригнічення процесів кристалізації в продуктах швидкого гартування.

Задача про пригнічення процесів кристалізації в умовах ГРС вирішується в рамках двох наближень. У найбільш поширеній моделі [73 – 75] визначають критичну швидкість охолодження розплаву v_c , при якій в одиниці об'єму фіксується мізерно мала частка кристалічної фази x , сумірна із межами чутливості методів просвічуючої електронної мікроскопії (10^{-6}) або рентгенофазового аналізу (10^{-2}). Величину v_c оцінюють або за допомогою попередньо побудованих діаграм «температура-час-перетворення» [73], або шляхом узгодженого розв'язання теплової та кінетичної задач для тонких шарів розплаву, які тверднуть на масивному теплоприймачеві [74, 75]. Згідно даним роботи [75], основним фактором, який визначає частку перетвореного об'єму x , є швидкість росту кристалів. Звідси витікає, що параметр v_c характеризує термічний режим, при якому ріст кристалів стає практично неможливим, у той час як дія механізму зародкоутворення не припиняється.

Більш строга постановка задачі вперше була запропонована авторами роботи [76]. Вона передбачає визначення умов, які забезпечують повне пригнічення не лише процесів росту, але і зародження кристалів, внаслідок чого фіксуються істинно аморфні структури, позбавлені включень кристалічної складової. Розрахунки проводили для широкого спектра матеріалів: ряду оксидів, галідів, солей, молекулярних рідин і деяких чистих металів. Автори цитованої

роботи роблять висновок, що за допомогою запропонованого ними методу можна досить точно оцінити схильність досліджуваних матеріалів до формування металевих стекол, які не будуть містити вмерожених центрів кристалізації. Однак наведені в статті результати розрахунків викликають сумнів. Зокрема, за словами авторів роботи [76], для чистого олова значення ν_c^* становить всього $\sim 10^2$ К/с. Такий низький рівень критичних швидкостей охолодження притаманний матеріалам з високою схильністю до склування, які аморфізуються в перетинах більше 1 мм, до числа яких, як відомо, олово не відноситься.

Ймовірною причиною зазначеної невідповідності розрахункових і експериментальних даних можуть слугувати недостатньо коректні наближення, використовувані авторами [76] для розрахунків параметрів, що визначають характер температурної залежності частоти зародження кристалів, таких як молярна різниця вільних енергій рідкої і кристалічної фаз ΔG_m , питома вільна енергія границі кристал-розплав σ , а також час запізнювання τ при встановленні стаціонарного розподілу докритичних зародків за розмірами.

В удосконаленій версії моделі повного пригнічення процесів кристалізації [77] враховано недоліки початкового варіанту. Отримано фізично несуперечливі значення параметра ν_c^* для металевих матеріалів із суттєво різними рівнями склоутворюючої здатності. Однак розрахунки критичної швидкості охолодження виконано у припущенні про її незалежність від температури, що в результаті дає завищені оцінки величини ν_c^* . Так, було показано, що повне пригнічення кристалізації в розплавах чистих металів вимагає швидкостей охолодження $\sim 10^{13} - 10^{14}$ К/с, які не можуть бути досягнуті в жодному з сучасних методів ГРС. Для фіксації сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ в істинно аморфному стані швидкість ГРС повинна становити не менше $\sim 5 \cdot 10^{10}$ К/с. Такі значення ν_c^* відповідають субмікронній товщині продуктів ГРС, що істотно ускладнює експериментальну перевірку розрахункових даних. Найбільш легко процеси кристалізації пригнічуються при швидкому гартуванні сплавів, які об'ємно аморфізуються. Зокрема, сплав

$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ переходить в істинно аморфний стан при швидкості ГРС $\sim 10^7 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$, яка досягається в стрічках товщиною $l \approx 12 \text{ мкм}$. У сплаві $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$, який вирізняється рекордно високим рівнем схильності до склоутворення, процеси зародження повністю пригнічуються при $\nu_c^* \sim 3,3 \cdot 10^4 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$, тобто $l_c^* \approx 125 \text{ мкм}$.

Наведені розрахункові оцінки значень ν_c^* свідчать, що для отримання істинно аморфних структур без включень вмерожених центрів кристалізації і для експериментальних досліджень цього стану металевих матеріалів доцільно використовувати складні композиції, подібні розглянутим в роботах [78 – 81] сплавам на основі Mg і Zr.

1.5. Математичні моделі масової кристалізації розплавів і аморфних матеріалів

Найбільш точну інформацію про процеси структуроутворення можна отримати з експериментальних даних. Але, оскільки в більшості методів гартування з рідкого стану структура формується в досить малих часових інтервалах і об'ємах, можливості проведення будь-яких експериментальних спостережень сильно обмежені. З огляду на складність фізичних явищ, які відбуваються в швидкозагартованому розплаві, найбільш ефективним методом їх дослідження є теоретичний аналіз і комп'ютерне моделювання.

Теоретично, найбільш правильний підхід до описання процесу кристалізації розплаву при гартуванні з рідкого стану повинен базуватися на узгодженому розв'язанні системи рівнянь, які описують охолодження шару розплаву і кінетику утворення кристалічної фази. Це являє собою досить складну задачу, коректно вирішити яку не завжди вдається навіть при використанні ЕОМ.

Авторами однієї з перших робіт такого роду [83] була зроблена спроба сумісного розв'язання одномірного рівняння теплопровідності (1.1) з граничними і початковими умовами:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (1.2)$$

де T – температура шару, який твердне в певний момент часу t , z – відстань від контактної поверхні, $a \{=k/(\rho c)\}$ – коефіцієнт теплопровідності розплаву, а k , ρ і c – теплопровідність, густина і питома теплоємність, відповідно.

$$T_1(z, 0) = T_{20}, \text{ для } z > l \quad (1.3a)$$

$$T_1(z, 0) = T_{10}, \text{ для } 0 < z < l \quad (1.3б)$$

$$T_1(\xi, t) = T_m, \quad (1.3в)$$

$$k_2 \left. \frac{\partial T_2}{\partial z} \right|_{z=\xi} = k_1 \left. \frac{\partial T_1}{\partial z} \right|_{z=\xi} = \Delta H_m \frac{d\xi}{dt}, \quad (1.3г)$$

де ξ – координата границі розділу розплаву і кристалічної фази всередині шару, T_m і ΔH_m – температура і молярна теплота плавлення твердну чого сплаву, відповідно.

З умов (1.3) витікає, що процес кристалізації в [83] розглядали як переміщення плоского фронту кристалізації від контактної поверхні плівки до вільної. Швидкість переміщення фронту кристалізації вважали залежною від якості термічного контакту розплаву з підкладкою:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\alpha(T_1 - T_{20})}{\Delta H_v} = \frac{\alpha \Delta T}{\Delta H_v}, \quad (1.4)$$

де ΔH_v – теплота плавлення одиничного об'єму.

Сумісним рішенням рівнянь (1.2) і (1.4) з урахуванням початкових і граничних умов в роботі [83] були розраховані швидкості твердіння чистого алюмінію при різних значеннях коефіцієнта тепловіддачі. Зіставлення

розрахункових даних $d\xi/dt$ з температурною залежністю швидкості росту $U(T)$, яка виражена в моделі Кана [84]:

$$U(T) = \frac{2\beta a_0}{9} \frac{\Delta H_m \Delta T}{T} \frac{1}{\eta}, \quad (1.5)$$

(де β – геометричний фактор) дало значення максимальної товщини плівки ($l_c \sim 0,5$ мкм при $\alpha = 4,2 \cdot 10^8$ Вт/(м²·К), в якій зростання кристалічної фази не відбувається. Подібні моделі процесу кристалізації використовувалися і іншими авторами [85, 86] для розрахунків критичних товщин стрічок, які тверднуть на поверхні гартувального валка, що обертається. Але ці моделі не враховують процес зародження в рідкій фазі, внаслідок чого не відображають реальну картину твердіння, тому що в швидкозагартованих стрічках з аморфною структурою були експериментально виявлені загартовані зародки, щільність яких складає $10^{12} - 10^{21}$ м⁻³ [87, 88].

У роботах [44, 89 – 91] запропоновано більш реалістичний підхід до описання процесу кристалізації в тонких шарах розплавів, які охолоджуються на масивних підкладках. В цьому підході самоузгоджено вирішувалися рівняння теплопровідності, які враховували виділення прихованої теплоти кристалізації

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\Delta H_m}{c} \frac{\partial X}{\partial t} \quad (1.6)$$

і рівняння Колмогорова кінетики масової кристалізації [92] у вигляді

$$X = 1 - \exp \left\{ -K \int_0^t I(t') \left[R_k(t') + \int_{t'}^t U(t'') dt'' \right]^3 dt' \right\}, \quad (1.7)$$

де K – геометричний фактор, що залежить від форми кристалів, I – швидкість зародження, а R_k – радіус критичного зародка.

Для описання залежності швидкості гомогенного зародження і лінійного ізотропного зростання від температури ($I(T)$ і $u(T)$) автори розглянутих робіт користувалися рівняннями класичної теорії кристалізації [93–95]:

$$I(T) = \frac{N_v D}{a_0^2} \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right), \quad (1.8)$$

$$U(T) = \frac{fD}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right], \quad (1.9)$$

де D – коефіцієнт дифузії на границі між фазами, W^* – робота утворення критичного зародка; σ – питома вільна енергія границі рідкої і кристалічної фаз, ΔG – молярна різниця вільних енергій Гіббса рідкої і кристалічної фаз; k – постійна Больцмана.

Сумісним розв'язанням рівнянь (1.7) і (1.8) можна розрахувати не тільки частки закристалізованого об'єму в плівках різної товщини, тим самим визначивши критичні товщини плівок, а й оцінити об'ємну густину зародків, сформованих при охолодженні. Але, розв'язуючи рівняння (1.7) за явною схемою методу скінченних різниць, автори робіт [90, 96] були змушені ввести ряд додаткові спрощень і наближень. Зокрема, вони апроксимували плавну куполоподібну залежність швидкості зародження від температури ступінчастою функцією виду:

$$I(T) = \begin{cases} I_1, & \text{если } T_2 < T < T_1 \\ 0, & \text{если } T \notin [T_2, T_1] \end{cases}, \quad (1.10)$$

де T_1 і T_2 визначалися з умови $I(T_1) = I(T_2) = \varepsilon I_m$ ($\varepsilon = 0,1$), I_m – максимум частоти зародження, заданий рівнянням (1.8), а

$$I_1 = \frac{1}{(T_1 - T_2)} \int_0^{T_m} I(T) dT. \quad (1.11)$$

Автори робіт [89, 90, 96] використовували також досить грубі наближення для оцінки кінетичних і термодинамічних величин, що входять в рівняння для $I(T)$

і $u(T)$, і ряд підгінних параметрів. Тому, незважаючи на прийнятні результати оцінок критичних товщин плівок сплавів $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$, $\text{Ni}_{74.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{17}$ [98, 91], і $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [89], апробація розглянутого підходу в розглянутих роботах видається не зовсім надійною.

В роботі [91] проведена більш суворя перевірка придатності підходу, що ґрунтується на самоузгодженому вирішенні рівнянь теплопровідності і кінетики кристалізації, до описання процесів твердіння розплаву на масивній підкладці. У цитованій роботі рівняння теплопровідності для шару розплаву і підкладки вирішувалися методом кінцевих різниць по неявній різницевій схемі [98]. У співвідношенні (1.7) інтеграл оцінювався підсумовуванням по інтервалах часу $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$, але на відміну від підходу, використовуваного в роботах [97, 91], виділення прихованої теплоти, обумовленої збільшенням об'ємної частки кристалічної фази, враховувалось для розрахунку розподілу температури на тому ж кроці Δt_i . Хоча цей метод є більш складним у порівнянні з явною схемою методу скінченних різниць, він дозволяє отримати стійкі рішення без спрощення співвідношень в підінтегральному виразі рівняння (1.7). Крім того, в розрахунках кінетики кристалізації переохолодженого розплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ використовувалися значення термодинамічних і кінетичних параметрів, які контролюють швидкості зародження і росту в цьому аморфному сплаві при нагріванні [97], а значення коефіцієнта тепловіддачі ($2 \cdot 10^5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$) було взято з експериментальних досліджень процесу охолодження методом спінінгування [99].

Проведені без використання підгінних параметрів розрахунки показали, що критична товщина швидкоохолоджених стрічок сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ і щільність загартованих зародків складають 42 мкм і $\sim 10^{17} \text{ м}^{-3}$, і ці результати узгоджуються з даними експериментальних робіт [71, 100]. Таке ж розрахункове значення l_c для сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ було отримано і в роботі [96], але для охолодження на мідній підкладці і фізично нереального випадку ідеального термічного контакту між розплавом і підкладкою ($\alpha = \infty$).

Незважаючи на прийнятні результати, отримані в роботі [91], використання при розрахунках кристалізації з розплаву констант, визначених при аналізі процесу переходу аморфної фази в кристалічний стан, обмежує можливості цього підходу для прогнозування схильності розплавів до аморфізації. Крім цього, розрахована в цій роботі залежність щільності загартованих зародків в залежності від товщини стрічки в аморфному сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ не збігається з експериментальними даними [71].

Слід зазначити також і те, що розрахунки розподілу кристалітів за розмірами в закристалізованих зразках в рамках моделі Колмогорова досить складні [101, 102], що ускладнює описання і аналіз мікроструктурних параметрів кристалічних матеріалів, отриманих гартуванням з рідкого стану. Це говорить про необхідність розробки вдосконалених модельних підходів як для описання процесу кристалізації в умовах швидкого охолодження розплавів, так і для визначення параметрів, що входять в рівняння теплопередачі і кінетики кристалізації.

З метою універсалізації кінетичного підходу в роботі [33] запропонована модель масової кристалізації, побудована в рамках наближення ефективних швидкостей зародження і росту кристалів. У розробленому підході приріст частки об'єму, що кристалізується dx за елементарний проміжок часу dt співвідноситься з приростом розширеного об'єму dx^e , як у класичній моделі КДМА, а виражається через відносні вклади процесів зародження і росту кристалів, які обумовлені збільшенням кількості центрів кристалізації dN і розмірів dR всіх наявних на даний момент кристалів. Величини dN і dR розраховують за допомогою ефективних параметрів I_{eff} та u_{eff} , пропорційних об'ємній частці материнської фази $x_m = 1-x$:

$$dN = I_{eff} \cdot dt, \quad (1.12)$$

$$dR = u_{eff} \cdot dt, \quad (1.13)$$

$$I_{eff} = x_m \cdot I, \quad (1.14)$$

$$u_{eff} = x_m \cdot u. \quad (1.15)$$

Рівняння (1.12) – (1.15) складають формальну основу моделі масової кристалізації, яка використовувалася в роботі [103], різні сфери застосування цієї моделі відображені в результатах робіт [104 – 106].

Аналіз результатів виконаних досліджень свідчить, що представлена в [103] модель дозволяє створювати досить прості алгоритми для розрахунків числа кристалів в одиниці об'єму та їх найбільш ймовірних розмірів, що є важливими характеристиками мікроструктури матеріалів [104], а також виконувати розрахунковий аналіз кінетики багатофазної кристалізації за участю метастабільних фаз [105] і процесів твердіння лазерної ванни, яка здійснюється за допомогою двох різних механізмів – зростання матричних кристалів від границі оплавлення і утворення нових центрів кристалізації в рідкій частини ванни розплаву [106].

1.6. Перетворення при нагріванні металевих стекол

Для практичного використання металевих стекол найбільш важливою їх характеристикою є ступінь стійкості аморфного стану. Оскільки склоподібний стан є метастабільним, всі аморфні металеві сплави при нагріванні набувають стійкої кристалічної будови. Критерієм температурної стійкості аморфного стану слугує температура початку кристалізації T_c , яка залежить від швидкості нагріву і експериментально визначається як мінімальна температура, при якій відбувається різке збільшення швидкості кристалізації.

Для металевих стекол температура T_c зазвичай незначно відрізняється від температури склування T_g – не більше, ніж на ~ 50 К [13, 107]. Для більшості металевих стекол температура початку кристалізації складає $\sim 0.5 - 0.6$ відповідної температури ліквідусу (T_L) (таблиця 1.1).

Дослідження впливу складу аморфних сплавів на основі Fe на їх стабільність [108] дозволило зробити висновок, що термічна стійкість металевих стекол в основному залежить від величини сил міжатомних зв'язків, а вплив розмірного і електрохімічного чинників менш істотний.

Таблиця 1.1. Параметри термічної стійкості і енергетичні характеристики кристалізації металевих стекол

Сплав	T_g , К	T_c , К	ΔH_c , кДж/моль	ΔE_c , кДж/моль	T_g/T_L [92]	Літературне джерело
Pd ₈₀ Si ₂₀	655	667	4,73	311	0,60	[112, 113]
Pt ₆₆ Sb ₃₄	—	485	—	232	0,55	[114]
Cu ₅₀ Zr ₅₀	685	735	5,44	—	0,57	[115]
Cu ₆₀ Zr ₄₀	720	770	4,40	278	0,64	[111, 115]
Cu ₆₅ Zr ₃₅	762	785	3,68	—	0,59	[115]
Nb ₄₀ Ni ₆₀	—	970	—	—	0,68	[116]
Ce ₇₉ Ag ₂₁	—	375	—	122	0,47	[117]
Fe ₈₀ B ₂₀	714	721	—	202	~0,52	[118]
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	731	—	—	299	0,59	[119]
Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	715	724	-	289	~0,53	[118]
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	678	687	4,23	376	—	[118,
Fe ₄₅ Co ₃₀ P ₁₆ B ₆ Al ₃	729	745	—	529	—	119]
Ni ₇₅ P ₁₆ B ₆ Al ₃	698	717	3,50	626	—	[120]
Co ₁₅ Ni ₆₀ P ₁₆ B ₆ Al ₃	710	715	3,56	268	—	[120, 121]
Pd ₈₅ Si _{14,5} Sb _{0,5}	625	640	—	—	—	[121, 122]
Pd ₇₉ Si ₂₀ Sb ₁	673	700	—	—	—	[112]

Результати експериментальних досліджень [109] показують, що кристалізація металевих стекол подібна до кристалізації розплаву, тобто також відбувається за механізмом зародження і росту кристалів і супроводжується виділенням теплоти переходу ΔH_c (табл. 1.1), що має значення, близьке до

теплоти плавлення відповідних кристалічних сплавів. Спостереження за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії, автоіонної мікроскопії, а також дані рентгеноструктурного аналізу підтверджують появу і подальше зростання ізольованих кристалів в аморфній матриці [110, 111].

Перебудова аморфної структури металевих стекол в рівноважну кристалічну відбувається у декілька стадій з утворенням проміжних метастабільних структур. Так, при вивченні процесу кристалізації аморфного сплаву $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ спостерігалось чотири стадії перетворення [122]:

- 1) початкова стадія, пов'язана з деяким упорядкуванням в розташуванні атомів в межах аморфної структури;
- 2) поява невеликих кристалів чистого металу в аморфній матриці;
- 3) поява складної впорядкованої метастабільної фази;
- 4) розпад метастабільної фази на суміш рівноважних фаз.

Подібна послідовність трансформації аморфної структури була виявлена також в металевих стеклах $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$, $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ і $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ [123, 124].

Перетворення аморфної структури в кристалічну характеризується високими значеннями енергії активації кристалізації ΔE , порівнянними за величиною з енергією активації дифузії, що говорить про дифузійну природу механізму зародження і росту кристалів в аморфних сплавах і дозволяє пояснити стадійність процесу малим коефіцієнтом дифузії при низьких температурах [109].

Відпал металевих стекол при температурах нижче T_c призводить до зміни їх властивостей, наприклад, зростанням питомого електроопору, коерцитивної сили, крихкості і т.д. [108, 114]. Структурні дослідження показали, що при низькотемпературному відпалі відбуваються невеликі зміни дифракційних картин металевих стекол, які важко виявити експериментально [115, 125]. Цей процес, названий структурною релаксацією, обумовлений невеликими зміщеннями атомів, що приводить до більш упорядкованого розташування в аморфній структурі. При цьому знімаються внутрішні напруги, викликані різким охолодженням при гартуванні. При тривалому низькотемпературному відпалі аморфна фаза може перетворитися в метастабільний мікрокристалічний твердий

розчин зі структурою основного компонента сплаву. Аналогічна структура формується при недостатньо високих для аморфізації швидкостях охолодження розплавів [126, 127].

1.7. Постановка задач досліджень

Як витікає з наведеного вище огляду літературних даних, бугуто питань, що стосуються аналізу механізмів та кінетики формування метастабільних кристалічних фаз, а також фізичних чинників, відповідальних за пригнічення кристалізації при швидкому охолодженні металевих розплавів, залишаються невирішеними. Тому у даній дисертаційній роботі поставлено наступні задачі:

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

РОЗДІЛ II

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Обґрунтування вибору сплавів для модельних та експериментальних досліджень

Відповідно до поставлених завдань, в даній роботі проведено ряд модельних та експериментальних досліджень, метою яких є встановлення теоретичних і технологічних умов для отримання масивних аморфних і нанокристалічних сплавів.

Умови повного пригнічення процесів кристалізації досліджували на прикладі кількох груп матеріалів з різної схильністю до аморфізації: чистих металів (Al, Ni, Ge), сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ і сплавів на основі магнію ($\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$) та цирконію ($\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$), що об'ємно склуються. Вибір цих матеріалів обумовлений наявністю інформації щодо температурних залежностей в'язкості і різниці вільних енергій між рідкою і кристалічною фазами, а також прямих оцінок критичних швидкостей охолодження, які викликають аморфізації [128], що підвищує достовірність результатів модельних досліджень і забезпечує можливість їх порівняння з експериментальними даними.

Об'єктом лабораторних досліджень кінетики поліморфної кристалізації слугували швидкозагартовані стрічки сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0 - 50$ ат. %). Вибір даних матеріалів обумовлений наступними обставинами.

По-перше, згідно з відомими критеріями схильності матеріалів до некристалічного твердіння, сплави систем РЗМ-М відрізняються досить високим рівнем схильності до склоутворення внаслідок великої різниці атомних діаметрів компонентів. Для даних матеріалів також відомі температурні залежності властивостей в рідкому і твердому станах, що дозволяє виконати коректні розрахунки режимів швидкого гартування, а, отже,

дослідити вплив швидкості охолодження розплаву на процеси структуроутворення в речовинах даного класу.

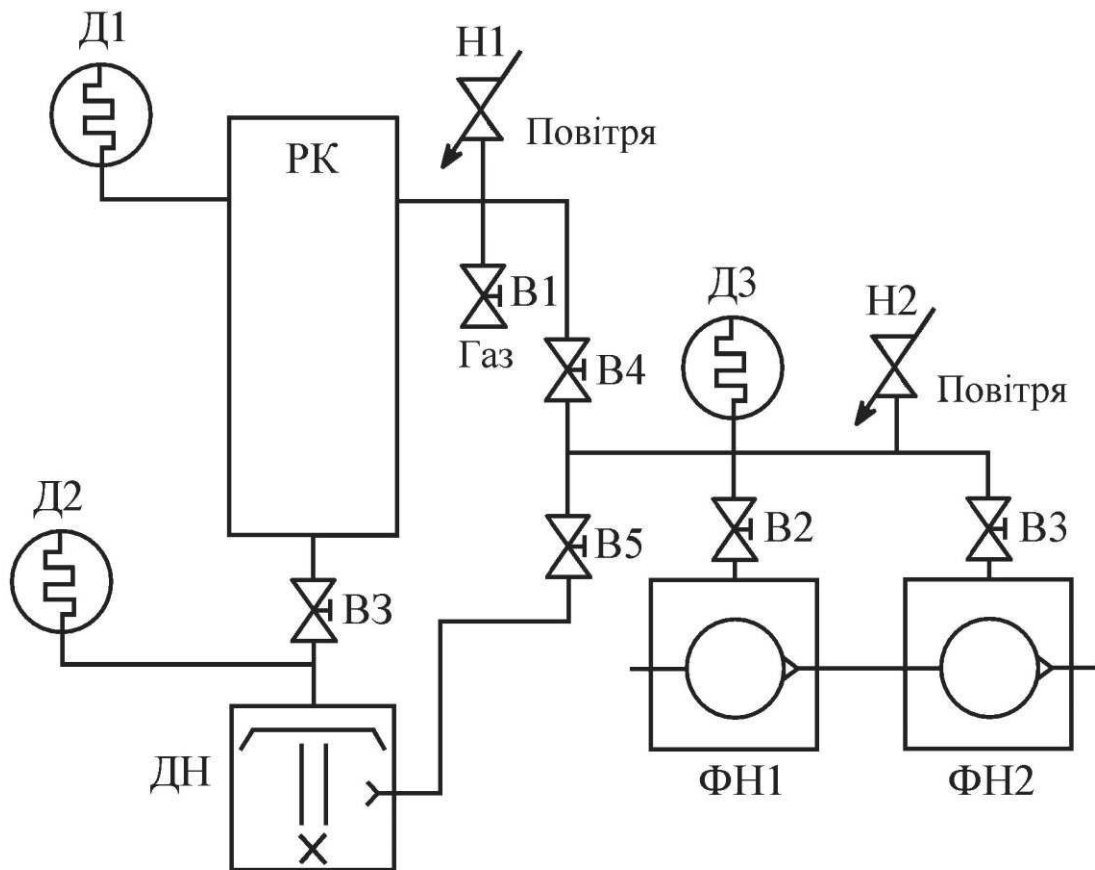
По-друге, легкі лантаноїди є поліморфними матеріалами і мають від двох (Pr, Nd) до чотирьох (Ce) структурних різновидів. Це означає, що при глибоких переохолодженнях розплаву, які досягаються при ГРС, їх структура формується в умовах близької конкурентоспроможності кількох щільноупакованих фаз.

Третім чинником, який обумовлює вибір даної системи, є те, що сплави РЗМ-М характеризуються практично повною відсутністю взаємної розчинності компонентів в твердому стані і наявністю декількох проміжних фаз постійного складу, які мають різну стехіометрію і відносяться до різних структурних типів. Деякі з них кристалізуються без зміни складу сплаву (конгруентно), інші ж утворюються по перитектичним реакціям, тобто інконгруентно.

2.2 Методика виплавки сплавів на основі легких лантаноїдів

Сплави для експериментальних досліджень готували сплавом рідкоземельного елемента лантану з сумарним вмістом домішок не більше 1% і спектрально чистого срібла у вакуумній електропечі СШВЕ-12.5/25-43, блок-схема якої наведена на рис. 2.1. Піч складається з робочої камери (РК), де знаходиться вольфрамовий нагрівач, захисний екран і столик для розміщення тиглів, а також системи насосів, вентилів і датчиків, які слугують для створення і контролю вакууму.

Після завантаження тиглів з компонентами сплавів робочу камеру відкачували форвакуумними насосами ФН1 і ФН2 до залишкового тиску 13,3 Па ($2 \cdot 10^{-1}$ мм. рт. ст.), який контролювали за допомогою датчика Д1. Далі робочу камеру відключали від форвакуумних насосів за допомогою вентиля В4 і перемикали на дифузний паромасляний насос ДН шляхом відкриття вакуумного затвора В3. Після цього починалася високовакуумна відкачка камери до залишкового тиску $6,65 \cdot 10^{-3}$ Па ($5 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст.).



В – вентиль;

В3 – вакуумний затвор;

Д1 – вакуумний датчик робочої камери РК;

Д2 – вакуумний датчик дифузійного насоса;

Д3 – вакуумний датчик механічних насосів ФН1 і ФН2;

ДН – дифузний паромасляний насос;

Н1, Н2 – натекателі

Рис 2.1. Блок-схема вакуумної електропечі СШВЕ-12.5/25-43

Після досягнення необхідних значень тиску починали нагрів тиглів. Температуру в печі контролювали хромель-алюмелевою термопарою, спай якої розміщували якомога ближче до тигля.

Швидкість нагріву компонентів сплаву становила $\sim 0,25$ К/с. При досягненні заданої температури виконували ізотермічну витримку сплаву

протягом 1 години, потім зливок повільно ($\sim 0,03$ К/с) охолоджували у вакуумі до досягнення ним кімнатної температури.

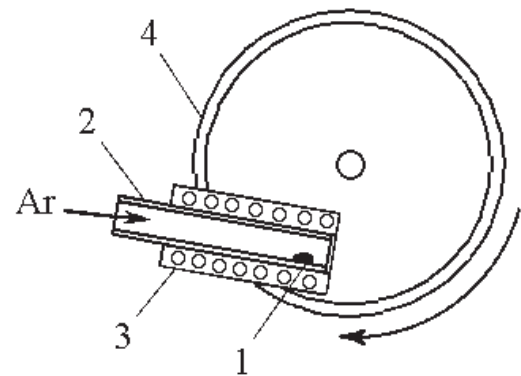
Склад сплавів контролювали зважуванням злиwkів після їх виїмки з тиглів. Також з отриманих зразків виготовляли мікрошліфи і за допомогою оптичного мікроскопа контролювали склад злиwkів за їх структурою.

2.3. Методика ГРС і визначення швидкості охолодження продуктів швидкого гартування

Для отримання швидкоохолоджених фольг використовували splat-установку, загальний вигляд і принцип дії якої наведені на рис. 2.2.



а



б

Рис. 2.2. Установка для отримання швидкозагартованих сплавів (а) і схема здійсненого варіанту методу "пострілу" (б)

У цьому методі невеликий шматочок сплаву 1 (масою ~ 50 мг) поміщали у корундову трубку 2, яку нагрівали в трубчастій печі опору 3. Розплав перегрівали на 100 – 150 К вище температури плавлення, після чого за допомогою електропневматичного клапана струменем аргону з надлишковим

тиском $\sim 2 - 4$ атм. розплав виприскували на внутрішню поверхню латунного циліндра 4, що швидко обертається (~ 6000 об/хв). Стикаючись із поверхнею циліндра, крапля розплаву розтікалася тонким шаром і після затвердіння утворювала тонку плівку (фольгу). Товщина одержуваних фольг, в залежності від швидкості обертання циліндра і тиску інжектуючого газу, варіювалася від 20 до 120 мкм. Для забезпечення якомога кращого контакту розплаву з підкладкою перед кожним пострілом поверхню циліндра обробляли наждачним папером, а залишки абразиву змивали етиловим спиртом.

Забезпечення інертної атмосфери і швидкоплинність процесу твердіння розплаву дозволяли отримувати фольги без помітних ознак окислення. Завдяки високій текучості у рідкому стані досліджуваних сплавів, швидкозагартовані зразки мали досить однорідну товщину, що дозволяло використовувати їх як для структурних досліджень, так і для проведення резистометричного аналізу.

При гартуванні з рідкого стану процеси структуроутворення сплавів супроводжуються формуванням широкого спектра метастабільних станів [129]. Ступінь метастабільності структури підвищується зі збільшенням швидкості охолодження розплаву ν , що надає цій динамічній характеристиці важливу роль у вивченні закономірностей формування структури в нерівноважних умовах.

Швидкість гартування з рідкого стану ν оцінювали по товщині отриманих фольг l за допомогою рівнянь [130], отриманих зіставленням результатів чисельного рішення теплової задачі з масивом відповідних експериментальних даних:

$$\lg \nu = \begin{cases} 8,06 - 1,69 \lg l & \text{для } l > 100 \text{ мкм,} \\ 10,53 - 2,93 \lg l & \text{для } 20 < l < 100 \text{ мкм,} \\ 8,43 - 1,31 \lg l & \text{для } l < 20 \text{ мкм.} \end{cases} \quad (2.1)$$

2.4. Методи проведення структурних досліджень зразків

Рентгенофазовий аналіз. Структуру швидкозагартованих фольг досліджували рентгенографічним методом. Дифракційні картини розсіювання рентгенівських променів отримували на дифрактометрі ДРОН-3 (рис. 2.3) в монохроматизованому $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінненні. Зйомку дифрактограм проводили в інтервалі кутів відбиття 2θ від 15° до 100° . Фазовий склад швидкозагартованих стрічок, які містять метастабільну фазу, визначали, враховуючи тип структури отриманої фази, і по міжплощинним відстаням розраховували параметри кристалічної решітки. Фазовий склад відпалених зразків визначали порівнянням експериментальних наборів міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей дифракційних максимумів з довідковими даними картотеки ASTM [131] для інтерметаллідів, присутніх на діаграмах стану досліджуваних сплавів.



Рис. 2.3. Рентгенівський дифрактометр ДРОН-3

Оцінка ефективних розмірів ОКР. Ефективні розміри ОКР швидкоохолоджених фольг сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ оцінювали за інтегральною шириною першого максимуму за допомогою співвідношення Селякова-Шеррера [132]:

$$L = \lambda / \beta \cdot \cos \theta, \quad (2.2)$$

де L – розмір ОКР в нанометрах, λ – довжина хвилі випромінювання, θ – кут розсіювання, β – фізичне розширення лінії на дифрактограмі в радіанах (в шкалі 2θ).

Практично визначити розміри ОКР за цією формулою можна в межах від $\sim 1500\text{--}2000 \text{ \AA}$ до $15\text{--}20 \text{ \AA}$, причому в різних кристалографічних напрямках (використовуючи лінії з різними індексами). Однак, цей метод дає лише приблизні оцінки розмірів ОКР, тому для уточнення з'ясування їх справжніх розмірів користувалися методом моментів [133, 134].

Для цього в однакових умовах знімали рентгенограму досліджуваного об'єкта і еталона. Для знаходження інструментального уширення в якості еталону використовували зливки сплаву $\text{La}_{50}\text{Ag}_{50}$, що має кристалічну решітку того ж типу, що й метастабільна фаза, яка фіксується в швидкозагартованих фольгах, з відомо великими розмірами ОКР ($\sim 3000\text{--}5000 \text{ \AA}$) і без порушень кристалічної будови (для зняття внутрішніх напружень зливок відпалювали в вакуумі при $T = 573 \text{ K}$ протягом трьох годин, а потім повільно охолоджували). Визначивши площі під дифракційними кривими інтенсивності і їх висоти і поділивши площі на відповідні висоти, отримували експериментальні загальні розширення ліній робочого зразка B і еталона b . Розширення виражали в частках градусів 2θ і в радіанах. Потім, проаналізувавши, чим саме зумовлене уширення дифракційних максимумів (дисперсністю матеріалу або структурними мікровикривленнями) по рівняннях (2.3) або (2.4) обчислювали розмір ОКР і величину мікровикривлень.

$$\beta \cos \theta = \lambda / L + 4(\Delta d / d) \cdot \sin \theta, \quad (2.3)$$

$$(\beta \cos \theta)^2 = (\lambda / L)^2 + (4 \frac{\Delta d}{d} \sin \theta)^2, \quad (2.4)$$

де Δd – максимальне відхилення відстані між площинами для даної інтерференційної лінії від середнього значення d .

Метод «розмивання» теоретично розрахованих рентгенограм. Для більш детального вивчення структури рентгенівськи аморфних фаз (РАФ) в роботі [135] був застосований метод "розмивання" рентгенограм, який дозволяє визначати фактичні розміри і об'ємні частки кристалітів фаз, присутніх в ультрадисперсних сумішах. Даний метод полягає в тому, що за відомими формулами структурного аналізу розраховуються значення кутів відбиття θ_0 і інтегральних інтенсивностей I_{int} інтерференційних ліній для передбачуваних елементів фазової суміші. Далі, вважаючи, що уширення ліній β обумовлено виключно дисперсністю кристалів, комбінацією співвідношення $\beta = I_{int}/I_0$ з формулою Селякова-Шерера (2.2) визначали максимальну інтенсивність ліній I_0 в точках θ_0 :

$$I_0 = I_{int} \frac{L \cdot \cos \theta_0}{\lambda}. \quad (2.5)$$

"Розмивання" максимумів здійснювали, припускаючи, що кутовий розподіл інтенсивності задається формулою Гаусса:

$$I(\theta) = I_0 \exp[-\alpha(\theta - \theta_0)^2]. \quad (2.6)$$

Чисельні значення параметра α , що характеризує ступінь розмитості дифракційної картини, отримували шляхом інтегрування рівняння (2.6) з урахуванням (2.5):

$$\alpha = \frac{\pi \cdot L^2 \cos^2 \theta_0}{\lambda^2}. \quad (2.7)$$

За відомими I_0 та α можна побудувати результуючу криву розподілу інтенсивності для гетерофазної моделі:

$$I = \sum_i v_i \sum_j I_0^{ij} \exp \left[-\alpha_{ij} (\theta - \theta_0^{ij})^2 \right] \quad (2.8)$$

де i, j – індекси, що позначають різні фази і інтерференційні лінії, відповідно, v_i – об'ємна частка i -тої фази в сплаві.

Описану методику застосовували для теоретичного розрахунку дифракційних картин суміші нанокристалів ГЦК- і ОЦК-фаз, варіюючи розміри і об'ємні частки складових фазових сумішей, а отримані результати порівнювали з експериментальними дифрактограмами рентгеноаморфних сплавів лантану з малим (5 – 8 ат.%) вмістом срібла.

Оптична і растрова електронна мікроскопія. Металографічні дослідження мікрошліфів сплавів системи La-Ag проводили на оптичному мікроскопі NEOPHOT-32 (рис. 2.4).



Рис 2.4. Оптичний мікроскоп NEOPHOT-32

Технічні характеристики, керівництво по експлуатації та проведення металографічного аналізу наведені в джерелі [135].

Структуру швидкозагартованих фольг вивчали за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106і (рис. 2.5).



Рис 2.5. Растровий електронний мікроскоп РЕМ-106і

Вимірювання питомого електроопору при нагріванні швидкозагартованих стрічок. З метою вивчення термічної стійкості структури метастабільних кристалічних і аморфної фаз, а також закономірностей їх переходу в рівноважний стан використовували метод вимірювання питомого електроопору (ПЕО) швидкозагартованих сплавів під час безперервного нагріву. Резистометричний аналіз проводили в робочій камері універсального вакуумного поста ВУП-5М чотирьохзондовим потенціометром шляхом падіння напруги на зразку та еталоні (рис. 2.6, 2.7).

Зразки для вимірювання ПЕО вирізали з однорідної по ширині і товщині ділянки фольги у вигляді смужок шириною 2 – 3 мм і довжиною 15 мм. Зразок 1 за допомогою притискаючих пластин закріплювали в сталевому тримачі 3 (рис. 2.7). Токопідводи 4 і потенціометри 5 мідних дрітків ізолювали від

корпусу прокладками із слюди 6 і двоканальними порцеляновими трубками 7. Температуру швидкоохолодженої фольги вимірювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари 8, гарячий спай якої розташовували якомога ближче до зразка. Нагрівання виробляли в вакуумі $\sim 10^{-3}$ Па зі швидкістю від 2 до 10 К/хв.

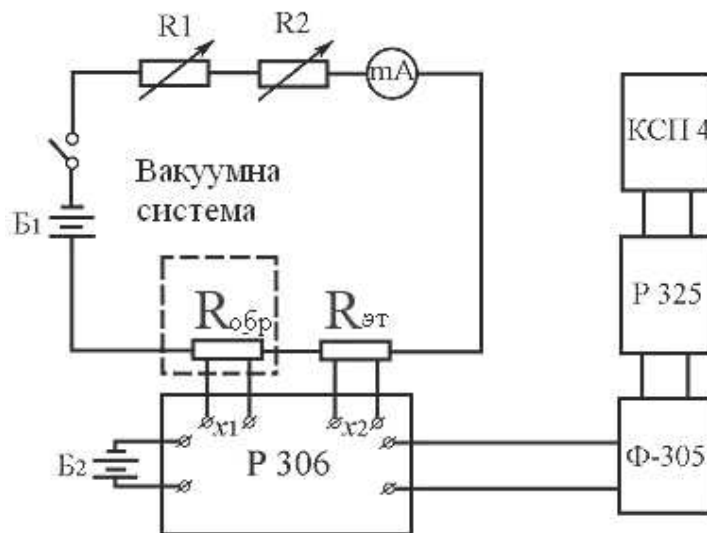


Рис. 2.6 . Схема установки для вимірювання питомого електроопору

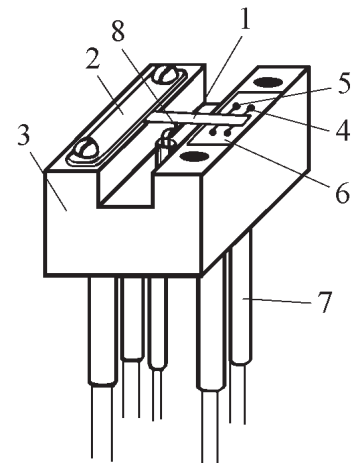


Рис. 2.7. Тримач для вимірювання ПЕО швидкозагартованих фольг

Оскільки швидкоохолоджені фольги мали шорсткості на вільній поверхні, точність вимірювання їх товщини не перевищувала 0,01 мм. Така невизначеність геометричних розмірів обумовлює доволі велику $\pm 20\%$ похибку у визначенні величини питомого електроопору. Однак, для аналізу кінетики перетворення важливі відносні вимірювання ПЕО, точність яких визначається точністю електричних вимірювань і становить $\pm 0,04\%$. Наведені в роботі значення питомого електроопору результатом усереднення декількох серій вимірювань.

Метод диференційної скануючої калориметрії. Для вивчення теплових явищ, які відбуваються в процесі нагрівання або охолодження

швидкозагартованих зразків системи $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ використовували калориметр «Netzsch DSC 404 F1 Pegasus», фото якого представлено на рис. 2.8.



Рис 2.8. Зовнішній вигляд калориметра «Netzsch DSC 404 F1 Pegasus»

Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) – один із сучасних методів фізико-хімічного аналізу, в якому вимірюються теплові ефекти фазових і структурних перетворень. У цьому методі кількість виділеного або поглиненого зразком тепла визначають по тепловому потоку – похідною теплоти за часом (звідси в назві методу є термін «диференціальна»).

Тепловий потік Φ визначають за різницею температур T в двох точках x_1 та x_2 вимірювальної системи в певний момент часу:

$$\Phi \approx \Delta T = T(x_2) - T(x_1) = f(x). \quad (2.9)$$

Калориметр «Netzsch DSC 404 F1 Pegasus» працює на спеціальному програмному забезпеченні *Proteus*®, необхідному для проведення вимірювань та обробки отриманих експериментальних даних. Прилад має дві печі: низькотемпературну (для роботи в інтервалі температур від -150 до 1000 °C) і

високотемпературну (0 – 1650 °C). У роботі використовували низькотемпературну піч. Калібрування ДСК здійснювали по точках плавлення чистих металів Sn, In, Al, Pb, Bi, що забезпечило точність вимірів температури до $\pm 0,3$ K і теплового потоку до $\pm 0,02$ мВт.

Вимірювання проводили в динамічному режимі при заданій зміні температури нагрівача у вигляді лінійного нагрівання або охолодження зі швидкістю V :

$$T_F = T_0 + Vt, \quad (2.10)$$

де T_F – температура нагрівача, T_0 – початкова температура вимірювальної системи; V – швидкість зміни температури нагрівача; t – час.

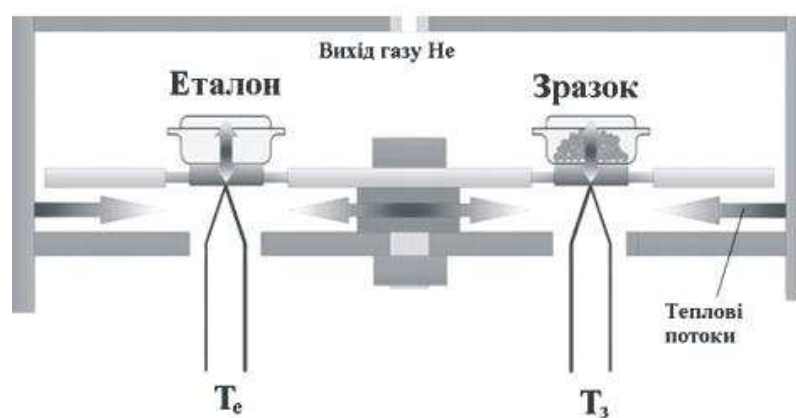


Рис 2.9. Схема розташування сенсора у печі ДСК

Швидкість нагріву задавали рівною 10 K/хв. Зразки масою ~ 20 мг поміщали у корундові тиглі, щоб виключити можливість хімічної взаємодії досліджуваного зразка з матеріалом тигля. Після зважування швидкозагартованих фольг на ДСК-сенсор поміщали порожній тигель (еталон) і тигель зі зразком. Потім сенсор відправляли у піч, яка за допомогою програмного забезпечення задає тепловий потік від печі до зразка $\Phi_{ПЗ}$ і від печі до еталону $\Phi_{ПЕ}$. В процесі вимірювання ці потоки однаково змінюються з часом: $\Phi_{ПЗ} = \Phi_{ПЕ}$, тобто, зразок і еталон нагріваються з однаковою швидкістю,

отже, їх температури також однакові. Коли виникає різниця температур $\Delta T = T_3 - T_E$, генерується додатковий тепловий потік від зразка Φ_3 , що змінюється пропорційно ΔT . Такий механізм дозволяє кількісно оцінити теплові ефекти, що відбуваються в зразку.

У сенсорі ДСК в безпосередній близькості від тиглів знаходяться спаї термопар $Pt_{87}Rh_{13}$ -Pt, які фіксують температуру зразка T_3 і еталона T_E .

2.5. Принципи побудови математичних моделей

Основою розроблених математичних моделей слугує кінетична модель масової кристалізації в наближенні ефективних швидкостей зародження та росту кристалів [103]. Як було показано в розділі 1, ця модель дозволяє коректно розрахувати число кристалів в одиниці об'єму та їх найбільш вірогідні розміри, які є важливими характеристиками мікроструктури матеріалів [104], а також виконувати розрахунковий аналіз кінетики багатозфазної кристалізації за участю метастабільних фаз [105]. Рівняння (1.12) – (1.15) є основою запропонованої моделі масової кристалізації. З їх використанням можна отримувати кінетичні рівняння $x(t)$ як для однофазної кристалізації, так і для більш складних процесів структуроутворення в умовах конкуренції декількох фаз, які беруть участь в кристалізації.

Для випадку однофазної кристалізації залежність частки закристалізованого обсягу від часу буде виглядати так:

$$x(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_b}^t [1 - x(t')] \cdot I(t') \left\{ R_c(t') + \int_{t'}^t [1 - x(t'')] \cdot u(t'') dt'' \right\}^3 dt'. \quad (2.11)$$

Оскільки в розглянутій моделі враховуються тільки реальні відносні перетворені об'єми, пов'язані один з одним і об'ємною часткою залишкової материнської фази адитивною залежністю, дана концепція може бути розширена на складні процеси за участю будь-якої кількості фаз.

Для прикладу розглянемо двофазну кристалізацію, коли материнська фаза перетворюється в суміш кристалічних фаз α і β , які утворюються одночасно. Будемо вважати, що обидві фази утворюються шляхом зародження (I_α , I_β) та ізотропного росту (u_α , u_β) сферичних центрів кристалізації. В даному випадку об'ємні частки материнської фази і фаз, що кристалізуються, пов'язані співвідношенням:

$$x_m = 1 - x_\alpha - x_\beta. \quad (2.12)$$

Оскільки передбачається, що механізми кристалізації обох фаз однакові, то за аналогією з виразом (2.11) можна записати наступні кінетичні рівняння для фаз α і β , які утворюються одночасно:

$$x_\alpha(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_b}^t [1 - x_\alpha(t') - x_\beta(t')] \cdot I_\alpha(t') \left\{ R_c^\alpha(t') + \int_{t'}^t [1 - x_\alpha(t'') - x_\beta(t'')] \cdot u_\alpha(t'') dt'' \right\}^3 dt', \quad (2.13)$$

$$x_\beta(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_b}^t [1 - x_\alpha(t') - x_\beta(t')] \cdot I_\beta(t') \left\{ R_c^\beta(t') + \int_{t'}^t [1 - x_\alpha(t'') - x_\beta(t'')] \cdot u_\beta(t'') dt'' \right\}^3 dt'. \quad (2.14)$$

На відміну від підходу, заснованого на рівнянні Колмогорова, рівняння (2.13) і (2.14) дають кінетичні залежності $x(t)$ для кожної фази, що кристалізується, а їх сума відповідає загальній частці перетвореного об'єму $x_s(t) = x_\alpha(t) + x_\beta(t)$.

Розглянемо кілька можливих варіантів конкурентної кристалізації з розплаву двох рівноважних (α , β) і метастабільної (μ) фаз

2.5.1. Модель послідовного (естафетного) зростання α - і μ -фаз

В даному варіанті моделі конкурентної кристалізації передбачається, що в зародженні конкурують 2 фази (α і β). Центри кристалізації β -фази, які

зародилися, ростуть зі швидкістю $u_{eff}^\beta = x_l \cdot u^\beta$ і дають загальну частку закристалізованого об'єму:

$$x_\beta(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t x_L(t') I_\beta(t') \cdot \left[R_c^\beta(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') \cdot u_\beta(t'') \right]^3 dt'. \quad (2.15)$$

Центри α -фази, які утворилися при t' , протягом деякого часу ростуть у вигляді кристалів α -фази зі швидкістю $u_{eff}^\alpha = x_L \cdot u^\alpha$, після чого відбувається перетворення α -фази в μ . У наступні моменти часу, до моменту закінчення процесу, ці центри ростуть вже як μ -фаза зі швидкістю $u_{eff}^\mu = x_L \cdot u^\mu$. В результаті утворюються комбіновані кристали, які складаються з сферичного ядра α -фази і поверхневого сферичного шару (оболонки) μ -фази.

Частка об'єму, зайнята цими кристалами, в будь-який момент часу становить:

$$x_{\alpha\mu}(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t x_L(t') \cdot I_\alpha(t') \left[R_c^\alpha(t') + \int_{t'}^{t^{\alpha\mu}} u_{eff}^\alpha(t'') dt'' + \int_{t^{\alpha\mu}}^t u_{eff}^\mu(t''') dt''' \right]^3 dt', \quad (2.16)$$

де :

$$u_{eff}^\alpha(t'') = \begin{cases} x_L(t'') \cdot u_\alpha(t'') & \text{при } t'' \leq t_{\alpha\mu} \\ 0 & \text{при } t'' > t_{\alpha\mu} \end{cases} \quad (2.17)$$

$$u_{eff}^\mu(t''') = \begin{cases} x_L(t''') \cdot u_\mu(t''') & \text{при } t''' > t_{\alpha\mu} \\ 0 & \text{при } t''' \leq t_{\alpha\mu} \end{cases} \quad (2.18)$$

Об'ємні частки центральної (α -) і периферійної (μ -) частин кристалів можуть бути розраховані за допомогою рівнянь:

$$x_\alpha(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t x_L(t') \cdot I_\alpha(t') \left[R_c^\alpha(t') + \int_{t'}^{t^{\alpha\mu}} x_L(t'') u_\alpha(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (2.19)$$

$$x_{\mu}(t) = x_{\alpha\mu}(t) - x_{\alpha}(t). \quad (2.20)$$

У цьому варіанті моделі невідомим параметром, крім $\Delta G_{l\mu}$, є момент зміни механізму зростання $\alpha \rightarrow \mu$. Величину $t_{\alpha\mu}$ можна визначити, виходячи з припущення, що тривалість зростання α -фази з центру, який зародився в момент часу t' , становить деяку частку n загального періоду еволюції досліджуваного центру, тобто:

$$t_{\alpha\mu} - t' = n(t_e - t') \quad (2.21)$$

В свою чергу, величина n повинна залежати від товщини плівки: зі зменшенням l тривалість процесу зростання α -фази зменшується і, навпаки, при деякому критичному значенні l_k (наприклад, 80 мкм) протягом всього часу твердіння ростуть тільки кристали α -фази. Ці умови призводять до співвідношення:

$$t_{\alpha\mu} = t' + \frac{l}{l_k}(t_e - t'). \quad (2.22)$$

Оскільки величина $t_{\alpha\mu}$ заздалегідь невідома, її можна оцінити попередньо, розглядаючи модель зростання однієї α -фази, тобто фактично використовуючи не загальну тривалість процесу послідовного зростання α - і μ -фаз, а приблизне значення, як для більш простої моделі.

2.5.2. Модель паралельного росту із вірогіднісно розділених центрів

У цьому варіанті моделі конкурентної кристалізації передбачається, що із загального числа центрів кристалізації, які виникають за малий проміжок часу, деяка частина зростає зі збереженням природи α -фази, а друга частина являє

собою потенційні центри, з яких в подальшому виростають кристали μ -фази, тобто:

$$dN(t') = dN_{\alpha}(t') + dN_{\mu}(t'). \quad (2.23)$$

Відносна кількість центрів кристалізації двох типів визначається ймовірністю q_{μ} формування 7R-решітки в момент t' , а саме, чим вище величина q_{μ} , яка за визначенням змінюється в рамках від 0 до 1, тим більша кількість центрів складе основу для подальшого зростання μ -фази. Звідси випливає, що:

$$dN_{\alpha}(t') = (1 - q_{\mu})dN(t'), \quad (2.24)$$

$$dN_{\mu}(t') = q_{\mu}dN(t'). \quad (2.25)$$

Кристали, які ростуть із центрів α -типу, в будь-який момент часу t досягають розмірів:

$$R_{\alpha}(t', t) = R_c^{\alpha}(t') + \int_{t'}^t u_{eff}^{\alpha}(t'') dt''. \quad (2.26)$$

Аналогічно для кристалів μ -фази:

$$R_{\mu}(t', t) = R_c^{\mu}(t') + \int_{t'}^t u_{eff}^{\mu}(t'') dt'', \quad (2.27)$$

де $u_{eff}^{\alpha} = x_L \cdot u_{\alpha}$, $u_{eff}^{\mu} = x_L \cdot u_{\mu}$, x_L – об'ємна частка рідкої фази.

Приріст частки об'єму, що закристалізувався за рахунок росту кристалів двох сортів, становить:

$$dV_{\alpha}(t',t) = \frac{4}{3} \pi R_{\alpha}^3(t',t) \cdot dN_{\alpha}(t'), \quad (2.28)$$

$$dV_{\mu}(t',t) = \frac{4}{3} \pi R_{\mu}^3(t',t) \cdot dN_{\mu}(t'). \quad (2.29)$$

Інтегруючи (2.28) і (2.29) з урахуванням (2.24) – (2.27), отримуємо частки закристалізованого об'єму, зайняті α - і μ -фазами, які представлені в структурі кристалами різних типів:

$$x_{\alpha}(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_{L\alpha}}^t x_L(t') \cdot (1 - q_{\mu}) \cdot I_{\alpha}(t') \left[R_c^{\alpha}(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_{\alpha}(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (2.30)$$

$$x_{\mu}(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_{L\alpha}}^t x_L(t') \cdot q_{\mu} \cdot I_{\alpha}(t') \left[R_c^{\alpha}(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_{\mu}(t'') dt'' \right]^3 dt'. \quad (2.31)$$

При виборі виразів для q_{μ} використовуються два підходи, засновані на тому, що ймовірність формування μ -фази виникає в результаті насичення зростаючих кристалів дефектами упаковки (ДУ).

У першому підході передбачається, що величина q_{μ} збільшується з ростом частки кристалічної фази x , тобто середовища, в якому утворюються ДУ. Вважається також, що ймовірність досліджуваної події зростає зі збільшенням швидкості охолодження, тобто зі зменшенням товщини досліджуваних шарів l . Зазначені взаємозв'язки імовірнісного фактора з величинами x і l можуть бути виражені співвідношенням:

$$q_{\mu}(t, l) = [x(t)]^{l/l_k}, \quad (2.32)$$

де l_k – критична товщина шарів, що кристалізуються, яка розділяє області більш ймовірного формування α - ($l > l_k$) та μ - ($l < l_k$) фаз.

У другому підході величину пов'язують з концентрацією ГД γ , яка змінюється від 0 до деякого критичного рівня γ_k . Коли $\gamma = 0$, утворення μ -фази

неможливо ($q_\mu = 0$), і центри кристалізації, що зародилися, ростуть зі збереженням природи α -фази. Якщо ж $\gamma = \gamma_k$, то кристали набувають кристалографічних ознак μ -фази (тобто $q_\mu = 1$), а зростання α -модифікації виключається.

З вищесказаного слідує, що ймовірність формування μ -фази можна представити формулою:

$$q_\mu = \gamma / \gamma_k. \quad (2.33)$$

Логічно припустити, що концентрація ДУ пропорційна швидкості охолодження ν_m , тобто:

$$\gamma \sim \nu_m \text{ або } \gamma = a \cdot \nu_m, \quad (2.34)$$

де a – коефіцієнт пропорційності, величина якого невідома.

Швидкість охолодження пов'язана з товщиною шару розплаву співвідношенням виду [130] :

$$\lg \nu_m = \lg b - c \lg l, \quad (2.35)$$

де b і c – коефіцієнти, які мають різні чисельні значення в трьох різних інтервалах зміни l .

Комбінацією (2.34) і (2.33) отримуємо:

$$\gamma(l) = a \cdot b / l^c. \quad (2.36)$$

Для визначення величини коефіцієнта a приймемо умову, за якою критична концентрація дефектів упаковки γ_k досягається в шарах малої товщини $0 < l_k < 30$ мкм, яка лежить за межами діапазону $30 - 150$ мкм, який використовується в експериментальних дослідженнях.

Відповідно до прийнятої умови, при $l = l_k$ $\gamma = \gamma_k$, звідки слідує:

$$\gamma_k = a \cdot b / l_k^c, \quad a = \frac{\gamma_k l_k^c}{b}. \quad (2.37)$$

Підставляючи (2.37) в (2.36), отримаємо:

$$\gamma(l) = \gamma_k (l_k / l)^c. \quad (2.38)$$

Звідси, враховуючи (2.33), отримаємо:

$$q_\mu(l) = (l_k / l)^c. \quad (2.39)$$

Як видно з формули (2.39), при $l = l_k$, $q_\mu = 1$. Таким чином, всі центри кристалізації, які утворюються в шарах товщиною l_k , ростуть у вигляді кристалів μ -фази. при $l \rightarrow \infty$ $q_\mu \rightarrow 0$. Це означає, що в шарах великої товщини формування μ -фази малоймовірно, тобто в даному випадку всі виникаючі центри кристалізації зберігають будову α -фази. Для всіх проміжних значень товщини в структурі шарів, що тверднуть, будуть присутні кристали обох сортів, об'ємні частки яких визначаються за рівняннями:

$$x_\alpha(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_{L\alpha}}^t x_L(t') [1 - (l_k / l)^c] I_\alpha(t') \left[R_c^\alpha(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_\alpha(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (2.40)$$

$$x_\mu(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_{L\alpha}}^t x_L(t') [1 - (l_k / l)^c] I_\alpha(t') \left[R_c^\alpha(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_\mu(t'') dt'' \right]^3 dt'. \quad (2.41)$$

2.5.3. Модель комбінованого зростання $\alpha\mu$ -кристалів

В даному варіанті моделі конкурентної кристалізації передбачається, що на стадії зародження центри кристалізації α -фази з часом перетворюються на комбіновані $\alpha\mu$ -кристали, які ростуть із середньою ефективною швидкістю:

$$u_{eff}^{\alpha\mu} = x_L [(1 - q_\mu) u_\alpha + q_\mu u_\mu], \quad (2.42)$$

де q_μ – ймовірність трансформації кристалічної решітки зростаючих кристалів ($\text{ДГК} \rightarrow \text{7R}$); x_L – об'ємна частка рідкої фази.

Число центрів кристалізації, які виникають протягом малого проміжку часу від t' до $t' + dt'$:

$$dN(t') = V \cdot x_L(t') \cdot I_\alpha(t') dt'. \quad (2.43)$$

Кожен з цих центрів до будь-якого заданого моменту часу t досягне розміру:

$$R_{\alpha\mu}(t', t) = R_c^\alpha(t') + \int_{t'}^t u_{eff}^{\alpha\mu}(t'') dt''. \quad (2.44)$$

Приріст об'єму, який закристалізувався за рахунок утворення комбінованих $\alpha\mu$ -кристалів, складе:

$$dV_{\alpha\mu}(t', t) = \frac{4}{3} \pi [R_{\alpha\mu}(t', t)]^3 dN(t'). \quad (2.45)$$

Частка кристалів, які кристалізувалися шляхом комбінованого росту кристалів об'єму на момент часу t :

$$x_{\alpha\mu}(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_{L\alpha}}^t x_L(t') I_\alpha(t') \left[R_c^\alpha(t') + \int_{t'}^t u_{eff}^{\alpha\mu}(t'') dt'' \right]^3 dt'. \quad (2.46)$$

У даній моделі кількісної мірою конкурентоспроможності α - і μ -фаз слугують значення ефективних швидкостей росту кристалів двох сортів, які в будь-який заданий момент часу t залежать як від частки об'єму, зайнятого рідкою фазою $x_L(t)$, так і від імовірності формування ґратки μ -фази. В свою чергу, величина q_μ зростає зі збільшенням в досліджуваному об'ємі відносної кількості кристалічної складової, причому ця залежність посилюється при зменшенні товщини l тверднучого шару. Відзначений характер зміни параметра q_μ в залежності від часу і товщини шару може бути відтворений за допомогою формули:

$$q_\mu(t, l) = [x_{\alpha\mu}(t)]^{l/l_k}, \quad (2.47)$$

де l_k – критична товщина шару, при перевищенні якої процеси формування ґратки μ -фази є малоймовірними.

З урахуванням (2.47), ефективні швидкості росту кристалів α - і μ -фаз можуть бути наведені у вигляді:

$$u_{eff}^\alpha(t, l) = x_L(t) \left\{ 1 - [x_{\alpha\mu}(t)]^{l/l_k} \right\} u_\alpha(t), \quad (2.48)$$

$$u_{eff}^\mu(t, l) = x_L(t) [x_{\alpha\mu}(t)]^{l/l_k} u_\mu(t). \quad (2.49)$$

Як впливає з аналізу рівнянь (2.48) і (2.49), на ранніх стадіях перетворення (коли $x_{\alpha\mu} \approx 0$, $x_L \approx 1$), $u_{eff}^\alpha \approx u_\alpha$, $u_{eff}^\mu \approx 0$, тобто кристали зберігають природу α -фази і ростуть з характерною для неї фізичною швидкістю u_α незалежно від товщини шару. В останні моменти кристалізації ($x_{\alpha\mu} \approx 1$)

внаслідок вичерпання рідкої фази ($x_L \approx 0$) зростання кристалів α - і μ -фаз в шарах будь-якої товщини припиняється, оскільки $u_{eff}^{\alpha} \approx 0$ та $u_{eff}^{\mu} \approx 0$.

У проміжні моменти часу з ростом частки закристалізованого об'єму ефективні швидкості росту α - і μ -фаз змінюються по-різному: значення безперервно знижуються, а залежності $u_{eff}^{\mu}(x_{\alpha\mu})$ проходять через максимум (табл. 2.1).

Таблиця 2.1. Розрахункові значення зведених ефективних швидкостей росту α - і μ -фаз в залежності від частки закристалізованого об'єму $x_{\alpha\mu}$ і товщини шару, що твердне, l

$x_{\alpha\mu}$	$u_{eff}^{\alpha} / u_{\alpha}$		u_{eff}^{μ} / u_{μ}	
	$l = \frac{1}{4}l_k$	$l = 4l_k$	$l = \frac{1}{4}l_k$	$l = 4l_k$
0,1	0,396	0,9	0,504	0,0001
0,25	0,22	0,75	0,53	0,003
0,5	0,08	0,47	0,42	0,032
0,75	0,02	0,17	0,23	0,08
0,9	0,003	0,034	0,097	0,066

Як видно з таблиці, темп зниження величини u_{eff}^{α} , а також розташування максимуму і відповідне чисельне значення параметра u_{eff}^{μ} залежать від товщини шару. У шарах, які умовно можна назвати тонкими ($l < l_k$), кристалізація невеликої частки об'єму ($x_{\alpha\mu} \leq 0,25$) супроводжується різким зниженням ефективної швидкості росту α -фази і досягненням максимальних значень u_{eff}^{μ} , що свідчить про переважне утворення в цих умовах μ - фази. Навпаки, в товстих шарах ($l > l_k$), під час твердіння основної частини більш конкурентоспроможними виявляються процеси росту α -фази.

Таким чином, цей варіант моделі описує кінетику формування змішаних $\alpha\mu$ -кристалів, в яких співвідношення рівноважної (α) і метастабільної (μ) складових залежить від зведеної товщини шарів l/l_k , що кристалізуються. Оскільки величина l_k є відомою за експериментальними даними, єдиним невизначеним параметром моделі є різниця вільних енергій $\Delta G_{\mu\alpha}$, яка задає фізичну швидкість росту μ -фази u_μ .

2.5.4. Модель повного пригнічення процесів кристалізації

Розроблена комбінована математична модель аморфізації металевих розплавів, яка передбачає послідовне визначення двох критичних параметрів – ν_c і ν_c^* . Для вирішення поставленого завдання було розроблено алгоритм, що складається з двох серій розрахунків. На першому етапі визначали значення критичної швидкості охолодження ν_c і відповідної товщини шару розплаву l_c , при яких частка закристалізованого об'єму x становить $\sim 10^{-2}$ і не може бути виявлена методом рентгеноструктурного аналізу. Термічний режим процесу визначали рішенням рівнянь теплопровідності для шарів заданої товщини, які охолоджуються на мідній підкладці. Оскільки в даних умовах кількість кристалічної фази в плівках є мізерно малою, ефектом виділення прихованої теплоти кристалізації нехтували. За отриманими залежностями температури від часу $T(t)$ визначали температурні зміни швидкості охолодження $\nu(T)$, відповідні шарам різної товщини.

На другому етапі розрахунків визначали загальну кількість кристалічних зародків $N_-(l)$, які утворюються при охолодженні розплаву від температури плавлення T_m до температури склування T_g в шарах товщиною $l < l_c$ із заданою площею поверхні $S = 1 \text{ см}^2$:

$$N_s(l) = S \cdot l \int_{T_g}^{T_m} \frac{I(T)}{v(T)} dT, \quad (2.50)$$

де $I(T)$ – частота гомогенного зародкоутворення.

Розглянемо описані етапи розрахунків більш докладно.

Алгоритм узгодженого рішення теплової і кінетичної задач.
Як говорилося вище, для проведення першої серії розрахунків використовували алгоритм узгодженого рішення кінетичного рівняння (2.51), що визначає залежність частки перетвореного об'єму від часу $x(t)$ в наближенні ефективних швидкостей зародження і росту кристалів [103] з одномірними диференціальними рівняннями теплопровідності для розплаву (2.52) і підкладки (2.53), а також крайовими умовами (2.54) – (2.69), які визначають товщину шару розплаву, початкову температуру розплаву і підкладки, а також задають умови теплообміну плівки з навколишнім середовищем і охолоджувачем.

$$x(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t (1 - x(t')) I(t') \left[R_c(t') + \int_{t'}^t (1 - x(t'')) u(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (2.51)$$

де I – швидкість зародкоутворення; R_c – радіус критичного зародка; u – лінійна швидкість росту кристалів, t_m – час досягнення розплавом температури плавлення; T_m ; t , t' , t'' – поточні моменти часу ($t' \leq t'' \leq t$).

Оскільки ми вважаємо, що за час охолодження розплаву $t_m - t$ кристалізується незначна частина його об'єму, рівняння (2.51) може бути зведене до простішого вигляду:

$$x(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t I(t') \left[R_c(t') + \int_{t'}^t u(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (2.52)$$

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1(z_1, t_-)}{\partial t_-} = k_1 \frac{\partial^2 T_1(z_1, t_-)}{\partial z_1^2} + \frac{\Delta H_m}{M} \rho_1 \frac{\partial x_-(t_-)}{\partial t_-}, \quad (2.53)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2(z_2, t_-)}{\partial t_-} = k_2 \frac{\partial^2 T_2(z_2, t_-)}{\partial z_2^2}. \quad (2.54)$$

Початкові умови:

$$T_1(z_1, 0) = T_m + \Delta T, \quad (2.55)$$

$$T_2(z_2, 0) = T_0. \quad (2.56)$$

Граничні умови для шару розплаву:

$$\left. \frac{\partial T_1(z_1, t_-)}{\partial z_1} \right|_{z_1=0} = 0, \quad (2.57)$$

$$k_1 \left. \frac{\partial T_1(z_1, t_-)}{\partial z_1} \right|_{z_1=l} = \alpha [T_2(0, t_-) - T_1(l, t_-)]. \quad (2.58)$$

Граничні умови для підкладки:

$$k_2 \left. \frac{\partial T_2(z_2, t_-)}{\partial z_2} \right|_{z_2=0} = \alpha [T_2(0, t_-) - T_1(l, t_-)], \quad (2.59)$$

$$T_2(z_2, t_-) \Big|_{z_2 \rightarrow \infty} \rightarrow T_0. \quad (2.60)$$

У рівняннях (2.53)–(2.60) T_i , c_i , ρ_i , k_i – температура, теплоємність, густина і теплопровідність розплаву ($i = 1$) і підкладки ($i = 2$), відповідно; z_i – координата в напрямку тепловідводу у межах шару розплаву ($i=1$; $0 \leq z_1 \leq l$) і підкладки ($i=2$; $0 \leq z_2 \leq \infty$); ΔH_m – питома теплота кристалізації; ΔT – величина попереднього перегріву розплаву; T_0 – початкова температура підкладки; α – коефіцієнт тепловіддачі на границі розплаву і підкладки, чисельні значення якого розраховували за методикою роботи [130] в залежності від товщини шару l .

Рівняння (2.57) – (2.66) вирішували методом кінцевих різниць з використанням неявної різницевої схеми [136].

Частку закристалізованого об'єму $x(t)$ обчислювали наступним чином. Спочатку за правилами диференціювання інтегралів послідовно диференціювали за часом вираз (2.52) та інтегральні складові одержаних похідних. В результаті інтегральний вираз (2.52) перетворювали в систему рівнянь:

$$\begin{cases} dx(t) = [1 - x(t)] \left[\frac{4}{3} \pi I(t) R_c^3(t) + u(t) S_T(t) \right] dt, \\ dS_T(t) = 4\pi [1 - x(t)] [I(t) R_c^2(t) + 2u(t) R_T(t)] dt, \\ dR_T(t) = [1 - x(t)] [I(t) R_c(t) + u(t) N_T(t)] dt, \\ dN_T(t) = [1 - x(t)] I(t) dt, \end{cases} \quad (2.61)$$

де :

$$\begin{cases} S_T(t) = 4\pi \int_{t_m}^t [1 - x(t')] I(t') \{ R_c(t') + \int_{t'}^t [1 - x(t'')] u(t'') dt'' \}^2 dt', \\ R_T(t) = \int_{t_m}^t [1 - x(t')] I(t') \{ R_c(t') + \int_{t'}^t [1 - x(t'')] u(t'') dt'' \} dt', \\ N_T(t) = \int_{t_m}^t [1 - x(t')] I(t') dt'. \end{cases} \quad (2.62)$$

Потім систему рівнянь (2.61) вирішували методом Ейлера [137]:

$$\begin{cases} x(t) = x(t - dt) + dx(t), \\ S_T(t) = S_T(t - dt) + dS_T(t), \\ R_T(t) = R_T(t - dt) + dR_T(t), \\ N_T(t) = N_T(t - dt) + dN_T(t). \end{cases} \quad (2.63)$$

Параметри $S_T(t)$, $R_T(t)$, $N_T(t)$, що входять в рівняння (2.61) – (2.63), мають сенс сумарної площі поверхні, суми радіусів і загального числа кристалів в одиниці об'єму, відповідно. Початкові значення цих параметрів, які

відповідають моменту досягнення плівкою температури плавлення, задавали рівними нулю. Приріст параметрів за малий проміжок часу dt знаходили за допомогою формул (2.67) і (2.68) через розраховані на момент часу t значення змінних I , u и R_c .

Для написання обчислювальних програм користувалися інтегрованим середовищем розробки програмного забезпечення Borland Delphi 7.0.

Методика розрахункового аналізу умов пригнічення процесів зародкоутворення. У другій серії розрахунків визначали загальну кількість кристалічних зародків $N_-(l)$, які утворюються за весь час охолодження розплаву від температури плавлення T_m до температури склування T_g в шарах товщиною $l < l_c$ по формулі (2.50). Залежності, які входять в це рівняння, розраховували за допомогою рівнянь класичної теорії кристалізації [82] з урахуванням ефекту нестационарного розподілу гетерофазних флуктуацій за розмірами [76]:

$$I(T) = I_0(T) \exp(-\tau / t), \quad (2.64)$$

$$I_0(T) = \frac{N_v D(T)}{a_0^2} \exp \left[-\frac{16}{3} \pi \frac{V_m^2 \sigma^3}{\Delta G_m(T) k_b T} \right], \quad (2.65)$$

$$\tau = \pi (2R_c)^2 / 16D(T) = \frac{\pi V_m^2 \sigma^2}{D(T) \Delta G_m^2(T)}, \quad (2.66)$$

$$t = \int_T^{T_m} \frac{dT}{\nu(T)}, \quad (2.67)$$

де I_0 – стаціонарна частота утворення центрів кристалізації; τ – час запізнювання при встановленні стаціонарного розподілу зародків докритичного розміру; t – час охолодження розплаву від T_m до T ; N_v – число атомів в одиниці об'єму; D – коефіцієнт дифузії атомів на границі між фазами; a_0 – атомний діаметр; V_m – молярний об'єм; σ – питома вільна енергія границі

кристал-розплав; ΔG_m – молярна різниця вільних енергій рідкої і кристалічної фаз; k_b – постійна Больцмана.

Використовуючи співвідношення Стокса-Ейнштейна коефіцієнта дифузії і динамічної в'язкості:

$$D(T) = \frac{k_b T}{3\pi a_0 \eta(T)}, \quad (2.68)$$

рівняння (2.59) приводили до наступної форми:

$$N_s(l) = K_0 \int_{T_g}^{T_m} \frac{K_1 T}{\eta(T) \nu(T)} \exp\left(-\frac{K_2}{T \Delta G_m^2(T)}\right) \exp\left(-\frac{K_3 \eta(T)}{T \Delta G_m^2(T) \int_T^{T_m} \frac{dT}{\nu(T)}}\right) dT, \quad (2.69)$$

де

$$K_0 = S \cdot l, \quad (2.70)$$

$$K_1 = \frac{N_V k_b}{3\pi a_0^3}, \quad (2.71)$$

$$K_2 = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3k_b}, \quad (2.72)$$

$$K_3 = \frac{3\pi^2 a_0 V_m^2 \sigma^2}{k_b}. \quad (2.73)$$

В якості кількісної характеристики схильності матеріалів до пригнічення процесу зародження розглядали критичну товщину шару розплаву l_c^* , яка забезпечує виконання нерівності $N_s(l_c^*) < 1$. Відповідну цій товщині критичну швидкість охолодження ν_c^* визначали сумісним аналізом залежностей $\nu(T)$ і $I(T)$, надаючи параметру ν_c^* значення $\nu(T)$ функції при температурі

максимуму частоти зародкоутворення. В рамках прийнятих припущень величину N_s розраховували за підсумковим співвідношенням:

$$K_0 \int_{T_g}^{T_m} \frac{K_1 T}{\eta(T) \nu_c^*} \exp\left(-\frac{K_2}{T \Delta G_m^2(T)}\right) \exp\left(-\frac{K_3 \eta(T) \nu_c^*}{T \Delta G_m^2(T) (T_m - T)}\right) dT < 1. \quad (2.74)$$

Для розрахунків за наведеними формулами, а також визначення температурних залежностей термодинамічних і кінетичних змінних використовували систему комп'ютерної алгебри Mathcad 15.0.

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРИ ГАРТУВАННІ З
РІДКОГО СТАНУ СПЛАВІВ РЗМ + Ag

Як було сказано в розділі 1, гартуванням з рідкого стану металевих сплавів отримують мікро-, нанокристалічні та аморфні фази з цінними комплексами властивостей. З усього спектра метастабільних станів, що фіксуються в продуктах ГРС, найбільш цікавими є структури з наномасштабними розмірами кристалів. Зазвичай нанокристалічні фази формуються на початкових стадіях перетворень, що відбуваються при нагріванні металевих стекол. В цьому випадку нанокристали займають не весь об'єм досліджуваного зразка, а утворюють включення, розподілені в залишковій аморфній матриці [138 – 140]. Зустрічаються також приклади повної кристалізації МС. При цьому формуються однофазні нанокристалічні структури, що зберігають склад материнської фази [140 – 142]. Такий тип перетворення називається поліморфною кристалізацією [143]. За даними робіт [144 – 146], нанорозмірні структури, що кристалізуються поліморфно, можуть бути отримані не лише після термічної обробки швидкозагартованих аморфних зразків, але і безпосередньо в процесі твердіння переохолоджених розплавів.

Встановлений на практиці ефект формування нанокристалічних структур говорить про те, що при певних режимах ГРС або нагрівання аморфних сплавів створюються умови, достатні для істотного гальмування процесів росту кристалів. В цьому плані більш ефективними, в порівнянні з поліморфною кристалізацією, є перетворення евтектичного типу, які супроводжуються перерозподілом компонентів при формуванні суміші декількох твердих фаз різного хімічного складу. Беручи до уваги цей факт, можна припустити, що повністю закристалізовані наноструктури можуть утворюватися або в результаті значного пригнічення процесу поліморфної кристалізації, або бути продуктом евтектичного перетворення, що відбувається в умовах

уповільненого росту кристалів суміші декількох фаз. Здійсненість процесу поліморфної нанокристалізації підтверджується авторами робіт [4, 142 – 146], однак інший передбачуваний механізм формування нанокристалічних структур вимагає обґрунтувань.

У даному розділі представлені результати порівняльного аналізу умов отримання і структури метастабільних нанокристалічних фаз двох розглянутих типів, які утворюються при гартуванні з рідкого стану сплавів рідкісноземельного елементу La зі сріблом.

3.1. Діаграма стану системи La-Ag та інтервали складів досліджуваних сплавів

На рис. 3.1 наведена діаграма стану системи La–Ag [147], на якій стрілками позначені склади досліджуваних сплавів (0 – 50 ат.% Ag). У нижній частині рисунка відзначені інтервали складів, в яких при ГРС з максимальними швидкостями охолодження були виявлені метастабільні структурні стани.

Представлена діаграма стану характеризується наявністю перетворення евтектичного типу в середині досліджуваного інтервалу складів. Це перетворення відбувається в сплаві $\text{La}_{76,5}\text{Ag}_{23,5}$, в результаті чого кристалізується рівноважна суміш α -модифікації лантану з хімічною сполукою LaAg.

Для додаткового контролю вихідного фазового складу виплавлених зразків проводили металографічний аналіз мікрошліфів сплавів досліджуваної системи. На рис. 3.2 наведені фотографії мікроструктури до-, за- і евтектичного складів сплавів La-Ag.

В результаті швидкого гартування сплавів, розташованих поблизу низькотемпературного евтектичного перетворення, пригнічуються процеси кристалізації рівноважних фаз, які вимагають дифузійного перерозподілу компонентів. Таким чином, фіксуються або метастабільні кристалічні фази

вихідного хімічного складу, або рентгенівськи аморфні фази (РАФ), які дають розмиті дифракційні картини розсіювання рентгенівських променів.

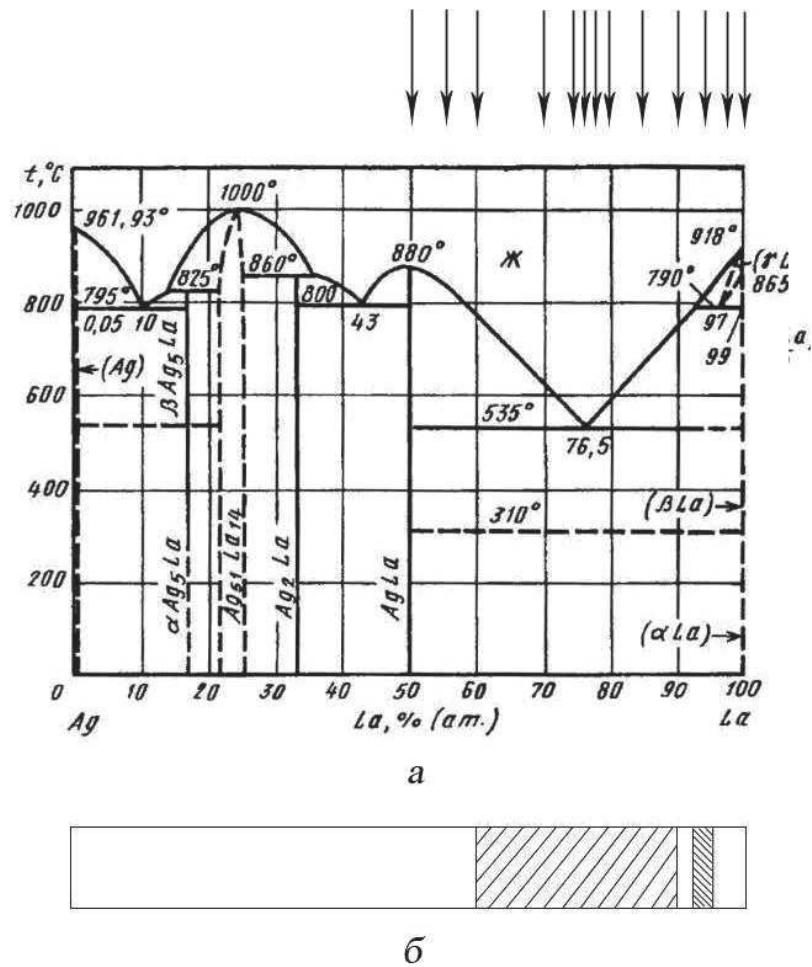


Рис. 3.1. Стабільна діаграма стану системи Ag-La [147] (а) та концентраційні інтервали виявлення метастабільних структурних станів при максимальних швидкостях ГРС (б)



а) La + 20 ат.% Ag

б) La + 23,5 ат.% Ag

в) La + 25 ат.% Ag

Рис. 3.2. Мікроструктури до- (а), евтектичного (б) і заевтектичних (в) складів сплавів системи La-Ag ($\times 250$)

На рис. 3.1, б вказані концентраційні інтервали виявлення метастабільних структурних станів в швидкозагартованих сплавах системи La-Ag. Видно, що ці фази утворюються поблизу точки евтектичного перетворення.

Для більш детального дослідження процесів формування структури в зазначених на рис.3.1, б концентраційних інтервалах були виконані структурні дослідження швидкозагартованих фольг в залежності від складу сплаву і швидкості охолодження розплаву. В результаті виконаних досліджень було виявлено ряд метастабільних кристалічних фаз, умови утворення яких розглянуті нижче.

3.2. Структура і фазовий склад швидкозагартованих сплавів La-Ag в залежності від концентрації срібла і швидкості охолодження

На рис. 3.3 представлені результати рентгенофазового аналізу швидкозагартованих сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 10 - 40$ ат.%) заданої товщини $l = 45$ мкм ($v \approx 5 \cdot 10^5$ К/с). Профілі наведених дифракційних картин свідчать про те, що в результаті гартування з рідкого стану в структурі досліджуваних зразків утворюється метастабільна ОЦК-фаза, яка, в залежності від складу і швидкості охолодження розплаву, може бути отримана як в чистому вигляді (рис. 3.3 а), так і в суміші з аморфної складової (рис. 3.3 б) або з рівноважними евтектичними фазами (рис. 3.3 в).

У сплавах, які містять (22 – 25) ат.% срібла і на діаграмі стану розташовуються поблизу точки евтектичного перетворення, ОЦК-фаза утворюється при мінімальних швидкостях охолодження $v \approx (2 - 5) \cdot 10^4$ К/с, які досягаються в фольгах товщиною $l = (80 - 100)$ мкм. Зі збільшенням швидкості охолодження концентраційний інтервал виявлення ОЦК-фази розширюється, а при екстремальних режимах ГРС ($v > 3 \cdot 10^7$ К/с, $l < 5$ мкм) простягається від 10 до 40 ат. % Ag.

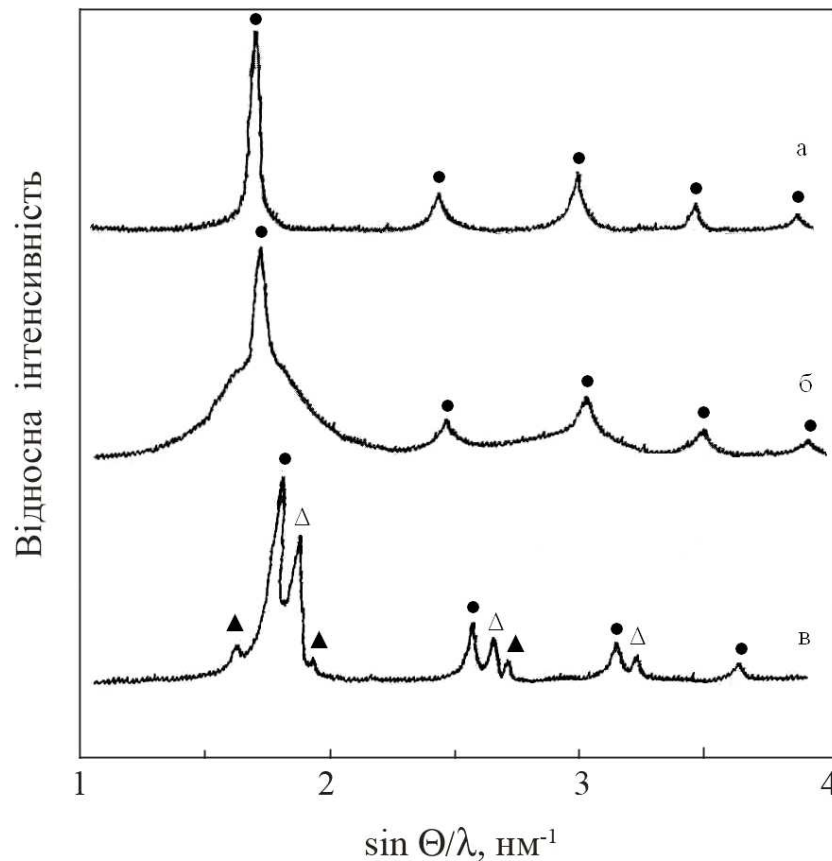


Рис. 3.3. Дифрактограми швидкозагартованих фольги сплавів La-Ag товщиною $l \approx 45$ мкм ($\nu_- \approx 5 \cdot 10^5$ K/c): а – $\text{La}_{85}\text{Ag}_{15}$; б – $\text{La}_{76.5}\text{Ag}_{23.5}$; в – $\text{La}_{60}\text{Ag}_{40}$; ● – метастабільна ОЦК-фаза; ▲ – $\beta\text{-La}$; Δ – LaAg

В окремому блоці експериментальних досліджень вивчалася залежність структури швидкозагартованих стрічок сплавів La-Ag від швидкості охолодження. Результати рентгенографічного аналізу швидкозагартованих фольги евтектичного сплаву $\text{La}_{76.5}\text{Ag}_{23.5}$ наведені на рис. 3.4.

В межах області виявлення ОЦК-фаза фіксується в певному інтервалі швидкостей охолодження, обмеженому нижнім (ν_k) і верхнім (ν'_k) критичними значеннями. При швидкостях охолодження нижчих за ν_k швидкозагартовані фольги зберігають рівноважний фазовий склад: $\beta\text{-La} + \text{LaAg}$ (рис. 3.4 а). Звідси випливає, що величина ν_k має сенс швидкості охолодження, при якій пригнічуються процеси дифузійного перерозподілу компонентів, необхідні для утворення суміші евтектичних фаз. При $\nu = \nu_k$ кристалізація сплавів

здійснюється по кінетично більш вигідному шляху, тобто з утворенням метастабільної ОЦК-фази вихідного хімічного складу (рис. 3.4 б). Подальше підвищення швидкості ГРС супроводжується спочатку частковим (рис. 3.4 в), а потім (при $\nu \geq \nu'_k$) вже й повним (рис. 3.5 г) пригніченням процесів кристалізації ОЦК-фази. Таким чином, верхнє граничне значення ν'_k має сенс критичної швидкості охолодження, при якій зникають фізичні передумови для здійснення процесу поліморфної кристалізації (під поліморфною кристалізацією мається на увазі процес утворення кристалів, які зберігають склад материнської фази [143]), і фіксується аморфний стан сплавів.

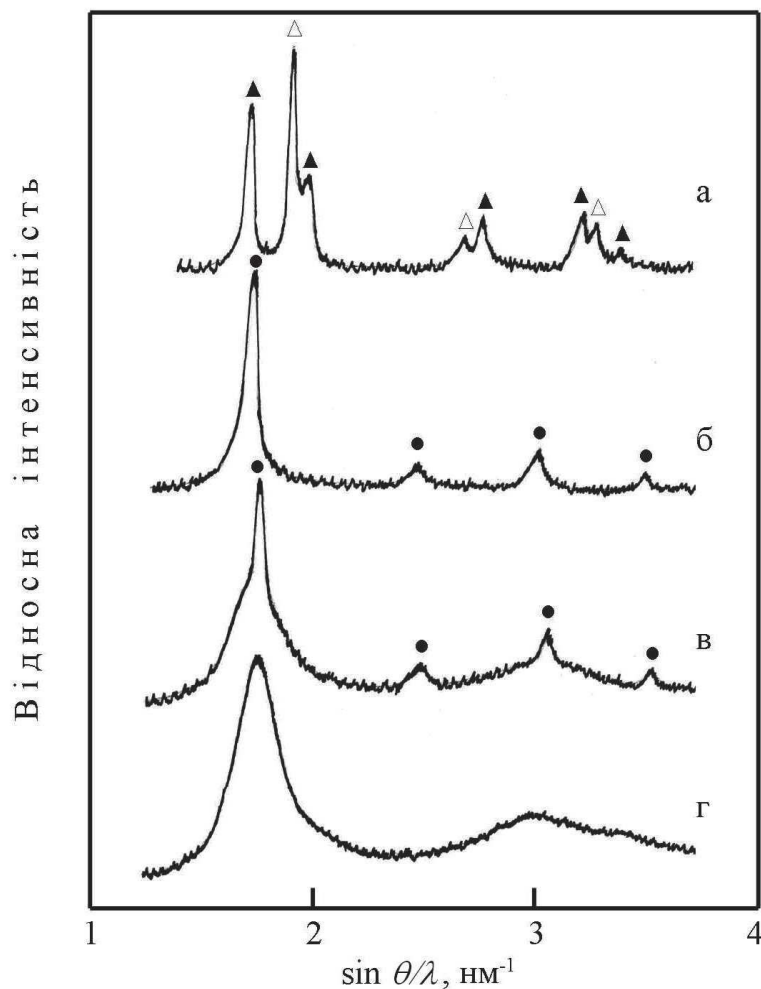


Рис. 3.4. Зміна дифракційних картин сплаву $\text{La}_{76.5}\text{Ag}_{23.5}$ в залежності від швидкості охолодження розплаву ν (K/c): а – $< 10^3$; б – $\sim 10^4$; в – $10^4 - 10^5$; г – $> 10^5$; $\blacktriangle$ – β -La; $\triangle$ – LaAg, $\bullet$ – метастабільна ОЦК-фаза

Значення критичних швидкостей гартування ν'_k і ν''_k наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Умови отримання метастабільної ОЦК-фази в швидкозагартованих сплавах La-Ag

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

З представлених даних видно, що в сплавах, за складом близьких до евтектичних, формування рівноважних і метастабільної кристалічних фаз унеможлиблюється при швидкостях охолодження $\sim 5 \cdot 10^4$ К/с ($l \approx 100$ мкм) і $4 \cdot 10^5$ К/с ($l \approx 50$ мкм), відповідно. Однак на границях досліджуваного концентраційного інтервалу метастабільні стани (ОЦК- та аморфна фази) фіксуються тільки при швидкостях охолодження $\sim 10^7$ К/с, близьких до максимальних для використовуваного в роботі методу ГРС.

3.3. Метастабільна ОЦК-фаза в сплавах $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 10 - 40$ ат.%)

Величину питомого атомного об'єму V метастабільної ОЦК-фази розраховували за періодами решітки, знайденими під час розшифровки рентгенограм продуктів ГРС. Бачимо, що для усіх досліджуваних сплавів значення V корелюють з лінійної концентраційної залежністю, побудованою за кристалографічними параметрами La і однієї з рівноважних фази системи La-Ag – стійкої хімічної сполуки LaAg (рис. 3.5).

Звідси витікає, що метастабільна ОЦК-фаза має широку область гомогенності і при гартуванні з рідкого стану кристалізується поліморфно, тобто зберігаючи початковий склад сплаву. Оціночні значення розмірів зерен цієї фази, розраховані за інтегральною шириною максимуму (110) [132], складають $\sim 20 - 25$ нм і є значно меншими у порівнянні з мікромасштабними структурами, які зазвичай фіксуються в продуктах ГРС.

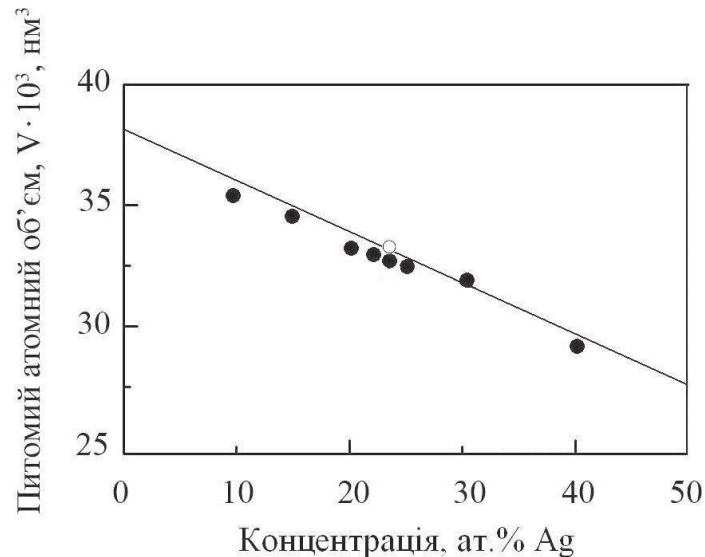


Рис. 3.5. Концентраційні залежності питомих атомних об'ємів рівноважних фаз системи La-Ag (пряма лінія) і метастабільної ОЦК-фази, отриманої методом ГРС (●) та нагріванням аморфних фольг (○)

Уточнені розміри зерен метастабільної ОЦК-фази, розраховані методом моментів [134], складають $30 - 50$ нм. Це означає, що на величину дійсного уширення першого максимуму дифракційних картин швидкозагартованих сплавів впливає інструментальна похибка, а також мікрвикривлення кристалічної ґратки, характерні для продуктів ГРС.

Правильність проведених розрахунків підтверджують також результати електронно-мікроскопічного аналізу швидкозагартованих фольг (рис. 3.6).

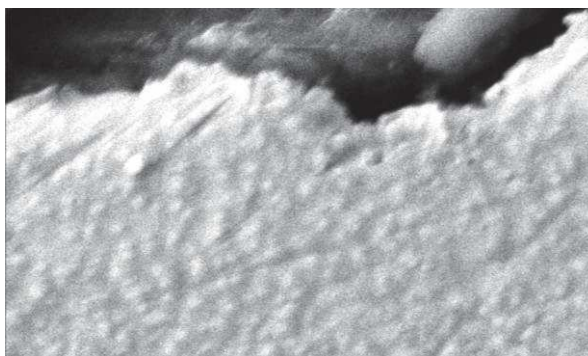


Рис. 3.6. Мікроструктура швидкозагартованих фольг сплаву $\text{La}_{75}\text{Ag}_{25}$ ($l = 50$ мкм), що містить метастабільну ОЦК-фазу

3.4 Структура швидкозагартованих сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 5 - 8$ ат.%)

Незвичайний характер дифракційних картин спостерігається для швидкозагартованих сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 5 - 8$ ат.%). На рис. 3.7 зображено дифрактограми швидкозагартованих сплавів La-Ag з малим (<10 ат.%) вмістом срібла.

Як видно з рисунку, профілі дифракційних кривих відрізняються сильною розмитістю максимумів інтерференції, яка найбільш помітна в концентраційному інтервалі $5 - 7$ ат.% Ag. В результаті уширення, накладення і взаємного перекриття дифракційних максимумів існуючих в структурі фаз на дифрактограмах в інтервалі значень $\sin \theta/\lambda = 1,4 - 2,2 \text{ нм}^{-1}$ залишається тільки один дифузний максимум інтенсивності. Оціночні (ефективні) розміри кристалітів L , розраховані за співвідношенням Селякова-Шеррера [132], для всіх досліджуваних сплавів складають $3,5 - 5,5 \text{ нм}$. Втім, оцінені таким чином величини L позбавлені суворого фізичного сенсу, оскільки дифузні гало на рентгенограмах формуються за рахунок злиття або часткового перекриття декількох ліній різних фаз, які окремо мали б набагато меншу ширину. Тому наведені вище значення L слід розцінювати лише як порівняльну характеристику ступеня дифузності дифракційної картини.

Більш детальне вивчення змін дифракційних кривих в залежності від складу сплаву і швидкості охолодження приводить до висновку, що найбільш

імовірною структурною моделлю досліджуваних рентгенівськи аморфних фаз (РАФ) є ультрадисперсна суміш ГЦК-модифікації La з метастабільною ОЦК-фазою, в якій міститься мінімально можлива кількість срібла (10 ат.%).

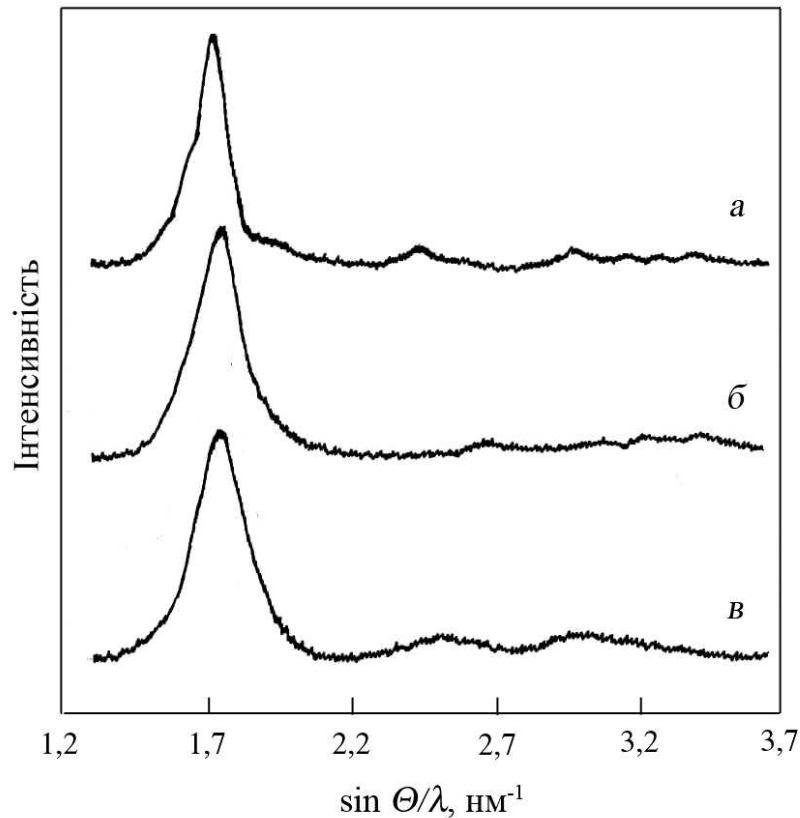


Рис. 3.7. Дифракційні картини рентгеноаморфних фаз в сплавах La з малим вмістом срібла (до 10 ат.%), отриманих гартуванням з рідкого стану зі швидкостями охолодження $\sim 5 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$ K/с: а – $\text{La}_{95}\text{Ag}_5$; б – $\text{La}_{94}\text{Ag}_6$; в – $\text{La}_{92}\text{Ag}_8$

Для підтвердження цієї гіпотези було використано метод розмивання рентгенограм, докладно описаний у розділі 2. З його допомогою теоретично розраховували дифракційні картини суміші нанокристалів ГЦК- і ОЦК-фаз, варіюючи розміри і об'ємні частки фазових складових. Також враховували ефект зміщення максимумів інтенсивності ГЦК-модифікації La, який проявляється внаслідок накопичення дефектів кристалічної решітки, що виникають в процесі ГРС. Отримані теоретично криві порівнювали з

експериментальними дифрактограмами рентгеноаморфних сплавів La з малою кількістю срібла. Для ілюстрації на рис. 3.8 наведено штрих-рентгенограми ГЦК- (а) і ОЦК-фаз (б) сплавів системи La-Ag, а також дифрактограми швидкозагартованого сплаву $\text{La}_{94,5}\text{Ag}_{5,5}$, отримані методом теоретичного розмивання рентгенограм (в) та експериментально (г).

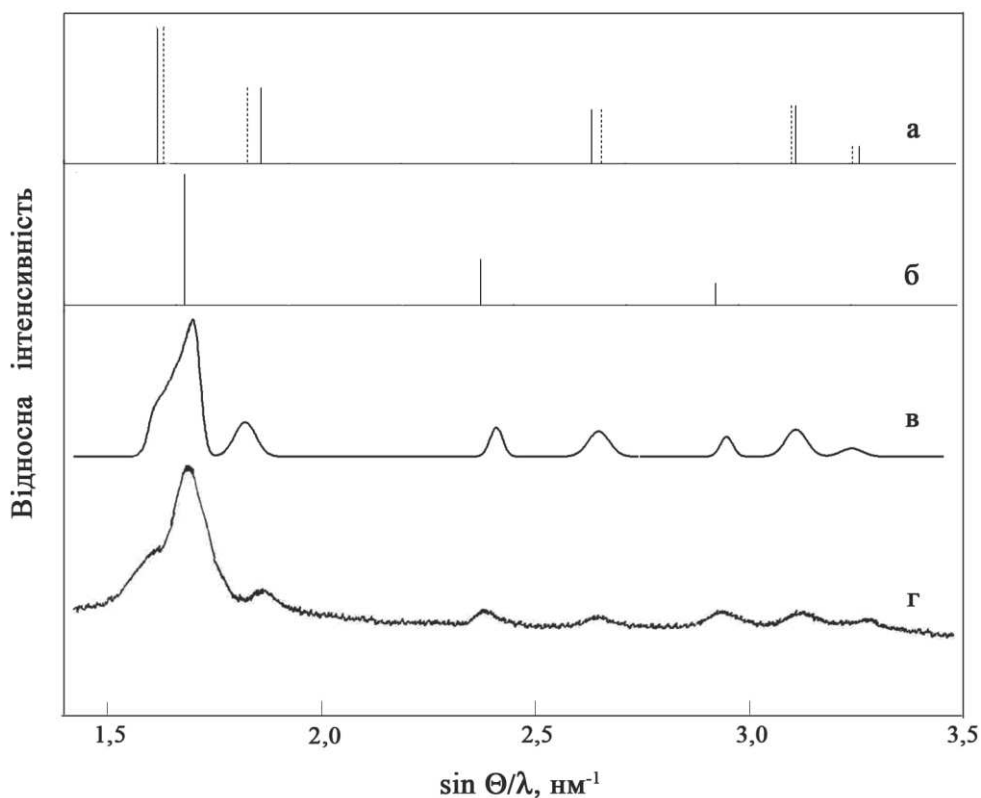


Рис. 3.10. Штрих-рентгенограми ГЦК- (а) та ОЦК-фаз (б) для сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x < 10$ ат.%). Теоретична (в) і експериментальна (г) дифракційні картини швидкозагартованого сплаву $\text{La}_{94,5}\text{Ag}_{5,5}$.

Як видно з рисунка, теоретично розрахована і експериментальна рентгенограми добре узгоджуються між собою. Таким чином, шляхом підбору розмірів кристалітів і об'ємних часток ГЦК- і ОЦК-фаз можна досить коректно інтерпретувати структуру РАФ в сплавах La-Ag, що містять до 10 ат.% Ag. Відповідні кількісні параметри структурної моделі наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Результати моделювання структури рентгеноаморфних фаз в швидкозагартованих сплавах системи La-Ag

Сплав	Концентрація, ат.% Ag	Кількісні параметри моделі					
		ГЦК-фаза			ОЦК-фаза		
		a , нм	L , нм	ν	a , нм	L , нм	ν
La-Ag	5,0	0,5304	5,4	0,65	0,413	6,5	0,35
	6,0	0,5304	6,0	0,53	0,412	6,0	0,47
	8,0	0,5305	6,8	0,40	0,414	5,2	0,60

Видно, що для всіх досліджуваних сплавів структура рентгенівськи аморфних фаз, що фіксуються в швидкозагартованих фольгах з вмістом (5 – 8) ат.% Ag, може бути описана сумішшю ГЦК- і ОЦК-фаз, з розмірами кристалів від 5,0 до 7,2 нм.

Таким чином, за результатами проведеного структурного аналізу швидкозагартованих сплавів лантану з вмістом срібла до 10 ат.% можна зробити висновок, що в розглянутому концентраційному інтервалі відбувається перехід від щільноупакованого політипу лантану до метастабільної ОЦК-фази. Проміжною стадією цього переходу є двофазна нанокристалічна суміш, яка і дає дифузну картину розсіювання рентгенівських променів. Такі структури утворюються при екстремальних режимах швидкого гартування, що дозволяє класифікувати їх як первинні нанокристалічні фази.

3.5. Термічна стійкість аморфних сплавів La-Ag і послідовність структурних перетворень при їх нагріванні

Як було сказано вище, в умовах швидкого гартування зі швидкостями охолодження, які перевищують верхнє порогове значення ν'_k сплави $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 10 - 40$ ат.%) тверднуть, набуваючи структури, типової для металевих стекол. Для визначення термічної стійкості аморфних фаз у досліджуваних сплавах та послідовності їх перетворень при нагріві використовували

комбінацію методів резистометричного аналізу, диференційної скануючої калориметрії та рентгенофазового аналізу. Результати виконаних досліджень наведені на рис. 3.9, 3.10 на прикладі сплаву евтектичного складу $\text{La}_{76,5}\text{Ag}_{23,5}$.

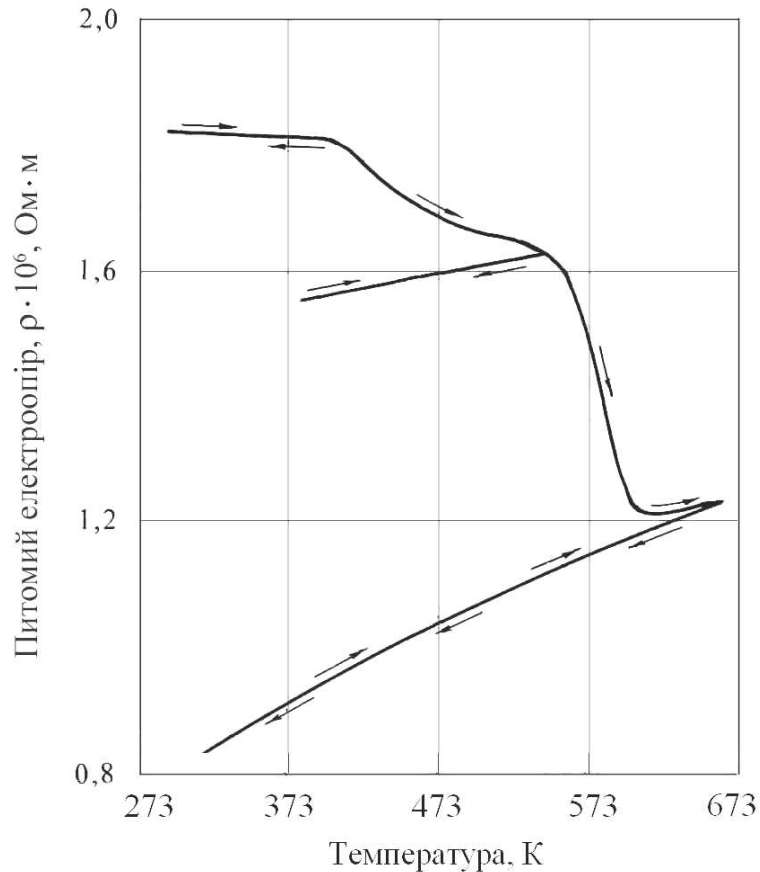


Рисунок 3.9. Температурна залежність ПЕО, отримана при безперервному нагріванні швидкозагартованого аморфного сплаву $\text{La}_{76,5}\text{Ag}_{23,5}$

Як видно з наведених політерм ПЕО та ДСК-кривих, нагрів аморфних фольг досліджуваного сплаву зі швидкістю $\nu_+ = 8 \cdot 10^{-2} \text{ K/s}$ супроводжується двома етапами необоротного падіння ПЕО та утворенням двох екзотермічних максимумів на кривих ДСК (тобто відбувається дві стадії структурних перетворень). Встановлено, що на першій стадії відбувається кристалізація метастабільної ОЦК-фази, тобто тієї самої фази, яка кристалізується при докритичних швидкостях охолодження розплаву $\nu_k < \nu < \nu'_k$. Однак розміри кристалітів метастабільної ОЦК-фази, утвореної при нагріванні аморфних

зразків, є набагато меншими ($\sim 6 - 8$ нм) у порівнянні з розмірами кристалітів цієї ж фази, утвореної гартуванням з розплаву.

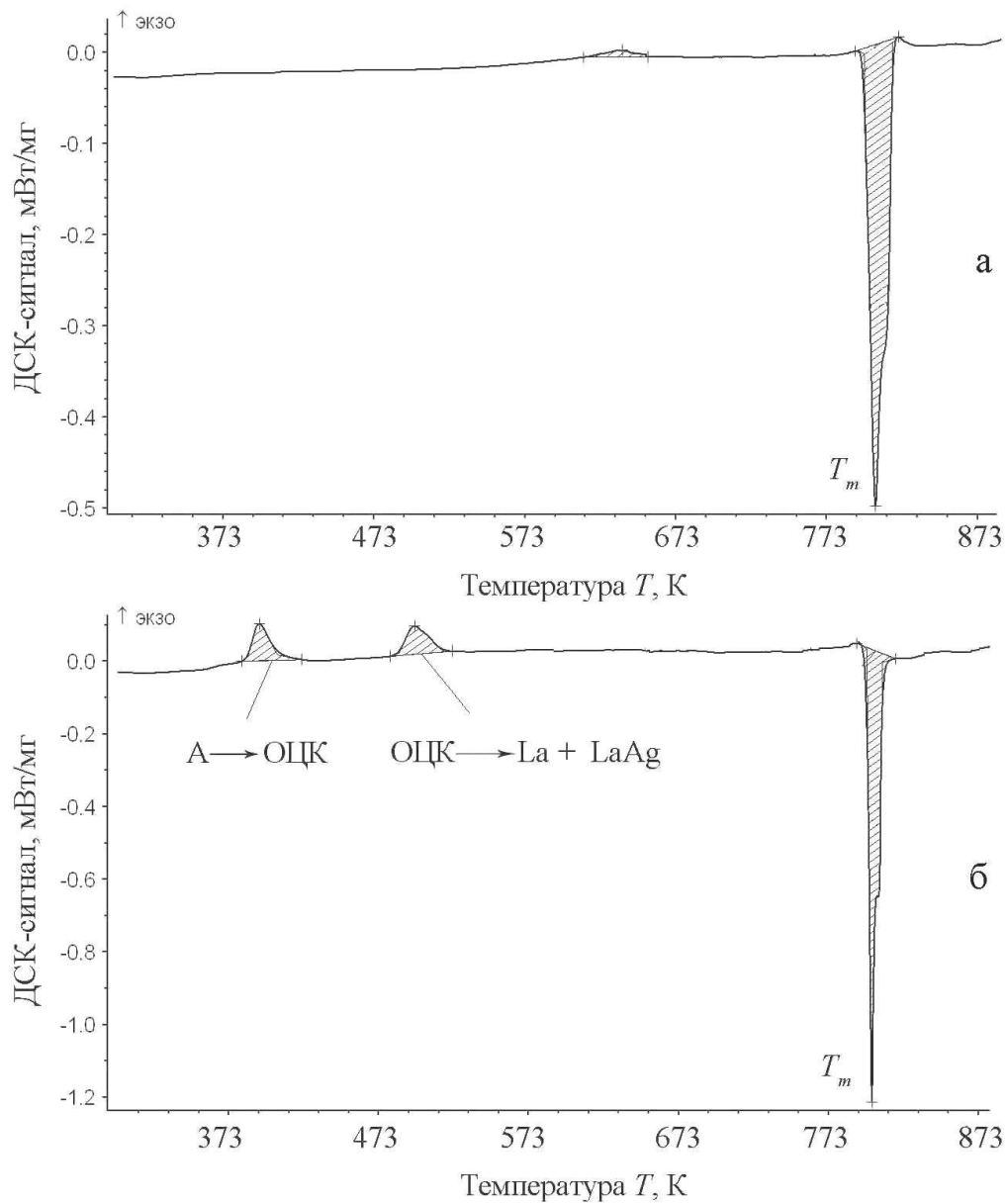


Рисунок 3.10. ДСК-криві масивного зразка (а) та швидкозагартованої аморфної плівки сплаву $\text{La}_{76.5}\text{Ag}_{23.5}$

Треба відзначити той факт, що нагрів однофазних аморфних зразків вище температури T_k призводить не тільки до початку необоротного зниження ПЕО, а й зміни його знаку з негативного на позитивний, що свідчить про якісну зміну структурного стану досліджуваних фольг.

Таблиця 3.3. Результати резистометричного і рентгенофазового аналізів структурних перетворень, які відбуваються при нагріванні аморфного сплаву $\text{La}_{76.5}\text{Ag}_{23.5}$

$\rho_a \cdot 10^6$, Ом·м	$\frac{\rho_a}{\rho_e}$	$\frac{T_K}{T_L}$	T_+ , К	T_i , К		Фазовий склад після нагріву	ΔT_α , К	$\alpha \cdot 10^4$, К ⁻¹
				$i = 1$	$i = 2$			
1.81	2.2	0.46	358	398	493	Аморфна фаза	298 – 358	-0.52
			398			ОЦК ($a = 0.401$ нм)	318 – 398	1.4
			653			$\beta\text{-La} + \text{LaAg}$	513 – 643	8.9
			653			— — —	318 - 433	9.4

Другий етап перетворень протікає при більш високих температурах (533 – 633 К) і супроводжується майже повним зникненням надлишкового електроопору швидкозагартованих зразків. Після завершення цього етапу питомий електроопір досягає мінімальних значень, а потім залежність $\rho(T)$ демонструє характерне для металевих матеріалів збільшення ПЕО зі зростанням температури і з задовільною точністю відтворюються при багаторазовому проходженні циклів нагріву та охолодження. Загалом, нагрів аморфних фольг сплаву $\text{La}_{76.5}\text{Ag}_{23.5}$ супроводжується сумарним зниженням питомого електроопору більш ніж у 2 рази.

Для встановлення природи перетворень, що обумовлюють описані етапи незворотного зменшення ПЕО на політермі $\rho(T)$, дослідимо більш докладно результати структурних досліджень сплаву $\text{La}_{76.5}\text{Ag}_{23.5}$ (рис. 3.11).

На першому етапі перетворень аморфна фольга (рис. 3.11а) кристалізується з утворенням метастабільної ОЦК-фази вихідного хімічного складу (рис. 3.11б) з періодом решітки $a = 0,401$ нм. Поліморфна кристалізація починається при температурі T_K , при якій спостерігається збільшення абсолютного значення і зміна знака температурного коефіцієнта електроопору α на протилежний (таблиця 3.3). На фінальній стадії перетворень метастабільна

ОЦК-фаза розпадається на суміш рівноважних фаз: β -La і сполуки LaAg (рис. 3.11в).

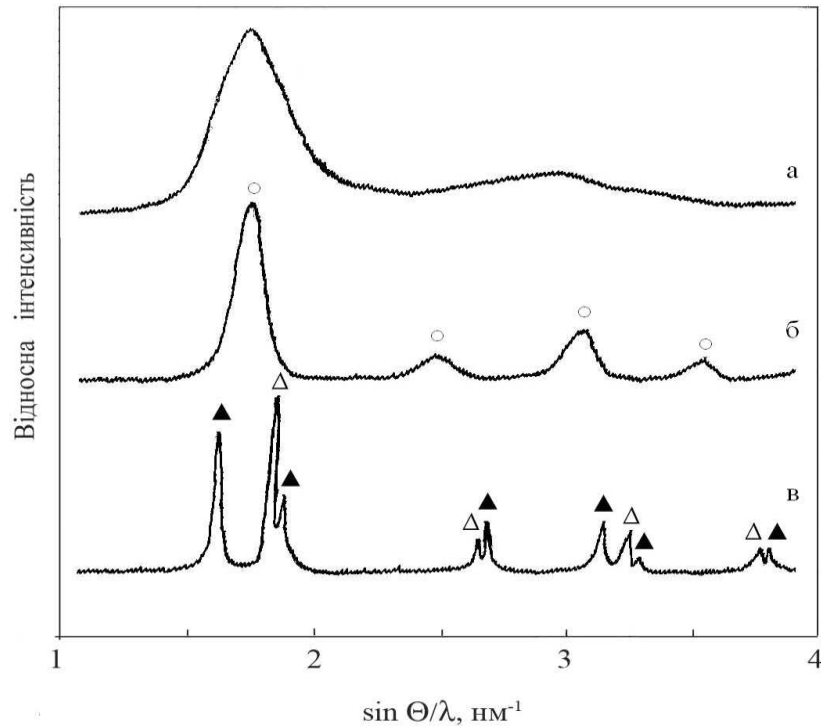


Рис. 3.11. Дифрактограми швидкозагартованих ($\nu \approx 7 \cdot 10^5$ К/с) фольг сплаву $\text{La}_{76.5}\text{Ag}_{23.5}$, які нагрівали до різних температур: а – 353 К; б – 423 К; в – 673 К; ○ – метастабільна ОЦК-фаза; ▲ – β -La; Δ – LaAg

Результати проведених досліджень свідчать про те, що при гартуванні з рідкого стану зі швидкостями охолодження $\nu_{\kappa} < \nu < \nu'_{\kappa}$ в сплавах $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 10 - 40$ ат.%) фіксується метастабільна нанокристалічна ОЦК-фаза вихідного складу. Ця ж фаза може бути отримана на ранній стадії структурних перетворень, обумовлених нагріванням швидкозагартованих аморфних фольг, причому, в останньому випадку ОЦК-фаза відрізнятиметься значно меншими розмірами кристалітів. Для з'ясування взаємозв'язку і відмінностей структур, одержаних в умовах ГРС і нагрівання аморфних сплавів, на рис. 3.12 зображена діаграма "температура – час – перетворення" (ТЧП), що відображає найбільш ймовірне для сплавів системи La-Ag співвідношення швидкостей охолодження

для кристалізації суміші рівноважних евтектичних фаз (крива 1) і метастабільної ОЦК-фази (крива 2).

На рисунку наведено також схеми кривих охолодження зі швидкостями v_k і v'_k , при яких стає неможливою кристалізація рівноважних і метастабільної фаз, відповідно.

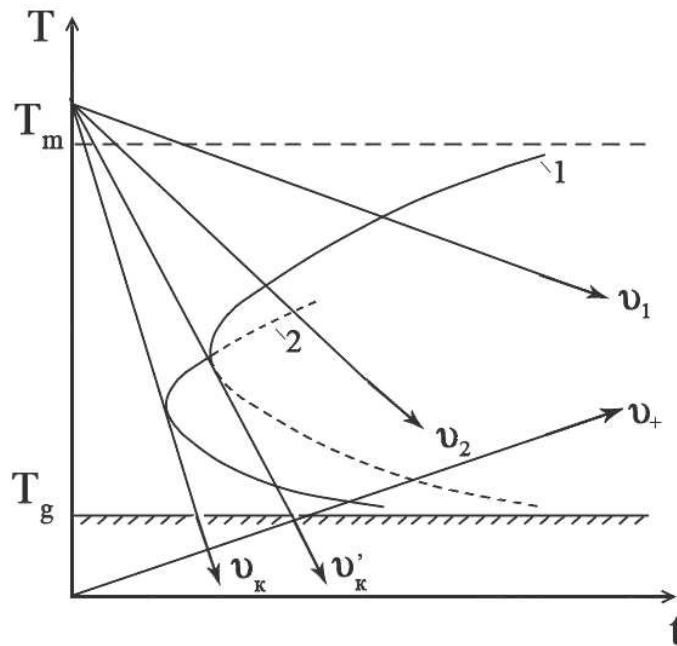


Рис. 3.12. Гіпотетична ТЧП-діаграма для сплавів La-Ag, які аморфізуються в умовах гартування з рідкого стану: 1 – "С-крива", яка відповідає формуванню суміші рівноважних фаз; 2 – "С-крива", яка відповідає поліморфній кристалізації метастабільної ОЦК-фази

Як видно з рисунка, при невисоких швидкостях охолодження ($v_1 < v_k$) кристалізація розплаву (L) відбувається відповідно до діаграми стану системи La-Ag, в результаті чого структура набуває рівноважної будови у вигляді суміші β -La і сполуки LaAg. Підвищення швидкості охолодження розплаву до значень $v_k < v_2 < v'_k$ призводить до того, що гетерофазна кристалізація, яка потребує суттєвого перерозподілу компонентів, стає менш конкурентоспроможним процесом у порівнянні з поліморфною кристалізацією метастабільної ОЦК-фази. Якщо ж швидкість ГРС перевищує критичну

величину v'_k , процеси кристалізації практично повністю пригнічуються, розплав переохолоджується нижче температури склування T_g і твердне у некристалічному вигляді.

Процеси кристалізації ОЦК-фази в умовах ГРС відбуваються при глибоких переохолодженнях розплаву, які гарантують високі значення частоти зародкоутворення. З іншого боку, температура перетворення $L \rightarrow$ ОЦК значно перевищує точку T_g , що створює необхідні умови для росту утворених зародків, і формування структури, типової для продуктів швидкого гартування.

Представлену на рис. 3.12 кінетичну ТЧП-діаграму можна використовувати також для аналізу структурних перетворень, що відбуваються при нагріванні з деякою заданою швидкістю v_+ попередньо аморфізованих сплавів. Видно, що в даному випадку першим перетворенням, яке починається відразу ж після розсклування аморфної структури при температурі T_g , є кристалізація метастабільної ОЦК-фази. Оскільки перетворення відбувається поблизу точки склування в умовах високої в'язкості, то процеси дифузійно-контрольованого росту кристалів будуть значною мірою пригнічені, в результаті чого сформовані кристали ОЦК-фази зберігають нанорозміри.

Висновки до розділу 3

1. Дослідженнями структури продуктів ГРС в сплавах $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0 - 50$ ат.%) виявлено наступні метастабільні фази:

- метастабільна μ -модифікація La, яка утворюється при швидкостях охолодження понад $2 \cdot 10^5$ К/с та має семишарову гексагональну решітку з послідовністю чергування атомних шарів АВАСАВС...;

- метастабільна ОЦК-фаза вихідного хімічного складу з ефективними розмірами зерен 30 – 50 нм, що кристалізується в сплавах з вмістом срібла від 10 до 40 ат.% в інтервалі швидкостей охолодження $v_k < v < v'_k$;

- фаза зі структурою, типовою для металевих стекол, яка фіксується при значеннях $x = 10 - 40$ ат.% та швидкостях гартування з рідкого стану $v > v_k$;

- нанокристалічна суміш ГЦК β -La та метастабільної ОЦК-фази з вмістом 10 ат.% Ag, що виявляється рентгенографічно в інтервалі значень $x = 5 - 8$ ат.% при $v \approx 10^7$ К/с.

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

3. З використанням кінетичної ТЧП-діаграми пояснені особливості поліморфної кристалізації метастабільної ОЦК-фази в умовах ГРС і відігрівання швидкозагартованих аморфних фольг, які обумовлюють відмінності розмірів зерен досліджуваної фази, що спостерігалися експериментально.

РОЗДІЛ 4

АНАЛІЗ КІНЕТИКИ КОНКУРЕНТНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ЛАНТАНА ПРИ ШВИДКОМУ ОХОЛОДЖЕННІ РОЗПЛАВУ

4.1. Структура швидкозагартованого лантану

За даними довідкової літератури [148], лантан є поліморфним металом, який має три рівноважні модифікації (табл. 4.1).

Таблиця 4.1. Структура і температурні інтервали стійкості алотропічних модифікацій лантану

Метал	Модифікація	Структурний тип	Інтервал стійкості, К	Періоди решітки, нм	
				<i>a</i>	<i>c</i>
La	γ	ОЦК (A2)	1134 ÷ 1193	0,426	1,2144
	β	ГЦК (A1)	583 ÷ 1134	0,5305	
	α	ПГК (A3')	< 583	0,3722	

При повільному охолодженні розплавленого лантану фіксується високотемпературна γ -модифікація металу з ОЦК-решіткою ($a=0,426$ нм). Ця модифікація є стійкою у відносно вузькому температурному інтервалі (1134 – 1193 К). після проходження нижньої границі інтервалу своєї стійкості вона трансформується в β -модифікацію з ГЦК-решіткою ($a = 0,5305$ нм), яка існує при температурах 1134 – 583 К. При більш низьких температурах (< 583 К) лантан зазнає ще одного поліморфного перетворення, в результаті якого формується щільноупакована α -модифікація з чотиришаровою гексагональною ґраткою ($a = 0,3722$ нм, $c = 1,2144$ нм). У табл. 4.1 такий структурний тип решітки позначається як подвійний гексагональний компактний (ПГК).

Наявність декількох щільноупакованих модифікацій кристалічної речовини називається політіпізмом. Отже, лантан, як і багато інших рідкісноземельних елементів (Nd, Ce, Pr), є політипним металом.

Грунтуючись на уявленнях про політіпізм і довідкових даних про температурні інтервали стійкості різних поліморфних модифікацій лантану ([148], табл. 4.1), можна припустити, що при повільному охолодженні до кімнатної температури структура La повинна складатися з суміші двох щільноупакованих модифікацій: ПГК α -La та деякої кількості ГЦК β -La. При швидкому охолодженні розплавів поліморфних РЗМ формування первинної структури і твердофазні перетворення відбуваються в умовах тісної конкурентоспроможності політипних модифікацій, що може викликати кількісні та якісні зміни їх фазового складу. Так, за даними робіт [142, 149–151], при підвищенні швидкості охолодження до рівня $\sim (2 - 5) \cdot 10^5$ К/с в структурі Ce, Pr, Nd та La фіксується суміш ГЦК-модифікацій, що ініціюють кристалізацію, з метастабільним політипом (μ -E).

На рис. 4.1 наведені малокутові фрагменти дифракційних картин La, який піддавали різним видам термічної обробки [151]. У нижній частині рисунка наведено штрих-рентгенограми рівноважних щільноупакованих модифікацій La, отримані теоретичним розрахунком за параметрами решітки α - і β -La з урахуванням всіх факторів інтенсивності інтерференційних ліній.

В структурі масивних зразків лантану, повільно охолоджених від 773 К, сумісно зі стабільною при кімнатній температурі α -модифікацією спостерігається невелика кількість залишкового β -La (рис. 4.1, а). Це підтверджує висловлену вище гіпотезу про найбільш ймовірну внутрішню будову даного металу.

Гартування розплавленого лантану з високою швидкістю ($\sim 10^7$ К/с) супроводжується зміною профілю дифракційної кривої, на якій з'являється пара ліній середньої інтенсивності з міжплощинними відстанями 0,2899 нм і 0,2829 нм, які на рис. 4.1, б позначені стрілками.

Зниження швидкості охолодження до $\sim 2 \cdot 10^5$ К/с викликає помітне зниження інтенсивності нерозпізнаних ліній і посилення максимумів β -La (рис. 4.1, в). Після нагріву швидкозагартованих ($\sim 10^7$ К/с) фольг до 673 К та послідуєчій ізотермічній витримці протягом години ці парні лінії зникають, і дифракційна картина набуває первісного вигляду, характерного для суміші двох щільноупакованих модифікацій з домінуванням ГЦК β -La (рис. 4.1, г).

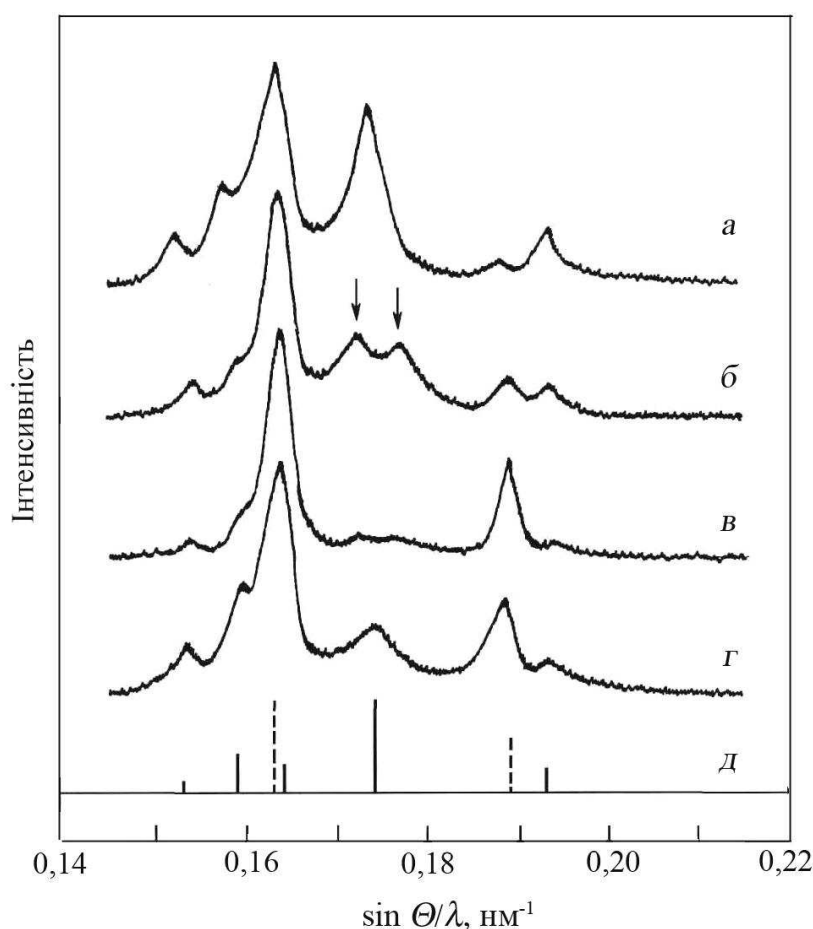


Рис. 4.1. Дифрактограми лантану після різних видів обробки: а – масивний зразок після відпалу при 773 К протягом 1 години з подальшим повільним ($3,3 \cdot 10^{-2}$ К/с) охолодженням; б, в – гартування з розплаву зі швидкостями охолодження $\sim 10^7$ К/с (б) і $\sim 2 \cdot 10^5$ К/с (в); г – швидкозагартована ($\sim 10^7$ К/с) фольга після годинного відпалу при температурі 673 К; д – штрих-рентгенограми рівноважних щільноупакованих модифікацій La: α -La (суцільні лінії) β -La (пунктирні лінії) [151]

Наведені експериментальні дані свідчать про те, що в результаті швидкого гартування в структурі лантану формується суміш рівноважної ГЦК-модифікації з його метастабільним структурним різновидом (μ -La), відносна кількість якого збільшується з ростом швидкості охолодження.

Утворення метастабільної μ -модифікації La можна пояснити таким чином: при глибоких переохолодженнях розплаву, які досягаються в умовах ГРС, інтервал стійкості ОЦК γ -La дуже короткий, і процес кристалізації ведуть кристали високотемпературної ГЦК модифікації. З літературних джерел [142] відомо, що при кристалізації щільноупакованих металів в нерівноважних умовах швидкого гартування, в їх структурі виникають дефекти упаковки. Якщо концентрація цих дефектів досягає деякого критичного рівня і вони розташовуються з суворою періодичністю, кристалічна решітка зазнає якісних змін, тобто виникає новий тип кристалічної ґратки.

За таким механізмом можна отримати безліч щільноупакованих структур різних типів, вводячи у структуроутворюючу ГЦК-модифікацію різні типи дефектів упаковки та чергуючи варіанти їх періодичності. Відповідно, таким самим чином можна побудувати метастабільні політипи, які утворюються в умовах ГРС. Так, на рис 4.2 у якості прикладу наведено схеми трансформації ГЦК-решітки β -La у семишарову гексагональну компактну ґратку 7R метастабільної модифікації μ -La.

Видно, що структура μ -La утворюється за рахунок виникнення в базовій решітці з послідовно чергованими щільноупакованими атомними площинами ABC... дефектів упаковки впровадження (на рис. 4.2 ці дефекти схематично позначені стрілками), які повторюються через кожні 6 атомних шарів. Таким чином, отримуємо послідовність чергування атомних шарів ABACABC..., відповідну 7R-решітці метастабільної μ -модифікації лантану.

Можливість здійснення запропонованої схеми перебудови кристалічної решітки La (ГЦК ABC ... $\rightarrow$ 7R: ABACABC ...) підтверджується результатами моделювання структури швидкозагартованого лантану, згідно з якими вона

являє собою суміш метастабільної μ -модифікації з граткою 7R з деякою кількістю базової β -модифікації [151].

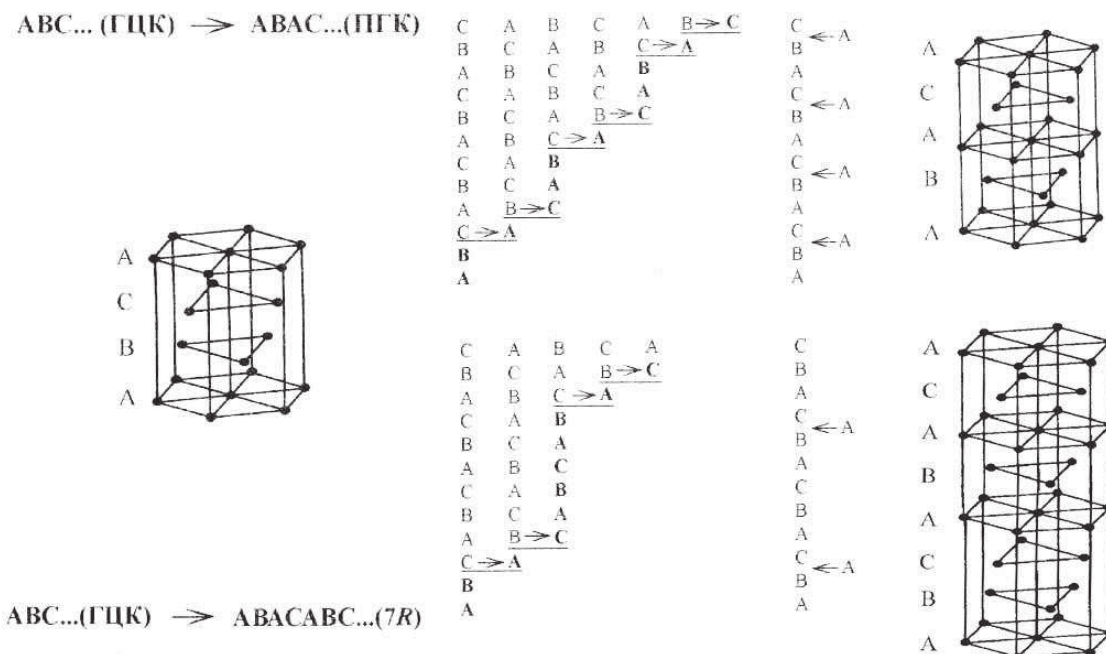


Рис. 4.2. Схема перетворення ГЦК-решітки (рівноважна β -модифікація) у ПГК- (рівноважна α -модифікація) та 7R-решітку (метастабільна μ -модифікація)

4.2. Модель утворення метастабільної модифікації La при гартуванні з рідкого стану

Результати експериментальних досліджень швидкоохолоджених фольг лантана та викладені в роботі [151] міркування авторів з приводу можливого механізму утворення його метастабільної модифікації дозволяють запропонувати модель конкурентної кристалізації тонких (1 – 150 мкм) шарів металу, сутність якої пояснює рис. 4.3.

Як видно з наведеної схеми, на стадії зародження у переохолодженому розплаві (L) виникають центри кристалізації двох рівноважних модифікацій лантана з ОЦК (γ) та ГЦК (β) решітками. На користь цього припущення свідчить мала протяжність температурного інтервалу стійкості γ -модифікації

(1193 – 1134) К, а також результати термографічних вимірювань [13], згідно з якими в методах ГРС максимальні переохолодження розплавів сягають декількох сотень градусів.

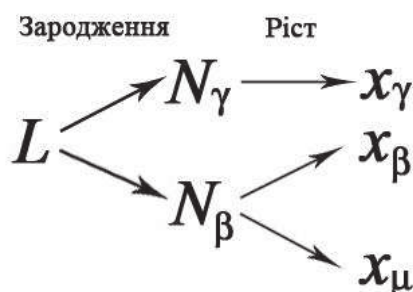


Рисунок 4.3. Схема процесів конкурентної кристалізації La

В процесі росту зародків γ -La формується деяка частка перетвореного об'єму x_γ . Що стосується центрів кристалізації щільноупакованої β -модифікації, припустимо, що певна їх частина росте із збереженням базової ГЦК-решітки, формуючи частку закристалізованого об'єму x_β , у той час як друга частина цих зародків на стадії росту зазнає політичного перетворення ГЦК $\rightarrow$ 7R, наслідком якого є утворення об'ємної частки x_μ метастабільної модифікації. Відносні внески кожної з розглянутих у моделі фаз у загальну частку перетвореного об'єму x пов'язані з об'ємною часткою залишкової рідкої фази x_L співвідношенням:

$$x_\gamma + x_\beta + x_\mu + x_L = 1. \quad (4.1)$$

Для визначення залежностей параметрів x_γ , x_β та x_μ від часу скористаємось результатами теоретичного аналізу кінетики конкурентної кристалізації, які наведені в п. 2.5 стосовно до моделі паралельного росту кристалів з імовірно розділених центрів. Це дозволяє для конкуруючих γ -, β - та μ -фаз в умовах нерівноважної кристалізації лантана записати такі рівняння:

$$x_\gamma(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t x_L(t') I_\gamma(t') \left[R_c^\gamma(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_\gamma(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (4.2)$$

$$x_\beta(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t x_L(t') \cdot (1 - q_\mu) \cdot I_\beta(t') \left[R_c^\beta(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_\beta(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (4.3)$$

$$x_\mu(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t x_L(t') \cdot q_\mu \cdot I_\beta(t') \left[R_c^\beta(t') + \int_{t'}^t x_L(t'') u_\mu(t'') dt'' \right]^3 dt'. \quad (4.4)$$

У розвиток раніше виконаних робіт припускали, що імовірність q_μ утворення решітки 7R залежить від двох факторів:

1) вона зростає зі збільшенням швидкості охолодження (зі зменшенням товщини шарів розплаву, відповідно);

2) вона зростає по мірі накопичення частки об'єму, зайнятого β -модифікацією, тобто збільшується з плином часу. Для формалізації названих факторів було запропоновано наступний вираз:

$$q_\mu = F(t) \exp(-l/l_k), \quad (4.5)$$

де l_k – критична товщина фольг, перевищення якої робить утворення μ -фази малоймовірним, $F(t) = (t - t_{bn}^\beta)/(t_e - t_{bn}^\beta)$ – фактор часу, де t_{bn}^β – час початку кристалізації β -модифікації, t_e – загальний час процесу кристалізації, t – поточний момент часу.

Оскільки, згідно з експериментальними даними, наведеними у роботі [151], дифракційні ознаки μ -La щезають в фольгах товщиною ~ 70 мкм, то саме це значення параметра l_k використовували при проведенні розрахункового аналізу кінетики конкурентної кристалізації стабільних (γ , β) та метастабільного (μ) політипів лантану.

4.3 Методи розв'язання рівнянь та наближення для розрахунків термодинамічних і кінетичних параметрів

Температурні умови кристалізації моделювали шляхом узгодженого чисельного розв'язання кінетичних рівнянь (4.2) – (4.4) з одновірними диференціальними рівняннями теплопровідності для тонких шарів розплаву (2.59), які охолоджуються на масивній мідній підкладці (2.60), а також граничними умовами (2.61) – (2.66), які задають товщину плівки розплаву, початкову температуру плівки і підкладки і умови теплообміну плівки з навколишнім середовищем і холодильником.

Температурні залежності параметрів I , u , R_c задавали формулами класичної теорії кристалізації для механізмів гомогенного зародження та нормального росту кристалів [82] з урахуванням ефекту нестационарного розподілення гетерофазних флуктуацій за розмірами [76].

Відомо, що кінетика кристалізації визначається швидкостями зародження та росту кристалів. Ці параметри, у свою чергу, залежать від термодинамічного стимулу кристалізації, тобто від різниці вільних енергій Гіббса між рідкою та твердою фазами. Величину енергетичного стимулу кристалізації високотемпературної ОЦК γ -модифікації La $\Delta G_{L\gamma}$ розраховували в припущенні лінійних температурних залежностей питомої теплоємності розплаву та фази, що кристалізується, за допомогою виразу:

$$\Delta G_{L\gamma} = \frac{\Delta H_m}{T_m} \Delta T_- - \Delta a (\Delta T_- - T \ln \frac{T_m}{T}) - \frac{\Delta b}{2} (\Delta T_-)^2, \quad (4.6)$$

де ΔH_m , T_m – відповідно, молярна теплота та температура плавлення металу [152]; $\Delta T_- = T_m - T$ – переохолодження розплаву; Δa , Δb – різниці коефіцієнтів, які задають температурні залежності питомої теплоємності металу у рідкому та твердому станах [153].

Для розрахунку різниці вільних енергій між розплавом та ГЦК β -модифікацією La використовували співвідношення:

$$\Delta G_{L\beta} = \Delta G_{L\gamma} - \Delta G_{\beta\gamma}, \quad (4.7)$$

де $\Delta G_{\beta\gamma}$ – різниця вільних енергій двох рівноважних модифікацій лантану.

В свою чергу, величину $\Delta G_{\beta\gamma}$ визначали за рівнянням, подібним до (4.6), через значення температури $T_{\beta\gamma}$ та теплоти $\Delta H_{\beta\gamma}$ поліморфного перетворення $\beta - La \leftrightarrow \gamma - La$, а також коефіцієнтів a_β , b_β , a_γ , b_γ в температурних залежностях питомих теплоємностей β - і γ -La.

Враховуючи відсутність відповідних констант для μ -La, термодинамічний стимул процесу росту кристалів метастабільного політипа розраховували, припускаючи, що, по-перше, рівноважна (β) та метастабільна (μ) щільноупаковані модифікації характеризуються ідентичним перебігом залежностей $\Delta G_{L\beta}$ та $\Delta G_{L\mu}$ від переохолодження і, по-друге, у всьому досліджуваному температурному інтервалі вільні енергії β - і μ -фаз відрізняються на деяку постійну величину $\Delta G_{\mu\beta}$, яка є вільним параметром моделі. В рамках цих припущень величину $\Delta G_{L\mu}$ можна визначити за розрахованими залежностями $\Delta G_{L\beta}$ та апріорі заданій поправці $\Delta G_{\mu\beta}$ із співвідношення:

$$\Delta G_{L\mu} = \Delta G_{L\beta} - \Delta G_{\mu\beta}. \quad (4.8)$$

Окрім величини ΔG , на швидкості зародження та росту кристалів суттєвий вплив чинять питома вільна енергія між фазної границі σ та в'язкість переохолодженого розплаву η . Значення σ на границі розплаву з кристалами γ - та β -модифікацій La розраховували за формулами, запропонованими авторами роботи [154] для металів з різними типами кристалічних решіток.

Температурну залежність в'язкості апроксимували рівнянням Фотеля-Фулчера [155]. Параметри A , B , T_0 , які входять в це рівняння, визначали за двома значеннями в'язкості рідких лантаноїдів в області температур $T > T_m$ [156] і значенню 10^{12} Па·с при температурі склування лантана $T_g = 300$ К, яку оцінювали за допомогою кореляційної залежності T_g від теплоти сублімації [157]. Значення усіх параметрів, які використовувались у розрахунках, наведено у табл. 4.2.

Таблиця 4.2. Значення параметрів, які використовували у розрахунках

Параметр	Чисельне значення		Параметр	Чисельне значення
	S	L		
C_p , Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	$C_p^s = 22.4 + 0.0139T$	$C_p^L = 55.7 - 0.0086T$	T_m , К	1193
k , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	$k_s = 10.45 + 0.02T - 1.79 \cdot 10^{-6} T^2$	$k_L = 32.12 - 0.02T + 6.32 \cdot 10^{-6} T^2$	$T_{\gamma\beta}$, К	1137
ρ , кг·м ⁻³	6170	5955	T_g , К	300
a , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$a_\gamma = 40,6$ $a_\beta = 22,4$	55,7	ΔH_m , Дж/моль	8370
b , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻²	$b_\gamma = 0,011$ $b_\beta = 0,014$	-0,0086	$\Delta H_{\gamma\beta}$, Дж/моль	3120
σ , Дж·м ⁻²	$\sigma_\gamma = 36 \cdot 10^{-3}$ $\sigma_\beta = 34 \cdot 10^{-3}$		A , Па·с	$8 \cdot 10^{-4}$
			B , К	1104,6
d , м	$3,74 \cdot 10^{-10}$		T_0 , К	279,6

4.4 Результати модельних розрахунків та їх аналіз

На рис. 4.4 зображено залежності енергетичного стимулу кристалізації ΔG від зведеного переохолодження $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ для двох рівноважних (γ , β) та метастабільної (μ) модифікацій La, які, згідно з наведеною вище моделлю, приймають участь у процесах формування структури при швидкому охолодженні розплаву.

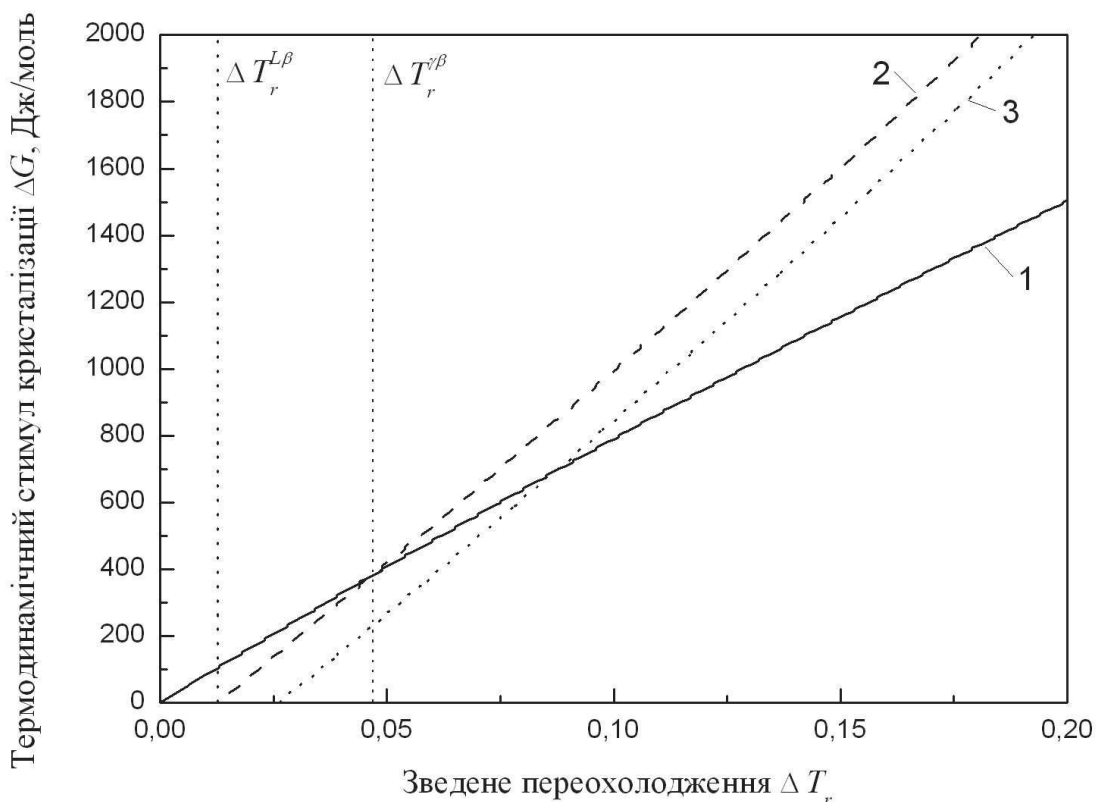


Рис. 4.4. Залежності термодинамічного стимулу кристалізації різних модифікацій La від зведеного переохолодження при $\Delta G_{\mu\beta} = 150$ Дж/моль: 1 – γ -La, 2 – β -La, 3 – μ -La

Видно, що в області переохолоджень $\Delta T_r < \Delta T_r^{\gamma\beta}$ γ -модифікація лантану має найвищі значення ΔG , тобто термодинамічно найвигіднішим процесом є кристалізація високотемпературної γ -модифікації металу. Однак у межах цього інтервалу при деякому переохолодженні $\Delta T_r < \Delta T_r^{L\beta}$ стають можливими також процеси утворення з розплаву щільноупакованого ГЦК β -La, оскільки в даних температурних умовах $\Delta G_{L\beta} > 0$. Реалізація цієї принципової можливості залежить від чисельних значень частоти зародкоутворення та швидкості росту конкуруючих γ - та β -фаз, температурні залежності яких наведені на рис. 4.5.

Як бачимо з графіків $I(\Delta T_r)$ та $u(\Delta T_r)$, в інтервалі переохолоджень від 0 до $\Delta T_r^{\gamma\beta}$ швидкість росту кристалів γ -La перевищує відповідну характеристику β -модифікації. Проте, процеси зародження відбуваються поза межами

інтервалу $\Delta T_r^{\gamma\beta}$, де γ -фаза втрачає свої переваги в швидкості росту, а також характеризується меншими значеннями частоти зародження у порівнянні з β -La.

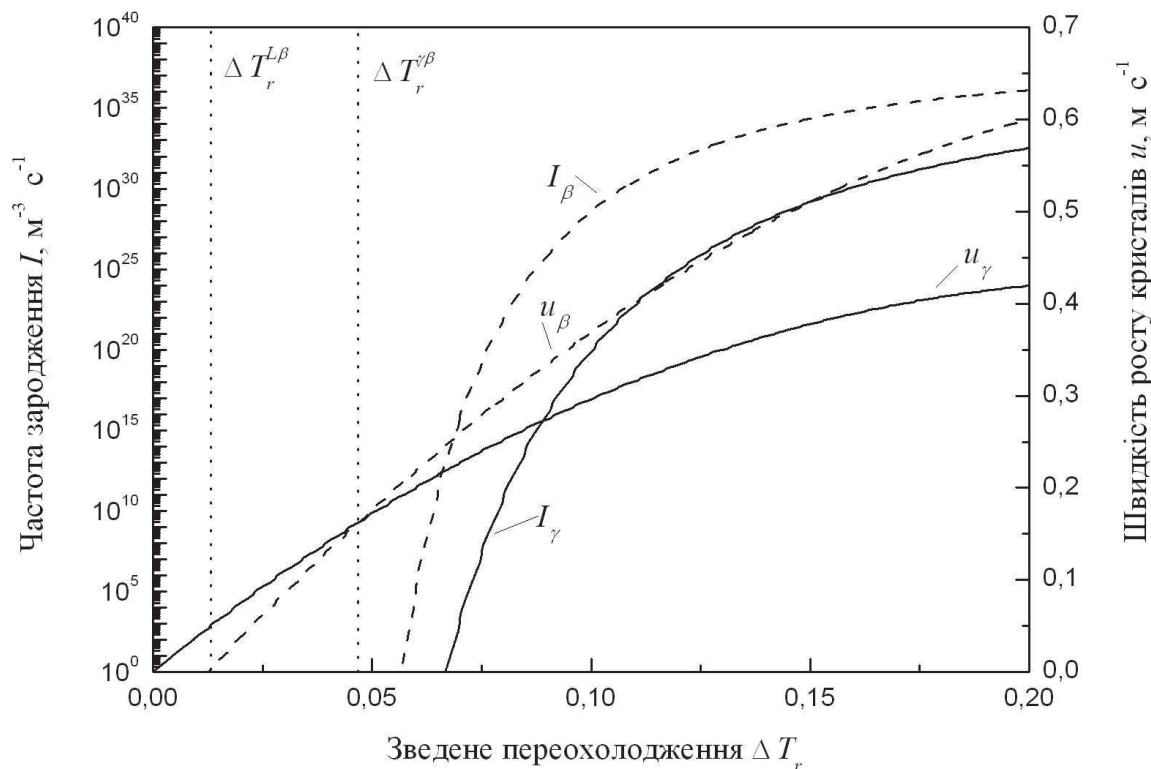


Рис. 4.5. Залежності швидкостей зародження I та росту u кристалів γ - (пунктирні лінії) та β - (суцільні лінії) модифікацій La від зведеного переохолодження

Зокрема, в момент досягнення максимального переохолодження розплаву, який за даними роботи [158] відповідає початку масової кристалізації, значення швидкостей зародження та росту кристалів рівноважних γ - та β -модифікацій La складають: $I^\gamma = 2,55 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $I^\beta = 5,05 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $u^\gamma = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, $u^\beta = 2,1 \cdot 10^{-1} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ для $l = 1 \text{ мкм}$; $I^\gamma = 6,0 \cdot 10^9 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $I^\beta = 5,1 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $u^\gamma = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, $u^\beta = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ для $l = 100 \text{ мкм}$.

Звідси витікає, що незалежно від товщини шарів розплаву, високотемпературна модифікація, яка кристалізується в рівноважних умовах, при гартуванні з рідкого стану "програє" β -La в кінетичному відношенні і тому

практично не впливає на перебіг нерівноважної кристалізації. Це підтверджується результатами розрахунків, наведеними у табл. 4.3.

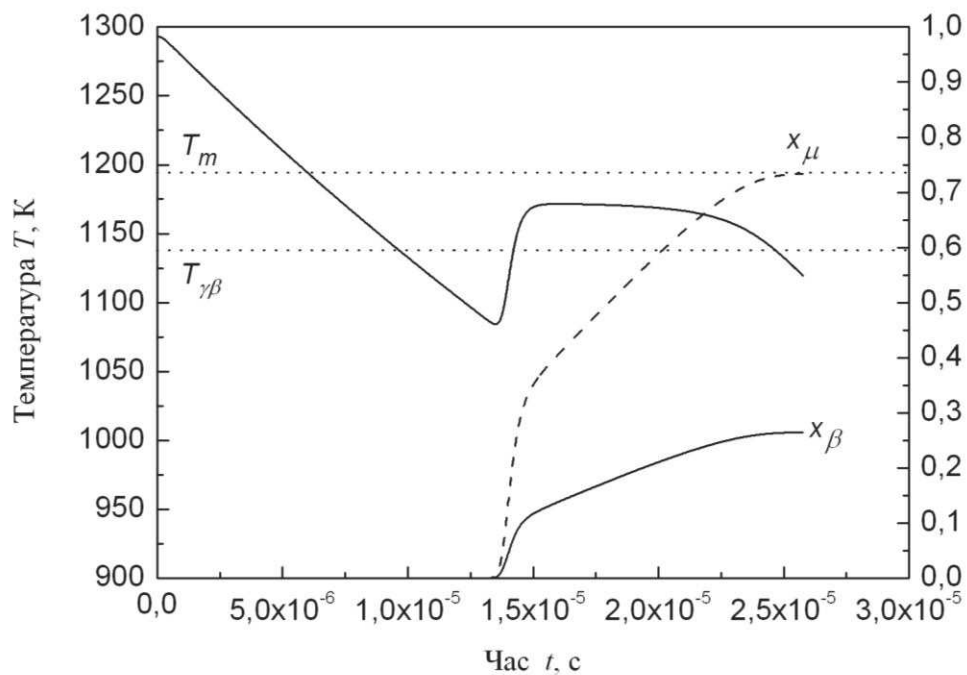
Таблиця 4.3. Результати розрахункового аналізу динаміки охолодження та кінетики конкурентної кристалізації для шарів La різної товщини

Товщина шару $l \cdot 10^6$, м	Швидкість охолодження v , К/с	Частки закристалізованого об'єму різних модифікацій La			Кількість кристалів різних модифікацій La		
		x_γ	x_β	x_μ	N_γ	N_β	N_μ
1	$3 \cdot 10^8$	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$9,77 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{16}$	$1,85 \cdot 10^{22}$	$6,4 \cdot 10^{23}$
5	$3,1 \cdot 10^7$	$1,37 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$8,67 \cdot 10^{-1}$	$3,97 \cdot 10^{15}$	$8,07 \cdot 10^{20}$	$7,19 \cdot 10^{21}$
10	$1,2 \cdot 10^7$	$5,13 \cdot 10^{-9}$	$2,65 \cdot 10^{-1}$	$7,34 \cdot 10^{-1}$	$9,36 \cdot 10^{13}$	$1,87 \cdot 10^{20}$	$7,31 \cdot 10^{20}$
20	$5 \cdot 10^6$	$1,89 \cdot 10^{-9}$	$4,74 \cdot 10^{-1}$	$5,25 \cdot 10^{-1}$	$1,51 \cdot 10^{12}$	$3,60 \cdot 10^{19}$	$5,89 \cdot 10^{19}$
30	$1,4 \cdot 10^6$	$6,08 \cdot 10^{-9}$	$6,39 \cdot 10^{-1}$	$3,59 \cdot 10^{-1}$	$2,88 \cdot 10^{10}$	$3,28 \cdot 10^{18}$	$2,92 \cdot 10^{18}$
40	$7 \cdot 10^5$	$2,89 \cdot 10^{-10}$	$7,48 \cdot 10^{-1}$	$2,51 \cdot 10^{-1}$	$1,38 \cdot 10^9$	$5,58 \cdot 10^{17}$	$3,11 \cdot 10^{17}$
50	$3,3 \cdot 10^5$	$1,59 \cdot 10^{-10}$	$8,2 \cdot 10^{-1}$	$1,79 \cdot 10^{-1}$	$1,64 \cdot 10^8$	$1,35 \cdot 10^{17}$	$5,14 \cdot 10^{16}$
60	$2 \cdot 10^5$	$1,03 \cdot 10^{-10}$	$8,68 \cdot 10^{-1}$	$1,31 \cdot 10^{-1}$	$2,88 \cdot 10^7$	$4,12 \cdot 10^{16}$	$1,13 \cdot 10^{16}$
70	$1,3 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^{-11}$	$9,04 \cdot 10^{-1}$	$9,46 \cdot 10^{-2}$	$4,76 \cdot 10^6$	$1,13 \cdot 10^{16}$	$2,27 \cdot 10^{15}$
80	$9 \cdot 10^4$	$6,07 \cdot 10^{-11}$	$9,25 \cdot 10^{-1}$	$7,38 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^6$	$6,04 \cdot 10^{15}$	$9,42 \cdot 10^{14}$
90	$6,4 \cdot 10^4$	$4,51 \cdot 10^{-11}$	$9,42 \cdot 10^{-1}$	$5,71 \cdot 10^{-2}$	$4,23 \cdot 10^5$	$2,63 \cdot 10^{15}$	$3,16 \cdot 10^{14}$
100	$4,4 \cdot 10^4$	$3,52 \cdot 10^{-11}$	$9,54 \cdot 10^{-1}$	$4,47 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^{15}$	$1,2 \cdot 10^{14}$

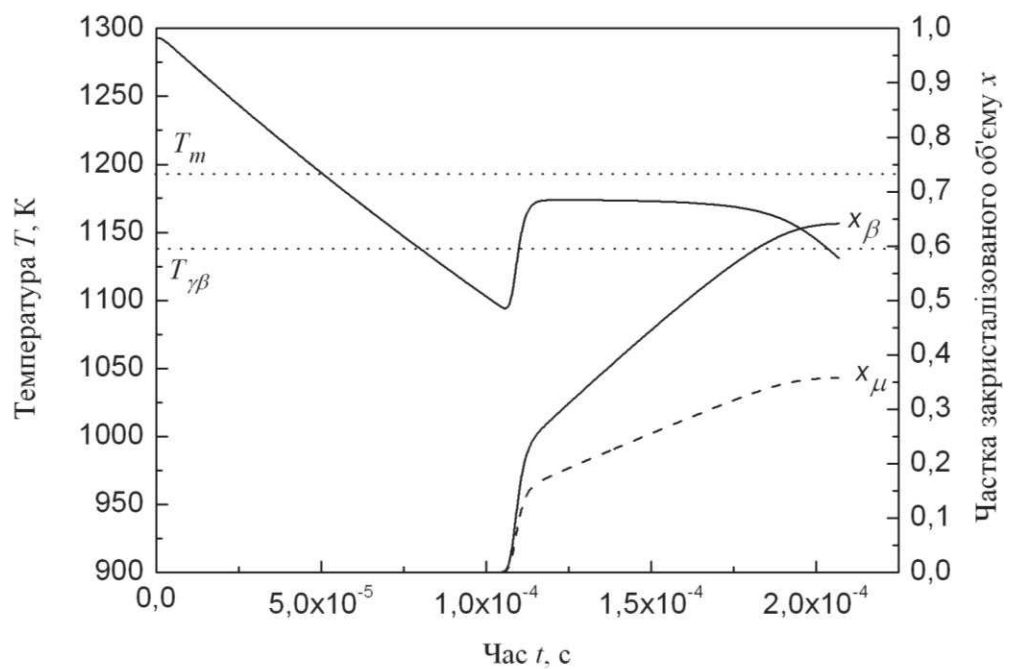
Дані розрахункового аналізу свідчать про те, що високотемпературна γ -модифікація La має мізерно малий внесок як за часткою перетвореного об'єму, максимальний рівень якого складає $\sim 1,42 \cdot 10^{-7}$, так і за об'ємною густиною кристалів ($\sim 7,5 \cdot 10^{16}$), у порівнянні із щільноупакованими β - та μ -модифікаціями.

З метою кількісного оцінювання відносних внесків у величину об'єму, що зазнав кристалізації, рівноважного (β) і метастабільного (μ) політипів La, які,

згідно з рис. 4.3, утворюються на стадії росту кристалів із імовірно розділених зародків ГЦК β -модифікації, для шарів товщиною від 1 до 100 мкм і різних значень вільного параметра моделі $\Delta G_{\mu\beta} = (10 - 50)$ Дж/моль розраховували залежності $T(t)$, $x_\beta(t)$, $x_\mu(t)$, які наведені на рис. 4.6.



а



б

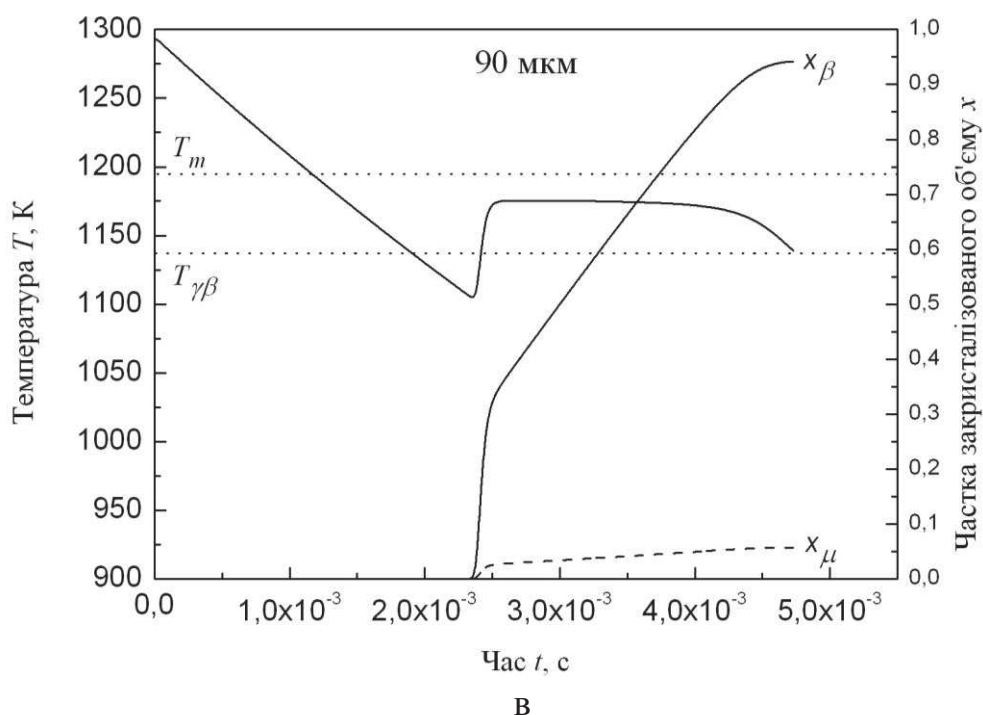


Рис. 4.6. Розрахункові залежності температури та об'ємних часток β - і μ -модифікацій La від часу для шарів різної товщини: а – 1 мкм; б – 30 мкм; в – 90 мкм. Параметри моделі: $l_k = 70$ мкм, $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ Дж/моль

Аналіз кінетичних кривих $x_\beta(t)$ та $x_\mu(t)$ показує, що максимальна швидкість кристалізації конкуруючих політипів La досягається на рекалесцентних ділянках залежностей $T(t)$, після чого приріст відносних об'ємів обох фаз уповільнюється (рис. 4.6). При зменшенні товщини шарів відносна кількість метастабільної модифікації зростає, сягаючи максимального значення $x_\mu \approx 0,98$ при $l = 1$ мкм (рис. 4.6а, табл. 4.3). Навпаки, у шарах товщиною $l \geq 25$ мкм переважною структурною складовою стає β -La (рис. 4.6в, табл. 4.1). Приблизна рівність величин x_β^e та x_μ^e досягається при $l \approx 25$ мкм (рис. 4.7).

Наведені результати модельних розрахунків підтверджуються даними рентгеноструктурних досліджень [151], які дають оцінне значення $l_f = 20 - 30$ мкм, демонструють тенденцію зростання об'ємної частки β -політипу при збільшенні товщини швидкозагартованих фольг La та свідчать про те, що в

дифракційних спектрах фольг товщиною понад 80 мкм будь-які сліди μ -La не виявляються.

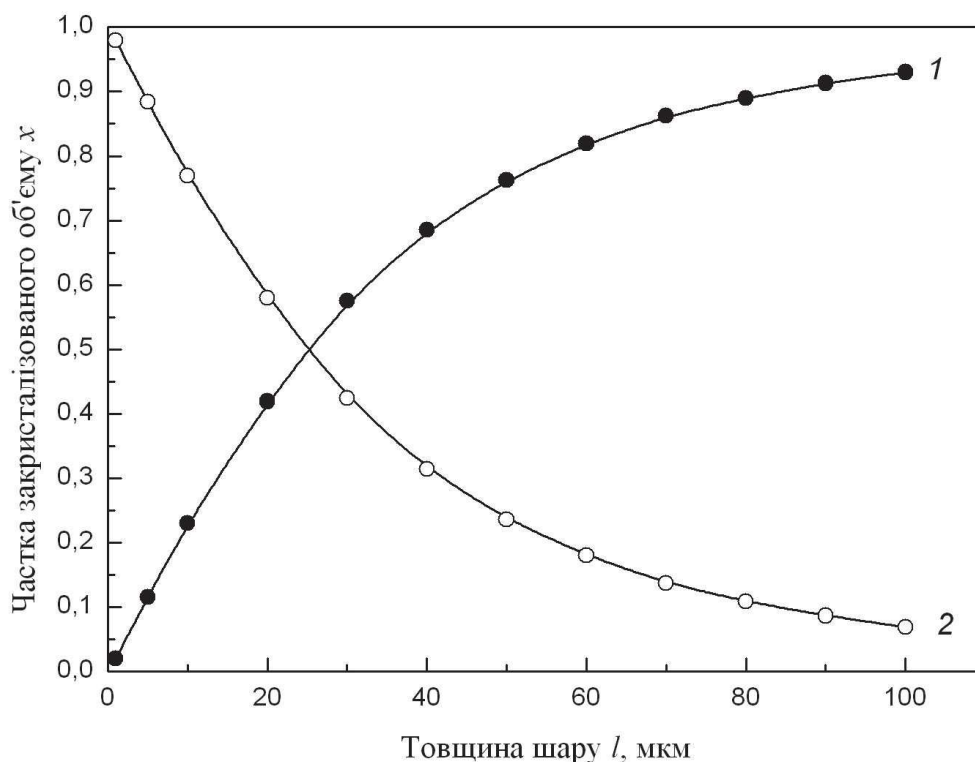


Рис. 4.7. Змінення відносних кількостей рівноважного (1, β) та метастабільного (2, μ) політипів La в залежності від товщини шарів. Параметри моделі: $l_k = 70$ мкм, $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ Дж/моль

Значення вільного параметра моделі $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ Дж/моль, що забезпечує кореляцію розрахунків з експериментом, якісно узгоджується з даними [148] про малу різницю вільних енергій різних політипів металів. Це приводить до заключення щодо коректності запропонованої моделі конкурентної кристалізації та виконаного в роботі аналізу процесів формування метастабільної модифікації La.

Висновки до розділу 4

1. Запропоновано модель процесу нерівноважної кристалізації лантану, згідно з якою в умовах гартування з рідкого стану в зародженні кристалів

конкурують дві рівноважні модифікації з ОЦК (γ) та ГЦК (β) решітками, а на стадії росту деяка частина щільноупакованих центрів кристалізації зберігає базову решітку β -La, а інша їх частина зазнає політипного перетворення в метастабільну модифікацію (μ -La) з семишаровою гексагональною решіткою внаслідок накопичення та впорядкування дефектів упаковки.

2. З використанням розробленої моделі виконано чисельний аналіз кінетики кристалізації тонких (1–100 мкм) шарів розплаву La, які охолоджуються на мідяному гартівному блоці. Показано, що в шарах товщиною від 1 до 25 мкм переважною фазою, що фіксується в структурі після закінчення кристалізації, є μ -La, у той час як в шарах товщиною понад 25 мкм більш вагомий внесок у загальну величину x вносить рівноважна β -модифікація металу.
3. Узгодженням розрахункових даних з результатами рентгенофазового аналізу швидко загартованих фольг La отримано фізично коректну оцінку ступеня метастабільності μ -La $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ Дж/моль.

РОЗДІЛ 5

УМОВИ ПОВНОГО ПРИГНІЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАРОДЖЕННЯ І
РОСТУ КРИСТАЛІВ В УМОВАХ ГРС

Для прогнозування можливості отримання сплавів в аморфному стані в сучасній літературі використовується широкий спектр критеріїв, в яких склоутворююча здатність матеріалу тестується або за допомогою емпіричних співвідношень термодинамічних [44, 45] або структурних (топологічних) [159, 160] характеристик компонентів, або шляхом урахування фізико-хімічних особливостей взаємодії атомів різних сортів [8]. Особливе місце у дослідженнях фізичної природи схильності до склоутворення займає кінетичний похід [12, 47, 49, 54, 91], згідно з яким аморфний стан фіксується внаслідок пригнічення кристалізації і "заморожування" атомної конфігурації, характерної для переохолодженого розплаву.

Задача по пригніченню процесів кристалізації вирішується в рамках двох наближень. У найпоширенішій моделі [12, 47, 49, 54, 91] визначають критичну швидкість охолодження розплаву, при якій в одиниці об'єму фіксується лише мізерно мала частка кристалічної фази x , сумірна з межами чутливості методів просвічуючої електронної мікроскопії ($\sim 10^{-6}$) або рентгенофазового аналізу ($\sim 10^{-2}$). Величину v_c оцінюють або за допомогою попередньо побудованих діаграм "температура-час-перетворення" (ТЧП-діаграми) [12, 47], або шляхом узгодженого розв'язання теплової і кінетичної завдань, сформульованих для тонких шарів розплаву, які тверднуть на масивному теплоприймачі [49, 54, 91]. За даними роботи [54], основним фактором, який визначає частку перетвореного об'єму x , є швидкість росту кристалів. Звідси випливає, що параметр v_c характеризує термічний режим, при якому ріст кристалів практично припиняється (стає практично неможливим), у той час як дія механізму зародкоутворення не припиняється.

Більш строга постановка задачі, представлена авторами роботи [76], передбачає визначення умов, які забезпечують повне пригнічення не тільки процесів росту, але і зародження кристалів, внаслідок чого фіксуються істинно аморфні структури без включень кристалічної фази. Створений на основі цієї моделі алгоритм розрахунку критичної швидкості гартування розплавів ν_c^* застосований до матеріалів різних класів: оксидів, галідів, молекулярних рідин і ряду металів. Показано, що в цілому запропонований метод дозволяє оцінити відносну схильність досліджуваних речовин до аморфізації. Однак, як деякі припущення, використовувані у розрахунках фізичних параметрів моделі, так і отримані оцінки величини ν_c^* , зокрема, що стосуються чистих металів, потребують уточнення та перевірки.

У даному розділі дисертаційної роботи запропоновано комбіновану (вдосконалену) модель аморфізації металевих розплавів, в якій передбачено послідовне визначення двох критичних параметрів ν_c і ν_c^* . Це дозволяє виконувати порівняльний аналіз термічних режимів, які забезпечують формування аморфно-нанокристалічних структур, характерних для металевих стекол, та істинно аморфних станів, питання про принципову можливість отримання яких все ще залишається дискусійним.

5.1. Наближення для розрахунків термодинамічних параметрів

Характеристику моделі та розрахункових алгоритмів докладно описано у розділі 2.5. Об'єктами досліджень слугували матеріали з суттєво різною схильністю до склоутворення, які за рівнем критичної швидкості охолодження ν_c умовно можуть бути віднесені до однієї з чотирьох груп:

1) метали (Al, Cu), що кристалізуються при всіх досяжних сучасними методами ГРС швидкостях охолодження аж до $\sim 10^{11}$ К/с;

2) метали (Ni, Ge), які тверднуть з утворенням мізерно малої ($\leq 10^{-2}$) об'ємної частки кристалічної фази в шарах субмікронної товщини ($\nu_c \approx 10^{10}$ K/c), отриманих методом «пострілу» [46, 161];

3) сплав $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ із середнім рівнем схильності до некристалічного твердіння, який отримують у вигляді аморфних стрічок товщиною $\sim 30\text{--}45$ мкм ($\nu_c \approx 10_6$ K/c) методом спінінгування розплаву [162];

4) сплави $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ і $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ з високою склоутворюючою здатністю, які аморфізуються при литті у металеву виливницю у перетинах більше 1 мм ($\nu_c < 10_6$ K/c) [163, 164].

При виборі матеріалів виходили з того, щоб їх перелік, незважаючи на обмеженість, охоплював весь спектр технологічних режимів, що забезпечують отримання металевих стекол відомими методами ГРС. Іншою обов'язковою умовою була наявність довідкової інформації, що стосується експериментальних значень критичних параметрів l_c , ν_c , а також температурних залежностей термодинамічних і кінетичних параметрів, які визначають швидкість кристалізації. До їх числа відносяться різниця вільних енергій Гіббса рідкої і кристалічної фаз ΔG_m , динамічна в'язкість розплаву η , а також питома вільна енергія поверхні кристал-розплав σ .

Величину енергетичного стимулу кристалізації ΔG_m для чистих металів розраховували в припущенні лінійних температурних залежностей питомих теплоємностей розплаву і фази, яка кристалізується, за допомогою співвідношення:

$$\Delta G_m(T) = \Delta H_m \frac{\Delta T}{T_m} - \Delta a(\Delta T - T \cdot \ln \frac{T_m}{T}) - \frac{\Delta b}{2}(\Delta T)^2, \quad (5.1)$$

де ΔH_m – молярна теплота плавлення; $\Delta T = T_m - T$ – переохолодження розплаву; $\Delta a = a_L - a_S$; $\Delta b = b_L - b_S$; a_L , a_S , b_L , b_S – постійні [152, 165].

Для сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ використовували наближення Томпсона-Спейпена [166]:

$$\Delta G_m(T) = 2\Delta H_m \frac{T \cdot \Delta T}{T_m(T_m + T)}. \quad (5.2)$$

Значення молярної теплоти $\Delta H_m = 13,76 \cdot 10^3$ Дж/моль и температури плавлення $T_m = 1543$ К брали з роботи [91].

Для сплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ параметр $\Delta G_m(T)$ визначали із співвідношення:

$$\Delta G(T) = \Delta H_m \cdot \frac{T_m - T}{T_m} + \int_{T_m}^T \Delta C_p(T') dT' - T \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p(T')}{T'} dT', \quad (5.3)$$

де $\Delta C_p(T)$ – різниця питомих теплоємностей рідкої та кристалічної фаз. При цьому використовували емпіричні значення $\Delta H_m = 8,65 \cdot 10^3$ Дж/моль, $T_m = 730$ К і температурні залежність $\Delta C_p(T)$ з роботи [163]:

$$\Delta C_p(T) = 0,01752 \cdot T + 1,8 \cdot 10^6 \cdot T^2 - 1,02 \cdot 10^{-5} \cdot T^2. \quad (5.4)$$

Для сплава $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ значення параметра $\Delta G_m(T)$ розраховували за допомогою емпіричного співвідношення, наведеного у роботі [167]:

$$\Delta G = 15798,62 - 7,97T - 4,09 \cdot 10^6 T^{-1} - 7,76 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,46 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (5.5)$$

Температурні залежності в'язкості апроксимували емпіричним рівнянням Фогеля-Фулчера-Таммана [155]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{D^* \cdot T_0}{T - T_0}\right). \quad (5.6)$$

де η_0 , D^* , T_0 – константи, які залежать від природи матеріалу.

Залежності $\eta(T)$ однокомпонентних розплавів розраховували, використовуючи експериментальні значення в'язкості при двох температурах вище T_m [156] і значення $\eta = 10^{12}$ Па·с, відповідне температурі склування T_g . В результаті отримували систему трьох рівнянь, розв'язанням якої визначали параметри η_0 , D^* і T_0 .

Обчислення в'язкості розплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ виконували з використанням постійних η_0 , D^* і T_0 , наведених в [168] для сплаву близького хімічного складу $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$. Для композицій на основі Mg і Zr, які легко склюються, значення в'язкості переохолоджених розплавів визначали за допомогою експериментальних залежностей $\eta(T)$, представлених в роботах [163] та [169], відповідно.

Питому вільну енергію границі розділу між кристалічною фазою і розплавом вважали незалежною від температури і для всіх досліджуваних матеріалів оцінювали за методикою роботи [170].

5.2. Результати розрахунків і їх аналіз

5.2.1. Умови формування структури металевих стекол

Як зазначалося в постановочній частині роботи, головною метою першого блоку модельних досліджень було визначення критичних параметрів l_c , v_c , що забезпечують виконання умови $x_e \approx 10^{-2}$ для металів і сплавів з різною склоутворюючою здатністю. Результати розрахунків отримували у вигляді графіків зміни з часом температури і частки закристалізованого обсягу для шарів досліджуваних матеріалів різної товщини (рис. 5.1 – 5.4).

Аналіз наведених розрахункових даних свідчить, що шари розплаву Al у всьому заданому інтервалі значень l (10^{-9} – $5 \cdot 10^{-5}$ м) повністю кристалізуються ($x_e = 0,99$), що узгоджується з відсутністю довідкової інформації про можливість отримання цього металу в аморфному стані методами ГРС. Характер залежностей $T(t)$ свідчить, що на різних стадіях процесу твердіння розплаву здійснюється в різних термічних умовах.

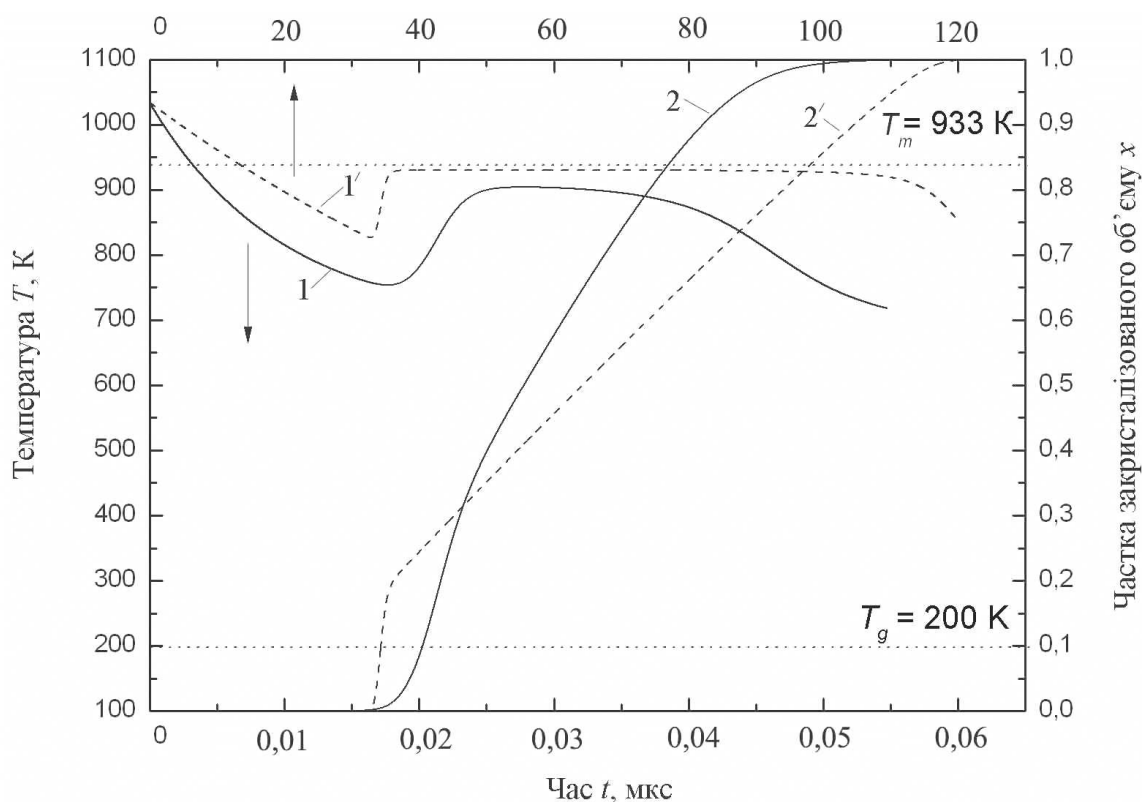


Рис. 5.1. Залежності від часу температури (1, 1') і частки закристалізованого об'єму (2, 2') для шарів Al товщиною 6 нм (1, 2) і 10 мкм (1', 2')

На ранній стадії потік тепла Q_1 , який відводиться з розплаву в гартівний блок, перевищує потік Q_2 , який виділяється в об'ємі шару у вигляді прихованої теплоти перетворення, внаслідок чого його температура знижується. Однак після досягнення об'ємної частки кристалічної фази $x \approx 10^{-2}$ співвідношення конкуруючих теплових потоків змінюється на протилежне ($Q_1 < Q_2$) [54]. Це призводить до появи на залежностях $T(t)$ рекалесцентних ділянок, які свідчать про різкий саморозігрів шарів, які кристалізуються.

В свою чергу, якісна зміна температурного режиму процесу від охолодження до нагрівання призводить до зміни значень температурно-залежних параметрів I та u , контролюючих кінетику кристалізації. Наприклад, згідно з отриманими розрахунковими даними, в шарах Al товщиною 10^{-5} м на рекалесцентній ділянці кривої $T(t)$ частота зародкоутворення стрибкоподібно

знижується від $\sim 2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ до мізерно малих значень, при яких утворення нових центрів кристалізації припиняється.

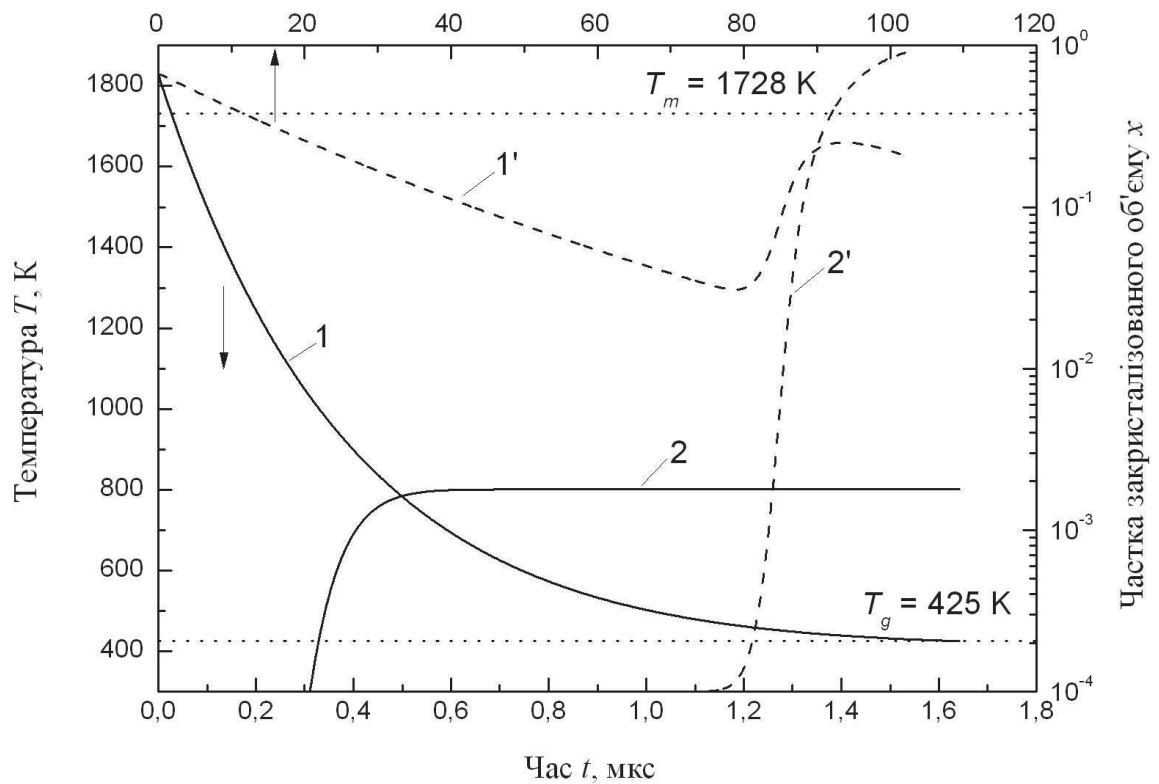


Рис. 5.2. Залежності від часу температури (1, 1') і частки закристалізованого об'єму (2, 2') для шарів Ni товщиною 0,1 мкм (1, 2) і 10 мкм (1', 2')

При цьому швидкість росту кристалів зменшується незначно (від $4 \cdot 10^{-5}$ до $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$). В результаті подібних змін параметрів I та u на заключній стадії кристалізація здійснюється виключно шляхом росту раніше утворених центрів, що призводить до огрубіння мікроструктури металу. Аналогічні особливості кінетики кристалізації характерні також для умовно «товстих» шарів матеріалів 2 – 4 груп, які при гартуванні з рідкого стану набувають полікристалічної будови (пунктирні криві на рис. 5.2 – 5.4).

При зменшенні товщини шарів нижче деякого критичного рівня l_c термічний режим і кінетика кристалізації розглянутих матеріалів, що склуються, якісно змінюються (суцільні криві на рис. 5.2 – 5.4). Сумісний аналіз розрахункових залежностей $T(t)$ та $x(t)$ приводить до висновку, що в умовно

«тонких» шарах величина теплового ефекту кристалізації протягом усього періоду охолодження від T_m до T_g є мізерно малою у порівнянні з відведеним тепловим потоком. З цієї причини кристалізація не чинить помітного впливу на хід залежностей $T(t)$, які демонструють безперервне охолодження розплавів із швидкістю, яка безперервно знижується.

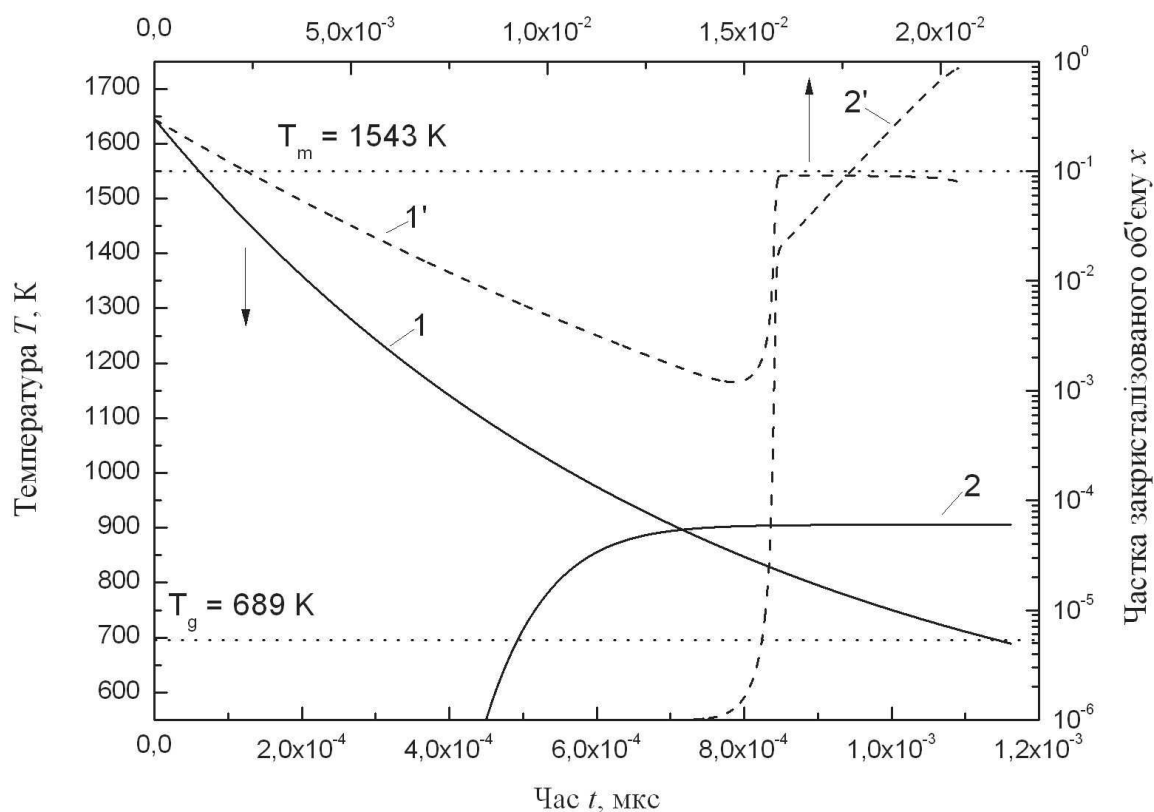


Рис. 5.3. Залежності від часу температури (1, 1') і частки закристалізованого об'єму (2, 2') для шарів сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ товщиною 20 мкм (1, 2) и 100 мкм (1', 2')

При досягненні температури склування переохоложені розплави тверднуть з утворенням структури металевих стекел, яка складається з аморфної матриці та наномасштабних включень так званих «гартівних зародків». Згідно з розрахунковими даними, частка об'єму, зайнята кристалічною фазою, не перевищує $\sim 10^{-2}$. Однак загальна кількість центрів кристалізації, утворених в одиниці об'єму за час проходження температурного

інтервалу $T_m - T_g$, досягає досить високих значень аж до $\sim 10^{18} - 10^{20} \text{ м}^{-3}$ (табл. 5.1).

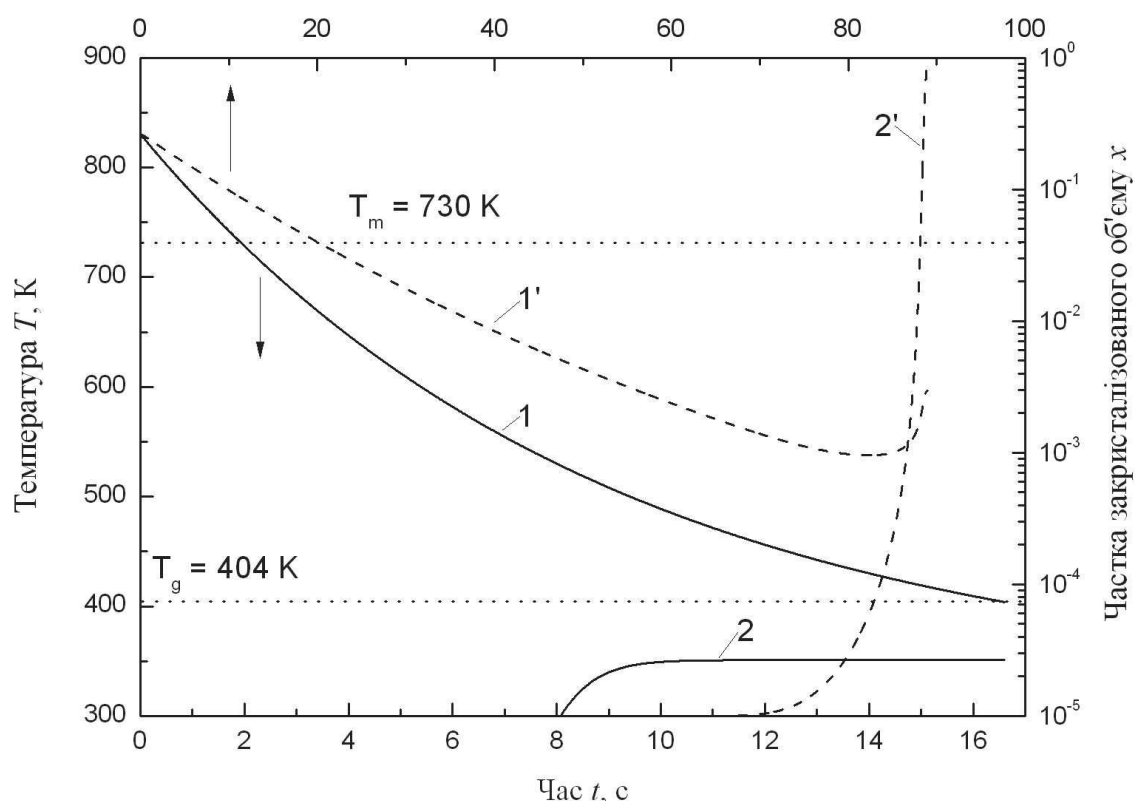


Рис. 5.4. Залежності від часу температури (1, 1') і частки закристалізованого об'єму (2, 2') для шарів сплаву $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ товщиною 3000 мкм (1, 2) і 12000 мкм (1', 2')

Звідси випливає, що при безперервному охолодженні розплавів, які склються, переважний внесок у приріст частки закристалізованого об'єму вносить механізм зародкоутворення, який діє в умовах істотного пригнічення росту кристалів.

Як зазначалося вище, головною метою першого блоку модельних досліджень було визначення критичних значень товщини шарів розплаву l_c і відповідної швидкості охолодження v_c , при яких у досліджуваних матеріалах фіксується умовно-аморфна структура ($x_e \approx 10^{-2}$), типова для металевих стекл.

Таблиця 5.1. Параметри мікроструктури полікристалічних та умовно аморфних продуктів ГРС

Матеріал	Група	Товщина шару розплаву l , м	Кінцева частка перетвореного об'єму x_e	Об'ємна щільність кристалів N_e , м ⁻³	Середній розмір кристалів $\bar{R}$, м
Al	1	$6 \cdot 10^{-9}$	0,99	$5,7 \cdot 10^{23}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$
		10^{-5}	0,99	$5,7 \cdot 10^{21}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ni	2	10^{-7}	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{18}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
		10^{-6}	0,99	$1,8 \cdot 10^{17}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Fe ₈₀ B ₂₀	3	$2 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{20}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$
		10^{-4}	0,99	$1,1 \cdot 10^{17}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	4	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$
		$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,99	$1,8 \cdot 10^{12}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$

З цією метою для шарів різної товщини розраховували кінцеве значення частки закристалізованого обсягу x_e і будували залежності $x_e(l)$, наведені на рис. 5.5.

Пунктиром на рисунку виділено значення $x_e = 10^{-2}$, має сенс максимальної об'ємної частки кристалічної складової, яка не виявляється в картинах рентгенівської дифракції металевих стекол. По точках перетину залежностей $x_e(l)$ з пунктирною прямою визначали критичні значення товщини шарів розплаву l_c , як показано на рис. 5.5 на прикладі Ni. Відповідні значення ν_c розраховували за допомогою співвідношень [130], що пов'язують швидкість охолодження з товщиною шарів розплаву.

Як видно з взаємного розташування залежностей $x_e(l)$, значення l_c , а, отже, і склоутворююча здатність досліджуваних матеріалів збільшуються у такій послідовності:

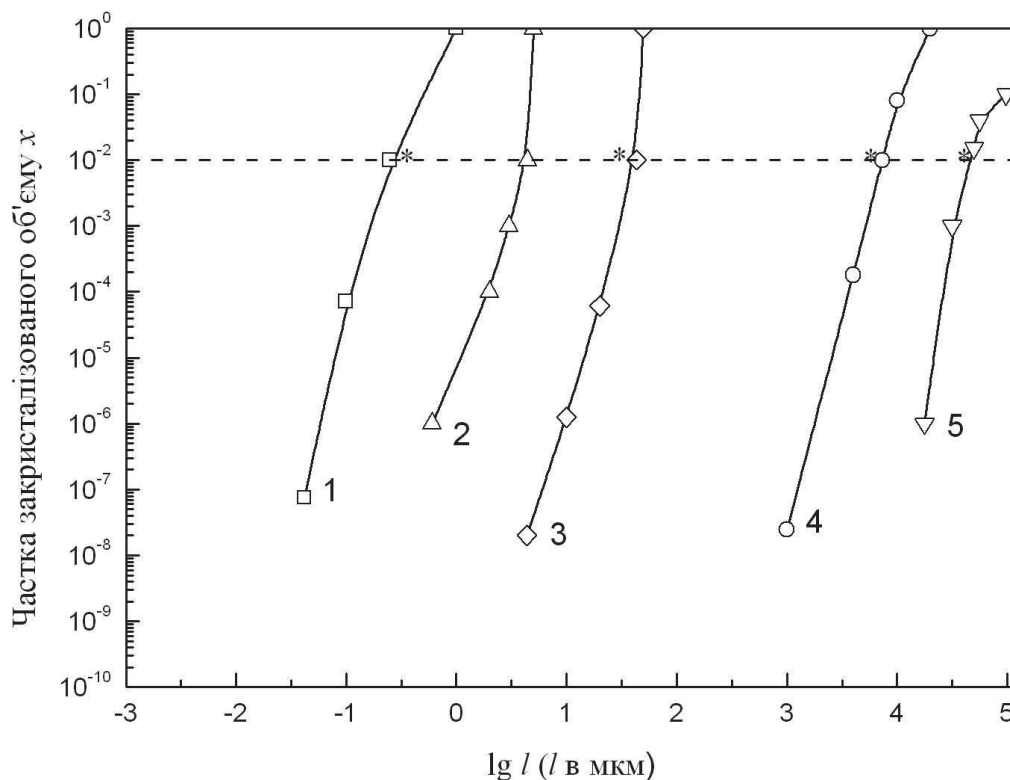


Рис. 5.5. Залежності частки закристалізованого об'єму від товщини шару розплаву для матеріалів з різною схильністю до склоутворення: 1 – Ni, 2 – Ge, 3 – $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, 4 – $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, 5 – $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$; * – експериментальні оцінки критичної товщини шарів розплаву l_c^{exp}

Цей висновок, отриманий узагальненням результатів першого блоку модельних розрахунків, узгоджується з відомими експериментальними оцінками відносної схильності металів і сплавів до аморфізації в умовах гартування з рідкого стану, про що свідчить близькість розрахункових і наведених в літературі експериментальних значень критичної товщини і швидкості охолодження шарів розплаву (табл. 5.2, рис. 5.5).

Досягнута кореляція результатів узгодженого чисельного рішення теплової і кінетичної задач з експериментальними даними свідчить про адекватність використовуваної математичної моделі і коректність отриманих з її допомогою значень критичних параметрів l_c і ν_c .

5.2.2. Умови отримання істинно аморфних структур

У другому блоці модельних досліджень аналізували умови повного пригнічення процесів кристалізації. Критерієм виконання цих умов вважали нерівність $N_e^V \leq 1$, яка означає, що при охолодженні розплаву від T_m до T_g у досліджуваному об'ємі $V = S \cdot l$ (де $S = 10^{-4} \text{ м}^2$ задана площа поверхні шару розплаву) не виникає жодного центра кристалізації. Розрахунки проводили для шарів розплавів 2 – 4 груп товщиною $l < l_c$, у яких збільшення об'ємної частки кристалічної фази зумовлено множинним утворенням нових центрів кристалізації за мізерно малих значеннях швидкості їх послідуєного росту. Результати отримували у вигляді залежностей від часу температури розплаву $T(t)$ і числа кристалічних зародків, які утворюються у заданому об'ємі $N^V(t)$.

У якості прикладу на рисунках 5.6, 5.7 представлені аналізовані залежності для матеріалів з мінімальною (Ni) і максимальною (сплав на основі Zr) склоутворюючою здатністю.

Видно, що в обох випадках тверднення шарів розплаву відбувається в умовах безперервного зниження температури від T_m до T_g . Процеси зародження кристалів починаються при глибоких переохолодженнях розплаву $\Delta T_r \approx 0,2$ ($\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$) і практично припиняються при температурах T_{en} , близьких до T_g (наприклад, для Zr-сплаву $T_{en} = T_g + (40 - 90) \text{ К}$).

Порівняльний аналіз кінцевих значень числа центрів кристалізації N_e^V , які фіксуються в шарах різної товщини, показує, що по-перше, при зменшенні товщини шарів розплаву величина N_e^V істотно зменшується, а, по-друге, для

сплаву на основі Zr вона незрівнянно (приблизно на 13 порядків величини) менша, ніж для Ni.

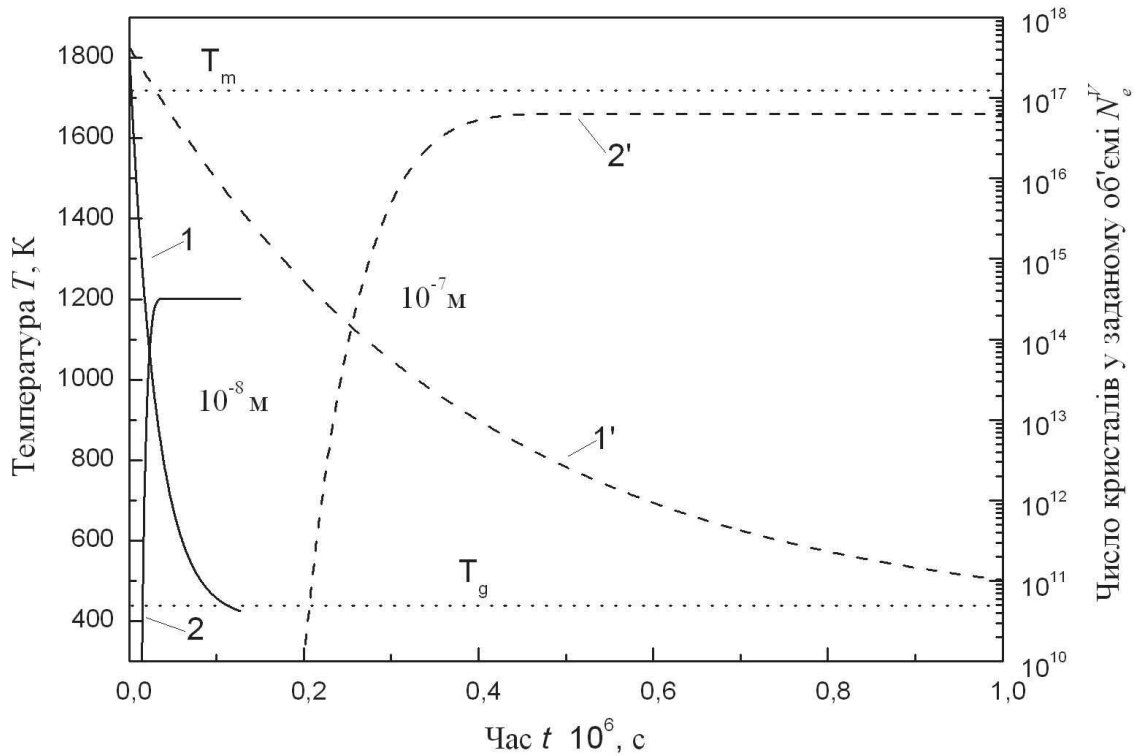


Рис. 5.6. Залежності від часу температури (1, 1') та числа кристалів у заданому об'ємі V (2, 2') для шарів Ni різної товщини $l < l_c$

Це дозволяє припустити, що для повного пригнічення гомогенної кристалізації найбільш перспективними є сплави четвертої групи, які легко склуються.

З метою перевірки даного припущення для досліджуваних сплавів з низьким, середнім і високим рівнями схильності до склоутворення розраховували залежності $N_e^V(l)$. Товщину шарів розплаву варіювали в межах від l_c ($x_e = 10^{-2}$) до l_c^* ($N_e^V \leq 1$). У разі невиконання останньої умови нижню межу інтервалу зміни товщини шарів розплаву брали рівною 10^{-9} м. Результати розрахунків підсумовані на рис. 5.8. Пунктирна пряма в нижній частині малюнка відповідає значенню $N_e^V = 1$, а точки перетину цієї прямої з

залежностями $N_e^V(l)$ – значенням критичної товщини шарів розплаву, при яких пригнічується дія механізму зародження кристалів.

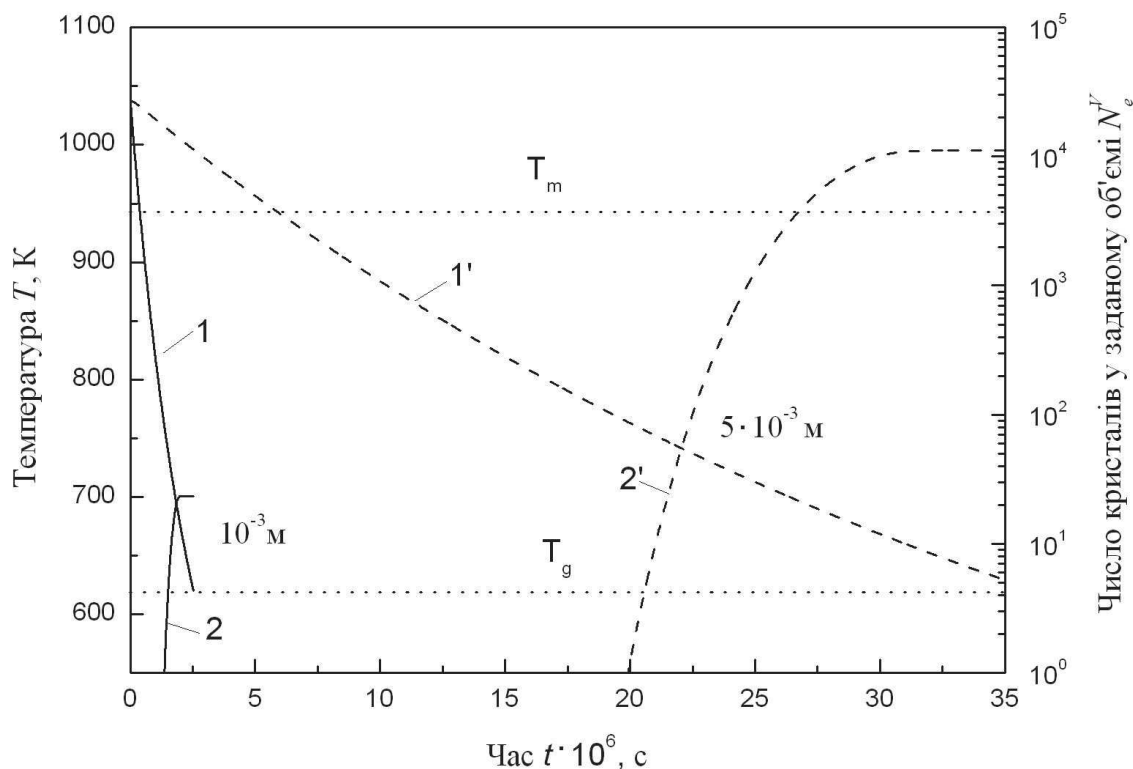


Рис. 5.7. Залежності від часу температури (1, 1') та числа кристалів у заданому об'ємі V (2, 2') для шарів сплаву $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ різної товщини $l < l_c$

Видно, що для всіх металів і сплавів, які склуються, залежності $N_e^V(l)$ носять якісно подібний характер, демонструючи зниження числа центрів кристалізації, утворених у заданому об'ємі за час проходження температурного інтервалу $T_m - T_g$, при зменшенні товщини шарів розплаву. У металах з низькою склоутворюючою здатністю (Ni, Ge) навіть у гранично тонких ($l = 10^{-9}$ м) шарах фіксуються досить високі значення параметра ($N_e^V \sim 10^{12}$ для Ni і $\sim 10^3$ для Ge), що свідчить про неможливість отримання цих металів в істинно аморфному стані. На відміну від чистих металів, залежності $N_e^V(l)$, відповідні сплавам 3 – 4

груп, перетинаються з пунктирною прямою при критичних значеннях товщини шарів, які наведені у табл. 5.2.

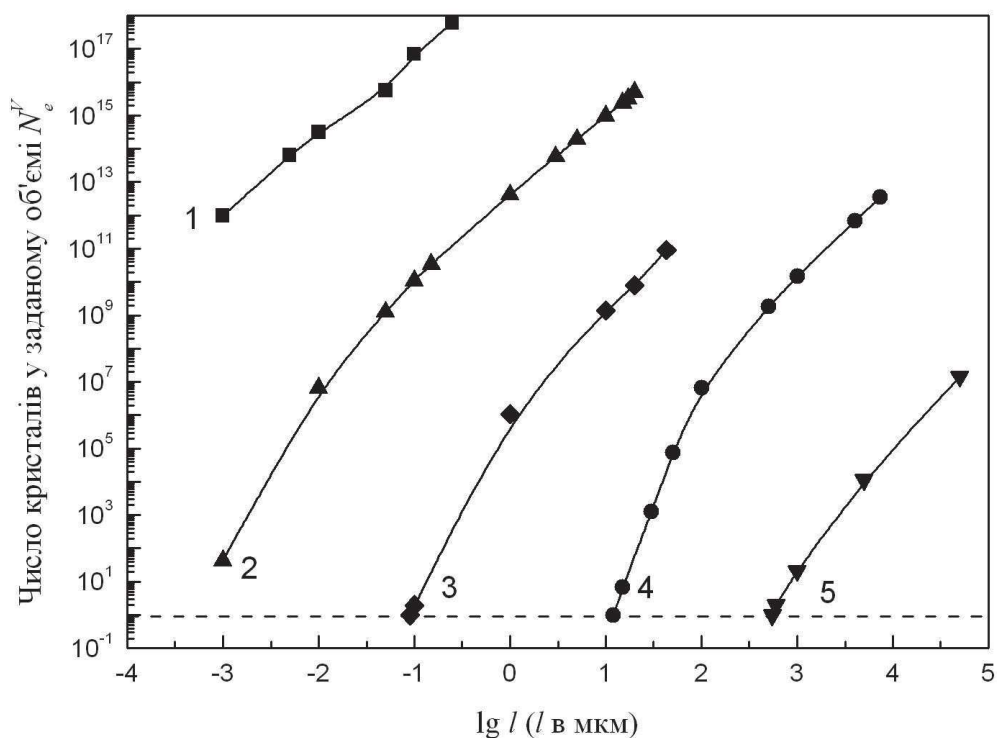


Рис. 5.8. Змінення числа кристалів у заданому об'ємі в залежності від товщини швидкозагартованих матеріалів: 1–Ni, 2 – Ge, 3 – $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, 4 – $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, 5 – $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$

Отже, згідно з результатами виконаного розрахункового аналізу, принципова можливість повного пригнічення процесів кристалізації виявлена лише в матеріалах із середнім і високим рівнями схильності до некристалічного твердіння. Причому, якщо в сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ця можливість реалізується в шарах субмікронної товщини ($l_c^* = 9 \cdot 10^{-8}$ м), гарантоване отримання якої є проблематичним, то для сплавів на основі Mg і Zr, які об'ємно аморфізуються, значення параметра l_c^* (відповідно, 10^{-5} м і $5,5 \cdot 10^{-4}$ м) можуть бути досягнуті за допомогою сучасних методів ГРС.

Розрахунки критичних швидкостей охолодження v_c^* , які забезпечують отримання істинно аморфних структур без включень «гартівних зародків»,

показують, що в сплавi $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ процеси гомогенного зародження пригнічуються при швидкості охолодження $6,3 \cdot 10^9 \text{ K/c}$, в той час як в сплавах на основі Mg і Zr значення ν_c^* істотно знижуються і становлять, відповідно, $1,3 \cdot 10^7$ і $2,7 \cdot 10^3 \text{ K/c}$.

Таблиця 5.2. Критичні значення параметрів, які забезпечують формування умовно- та істинно-аморфних структур

Матеріал	Товщина (мкм) та швидкість охолодження (K/c) шарів розплаву					
	l_c	l_c^{exp}	ν_c	ν_c^{exp}	l_c^*	ν_c^*
Ni	0,25	< 1 [20]	$1,7 \cdot 10^9$	$\sim 10^{10}$ [20]	—	—
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	43	40 [9]	$5,5 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^5$ [9]	0,09	$6,3 \cdot 10^9$
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$	$7,35 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$ [32] $7 \cdot 10^3$ [23]	34	50 [32]	10	$1,3 \cdot 10^7$
$\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$	$50 \cdot 10^3$	$50 \cdot 10^3$ [32]	1,3	1.0 [32] 1.8 [23]	550	$2,7 \cdot 10^3$

Це означає, що сплав $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ може бути переведений в істинно аморфний стан методом спінінгування розплаву, а сплав $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ – методом лиття у металеву виливницю. Як відомо, даними методами отримують продукти ЗЖС у вигляді тонких стрічок, плоскопаралельних відливків або прутків, які придатні для структурних досліджень і вимірювань структурно-чутливих властивостей.

5.3. Обговорення результатів розрахункового аналізу

Відповідно до використовуваного в роботі критерію абсолютного пригнічення кристалізації, за час охолодження розплаву від T_m до T_g в заданому об'ємі V процеси гомогенного зародження кристалів не реалізуються, внаслідок

чого фіксуються істинно аморфні структури. Отже, схильність матеріалів до формування подібних структур визначається кінетикою зародкоутворення, що вимагає детального аналізу впливу природи матеріалу і динамічного режиму гартування з рідкого стану на частоту виникнення центрів кристалізації у переохолодженому розплаві.

З цією метою за рівняннями (2.64) – (2.67) розраховували залежності швидкості зародження кристалів від наведеного переохолодження розплавів ΔT_r . Розрахунки залежностей $I(\Delta T_r)$ проводили для різних швидкостей охолодження, які варіювали в інтервалі значень $\nu_c \leq \nu \leq \nu_c^*$. Результати розрахунків відображені на рис. 5.9 – 5.12, де представлені залежності $I_0(\Delta T_r)$ і $I(\Delta T_r)$ для матеріалів з різним рівнем склоутворюючої здатності.

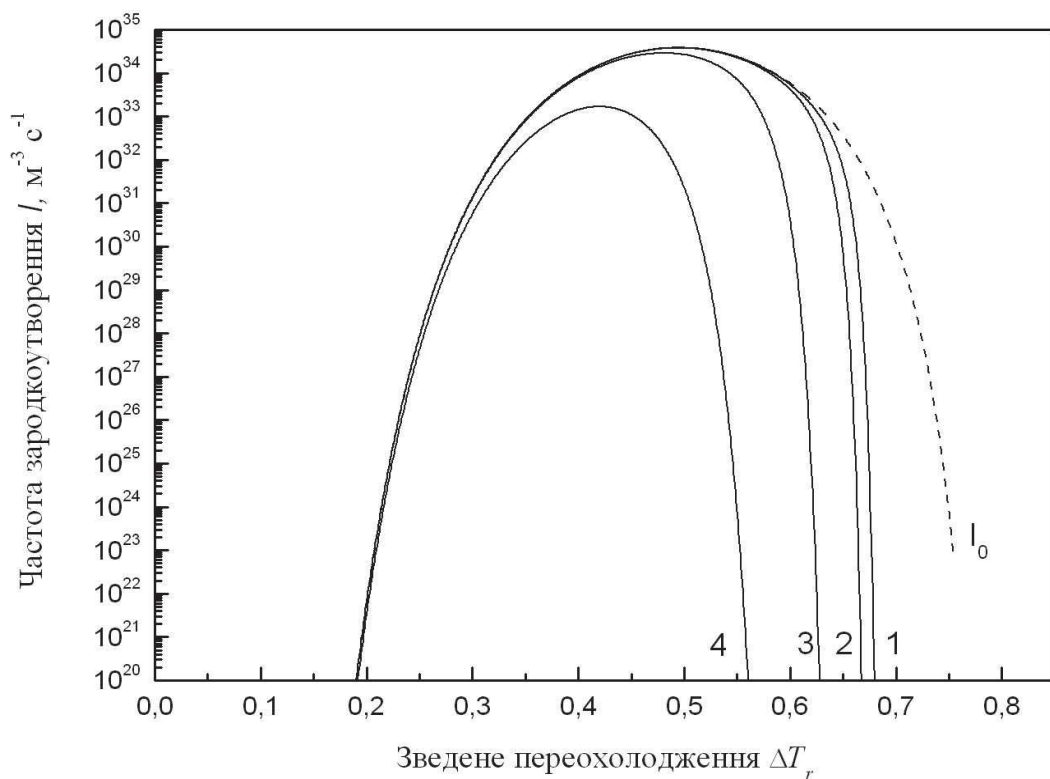


Рис. 5.9. Залежності частоти стаціонарного (пунктир) і нестаціонарного (суцільні лінії) зародження від зведеного переохолодження для шарів нікелю, загартованих з різними швидкостями: 1 – $1,7 \cdot 10^9$ К/с; 2 – $5,5 \cdot 10^9$ К/с; 3 – $1,1 \cdot 10^{11}$ К/с; 4 – $2,3 \cdot 10^{12}$ К/с

Як видно з графіків $I_0(\Delta T_r)$, порівнювані матеріали характеризуються кардинально різними значеннями максимальної частоти стаціонарного зародження $I_0^{\max}$ і відповідних переохолоджень розплавів $\Delta T_r^{\max}$.

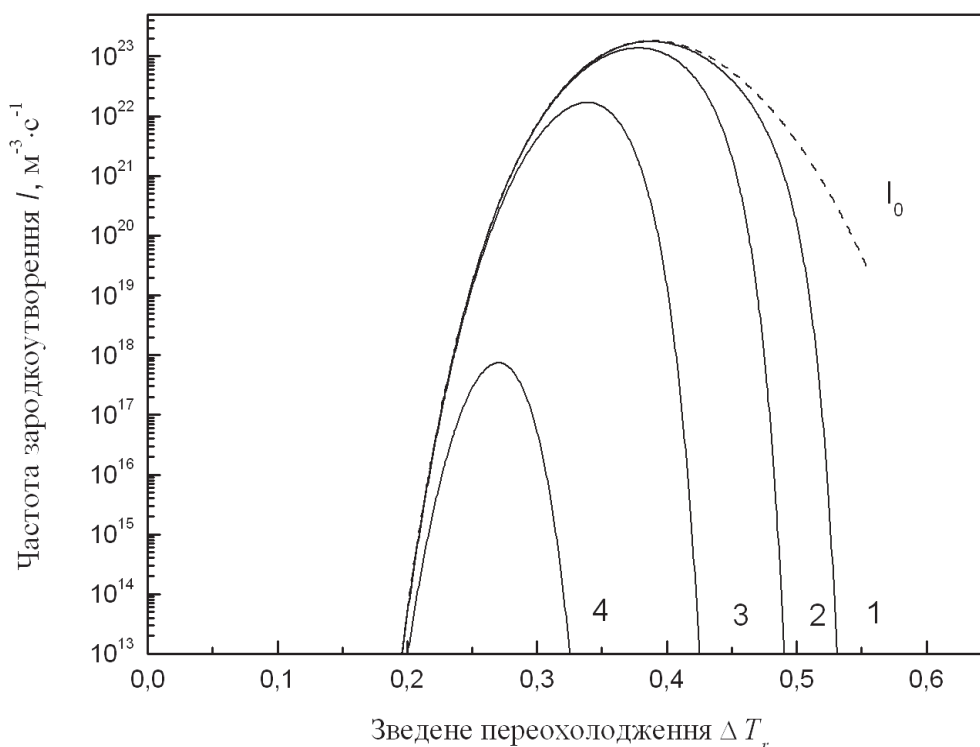


Рис. 5.10. Залежність частоти стаціонарного (пунктир) та нестационарного (суцільні лінії) зародження від зведеного переохолодження для шарів сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, загартованих з різними швидкостями: 1 – $5,5 \cdot 10^5 \text{ K/c}$; 2 – $1,3 \cdot 10^7 \text{ K/c}$; 3 – $2,7 \cdot 10^8 \text{ K/c}$; 4 – $6,3 \cdot 10^9 \text{ K/c}$

Так, для Ni аналізовані параметри складають, відповідно, $\sim 4 \cdot 10^{34} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ і 0,5, в той час як для Zr -сплаву їх значення знижуються до $\sim 10^{10} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ і 0,29. Аналіз залежностей $I_0(\Delta T_r)$ приводить до висновку, що однією з можливих причин неможливості отримання нікелю, а також інших чистих металів в істинно аморфному стані є дуже високі ($> 10^{29} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) значення параметра $I_0^{\max}$. Важливо також, що максимальні значення частоти стаціонарного зародження в чистих металах досягаються при глибоких переохолодженнях розплаву. Це

збільшує тривалість періоду високошвидкісного зародження кристалів і, отже, знижує схильність матеріалів до некристалічного затвердіння.

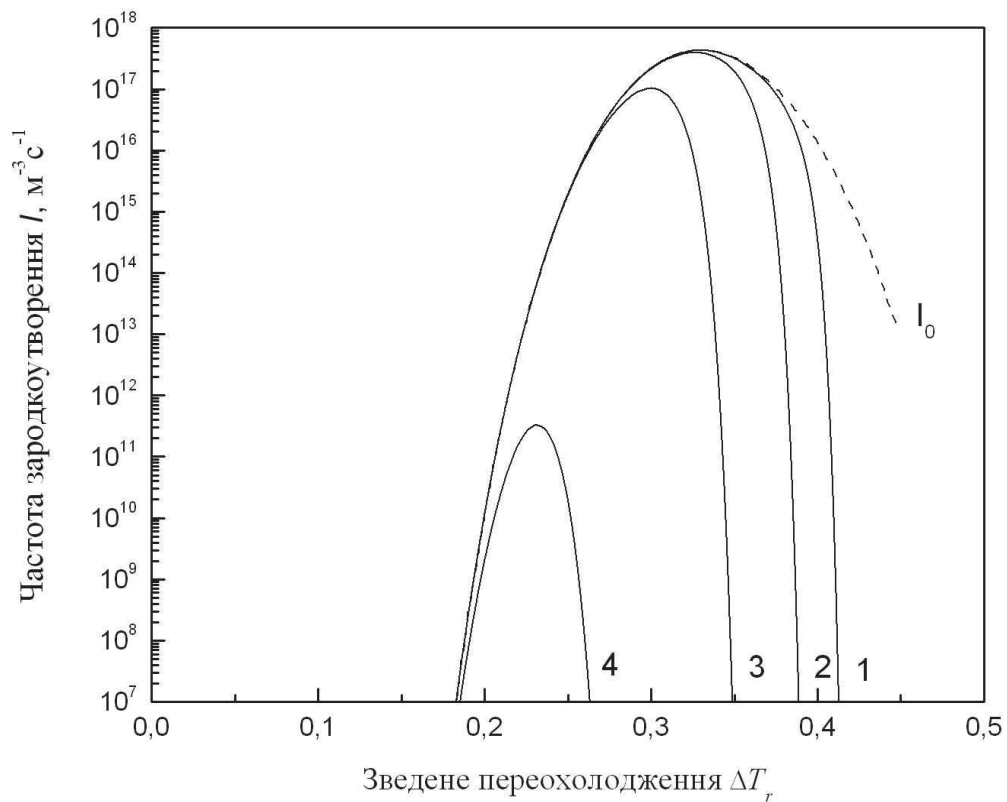


Рис. 5.11. Залежність частоти стаціонарного (пунктир) та нестаціонарного (суцільні лінії) зародження для шарів сплаву $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, загартованих з різними швидкостями: 1 – 33,6 K/c; 2 – 977 K/c; 3 – $4,7 \cdot 10^4$ K/c; 4 – $1,32 \cdot 10^7$ K/c

В рамках запропонованої вище аргументації, сплави, які об'ємно аморфізуються, у тому числі і сплав $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$, внаслідок несумірно менших порівняно з чистими металами значень $I_0^{\max}$ і зміщення залежностей $I_0(\Delta T_r)$ в сторону менших переохолоджень, відносяться до матеріалів, найбільш схильних до пригнічення процесів зародження кристалів. Проте, згідно з розрахунковими даними, навіть найнижчі значення параметрів $I_0^{\max}$ і $\Delta T_r^{\max}$ для аналізованого в роботі сплаву на основі Zr не забезпечують формування істинно аморфної структури без включень «гартівних зародків».

Окрім параметрів $I_0^{\max}$ и $\Delta T_r^{\max}$, важливим показником схильності матеріалів до повного пригнічення кристалізації є чутливість кінетики зародження кристалів до динамічного режиму гартування з рідкого стану.

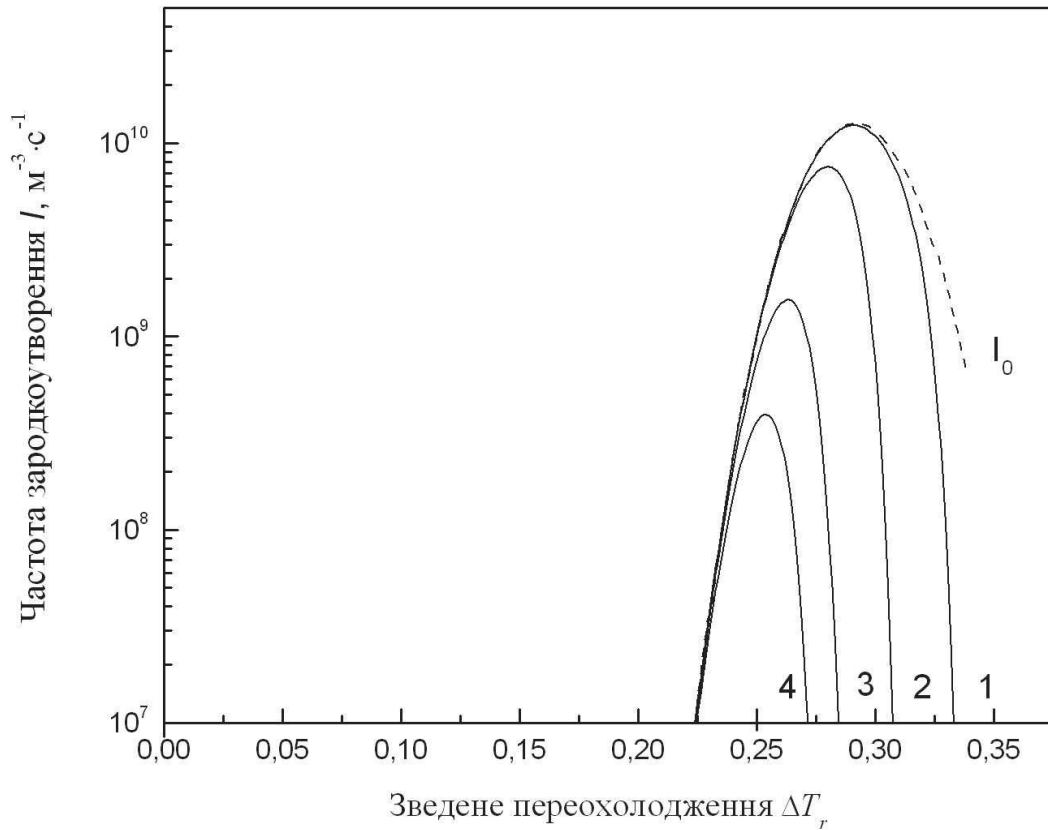


Рис. 5.12. Залежність частоти стаціонарного (пунктир) та нестационарного (суцільні лінії) зародження для шарів сплаву $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, загартованих з різними швидкостями: 1 – 1,3 K/c; 2 – 64,4 K/c; 3 – 977 K/c; 4 – $2,7 \cdot 10^3$ K/c.

Для ілюстрації ефективності названого критерію, задаючи різні швидкості охолодження розплавів з інтервалу $v_c - v_c^*$, розраховували залежності частоти нестационарного зародкоутворення від зведеного переохолодження, які поєднували з графіками $I_0(\Delta T_r)$. Як видно з рисунків 5.9 – 5.12, з ростом швидкості охолодження максимальні значення частоти нестационарного зародження I зменшуються, графіки $I(\Delta T_r)$ звужуються і зміщуються в область менших значень ΔT_r . Описані зміни залежностей $I(\Delta T_r)$ сприяють збільшенню

ймовірності некристалічного твердіння в умовах швидкого охолодження металевих розплавів. Однак, в матеріалах з низькою схильністю до склоутворення тенденція уповільнення процесів зародження виявляється тільки при екстремально високих ($> 10^{11}$ К/с) швидкостях охолодження (рис. 5.9), які перевищують граничний рівень значень ν для відомих способів ГРС. При цьому матеріали даної групи в усьому інтервалі варіювання швидкості охолодження зберігають високі ($> 10^{19}$ м⁻³·с⁻¹) значення частоти зародження, що унеможливорює отримання істинно аморфних станів. Навпаки, для об'ємно-аморфізуючихся сплавів на основі Mg і Zr максимум залежностей $I(\Delta T_r)$ знижується до значень $\sim 10^8 - 10^{11}$ м⁻³·с⁻¹ (рис. 5.12), які забезпечують реальні умови для пригнічення процесів зародження.

Висновки до розділу 5

1. Запропоновано алгоритм розрахункового аналізу умов аморфізації металевих матеріалів, у якому передбачається послідовне визначення критичних значень товщини (l_c, l_c^*) та швидкості охолодження ν_c, ν_c^* шарів розплаву, які забезпечують пригнічення процесів росту (l_c, ν_c) та зародження (l_c^*, ν_c^*) кристалів.

2. Для металів і сплавів чотирьох груп з різними рівнями склоутворюючої здатності обчислено значення параметрів l_c і ν_c , при яких фіксується типова для металевих стекол умовно аморфна структура з незначною ($\sim 10^{-2}$) об'ємною часткою нанокристалічної складової. Досягнуто кореляції результатів розрахункового аналізу з відповідними експериментальними оцінками, наведеними в літературі.

3. Для шарів товщиною $l < l_c$ виконано розрахунки числа центрів кристалізації N_e^V , які утворюються в заданому об'ємі за час проходження температурного інтервалу $T_m - T_g$. Показано, що в реальних умовах гартування з рідкого стану критерій повного пригнічення кристалізації $N_e^V < 1$ виконується

лише для сплавів на основі Mg і Zr, які об'ємно аморфізуються та можуть бути отримані в істинно аморфному стані в шарах товщиною 10^{-5} і $5,5 \cdot 10^{-4}$ м, відповідно.

4. Встановлено, що основними факторами, які підвищують схильність розплавів до повного пригнічення кристалізації, є відносно низькі ($\leq 10^{10} - 10^{18}$ м⁻³·с⁻¹) значення стаціонарної частоти утворення кристалічних зародків і яскраво виражена тенденція уповільнення процесів зародження зі збільшенням швидкості охолодження розплаву.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертації встановлено взаємозв'язок між процесами структуроутворення та термічними режимами гартування з рідкого стану, досліджено механізми та кінетику формування метастабільних кристалічних, умовно та істинно аморфних структур при швидкому охолодженні металевих розплавів. Результати проведеного комплексу досліджень дозволяють зробити наступні висновки:

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

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

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

4. Запропоновано удосконалений варіант моделі конкурентної кристалізації La, згідно з яким імовірність перетворення ГЦК-решітки рівноважної β -модифікації у семишарову решітку метастабільного політипу La залежить не тільки від швидкості охолодження або товщини шарів розплаву, але й від ступеня завершеності кристалізації, збільшуючись з плином часу узгоджено з часткою об'єму, зайнятого кристалами β -La.

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

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

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Warlimont H. Amorphous metals driving materials and process innovations / H. Warlimont // Mater. Sci. Eng. A – 2001. – vol. 304-306. – P. 61 – 67.
2. McHenry M.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets / M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin // Progr. Mater. Sci. – 1999. – Vol. 44. – P. 291–433.
3. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems / A. Inoue // Progr. Mater. Sci. – 1998. – Vol. 43. – P. 365 – 520.
4. Маслов В.В. Материаловедение быстрозакаленных сплавов в ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины / В.В. Маслов, В.К. Носенко // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіoeлектроніка. – 2002. – вип. 8. – С. 5–13.
5. Маслов В.В. Получение аморфных металлических сплавов / В.В. Маслов, Д.Ю. Падерно // Аморфные металлические сплавы. – Киев: Наукова думка, 1987.– С. 52–86.
6. Либерман Х.Х. Приготовление образцов: различные методы и описание способов закалки из расплава // Аморфные металлические сплавы / Под ред. Люборского Ф.Е.: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987, – С. 38–52.
7. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов – М.: Металлургия, 1986, – 176 с.
8. Ковнеристый Ю.К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю.К. Ковнеристый, Э.К. Осипов, Е.А. Трофимова // М.: Наука, 1983, – 195с.
9. Серебряков А.В. О переходах из кристаллического и жидкого в аморфное состояние / А.В. Серебряков // Металлография. – 1991. – т.13, № 5. – С.115–121.
10. Скаков Ю.А. Образование и устойчивость интерметаллических соединений при механоактивации порошков в шаровой мельнице /

- Ю.А.Скаков, Н.В. Еднерал, М.Р. Кокнаева // ФММ. – 1992. – № 2. – С. 111–123.
11. Салли И.В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения. – Киев: Наукова думка, 1972. – 135 с.
 12. Дэвис Г.А. Методы быстрой закалки и образование аморфных сплавов / Г.А. Дэвис // Быстрозакаленные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – С. 11–30.
 13. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
 14. Klement W. Non-crystalline structure in solidified Au-Si alloys / W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez // Nature. – 1960. – Vol. 187. – P. 869 – 879.
 15. Duwez P. Amorphous ferromagnetic phase in Fe-C-P alloys / P. Duwez, S.C.H. Lin // J. Appl. Phys. – 1967. – Vol. 38. – P. 4096–4097.
 16. Пат. 3862658 США, МКИ В 22D 11/06. Extended retention of melt spun ribbon on quenching wheel / J. Bedell (США); Allied Chem. Corp. – № 360888; Заявл. 16.05.73; Опубл. 28.01.75.
 17. Falkenhagen G. Die Auswirkung extrem hoher Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Erstarrung und das Gefüge binären Legierungen / G. Falkenhagen, W. Hoffmann // Z. Metallk. – 1952. – Bd. 43, N 3. – S. 69–81.
 18. Пасальский В.М. Экспериментальное определение переохлаждения при скоростях охлаждения $10^2 - 10^5$ °C/с / В.М. Пасальский, А.Ф. Полеся, И.И. Чалый // Рост и дефекты металлических кристаллов. – К.: Наукова думка, 1973, С. 427–431.
 19. Sanders W.S. Stability of Al-rich glasses in the Al-La-Ni system / W.S. Sanders, J.S. Warner, D.B. Miracle // Intermetallics – 2006. – Vol. 14. – P. 348–351.
 20. Predecki P. A study of the splat cooling technique / P. Predecki, A.W. Mullendore, N.J. Grant // Trans. Met. Soc. AIME. – 1965. – Vol. 233. – P. 1581 – 1586.

21. Davies H.A. Some aspects of splat-quenching in an inert atmosphere and of the formation of non-crystalline phases in Al-17,3 at.% Cu, germanium and tellurium / H.A. Davies, J.B. Hull // *J. Mater. Sci.* – 1974. – Vol. 9. – P. 707–717.
22. Мирошниченко И.С. Определение переохлаждения металлических расплавов при охлаждении с большой скоростью/ И.С. Мирошниченко, В.О. Захаров // *Заводская лаборатория.* – 1969. – т. 35, №3. – С. 302–304.
23. Pietrokowsky P. Novel mechanical device for producing rapidly cooled metals and alloys of uniform thickness / P. Pietrokowsky // *Rev. Sci. Instr.* – 1963. – Vol. 34, No 4. – P. 445–446.
24. Борисов В.Т. Изучение пересыщенных твердых растворов и температурного режима при закалке из жидкого состояния / В.Т. Борисов, А.И. Духин // *Рост и дефекты металлических кристаллов.* – К.: Наукова думка, 1973, С. 408–414.
25. Якунин А.А. Влияние закалки из расплава и термической обработки на структуру и свойства сплавов алюминий-марганец / А.А. Якунин, И.И. Осипов, В.И. Ткач, А.Б. Лысенко // *Физ. мет. металловед.* – 1977. – т. 43, вып. 1. – С. 140–144.
26. Пат. 4142571 США, МКИ В 22D 11/06. Continuous casting method for metallic strips / M.S. Narasimhan (США); Allied Chem. Corp. – № 821110; Заявл. 2.08.77; Оpubл. 6.03.79.
27. Chen H.S. A rapid quenching technique for the preparation of thin uniform films of amorphous solids / H.S. Chen, C.E. Miller // *Rev. Sci. Instr.* – 1970. – Vol. 41, No 8. – P. 1237–1238.
28. Fiedler H. Thin strip casting by a twin roller pilot plant / H. Fiedler, M. Jurisch, P. Preiss et al. // *Mater. Sci. Eng.* – 1991. – Vol. A133. – P. 671–675.
29. Мирошниченко И.С. Влияние скорости охлаждения на процессы кристаллизации металлических сплавов / И.С. Мирошниченко // *Рост и дефекты металлических кристаллов.* – К.: Наукова думка, 1973, С. 385–401.

30. Jones H. Splat cooling and metastable phases / H. Jones // Rep. Progr. Phys. – 1973. – Vol. 36, № 11. – P. 1425–1497.
31. Якунин А.А. Исследование закономерностей кристаллизации сплавов при сверхвысоких скоростях охлаждения: Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07/ Днепропетр. гос. университет. – Днепропетровск, 1968. – 20 с.
32. Toda T. The mechanical properties of splat-cooled Al-based alloys / T. Toda, R. Maddin // Trans. Met. Soc. AIME. – 1968. – Vol. 245. – P. 1045 – 1054.
33. Duwez P. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys / P. Duwez, R.H. Willens, W. Klement // J. Appl. Phys. – 1960. – Vol. 31, No 6. – P. 1136–1137.
34. Wang R. Formation of metastable low temperature allotropic solid solutions in rare earth-Zr systems / R. Wang // Met. Trans. – 1973. – Vol. 3. – P. 1213 – 1221.
35. Ray R. Concentrated di-substitutional metallic solid solutions / R. Ray, M. Segnini, B.C. Giessen // Solid State Commun. – 1972. – Vol. 10, No 1. – P. 163–167.
36. Vorob'ov G.M. Solidification of Fe-P and Fe-B solid solutions during melt quenching / G.M. Vorob'ov, V.F. Bashev, V.I. Bolshakov // Phys. Met. Metallorg. – 1998. – Vol. 85, No 2. – P. 223–225.
37. Якунин А.А. Структура сплавов Mn-Sn, закристаллизованных с большой скоростью охлаждения / А.А. Якунин, В.И. Ткач // Рост и дефекты металлических кристаллов. – К.: Наукова думка, 1973, С. 385–401.
38. Якунин А.А. Диаграммы обнаружения фаз в сплавах La-Cu, Mn-Al, закаленных из жидкого состояния / А.А. Якунин, А.Б. Лысенко, Е.А. Якунин // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіoeлектроніка. – 2002. – Вип. 8. – С. 119–122.
39. Формирование метастабильной модификации самария при закалке из расплава / В.И. Ткач, В.Ф. Башев, А.Б. Лысенко, И.С. Мирошниченко // Физ. мет. металловед. – 1979. – Т. 48, № 1. – С. 213–215.

40. Electronic properties of two new elemental ferromagnets: fcc Pr and Nd / E. Bucher, C. Chu, J. Maitu, K. Anders // *Phys. Rev. Letters*. – 1969. – Vol. 22. – P. 1260 – 1263.
41. Башев В.Ф. Условия образования метастабильной фазы высокого давления в жидкозакаленном самарии / В.Ф. Башев // *Физика и техника высоких давлений*. – 1998. – Т. 8, № 1. – С. 93 – 96.
42. Piermarini G.J. Allotropy in some rare-earth metals at high pressures / G.J. Piermarini, C.E. Weir. // *Science*. – 1988. – Vol. 144, No 3. – P. 69–71.
43. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
44. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue // *Acta Mater.* – 2000. – Vol. 48. – P. 279–306.
45. Lu Z.P. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses / Z.P. Lu, C.T. Liu // *Acta Mater.* – 2002. – Vol. 50. – P. 3501–3512.
46. Davies H.A. The formation, structure and crystallization of non-crystalline nickel produced by splat-quenching / H.A. Davies, J.B. Hull // *J. Mater. Sci.* – 1976. – Vol. 11. – P. 215–223.
47. Uhlmann D.R. A kinetic treatment of glass formation / D.R. Uhlmann // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1972. – Vol.7, №2. – P.337–348.
48. Дэвис Х.А. Образование аморфных сплавов / Х.А. Дэвис // *Аморфные металлические сплавы*. – М.: Металлургия, 1987. – С.16–37.
49. Sellger R. Heat flow model of glass formation and crystallization on rapid quenching / R. Sellger, W. Loser // *Acta Metall.* – 1986. – Vol. 34, № 5. – P.831–837.
50. Bergmann H. W. Calculation and calorimetric measurements of crystallization behaviour of metallic glasses / H.W. Bergmann, H.U. Fritsch // *Metal Science*. – 1982. – Vol. 16. – P.197–201.
51. Takeuchi A. Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses / A. Takeuchi, A. Inoue // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2001. – Vols 304–306. – P. 446–451.

52. Кинетическое уравнение кристаллизации при непрерывном охлаждении и условия некристаллического затвердевания/ А.А. Якунин, В.И. Ткач, А.Б. Лысенко, С.И. Рябцев // Физическая кинетика твердых тел.– Чебоксары: Чебокс. ун–т, 1978. – С.33–37.
53. Ткач В.И. Механизм и кинетика кристаллизации аморфных сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ / В.И. Ткач, А.И. Лимановский, В.Ю. Каменева // Металлофизика и новейшие технологии. – 1999. – Т.21, №5. – С.15–23.
54. Лысенко А.Б. Кинетический критерий склонности металлических расплавов к аморфизации / А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 31, № 10. – С. 1439 – 1451.
55. Cohen M.H. Composition requirements for glass formation in metallic and ionic systems / M.H. Cohen, D. Turnbull // Nature. – 1961. – Vol. 189. – P.131 – 132.
56. Дональд И.В. Образование и стабильность некоторых аморфных сплавов на основе железа и никеля / И.В. Дональд, Х.А. Дэвис // Быстрозакаленные металлы. – М.: Металлургия, 1983. – С.139–147.
57. Glass forming ability of bulk glass forming alloys / Y. Li, S.C. Ng, C.K. Ong et al. // Scripta Mater. – 1997. – Vol.36, №7. – P.783–787.
58. Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed / D. Turnbull // Contemp. Phys. – 1970. – Vol.10, №5. – P.473 – 488.
59. Takeuchi A. Calculations of dominant factors of glass-forming ability for metallic glasses from viscosity / A. Takeuchi, A. Inoue // Mater. Sci. Eng. A – 2004. – Vol. 375 – 377. – P. 965–968.
60. Fan G.J. A new criterion for the glass-forming ability of liquids / G.J. Fan, H. Choo, P.K. Liaw // J. Non-Cryst. Sol. – 2007. – Vol. 353. – P.102–107.
61. Waniuk T.A. Critical cooling rate and thermal stability in Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glasses / T.A. Waniuk, J. Schroers, W.L. Johnson // In: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2001. – Vol. 644. – P. L4.6.1–L4.6.6.
62. Lu Z.P. Glass formation criterion for various glass-forming systems / Z.P. Lu, C.T. Liu // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91, №11. – P.115505 (1–4).

63. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses / Q. Chen, J. Shen, D. Zhang et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – Vol. 433. – P. 155–160.
64. Ковнеристый Ю.К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю.К. Ковнеристый, Э.К. Осипов, Е.А. Трофимова. – М.: Наука, 1983. – 145 с.
65. Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system / D. Wang, Y. Li, B.B. Sun et al. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84, №20. – P.4029–4031.
66. Microstructure and thermal behavior of two-phase amorphous Ni-Nb-Y alloy / N. Mattern, U. Kühn, A. Gebert et al. // Scr. Mater. – 2005. – Vol. 53. – P. 271–274.
67. Early crystallization stages in a Zr-Cu-Ni-Al-Ti metallic glass / A.A. Kundig, M. Ohnuma, T. Ohkubo, K. Hono // Acta Mater. – 2005. – Vol. 53. – P.2091 – 2099.
68. Park D.S. Parameter for glass forming ability of ternary alloy systems / D.S. Park, D.H. Kim, W.T. Kim // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P.061907 (1–3).
69. Глезер А.М. Нанокристаллы, закаленные из расплава / А.М. Глезер, Е.И. Пермякова // ФИЗМАТЛИТ: М. – 2012. – 360 с.
70. Is $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{30}$ a bulk glass-forming alloy? / J.Z. Jianga, J. Saida, H. Kato, T. Ohsuna, A. Inoue // J. Appl. Phys. Letters. – 2003. – Vol. 82, No 23. – P. 4041 – 4043.
71. Greer A.L. Crystallization kinetics of $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ glass / A.L. Greer // Acta Metal. – 1982. – Vol. 30. – P. 171 – 192.
72. Thermal variation of electrical resistance of an $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ metallic glass free of quenched-in nuclei / H.W. Yang, J. Gong, R.D. Li, J.Q. Wang // J. Non-Cryst. Solids. – 2009. – Vol. 355. – P. 2205 – 2208.
73. On the new criterion to assess the glass-forming ability of metallic alloys / Z.L. Long, G.Q. Xie, H.Q. Wei, X.P. Su et. al. // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – Vol. 509. – I. 1 – 2. – P. 23 – 30.

74. Study on continuous of bulk metallic glass/ T. Zhang, X. Zhang, W. Zhang, F. Jia et al. // *Mater. Lett.* – 2011. – Vol. 65. – P. 2257 – 2260.
75. Лысенко А. Б. Кинетический критерий склонности металлических расплавов к аморфизации /А. Б. Лысенко, О. Л. Кравец, А. А. Лысенко // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2009. – Т. 31, №10. – С. 1311 – 1320.
76. Vreswijk J. C. A. Nucleation kinetics and critical cooling rate of glass-forming liquids / J. C. A. Vreswijk, R. G. Gossink, J. M. Stevels // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1974. – Vol. 16. – P. 15 – 26.
77. Conditions of crystal nucleation processes suppression at the quenching from a liquid state / A. B. Lysenko, I. V. Zagorulko, T. V. Kalinina, A. A. Kazantseva // *Physics and chemistry of solid state.* – 2013. – Vol. 14.– N 4. – P. 886 – 890.
78. Умови абсолютного пригнічення кристалізації при охолодженні металевих розплавів / О.Л. Косинська, І.В. Загорулько, О.Л. Кравець, Д.В. Соловков // *Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної фізики "Еврика" (18 – 20 травня, 2011, м. Львів).* – 2011. – с. А7.
79. Лысенко А.Б. Условия получения истинно аморфных структур при затвердевании металлических расплавов / А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, О.Л. Косинская // *3-я международная конференция HighMatTech (3 – 7 октября 2011 г., г. Киев, Украина).* – 2011. – с. 103.
80. Лысенко А.Б. Анализ условий полного подавления кристаллизации при охлаждении металлических расплавов /А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, О.Л. Косинская // *Сучасні проблеми фізики конденсованого стану: Праці III Міжнародної конференції (10–13 жовтня 2012 р., м. Київ).* – 2012. – С. 164 – 166.
81. Conditions of Crystal Nucleation Processes Suppression at the Quenching from a Liquid State / A.B. Lysenko, I.V. Zagorulko, A.A. Kazantseva, T.V. Kalinina // *XIV International Conference "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems" (May, 20 – 25, 2013, Ivano-Frankovsk).* – 2013. – P. 135.

82. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. / Дж. Кристиан. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
83. Shingu P. Solidification in rapid conduction cooling / P. Shingu, R. Ozaki // Metall. Trans. – 1975. – Vol. 6A, № 1. – P. 33–37.
84. Кан Дж. Теория роста кристаллов и движение границы раздела фаз в кристаллических материалах / Дж. Кан // УФН. – 1967. – Т. 91, № 4. – С. 677–689.
85. Fredriksson H. A theoretical study of the transition from crystalline to amorphous structure in alloys produced by the melt spinning process / H. Fredriksson, A. Ostlund, H. Söderhejelm // Rapidly Quenched Metals. – Amsterdam: North-Holland, 1985. – Vol. 1. – P. 187 – 190.
86. Through ribbon cooling rates and related nanostructures in melt spun Fe/Ni base hyperquenched alloys / A. Zambon, B. Badan, G. Vedovato, E. Ramous // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – Vol. 304 – 306. – P. 592 – 597.
87. Köster U. Nucleation of crystallization in (Fe, Ni, Co)-B metallic glasses / U. Köster, U. Herold // Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals. – Sendai (Japan), 1982. – Vol. 1. – P. 717–721.
88. Гадзыра Н.Ф. Исследования распределения замороженных центров кристаллизации по размерам в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ / Н.Ф. Гадзыра, Е.И. Харьков, И.А. Якубцов // Металлофизика. – 1989. – Т. 11, № 1. – С. 88–92.
89. Вильковский С.С. Стеклование и кристаллизация тонкого слоя расплава на массивной подложке/ С.С. Вильковский, В.П. Набережных, Б.И. Селяков // Аморфные металлические сплавы. – М.: Металлургия, 1983, вып. 147. – С. 14–18.
90. Sellger R. Influence of cooling characteristics on glass formation of metallic glasses / R. Sellger, W. Loser, G. Richter // Mater. Sci. Eng. – 1988. – Vol. 97. – P. 203–206.

91. Tkatch V.I. Computer simulation of $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alloy solidification in the melt spinning process / V.I. Tkatch, S.N. Denisenko, B.I. Selyakov // *Acta Metallurg. Mater.* – 1995. – Vol. 43, No 6. – P. 2485–2491.
92. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н. Колмогоров // *Изв. АН СССР. Сер. матем.* – 1937. – № 3. – С. 355–360.
93. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах / Дж. Кристиан., ч.2. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
94. Скрипов В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
95. Овсиенко Д.Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава / Д.Е. Овсиенко. – Киев: Наукова думка, 1994. – 254 с.
96. Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем / А.А. Самарский. – М.: Наука, 1971. – 552 с.
97. Tkatch V.I. Studies of crystallization kinetics of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ and $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ metallic glasses under non-isothermal conditions / V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva // *J. Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 32. – P. 5669 – 5677.
98. Sellenger R. Heat flow model of glass formation and crystallization on rapid quenching / R. Sellenger, W. Loser // *Acta Metall.* – 1986. – Vol. 34, № 5. – P. 831 – 837.
99. Ткач В.И. Исследование режима охлаждения расплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ на закалочном диске / В.И. Ткач, О.Н. Белошов, Б.И. Селяков, В.П. Набережных // *Расплавы.* – 1990. – № 1. – С. 80 – 82.
100. Luborsky F.E. The effect of ribbon thickness, composition and process changes on the properties of rapidly quenched metal-metalloid alloys / F.E. Luborsky, H.H. Liebermann, J.L. Walter // *Proc. Intern. Conf. on Metallic Glasses: Sci. and Technol.* – KFKI, Budapest, 1980. – Vol. 1. – P. 203 – 209.
101. Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации / В.З. Беленький. – М.: Наука, 1980. – 88 с.

102. Pineda E. On the equations describing the grain size distribution change for KJMA kinetics / E. Pineda, T. Pradel, D. Crespo // J. Non-Cryst. Sol. – 2001. – Vol. 287. – P. 88 – 91.
103. Лысенко А.Б. Кинетическая модель массовой кристаллизации в приближении эффективных скоростей зарождения и роста кристаллов / А.Б. Лысенко // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. "Фізика. Радіoeлектроніка". – Вип. 18, № 2. – С. 3 – 11.
104. Лысенко А.Б. Влияние термического режима закалки из жидкого состояния на микроструктуру металлов / А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, №3. – С. 415 – 427.
105. Лысенко А.Б. Кинетика кристаллизации метастабильного политапа церия при закалке из жидкого состояния / А.Б. Лысенко, О.Л. Косинская, Г.В. Борисова, Т.В. Калинина // Физика металлов и металловедения. – 2012. – Т.113, №6. – С. 620 – 626.
106. Лысенко А.Б. Моделирование процессов формирования структуры в условиях лазерной обработки с оплавлением поверхности / А.Б. Лысенко, Н.А. Савинская, Е.А. Якунин // Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах. – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины. – 2010. – С. 97 – 100.
107. Chen H.S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses / H.S. Chen // Acta Met. – 1974. – 22. – № 12. – P. 1505 – 1511.
108. Waseda Y. Review: Current views on the structure and the crystallization of metallic glasses / Y. Waseda, H. Okazaki, T. Masumoto // J. Mater. Sci. – 1977. – Vol. 12. – P. 1927 – 1949.
109. Осипов К.А. Аморфные и ультрадисперсные кристаллические материалы / К.А. Осипов. – М.: Наука, 1972. – 76 с.
110. Дувез П. Метастабильные фазы / П.Дувез // Устойчивость фаз в металлах и сплавах . – М.: Мир, 1970. – С. 162 – 178.

111. Viter J.M. Crystallization of an amorphous Cu – Zr alloy / J.M. Viter, J.B. Varder Sande, N.J. Grant // *Acta Met.* – 1975. – 23. – P. 165 – 176.
112. Marcus M.A. Phase separation and crystallization in amorphous Pd – Si – Sb / M.A. Marcus // *J. Non – Cryst. Sol.* – 1979. – 30. – №3. – P. 317 – 335.
113. Chen H.S. Formation, stability and structure of palladium – silicon based alloy glasses / H.S. Chen, D. Turnbull // *Acta Met.* – 1969. – 17. – P. 1021 – 1031.
114. Giessen B. C. Structure and properties of noncrystalline metallic alloys produced by rapid quenching of liquid alloys / B.C. Giessen, C.N.J. Wagner // In: *Liquid Metals. Physics.* Ed. Beer S.Z. – New York. – 1972. – P. 633 – 695.
115. Thermal behavior of Zr – Cu metallic glasses / A.J. Kerns, D.E. Pohl, R. Ray, B.C. Giessen // *Mat. Sci. and Eng.* – 1979. – 38. – P. 49 – 53.
116. New microcrystalline phases in the Nb – Ni and Ta – Ni systems / R.C. Ruhl, B.C. Giessen, M. Cohen, N.J. Grant // *Acta Metal.* – 1967. – 15. – P. 1963 – 1702.
117. Варич Н.И. Механизм образования и распада некристаллических фаз в закаленных из жидкого состояния сплавах Се – Ag / Н.И. Варич, А.А.Якунин, А.Б. Лысенко // В сб.: *Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов.* – М.: Наука, 1976. – С. 192 – 198.
118. Luborsky F.E. Crystallization of some Fe – Ni metallic glasses / F.E. Luborsky // *Mat. Sci. and Eng.* – 1977. – 28. – № 1– P. 139 – 144.
119. Polk D.E. Formation and thermal properties of glassy Ni – Fe based alloys / D.E. Polk, H.S. Chen // *J. Non – Cryst. Sol.* – 1974. – 15. – № 2. – P. 165 – 173.
120. Coleman E. Crystallization of Fe, Co and Ni based metallic glasses / E. Coleman // – *Mat. Sci. and Eng.* – 1976. – № 2 – 3. – P. 161 – 167.
121. Chen H.S. Glass temperature and stability of Fe, Co, Ni and Pd based glasses: Effect of configurational entrippy and crystalline symmetry / H.S. Chen // *Acta Met.* – 1976. – 24. – P. 153 – 158.
122. Masumoto T. The mechanical properties of Pd – 20 at.% Si alloy quenched from the liquid state / T. Masumoto, R. Maddin // *Acta Met.* – 1971. – 19. – P. 725 – 741.

123. Masumoto T. Crystallization process of iron-base amorphous alloy (Fe-C- P) quenched from liquids / T. Masumoto, H. Kimura // Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. – 1975. – A 25. – № 6. – P. 216 – 231.
124. Structural stability of amorphous metals / T. Masumoto, H. Kimura, A. Inoue, Y. Waseda // Mat. Sci. and Eng. – 1976. – 23. – № 2 – 3. – P. 141 – 144.
125. Takayama S. Crystallization of amorphous $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{35}\text{P}_{10}$ alloys / S. Takayama, R. Maddin // J. Non – Cryst. Sol. – 1976. – 20. – № 1. – P. 123 – 129.
126. Waseda Y. Effect of temperature and deformation on the structure of amorphous metals / Y. Waseda, T. Masumoto // Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. – 1978. – A 27. – № 1. – P. 21 – 30.
127. Waseda Y. Structural relaxation in metallic glasses / Y. Waseda, W.A. Miller // Phys. Stat. Sol. (a). – 1978. – 49. – №1. – K 31 – K36.
128. Johnson W.L. Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys / W.L. Johnson // Mater. Sci. Forum. – 1996. – Vol. 35. – P. 225 – 227.
129. Лисенко О. Дослідження динаміки охолодження під час загартування сплавів з рідкого стану / О. Лисенко, О. Кравець, С. Губарев // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2005. – вип. 38. – С. 135 – 146.
130. Лысенко А.Б. Расчет скорости охлаждения при закалке сплавов из жидкого состояния / А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец // Физика и техника высоких давлений. – 2004. – Т. 14, №1. – С. 44 – 53.
131. Diffraction Data File, ASTM (Американське товариство міцності матеріалів).– Philadelphia .– 1969.
132. Русаков А.А. Рентгенография металлов. Учебник для вузов. / А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
133. Каган А.С. Анализ формы дифракционных линий низкоотпущенного мартенсита / А.С. Каган, В.М. Сновидов // ФММ.– 1965. – Т. 19, вып. 2.– стр. 191–198.
134. Каган А.С. Метод моментов в рентгенографии / А.С. Каган, А.П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – №5. –406 с.

135. Цыбуля С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов. Учебное пособие / С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова. – Новосибирск. – 2008. – 92 с.
136. Волков Е.А. Численные методы. Учебное пособие для вузов / Е.А. Волков. – М.: Наука, 1987. – 248 с.
137. Смирнов В.И. Курс высшей математики. Т.2 / В.И. Смирнов. – М.: Наука, 1967. – 655 с.
138. Barandiaran J.M. Kinetic aspects of nanocrystallization in Finemet-like alloys / J.M. Barandiaran, I. Telleria, J.S. Garitaonandia // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – Vol. 329. – P. 57–62.
139. Perepezko J.H. Amorphization and nanostructure synthesis in Al-alloys / J.H. Perepezko, R.J. Hebert, W.S. Tong // Intermetallics. – 2002. – Vol. 10. – P. 1079–1088.
140. Tkatch V.I. Analytical description of isothermal primary crystallization kinetics of glasses: $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ amorphous alloy / V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva // J. Non-Cryst. Solids. – 2005. – Vol. 351. – P. 1658–1664.
141. Waseda Y. Current views on the structure and crystallization of metallic glasses / Y. Waseda, H. Okazaki, T. Masumoto // J. Mater. Sci. – 1977. – Vol. 12. – P. 1927–1949.
142. Woychik C.G. Solidification structures in melt-spun and pulsed laser-quenched Cu-Ti alloys / C.G. Woychik, D.H. Lowndes, T.B. Massalski // Mater. Sci. Eng. – 1983. – Vol. 60. – P. 241–245.
143. Кёстер У. Кристаллизация металлических стекол. Под ред. Г. Гюнтеродта и Г.М. Бека / У. Кестер, У. Герольд // Металлические стекла: пер. с англ. М.: Мир. – Т. 1. – 1983. – 456 с.
144. Bakonyi I. Nanocrystalline-forming ability of alloys by melt-quenching / I. Bakonyi, A. Cziraki // Nanostruct. Mater. – 1999. – Vol. 11, No 1. – P. 9–16.
145. Obtaining of nanocrystalline bcc-phase in Ce-Ag alloys / A.B. Lysenko, T.V. Kalinina, O.L. Kosinskaya, I.V. Zagorulko // ФХТТ. – 2011. – Т. 12, № 4. – С. 949–954.

146. Лысенко А.Б. Формирование метастабильных нанокристаллических фаз в сплавах легких редкоземельных элементов с серебром / А.Б. Лысенко, И.В. Загоруйко, Т.В. Калинина, А.А. Лысенко // Наноструктурное материаловедение. – 2015. – №1. – С. 58 – 69.
147. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. – т. 1. – М.: Машиностроение. – 1996. – 996 с.
148. Савицкий Е.М. Металловедение редких металлов / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. – М.: Наука, 1975. – 271 с.
149. Лысенко А.Б. Структура и механизм образования метастабильных политипов легких редкоземельных элементов / А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец // Физика и техника высоких давлений. – 2005. – Т.15, № 2. – С. 96 – 104.
150. Условия формирования и структура метастабильной модификации церия / А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко // Физ. мет. металловед. – 2006. – Т. 101, №5. – С. 526 – 533.
151. Lysenko A.B. Structure of lanthanum prepared by quenching from a liquid state / A.B. Lysenko, O.L. Kravets, A.A. Lysenko // Crystal. Rep. – 2005. – Vol. 50, Suppl. 1. – P. S10 – S15.
152. Свойства элементов: Справочник. Ч.1. Физические свойства. / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
153. Мардыкин И.П. Тепловые свойства лантана в твердом и жидком состояниях / И.П. Мардыкин, В.И. Кашин, П.П. Сбитнев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. – №6. – С.77–80.
154. Дохов М.П. О поверхностной энергии на границе раздела твердая фаза – собственный расплав / М.П. Дохов, С.Н. Задумкин // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. К.: Наукова думка. – 1972. – С. 13 – 20.
155. Battezzati L. The viscosity of liquid metals and alloys / L. Battezzati, A.L. Greer // Acta metal. – 1989. – Vol. 37. – P. 1791 – 1802.

156. Смитлз К.Дж. Металлы: Справочник / К.Дж. Смитлз. – Сокр. пер. с англ. Л.И. Гриппас и др., под ред. С.Г. Глазунова – 5-е изд. – М.: Металлургия, 1980. – 446 с.
157. Мирошниченко И.С. Термодинамические и кинетические условия получения металлических стекол / И.С. Мирошниченко // Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов. – Днепропетровск: ДГУ, 1982. – С. 119 – 128.
158. Особенности кристаллизации металлов в условиях закалки из жидкого состояния / А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко // Физ. мет. металловед. – 2008. – Т. 106, № 5. – С. 451 – 460.
159. Davies H.A. The formation, structure and crystallization of non-crystalline nickel produced by splat-quenching / H.A. Davies, J.B. Hull // J. Mater. Sci. – 1976. – № 11. – P. 215–223.
160. Gupta P. K. A topological basis for bulk glass formation / P.K. Gupta, D.B. Miracle // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55. – P. 4507 – 4515
161. Davies H.A. A non-crystalline phase in splat-quenched germanium / H.A. Davies, J.B. Hull // Scr. Metall. – 1973. – Vol.7. – P.637–642.
162. Tkatch V. I. Computer simulation of $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alloy solidification in the melt spinning process / V.I. Tkatch, S.N. Denisenko, B.I. Selyakov // Acta Metallurg. Mater. – 1995. – Vol. 43, No 6. – P. 2485 – 2491.
163. Busch R. Thermodynamics and kinetics of the $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ bulk metallic glass forming liquid / R. Bush, W. Lin, W.L. Johnson. // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 83, No 8. – P. 4134 – 4141.
164. Metallic glass formation in highly undercooled $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Be}_{22,5}$ during containerless electrostatic levitation processing / Y.J. Kim, R. Busch, W.L. Johnson et al.// Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65. – P.2136 – 2138.
165. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ: Справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

166. Thompson C.V. On the approximation of the free energy change on crystallization / C.V. Thompson, F. Spaepen // *Acta Metallurg.* – 1979. – Vol. 22, № 12. – P.1855–1859.
167. New model of Gibbs free energy difference for bulk metallic glasses/ A.H. Cai, H. Wong, X.S. Li et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – Vol. 435–436. – P.478–483.
168. Дэвис Х.А. Методы быстрой закалки и образование аморфных металлических сплавов / Х.А. Дэвис // *Быстрозакаленные металлы.* – М.: Металлургия, 1983. – С. 11 – 30.
169. Equilibrium viscosity of $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ bulk metallic glass-forming liquid and viscous flow during relaxation, phase separation and primary crystallization / T.A. Waniuk, R. Busch, A. Masuhr, W.L. Johnson // *Acta mater.* – 1998. – Vol. 46, No 15. – P. 5229 – 5236.
170. Mondal K. On prediction of solid-liquid interfacial energy of glass forming liquids from homogeneous nucleation theory / K. Mondal, B. S. Murty// *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – Vol. 454 – 455. – P. 654 – 661.

Додаток 1

ЗАТВЕРДЖУЮ:

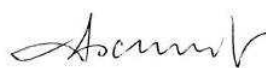
в.о. першого проректора
Дніпровського державного
технічного університету Солод В.Ю.
« 11 » 2017 р.

ДОВІДКА

про впровадження результатів дисертаційної роботи здобувача Загорулько І.В. на тему «Формування метастабільних кристалічних, умовно та істинно аморфних структур при швидкому охолодженні розплавів» у навчальний процес кафедри фізики конденсованого стану Дніпровського державного технічного університету

Наукові результати, отримані у дисертаційній роботі Загорулько І.В. «Формування метастабільних кристалічних, умовно та істинно аморфних структур при швидкому охолодженні розплавів», впроваджено у навчальний процес підготовки здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти зі спеціальності 104 «Фізика та астрономія», навчальним планом якої передбачено вивчення дисциплін «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», «Фізичні принципи виготовлення аморфних та нанокристалічних матеріалів», «Фізичне матеріалознавство» та «Моделювання процесів кристалізації в умовах швидкого охолодження розплавів». Окрім того, розглянуті в дисертації Загорулько І.В. фізичні аспекти процесу нерівноважної кристалізації металевих розплавів мають змістовий зв'язок з тематикою випускних кваліфікаційних робіт магістрів кафедри ФКС.

Завідувач кафедри фізики
конденсованого стану,
д.ф.-м.н., професор



О.Б. Лисенко