Запорізький національний університет
Міністерство освіти і науки України

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Смоляков Олександр Васильович

УДК: 536.33: 539.213: 548.5

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

01.04.07 − Фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ О.В. Смоляков

Науковий консультант: Гіржон Василь Васильович, доктор фізико-математичних наук, професор
_____ В.В. Гіржон

Запоріжжя – 2019

АНОТАЦІЯ

Смоляков О.В. Формування аморфно-кристалічного та квазікристалічного станів у металевих сплавах при лазерних нагрівах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (104 – Фізика та астрономія). – Запорізький національний університет МОН України, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара Запоріжжя, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливу швидкості нагріву та охолодження при імпульсній лазерній обробці (ІЛО) аморфних сплавів або імпульсному лазерному легуванні (ІЛЛ) металів на процеси формування аморфно-кристалічного та квазікристалічного станів. Це є актуальним завданням як фундаментальної науки, так і в плані розробки нових технологій. Проблеми, що розглядаються, є важливими для розвитку фундаментальних уявлень про процеси формування аморфно-кристалічних та квазікристалічних структур у нерівноважних умовах, так і для практичного використання – модифікація фізичних, зокрема магнітних властивостей аморфних металевих стрічок, створення захисних покриттів на виробах з промислових сплавів у локальних місцях з високим ступенем адгезії. Об’єктом дослідження було формування метастабільного аморфно-кристалічного, кристалічного та квазікристалічного станів в умовах швидкого поверхневого нагріву металевих сплавів. Предметом дослідження було встановлення фізичних закономірностей впливу кінетичних факторів теплової дії, хімічного складу сплавів та легуючих компонентів на процеси формування структури і фізичні властивості металевих сплавів.

Дисертаційна робота містить оригінальні результати досліджень процесів формування кристалічних та квазікристалічних фаз у глибоко нерівноважних умовах, які досягаються за допомогою імпульсних лазерних нагрівів (ІЛН). Значну увагу приділено впливу імпульсних лазерних нагрівів

на формування фазового стану та магнітні властивості феромагнітних аморфних металевих сплавів (АМС). У роботі окрему увагу приділено встановленню закономірностей формування кристалічних та квазікристалічних фаз у поверхневих шарах сплавів на основі алюмінію при лазерному легуванні сумішами порошків перехідних металів групи заліза. У дисертації містяться результати оригінального способу моделювання обернених ґраток квазікристалів та аналізу дифракційних картин від квазікристалічних фаз.

Сукупність одержаних у роботі експериментальних даних, розроблених методів їх аналізу і запропонованих моделей є основою для подальшого розвитку перспективного наукового напрямку у фізиці твердого тіла, що стосується формування некристалічного та квазікристалічного станів в умовах нерівноважного термічного впливу.

Основні наукові результати, що одержані у дисертаційній роботі, формулюються наступним чином.

Вперше показано, що імпульсні лазерні нагріви поверхні стрічок АМС з охолодженням протилежної поверхні водою дозволяють отримувати композитні двошарові структури типу «аморфна матриця + кристалічна фаза – аморфна матриця» з регульованою товщиною аморфно-кристалічного шару. Причиною формування такої структури є виникнення значного градієнту температур за товщиною аморфної стрічки внаслідок інтенсивного відводу тепла за рахунок випаровування води з протилежної сторони стрічки.

Вперше встановлено, що при імпульсному лазерному нагріві аморфних сплавів типу Fe-B може відбуватись кристалізація за вибуховим механізмом. Сутність такого механізму полягає у тому, що потужність виділення кристалізаційного тепла перевищує потужність тепловідводу у зовнішнє середовище. Запропоновано емпіричний критерій перебігу кристалізації АМС за вибуховим механізмом. Показано, що кристалізація аморфних металевих стрічок при імпульсних лазерних обробках мілісекундними лазерами відбувається не на стадії нагріву, а на стадії охолодження.

Визначено, що тривалість кристалізаційних процесів в АМС значно перевищує тривалість дії імпульсного нагріву, це дає можливість вважати нагрів до певної температури за допомогою ІЛО миттєвим.

Проведено порівняння процесів формування кристалічних фаз в різних аморфних сплавах на основі системи Fe-B при ізотермічних відпалах та імпульсних лазерних нагрівах. На основі аналізу експериментальних результатів встановлено, що підвищення швидкості нагріву при термічному впливі на АМС знижує ймовірність формування можливих у таких сплавах метастабільних фаз, що обумовлено зростанням температури початку кристалізації і її наближенням до рівноважної.

Вперше показано, що імпульсна лазерна обробка АМС на основі заліза в зовнішньому магнітному полі приводить до необоротного (по відношенню до повторних лазерних нагрівів) наведення магнітної анізотропії, що обумовлено виникненням анізотропії атомних пар, основна роль у формуванні яких належить процесам релаксації сумарних термічних і гартівних напружень. Напрямок наведеної магнітної анізотропії може не співпадати з напрямком прикладеного при ІЛО зовнішнього магнітного поля, що обумовлюється можливістю зміни осі легкого намагнічування в певних атомних кластерах зі зміною температури.

Встановлено, що під дією лазерних нагрівів АМС системи Fe-Si-B відбувається зміна його кластерної будови, яка полягає в перерозподілі об'ємних часток між двома видами атомних кластерів зі структурами, близькими до структури кристалічних фаз α-Fe та Fe_2B. Це проявляється в немонотонній залежності магнітних властивостей сплаву від режимів ІЛО.

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

Встановлено, що підвищення температури підкладки при ІЛЛ алюмінію сумішшю порошків міді та заліза приводить до формування покриття, що містить квазікристалічну фазу з більш однорідною структурою і, як наслідок, з більш рівномірним розподілом значень мікротвердості за глибиною зони. Квазікристалічна фаза, що утворюється в ЗЛЛ, є термічно стійкою при ізотермічних відпалах до 773 К. Підвищення температури відпалів сприяє формуванню кристалічної ω-фази (Al_7Cu_2Fe), близької за структурою і стехіометрією до квазікристалічної ψ-фазі.

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

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

Встановлено, що при ІЛЛ титану перехідними металами групи заліза утворення метастабільних квазікристалічних фаз зі стехіометрією типу $Ti_2ПМ$ не відбувається. Формування ж кристалічних фаз типу $Ti_2ПМ$ у ЗЛЛ є можливим і залежить від розчинності ПМ у титані та концентраційного інтервалу гомогенності. Одним з пояснень такого результату може бути недостатня швидкість охолодження розплаву при ІЛЛ у порівнянні зі швидкістю охолодження при гартуванні з рідкого стану методом спінінгування.

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

Вперше показана достатність використання тільки трьох індексів (*NML*) для опису порошкових дифрактограм від квазікристалів з осями симетрії 10-го, 8-го та 12-го порядку. Лінійна комбінація двох перших індексів дає інформацію про інтенсивність відповідних дифракційних максимумів. Показано, що експериментально встановлена інтенсивність дифракційних рефлексів корелює із кількістю самонакладень вузлів, яке відбувається при побудові моделі оберненої квазіґратки за допомогою метода рекурентного розмноження груп вузлів.

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

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

Smolyakov O.V. Formation of amorphous-crystalline and quasicrystalline states in metal alloys under laser heating. – Qualifying scientific paper on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of doctor of physical and mathematical sciences on the specialty 01.04.07 «Solid state physics» (104 – Physics and astronomy). – Zaporizhzhya National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Oles Honchar Dnipro National University, Zaporizhzhya, 2019.

The dissertation is devoted to the study of the influence of heating rate and cooling rate during pulsed laser treatment (PLT) of amorphous alloys or pulsed laser alloying (PLA) of metals on formation processes of amorphous-crystalline and quasicrystalline states. This is an actual task of fundamental science as also of development of new technologies. The problems which were considered are important both in terms of the development of fundamental ideas about the processes of formation of amorphous-crystalline and quasicrystalline structures in non-equilibrium conditions, and from a practical point of view: modification of physical, in particular, the magnetic properties of amorphous metal ribbons, the creation of protective coatings on products from industrial alloys in its local areas with high degree of adhesion. Research object of paper was formation of metastable amorphous-crystalline, crystalline and quasicrystalline states in conditions of rapid surface heating of metal alloys. The subject of the study was establishing the physical regularities of the effect of kinetic factors of thermal action, as also as the effect of chemical composition of alloys and alloying components on the processes of formation the structure and physical properties of metal alloys.

Dissertation paper contains original investigations results of the formation of crystalline and quasicrystalline phases under deeply non-equilibrium conditions which are achieved by pulsed laser heating (LH). Considerable attention is paid to the effect of pulsed laser heaters on the formation of the phase state and the magnetic properties of ferromagnetic amorphous metal alloys (AMA). In the paper particular attention is paid to the establishment of regularities of the formation of

crystalline and quasicrystalline phases in surface layers of aluminum-based alloys during laser alloying with powders mixtures of iron group transition metals. The dissertation contains the results of the original method of modeling the reciprocal lattice of quasicrystals and analyzing the diffraction patterns from quasicrystalline phases.

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

The primary scientific results which were obtained in the dissertation work were formulated as follows.

It has been shown for the first time that pulsed laser heating of the surface of AMA ribbons with cooling of opposite surface with water allows to obtain composite two-layer structures such as «amorphous matrix + crystalline phase – amorphous matrix» with adjustable thickness of amorphous crystalline layer. The reason for the formation of such structure is the emergence of significant temperature gradient through the depth of amorphous ribbon due to the intense heat removal as a result of water evaporation from opposite side of the ribbon.

It has been established for the first time that crystallization of amorphous alloys of Fe-B system during pulsed laser heating can occur under the explosive mechanism. The core of such a mechanism is that the power of the exudation of crystallization heat exceeds the power of heat transfer into environment. Empirical criterion for AMA crystallization under explosive mechanism is proposed. It is shown that the crystallization of amorphous metal ribbons during pulse laser treatment with millisecond lasers occurs not at the heating stage, but at the cooling stage. It has been determined that the duration of crystallization processes in AMA significantly exceeds the duration of pulsed heating, which makes it possible to assume the heating to a certain temperature with PLT as instantaneous process.

The processes of crystalline phases formation in various amorphous alloys based on Fe-B alloy system have been compared for the cases of isothermal

annealing and pulsed laser heating. Based on analysis of experimental results, it was found that increasing in heating rate during thermal action on amorphous alloys reduced the probability of metastable phases formation in such alloys, which was caused by the increase in the temperature of solidification start and its approximation to equilibrium temperature.

It has been shown for the first time that pulsed laser treatment of iron-based AMA in external magnetic field leads to irreversible laser repetition of magnetic induction anisotropy due to the anisotropy of atomic pairs, the main role in the formation of which belongs to the processes of relaxation of total thermal and hardening stresses. The direction of induced magnetic anisotropy can not coincide with direction of external magnetic field which was applied during PLT which in its turn is conditioned by the possibility of changing the easy magnetization axis in certain atomic clusters with temperature change.

It was established that under the action of laser heating of AMA of Fe-Si-B system there occurs the change in its cluster structure, which consists in the redistribution of volumetric particles between two types of atomic clusters with structures which are close to the structure of crystalline phases of α-Fe and Fe_2B, which shows up in non-monotonic change in magnetic properties of the alloy, depending on PLT modes.

It has been shown for the first time that laser alloying of aluminum with powders mixtures of copper and iron, copper and cobalt and also cobalt and nickel leads to the formation of dispersed heterophasic structure in laser alloying zone (LAZ), and one of its components is stable quasicrystalline phase, which causes significant increase in the micro-hardness in surface layers of samples.

It has been established that the increase in substrate temperature during PLA of aluminum by the mixture of copper and iron powders leads to the formation of the coating which contains quasicrystalline phase with more homogeneous structure and, as a result, with more equable distribution of micro-hardness values in zone depth. Quasicrystalline phase formed in LAZ is thermally stable at isothermal annealing to 773 K. The increase in annealing temperature contributes

to the formation of crystalline ω-phase (Al_7Cu_2Fe) which is close to quasicrystalline ψ-phase by its structure and stoichiometry.

The changing in laser treatment modes and in ratio between alloying elements (copper and cobalt) during laser alloying of hypoeutectic Al-Si alloy enables to purposefully effect on phase composition and dispersion degree of LAZ. At the same time, the possibility of quasicrystalline D-phase formation is mostly determined by cooling rate in melt bath, which is regulated by changing the density of radiation power: the increase of the cooling rate at a constant thickness of alloying layer requires the change in ratio between the alloying components towards to the enrichment of copper.

The changing in temperature-time conditions and in degree of homogeneity of LAZ by chemical composition because of increasing in degree of laser spots overlapping during LA by powders mixture of cobalt and nickel leads to the fact that the quantity of intermetallic phases in surface layers of the zone does not change monotonously. This causes a non-monotonic change in the average values of micro-hardness over samples surface.

It has been established that during PLA of titanium with transition metals of iron group formation of metastable quasicrystalline phases with stoichiometry of Ti_2TM type does not occur. Formation of crystalline phases of Ti_2TM-type in LAZ is possible and it depends on the solubility of TM in the titanium and on concentration interval of homogeneity. One of the explanations for such a result can be insufficient cooling rate of melt in LA in comparison with cooling rate during quenching from the liquid state by spinning method.

New method for modeling the quasi-periodic structures is proposed, which is based on the algorithm that is a geometric interpretation of sequences which are related to Fibonacci sequence type. The modeling consists in recurrent multiplication of nodes groups which have rotational symmetry of the 10th, 8th or 12th order. The advantage of proposed method is possibility to operate the coordinates of only two-dimensional space, rather than hypothetical spaces with more than three dimensions. It is shown that proposed modeling method can be

used to analyze diffraction patterns of electrons from quasicrystals. It is established the correspondence between projection method of periodic lattices and method of recurrent multiplication of nodes groups.

It has been shown for the first time the sufficiency of using only three indices (NML) for describing powder diffraction patterns from quasicrystals with symmetry axes of the 10th, 8th and 12th order. The linear combination of the first two indices gives information about the intensity of the corresponding diffraction peaks. It is shown that the experimentally established intensity of diffraction reflexes correlates with the quantity of nodes self-overlapping which occurs during constructing the model of reciprocal quasi-lattice by the recurrent multiplication of nodes groups method.

It has been established for the first time that the method of recurrent multiplication of nodes groups makes it possible to correctly determine diffraction reflexes on electronograms (diffraction patterns) which corresponds to main vectors of reciprocal space. In addition, the modeling method can be used to analyze the atomic structure of quasicrystals and the variation of digital parameters in the modeling algorithms opens up the possibility for the description and classification of varieties of quasicrystal structures.

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

Список публікацій здобувача:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

9. Girzhon V.V. Formation of aluminium surface layers structure during laser alloying with copper and cobalt powders / V.V. Girzhon, V.M. Kovalyova,

O.V. Smolyakov // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т 35, № 8. – С. 1095-1101.

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

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

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

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

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

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

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

Публікації у наукових фахових виданнях України

17. Гіржон В.В. Релаксаційні процеси в аморфному сплаві $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ у докристалізаційному інтервалі температур / В.В. Гіржон,

О.В. Смоляков, А.В. Вахлаєв-Висоцький // Український фізичний журнал. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 478-482.

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

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

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

Патенти України

21. Пат. на винахід № 78903, Україна, МПК (2006), C21D 1/04, C21D 9/52, C22C 45/00, H01F 1/12. Спосіб термомагнітної обробки аморфної стрічки / Гіржон В.В., Смоляков О.В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. – № a2005 07383; заявл. 25.07.05; опубл. 25.04.07; Бюл. № 5, 2007 р.

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

23. Пат. на корисну модель №80699, Україна, МПК G09B 23/26 (2006.01) G09B 23/06 (2006.01). Спосіб моделювання структури додекагональних квазікристалів / Гіржон В.В, Смоляков О.В., Гайворонський І.В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки, молоді

та спорту України. — № u201214080 ; заявл. 10.12.2012; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 11, 2013 р.

24. Пат. на винахід №114036, Україна, МПК (2017.01) C07F 7/28 (2006.01) B23K 26/00 (2006.01). Спосіб лазерного зміцнення поверхні титанових сплавів / Гіржон В.В, Смоляков О.В., Гайворонський І.В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. — № a 201511274; заявл. 16.112015; опубл. 10.04.2017, Бюл. № 7, 2017 р.

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

Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації

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

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

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

28. Гіржон В.В. Процеси релаксації в аморфному сплаві системи метал-металоїд на основі кобальту в докристалізаційному інтервалі температур / В.В. Гіржон, О.В. Смоляков // Структурна релаксація у твердих тілах: Праці

міжнародної науково-практичної конференції, 23-25 травня 2006 року, Вінниця. – С. 161-162.

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

30. Girzhon V.V. Crystallization peculiarities of $Fe_{57}Co_{28}Si_1B_{14}$ amorphous alloy produced by pulse laser heatings and isothermal annealing. / V.V. Girzhon, O.V. Smolyakov // Clusters and nanostructured matersals (CNM' 2006): Proc. Int. Conf., 9-12 October 2006, Uzhgorod. – P.19.

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

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

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

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

35. Tantsiura I.V. Quasicrystal phase formation in aluminium surface layers during laser alloying / I.V. Tantsiura, V.V. Girzhon, O.V. Smolyakov //

ICAA – 11: 11th International conference on aluminium alloys, 22-26 Sept. 2008, Aachen, Germany. – P. L-519.

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

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

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

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

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

41. Гіржон В.В. Формування квазікристалічних фаз при лазерному легуванні алюмінію міддю та залізом (кобальтом) / В.В. Гіржон, В.М. Ковальова, О.В. Смоляков // «Лазерні технології. Лазери та їх

застосування»: матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції з Міжнародною участю. 21-24 червня 2011, Трускавець. – С. 55-56.

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

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

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

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

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

47. Гиржон В.В. Упрочнение поверхностных слоев алюминия методом лазерного легирования порошками переходных металлов / В.В. Гиржон, В.Н. Ковалева, А.В. Смоляков // Прогрессивные технологии жизненного цикла авиационных двигателей и энергетических установок: тезисы докладов

X Международной научно-технической конференции. – 23-28 сентября 2013, Алушта-Запорожье. – С. 157-159.

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

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

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

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

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

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

ЗМІСТ

стр

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ 24

ВСТУП 26

РОЗДІЛ 1 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА МЕТАЛЕВИХ НЕКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ (Огляд літератури) 39

1.1. Аморфні металеві сплави 39

1.1.1. Методи одержання аморфних металевих матеріалів 40

1.1.2. Одержання металевих аморфних сплавів методами гартування з рідкого стану 41

1.1.3. Загальна характеристика властивостей аморфних сплавів 43

1.1.4. Магнітні властивості аморфних сплавів на основі перехідних металів групи заліза 46

1.1.5. Вплив термообробки на магнітні властивості аморфних сплавів 48

1.1.6. Структура аморфних сплавів систем метал-металоїд 51

1.1.7. Топологічний та композиційний ближній порядок в аморфних сплавах 56

1.1.8. Кристалізація аморфних сплавів 57

1.2. Квазікристалічні сплави 65

1.2.1. Зв'язок між аморфним та квазікристалічним станами речовини 65

1.2.2. Структура квазікристалів 67

1.2.3. Системи сплавів із квазікристалічними фазами 73

1.2.4. Фізичні властивості квазікристалів 78

1.2.5. Методи одержання квазікристалічних структур 82

1.3. Лазерна обробка металів та сплавів 85

1.3.1. Лазерна обробка та легування сплавів на основі

алюмінію 86
1.4. Постановка завдань досліджень 90
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ 92
2.1. Вибір матеріалів для досліджень 92
2.1.1. Аморфні металеві сплави 92
2.1.2. Підготовка об’єктів для досліджень квазікристалічних сплавів 93
2.2. Дифрактометричний фазовий аналіз 95
2.3. Растрова електронна мікроскопія та рентгеноспектральний мікроаналіз 101
2.4. Металографічний аналіз 102
2.5. Вимірювання мікротвердості 103
2.6. Дослідження магнітних властивостей 104
2.7. Дослідження зміни електроопору аморфних сплавів при нагріванні 108
2.8. Побудова квазіперіодичних ґраток 110
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ЛАЗЕРНОЇ ТЕРМООБРОБКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe-Si-B 112
3.1. Особливості структурних змін в аморфних сплавах системи Fe-Si-B при імпульсних лазерних нагрівах 112
3.2. Особливості кристалізації та фазоутворення в аморфному сплаві $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ при різних умовах нагріву 121
3.3. Моделювання процесу кристалізації аморфних сплавів при лазерній обробці 131
3.4. Порівняння процесів фазоутворення в сплавах типу ПМ-металоїд при ізотермічних відпалах та лазерних нагрівах 139
3.4.1. Сплав $Fe_{81}Si_4C_2B_{13}$ 139
3.4.2. Сплав $Fe_{79}Si_7C_5B_9$ 141

3.4.3. Сплав $Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$ 143
3.4.4. Сплав $Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$ 145
3.4.5. Сплав $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ 147
Висновки до розділу 3 157
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ЛАЗЕРНИХ НАГРІВІВ НА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ТА КОБАЛЬТУ 158
4.1. Вплив імпульсних лазерних нагрівів на магнітні властивості аморфного сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ 159
4.2. Вплив імпульсних лазерних нагрівів на магнітні властивості аморфного сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ 167
4.3. Вплив імпульсних лазерних нагрівів на магнітні властивості аморфного сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ 173
4.4. Вплив наведених механічних напружень при імпульсних лазерних нагрівах на магнітні властивості аморфного сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ 179
Висновки до розділу 4 185
РОЗДІЛ 5 ФОРМУВАННЯ КРИСТАЛІЧНИХ І КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР ПРИ ЛАЗЕРНОМУ ЛЕГУВАННІ АЛЮМІНІЮ ТА ТИТАНУ 187
5.1. Процеси структуроутворення при лазерному легуванні алюмінію сумішшю порошків міді та заліза 188
5.1.1. Вплив температури підкладинки на структурно фазовий стан легованого прошарку 196
5.1.2. Термічна стабільність структури поверхневих шарів алюмінію після лазерного легування міддю та залізом 201
5.2. Формування квазікристалічної фази при лазерному легуванні алюмінію сумішшю порошків міді та кобальту 207
5.2.1. Лазерне легування доевтектичного силуміну міддю та

кобальтом 213
5.3. Формування декагональної фази при лазерному легуванні алюмінію сумішшю порошків кобальту та нікелю 223
5.4. Фазоутворення в поверхневих шарах титану при лазерному легуванні перехідними металами групи заліза 231
Висновки до розділу 5 238
РОЗДІЛ 6 МОДЕЛЮВАННЯ КВАЗІПЕРІОДИЧНИХ ҐРАТОК 240
6.1. Моделювання декагональних квазіперіодичних ґраток 243
6.1.1. Зв'язок між декагональною та ікосаедричною квазіґратками та індиціювання дифракційних рефлексів 248
6.1.2. Інтенсивність дифракційних рефлексів 253
6.2. Моделювання квазіперіодичних ґраток із октагональною симетрією 259
6.2.1. Моделювання оберненої октагональної ґратки 266
6.3. Моделювання додекагональних квазіперіодичних ґраток 272
6.4. Моделювання квазіперіодичної ґратки з віссю симетрії четвертого порядку 285
Висновки до розділу 6 288
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ 290
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 293
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача 337

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

D-фаза – декагональна квазікристалічна фаза

QC-фаза – квазікристалічна фаза

ψ-фази – ікосаедрична квазікристалічна фаза в системи сплавів Al-Cu-Fe

I – швидкість зародження центрів кристалізації

U – швидкість росту кристалів

X – частка закристалізованого об’єму

D – коефіцієнт дифузії

V_m – молярний об'єм

ΔG – різниця вільних енергій Гіббса

ΔH_m – теплота плавлення

T_m – температура плавлення

q – густина потужності випромінювання лазера

σ – коефіцієнт поверхневого натягу

σ_0 – постійна Стефана-Больцмана

H_μ – мікротвердість

H_c – коерцитивна сила

B_r – залишкова намагніченість

χ – магнітна сприйнятливість

D_n – група вузлів квазіґратки з осями симетрії 10-го або 12-го порядків

O_n – група вузлів квазіґратки з віссю симетрії 8-го порядку

$\mathbf{Q}^{\parallel}$ – проекція вектора оберненої ґратки на «фізичний простір»

$\mathbf{Q}^{\perp}$ – проекція вектора оберненої ґратки на «перпендикулярний простір»

АМС – аморфний металевий сплав

ВЦК – вморожені центри кристалізації

ЗЛД – зона лазерної дії

ЗЛЛ – зона лазерного легування

ІЛЛ – імпульсне лазерне легування

ІЛН – імпульсний лазерний нагрів

ІЛО – імпульсна лазерна обробка

ЛО – лазерна обробка

РСА – рентгеноструктурний аналіз

ОЦК – об’ємоцентрована кубічна ґратка

ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка

ТМО – термомагнітна обробка

ПМ – перехідний метал

ВСТУП

Розвиток сучасних технологій створення нових матеріалів з комплексом оптимальних фізичних властивостей ґрунтується на фундаментальних дослідженнях в області фізики конденсованого стану речовини. Знання фундаментальних основ процесів, що відбуваються в речовинах під впливом різних чинників, дає можливість отримання нових матеріалів із заздалегідь заданою структурою, яка забезпечує певний комплекс фізичних та технологічних властивостей. Від рівня розуміння процесів, що лежать в основі формування тієї або іншої структури, залежить результативність та прогрес в напрямку створення нових матеріалів з тими або іншими властивостями. Так само відкриття нових матеріалів спонукає до поглибленого вивчення процесів формування їх структури та встановлення фізичної сутності цих процесів. Безумовно, що до таких матеріалів можна віднести аморфні та квазікристалічні сплави.

З моменту відкриття аморфних металевих сплавів, одержаних методом гартування з рідкого стану (І.С. Мірошніченко, І.В. Саллі – 1959 рік; W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez – 1960 рік), почалися інтенсивні дослідження таких матеріалів. Проблемами, пов’язаними з вивченням структурного стану в АМС, якому відповідають низькі значення магнітострикції, коерцитивної сили та електромагнітних втрат енергії, високі значення індукції насичення та магнітної проникності, займаються як в Україні так і в багатьох країнах світу. Так умови та кінетика формування наведеної магнітної анізотропії в АМС досліджувались в Німеччині (T. Reininger, N. Moser, A. Hoffman, H.Kronmuller, Institut fur Physic, Max-Plank-Institut fur Metallforschung (Stutgart)), залежність магнітострикції від хімічного складу АМС вивчалась в Словаччині (Prof. Duhai, Bratislava). Магнітна структура досліджувалась в роботах вчених США (V. Lakshmanan, J.C.M. Li, University of Rochester). У Дортмундському університеті (Німеччина) група проф. Кестера вивчала структурні зміни в АМС та їх

вплив на магнітні властивості в залежності від умов отримання матеріалу та від впливу термічної обробки, зокрема ізотермічних відпалів. Близькими до них за змістом дослідженнями займаються у провідних університетах та наукових закладах України. Проте мало вивченими є питання про закономірності формування структури (а значить і фізичних властивостей) у залежності від способів та швидкостей теплового впливу. Зокрема мало досліджувався вплив надвисоких швидкостей нагріву (10^4-10^6 К/с) та охолодження при поверхневій імпульсній лазерній обробці АМС на процеси кристалізації та їх магнітні властивості.

Квазікристалічний стан речовини, відкритий порівняно недавно (1984 р.), відразу привернув до себе увагу фахівців з кристалографії та матеріалознавства – щороку виходить понад п’ятисот публікацій, що стосуються структури квазікристалів та їх властивостей, кожні три роки відбувається спеціалізована міжнародна конференція “International Conference on Quasicrystals”. Проблемами, пов’язаними з вивченням структурного стану в квазікристалічних сплавах, який характеризується високими значеннями твердості, зносостійкості та корозійної стійкості, низькими значеннями тепло- та електропровідності, займаються в багатьох країнах. Так закономірності формування квазікристалічних фаз в різних системах сплавів вивчались в Японії (Y. Kaneko, R. Maezava, T. Ishimasa), механічні властивості квазікристалів – у США (B.S. Phillips, Air Force Research Laboratories, Ohio), оптичні, електричні, та теплові властивості квазікристалів досліджувались в Росії (А. Прекул, П. Паршин, Г. Панова). Подібні дослідження виконуються і в Україні, наприклад, проблемами створення квазікристалічних покриттів методом газотермічного напилення займаються в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона, НАН України (Ю. Борисов, М. Панько), особливості дифузійних процесів в квазікристалах досліджувались в Харківському національному університеті (Б. Мерисов, В. Ажажа). Проте практично не вивченими є питання про закономірності формування квазікристалічних структур (а значить і їх фізичних

властивостей) в металевих сплавах при нетрадиційному методі їх отримання – лазерному легуванні порошками чистих металів.

Актуальність теми

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

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

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

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

На сьогодні існує також проблема опису структури квазікристалів, яка пов’язана з тим, що закони класичної кристалографії у повній мірі не можуть бути застосованими для таких структур. Для вирішення цієї проблеми використовують різні способи моделювання квазіґраток, одним з яких є метод проеціювання періодичних ґраток високої розмірності на тривимірний простір. Цей спосіб є найбільш уживаним для визначення структури квазікристалів та для аналізу дифракційних картин від них. Проте використання такого способу передбачає використання різної кількості індексів у залежності від симетрії квазікристалів. Необхідність використання гіпотетичних ґраток з високою розмірністю ускладнює ідентифікацію квазікристалічних фаз при дифрактометричних дослідженнях. Тому уніфікація аналізу структури та дифракційних картин від квазікристалів є актуальне завдання фізики твердого тіла.

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

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

Дослідження, результати яких представлені в дисертаційній роботі, виконано на кафедрі фізики твердого тіла Запорізького національного університету в рамках науково-дослідних робіт, що фінансувались МОН України:

«Структура та властивості аморфних металевих сплавів системи Fe-Si-B після імпульсної лазерної обробки» (2001–2003 рр., № держреєстрації 0101U006346);

«Структура та властивості нанокристалічних та лазерно-модифікованих матеріалів на основі заліза» (2004–2006 рр., № держреєстрації 0103U002179);

«Формування нано- та мікрокристалічних структур при лазерній обробці сплавів на (Fe, Co, Al) – основі» (2007–2009 рр., № держреєстрації 0106U012639);

«Фізичні основи формування квазікристалічних структур в сплавах на основі алюмінію при лазерному легуванні» (2010–2012 рр., № держреєстрації 0109U008187);

«Розробка технології формування властивостей поверхні деталей газотурбінних двигунів з жароміцних титанових сплавів методом лазерної обробки» (2015-2016 рр., № держреєстрації 0115U002239);

«Формування дисперсних квазікристалічних та кристалічних фаз в умовах нерівноважної кристалізації при лазерному легуванні металевих сплавів» (2017–2019 рр., № держреєстрації 0117U000511).

Мета і завдання досліджень.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Методи дослідження

Досліджені у роботі аморфні металеві сплави отримані гартуванням з рідкого стану методом спінінгування. Лазерну обробку та лазерне легування сплавів проводили у різних атмосферах за допомогою імпульсного Nd:YAG – лазера «Квант-12». Легувальні компоненти на поверхню зразків наносили у вигляді порошків методом обмазки.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз виконували за допомогою рентгенівських дифрактометрів «ДРОН-3» та «ДРОН-3М» у Fe-K_α, Co-K_α і Cu-K_α – випромінюванні. Для досліджень мікроструктури та визначення мікротвердості використовували металографічні методи. Розподіл легуючих елементів у зразках визначали методами растрової електронної мікроскопії (РЕММА-202М, JSM 6360LA).

Магнітні властивості сплавів визначали за допомогою індукційних методів та метода Фарадея. Резистометричні дослідження виконували стандартним чотирьохзондовим методом.

Використання різних методів дослідження, які взаємно доповнюють один одного, відповідність експериментальних та обчислювальних досліджень, обробка результатів з використанням методів математичної статистики забезпечують достовірність та обґрунтованість одержаних у роботі наукових результатів і висновків.

Наукова новизна одержаних результатів

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному:

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

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

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

4. На основі аналізу результатів магнітометричних досліджень уперше встановлено, що під дією лазерних нагрівів АМС в системі Fe-Si-B відбувається зміна кластерної будови, яка полягає в перерозподілі об'ємних часток двох видів атомних кластерів зі структурами, близькими до структури кристалічних фаз α-Fe та Fe_2B, що проявляється у немонотонній зміні магнітних властивостей сплаву в залежності від режимів імпульсної лазерної обробки.

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

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

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

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

Практичне значення одержаних результатів

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

Розроблено спосіб створення на поверхні алюмінієвих сплавів твердого покриття, що містить QC-фази. Спосіб полягає в лазерному легуванні алюмінієвих сплавів сумішами порошків перехідних металів у заданому співвідношенні. Покриття характеризується високою адгезією до матриці, оскільки матричний матеріал безпосередньо приймає участь у формуванні структурно-фазового стану поверхневих шарів. Спосіб захищений патентом України на корисну модель і може використовуватись для підвищення зносостійкості виробів із алюмінієвих сплавів.

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

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

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

Особистий внесок здобувача

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

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

Апробація результатів дисертації

Результати дисертації докладалися і обговорювалися на:

7-th International conference on nanometer-scale science and technology. 21-st European conference on surface science. (Malmo, Sweden, June, 24-28, 2002);

Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, Україна, травень, 23-25, 2006);

Clusters And Nanostructured Matersals (CNM' 2006): (Uzhgorod, Ukraine, October, 9-12, 2006);

International Conference «EUROMAT 2007» (Nuremberg, Germany, September, 10-14, 2007);

Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики твердого тіла» (Київ, Україна, жовтень, 1-4, 2007);

Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики твердого тіла» (Київ, Україна, жовтень, 7-9, 2008);

Международная конференция Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина «НАНО-2008» (Минск, Беларусь, апрель, 22-25, 2008);

11-th International Conference on Aluminium Alloys «ICAA 11» (Aachen, Germany, September, 22-26, 2008);

Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, грудень, 1-4, 2009);

Международная научно-техническая конференция «Перспективные материалы, покрытия и технологии. Предельные состояния элементов конструкций» (Севастополь, Украина, август, 25-28, 2010);

ІІ Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики твердого тіла» (Київ, Україна, жовтень, 6-9, 2010);

Всеукраїнська науково-технічна конференція з Міжнародною участю «Лазерні технології. Лазери та їх застосування» (Трускавець, Україна, червень, 21-24, 2011);

III Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, Україна, жовтень, 10-13, 2012);

X Международная научно-техническая конференция «Прогрессивные технологии жизненного цикла авиационных двигателей и энергетических установок» (Запорожье - Алушта, Украина, сентябрь, 23-28, 2013);

XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, грудень, 3-6, 2013);

Міжнародна науково-практична конференція «Титан 2016: Виробництво та використання в авіабудуванні» (Запоріжжя, Україна, листопад, 3-4, 2016);

14-th Conference on Functional and Nanostructured Materials. 7-th International Conference on Physics of Disordered Systems (FNMA'17, PDS'17) (Lviv & Yaremche, Ukraine, September, 25-29, 2017);

V Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, Україна, жовтень, 3-6, 2018).

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

Обсяг та структура роботи. Дисертація складається із вступу, 6 озділів, загальних висновків, списку цитованої літератури та додатків. Загальний обсяг роботи 344 сторінки, включаючи 104 рисунки та 23 таблиці. Обсяг основного тексту дисертації складає 265 сторінок. Список цитованої літератури містить 410 посилань і займає 44 сторінки.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА МЕТАЛЕВИХ НЕКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

(Огляд літератури)

1.1. Аморфні металеві сплави

Аморфний стан твердого тіла значною мірою відображає структуру рідини, тому в основі опису структури повинні бути враховані флуктуації густини, локального оточення та хімічного складу. Це вносить в опис структури ймовірнісний та статистичний характер [1].

Головною особливістю аморфних металевих сплавів є відсутність у них далекого порядку в розташуванні атомів. Структура аморфних сплавів характеризується відсутністю строгої періодичності, яка притаманна кристалам у розташуванні атомів, іонів та молекул на відстані сотень та тисяч періодів кристалічної ґратки [2].

Перевести до твердого аморфного стану чисті металічні елементи досить складно (необхідно забезпечувати дуже високі швидкості охолодження ~ 10^{11} - 10^{13} К/с). Сплавлення елементів один з одним, особливо металевих з металоїдними, значно полегшує процеси аморфізації. Згідно з [3] усі подвійні сплави, в яких фіксуються рентгеноаморфні фази, можуть бути умовно розділені на такі групи:

а) Сплави елементів першої (Ag, Au) та восьмої (Pd, Pt, Rh, Fe, Ni, Co) груп з 20% металоїдних атомів (Si, Ge, Sb, P, C). Діаграми стану таких систем характеризуються наявністю глибокої евтектики. Отримані зі швидкостями охолодження 10^5 - 10^7 К/с (гартування з рідкого стану) аморфні фази розташовані поблизу точки евтектики з деяким зміщенням у бік металоїдного компонента.

б) Сплави на основі рідкісноземельних елементів (La, Ce, Nd, Y, Gd, Sm) з металами нормальної валентності (Ag, Au, Cu, Al, Ga, In, Sn).

Характерною особливістю цих сплавів є досить значна різниця між розмірами атомів, а також наявність глибокої евтектики.

в) Сплави перехідних металів, що розташовані на початку ряду періодичної системи Менделеєва (Ti, Zr, Nb, Ta) з перехідними елементами, які знаходяться в кінці ряду (Cu, Fe, Co, Ni). Діаграма стану має глибоку евтектику, а також декілька інконгруентних та конгруентних сполук.

1.1.1. Методи одержання аморфних металевих матеріалів

На сьогодні відома значна кількість різних методів отримання сплавів у аморфному стані, які зручно розділити на три групи відповідно до вихідного агрегатного стану, з якого отримують АМС: методи отримання з газоподібного, рідкого та твердого кристалічного станів. Першу групу складають широко відомі методи вакуумного випаровування і конденсації, катодного розпилення, газотермічного напилення тощо. До другої групи відносять різноманітні методи гартування із рідкого стану, електролітичне і хімічне осадження з розплаву та лазерне склування. До третьої групи належать способи переведення кристалічних твердих тіл до аморфного стану шляхом іонної імплантації і нейтронного опромінення, механічної дії і тиску, а також внаслідок активації твердофазних реакцій [4].

Аморфні сплави можна отримати наступними методами:

1) випаровуванням металів у вакуумі та конденсацією на охолоджену підкладинку. Сплав, що напилюється, нагрівають до температури, при якій тиск його парів складає не менше 1 Па. Отримані таким чином атоми конденсуються на холодних підкладинках [5] .

2) розпиленням, що виконується у частковому вакуумі. В результаті сильного розряду між електродом та металом, що напилюється, утворюються іони газу, які при зіткненні з металом вибивають з його поверхні атоми. Ці атоми утворюють парову фазу. Потім пар осаджується на підкладинці. За

допомогою цих методів можна отримувати плівки малої товщини (50 – 100 нм) та досягати високих швидкостей охолодження [6-8].

3) хімічним осадженням, тобто методом, при якому іони у водному розчині осаджуються на підкладинку в результаті хімічних реакцій [9].

4) електроосадженням, коли для перебігу хімічної реакції необхідним є наявність зовнішнього електричного потенціалу [10].

5) метод «лазерного глазурування» (laser glazing) [12, 13]. Аморфну структуру отримують шляхом взаємодії речовини за короткий період часу з лазерним випромінюванням, яке має високу густину енергії.

1.1.2. Одержання металевих аморфних сплавів методами гартування з рідкого стану

Розплавлений метал у процесі охолодження починає кристалізуватись лише після досягнення деякого переохолодження ΔT відносно рівноважної температури внаслідок існування енергетичного бар'єру, який системі необхідно здолати флуктуаційним шляхом для виникнення здатного до росту зародку. Величина цього переохолодження визначається роботою виникнення зародку критичних розмірів, а також такими факторами, як початкова в'язкість розплаву та швидкість її зростання зі зниженням температури; кількість та каталітична активність твердих частинок, що ініціюють гетерогенне утворення зародків; швидкість охолодження розплаву [14]. Останній (кінетичний) фактор займає визначальне місце у досягненні високих та надвисоких переохолоджень. Так, в експериментах по швидкому охолодженню алюмінію було показано, що при швидкостях охолодження до 500 К/с переохолодження ΔT складає лише декілька градусів, а при $v_{ox} = 5 \cdot 10^3$ К/с воно зростає до 80 К і досягає 230 К при $v_{ox} = 5 \cdot 10^5$ К/с [3]. При швидкому охолоджені ряду металів та сплавів було одержано значення переохолоджень, які були рівними майже половині абсолютної температури плавлення ($T_{пл}$), що є близьким до їх теоретично розрахованих граничних

значень [14]. При таких переохолодженнях в'язкість може бути описана рівнянням Фогеля-Фулчера [15, 16]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left[B \Big/ \left(T - T_g \right) \right], \tag{1.1}$$

де η_0 та B – сталі; T_g – так звана питома температура склування. При цьому значення T_g є лише ненабагато нижчим від експериментально визначених температур склування [17, 18]. При зменшені температури на 20 - 30 К в'язкість реально може підвищуватися на 4 - 6 порядків.

Внаслідок високої в'язкості та низької рухливості атомів утворення зародків та наступний ріст кристалів будуть ускладненими, тому з’являється можливість некристалічного твердіння металів і сплавів. Здійснюється це при характерній для даного матеріалу температурі склування T_g, коли в'язкість досягає значень ~10^{13} П, причому в'язкість змінюється не стрибкоподібно, як при кристалізації, а за досить плавною кривою [19]. При температурі, нижчій від T_g, швидкість встановлення структурної рівноваги стає настільки малою, що рідина не встигає релаксувати до свого метарівноважного стану. Відбувається «заморожування» структури рідини, яка властива їй при більш високих температурах.

Таким чином повинна існувати деяка мінімальна швидкість охолодження, яка необхідна для того, щоб запобігти виникненню кристалічної фази в достатній для її виявлення кількості.

Основний принцип одержання АМС шляхом швидкого гартування з розплаву полягає в тому, що рідина повинна дуже швидко перетворюватись з краплі або струменю в тонкий прошарок на металі, який має високу теплопровідність. При цьому досягаються швидкості охолодження 10^4 - 10^8 К/с [20-22].

Імпульсна лазерна обробка дає можливість отримувати у поверхневих шарах сплавів значні швидкості охолодження (~ 10^3 - 10^6 К/с), тому також

може бути застосованою для отримання аморфного стану поверхні, яка опромінюється. При оцінюванні дії лазерного випромінювання, яке використовується для нагріву, необхідно враховувати такі енергетичні характеристики променя, як довжина хвилі λ, тривалість імпульсу τ, максимальна густина потужності випромінювання q, просторовий розподіл густини потужності та умови фокусування, а також коефіцієнт відбивання R.

Для знаходження високоефективних режимів одержання АМС за допомогою лазерного випромінювання важливо виконати ряд умов. Необхідним є відтворення одиничних проходів лазерного променя вздовж зразка та збереження стабільності аморфного шару, одержаного при попередньому проході. Це обумовлюється тим, що при наступному проході променя зони теплової дії можуть частково перекриватись і в них можуть початись процеси кристалізації [23-27].

1.1.3. Загальна характеристика властивостей аморфних сплавів

Серед усіх аморфних сплавів особливий інтерес викликають феромагнітні сплави системи метал-металоїд на основі перехідних металів групи заліза, оскільки вони мають унікальні магнітні властивості і складаються з порівняно недорогих компонентів. Прототипом усіх сплавів цієї групи є сплав $Fe_{75}P_{15}C_{10}$, одержаний в аморфному стані у 1965 році [2]. Загальна формула хімічного складу феромагнітних аморфних сплавів записується у вигляді $T_{(75\text{-}85)}M_{(25\text{-}15)}$, де Т відповідає сумі всіх перехідних металів, а М – сумі всіх металоїдів. Металоїди знижують температуру плавлення та забезпечують більш легке досягнення температури склування аморфних сплавів [28]. Інша група феромагнітних аморфних сплавів – це сплави системи рідкісноземельний метал - перехідний метал, у яких були виявлені гігантська коерцитивна сила [29], магнітні циліндричні домени [30], гігантська магнітострикція [31, 32] та магнітні мікродомени з розмірами, що складають декілька ангстрем [33, 34].

Аморфні сплави мають незвичайну комбінацію механічних властивостей. Ці матеріали часто характеризуються високою міцністю і високою жорсткістю. Пластичне видовження до руйнування складає величину, яка не перевищує 1 %. Але в деяких сплавах шляхом прокатки можна досягти таких деформацій, які перевищують (інколи) 30 % [19]. Унікальність механічних властивостей аморфних сплавів полягає, перш за все, у поєднанні високої міцності, близької до теоретично можливої для твердого тіла межі, і досить високої пластичності. Жоден матеріал на основі заліза не має настільки високого значення межі плинності $\sigma_т$, як АМС. Найбільш міцними композиціями АМС ($\sigma_т$ = 4500 МПа) є $Fe_{60}Cr_6Mo_6B_{28}$ [35], а також сплави на основі Co-Cr-C, Co-Mo-C і Co-Hf-B [36].

У залежності від температури в АМС спостерігаються два типи пластичної течії. При температурах, нижчих від (0,7 - 0,8)$T_к$, де $T_к$ – температура переходу з аморфного стану в кристалічний при нагріві АМС, має місце висока локальна пластичність при мікроскопічно крихкому характері руйнування. Ковзання відбувається в локалізованих смугах деформації (гетерогенна деформація). При температурах, вищих від (0,7-0,8)$T_к$ пластична деформація є однорідною і здійснюється шляхом в'язкої течії (гомогенна деформація) [37].

Способи пластичної деформації (гомогенної або гетерогенної) реалізуються в АМС у різних температурних інтервалах. Критична температура переходу від одного типу пластичної течії до іншого приблизно на 100-150 К нижча від точки склування T_g, але залежить від швидкості деформування. Вважають [38, 39], що гетерогенна деформація викликає розупорядкування аморфної матриці, тоді як гомогенна деформація сприяє встановленню в АС додаткової кореляції в розташуванні атомів.

Гетерогенна деформація реалізується у вигляді сильнолокалізованих смуг зсуву. На поверхні, як деформованих розтягуванням, стисненням, згином чи прокаткою зразків, формуються сходинки зсуву, які можна уявити собі як "макродислокації" [40]. При розтягуванні, стисканні або прокатці

стрічки зсуву розміщуються, як правило, в площинах повернутих під кутом 45^{o} до напрямку осі розтягування, стиснення або напрямку прокатки. При деформації згином стрічки зсуву розташовані паралельно осі згину.

Гомогенна деформація є термічно активованим процесом. Це позначається не тільки на міцності АМС, а й на пластичності. Так, у роботі [41] при дослідженнях сплаву $Fe_{83}B_{17}$ в області гомогенної деформації при 540 К була отримана немонотонна залежність залишкового видовження від швидкості деформації при випробуваннях на розтягування. Максимальна пластичність реалізується при оптимальній проміжній швидкості деформації, знижуючись як при її зменшенні, так і при її зростанні.

Механічні властивості АМС суттєво залежать від його хімічного складу. Так, у роботах [42, 43] показано, що в системах Fe_XB_{100-X} ($73 < X < 87$) міцність зростає зі збільшенням вмісту бору до 25 ат.%. В АМС на основі Fe-Ni-B міцність зростає зі збільшенням вмісту Fe і B. У сплавах $Fe_XNi_{80-X}P_{14}B_6$ твердість досягає значення 9 ГПа, а в сплавах $Fe_XNi_{80-X}B_{20}$ – 13 ГПа.

Теплоємність аморфних сплавів при низьких температурах суттєво перевищує їх теплоємність у кристалічному стані [44-47]. Крім того, з порівняння фононних теплоємностей сплавів в аморфному та кристалічному станах випливає, що $\theta_н^{ам} < \theta_н^{кр}$ ($\theta_н$ –температура Дебая, яку визначено з експериментальних даних по вимірюванню низькотемпературної теплоємності).

За електропровідністю АМС є більш близькими до рідких металів, ніж до кристалічних. Питомий електроопір АМС при кімнатній температурі складає $(1\text{-}2)\cdot 10^2$ Ом·м, що в 2 - 3 рази перевищує питомий опір відповідних кристалічних сплавів. Це пов’язано з особливостями зонної структури АМС. Відсутність далекого порядку в АМС обумовлює малу довжину вільного пробігу, співрозмірну з міжатомними відстанями. Наслідком цього є підвищений питомий електроопір та слабка залежність його від температури [12, 19. 20].

1.1.4. Магнітні властивості аморфних сплавів на основі перехідних металів групи заліза

Останні кілька десятиріч аморфні сплави досліджуються з метою застосування їх у магнітних пристроях, які вимагають використання магнітно-м'яких матеріалів (трансформатори, індуктивні пристрої тощо). Це обумовлено здатністю АМС конкурувати з кристалічним та нанокристалічними аналогами.

Вимоги до магнітно-м'яких матеріалів включають в себе комбінацію високих значень індукції та магнітної проникності. В деяких випадках необхідні магнітні матеріали здатні працювати при підвищених температурах, які мають оптимальні механічні властивості та високу корозійну стійкість.

На рисунку 1.1 [48], наведено магнітні характеристики АМС на основі заліза і кобальту та різних магнітно-м'яких матеріалів таких, як нанокристалічні сплави Fe-Si-B-Nb-Si (FINEMET) [49], Fe-M-B-Cu (M = Zr, Nb, Hf…) (NANOPERM) [50], (Fe, Co)-M-B-Cu (M = Nb, Hf або Zr) (HITPERM) [51 - 53]. Високі значення магнітної проникності спостерігаються для FINEMET та NANOPERM сплавів, але вони характеризуються низькою температурою Кюрі T_c (300 - 400 K). Часткова заміна атомів заліза кобальтом (HITPERM) призводить до збільшення намагніченості насичення (B_s > 2 Тл), а також до зростання температури Кюрі (>600 K), але викликає зменшення проникності [48]. Багато властивостей аморфних сплавів на основі заліза та кобальту виявляються кращими, ніж у звичайних матеріалів [54-56].

Уроботі [1] було встановлено, що магнітний момент в АМС на основі заліза і кобальту зменшується при збільшені концентрації металоїдів, причому в сплавах на основі кобальту магнітний момент в аморфних і кристалічних сплавах розрізняється незначно, в той час як у сплавах на основі заліза магнітний момент аморфної і кристалічної фази відрізняється істотно.

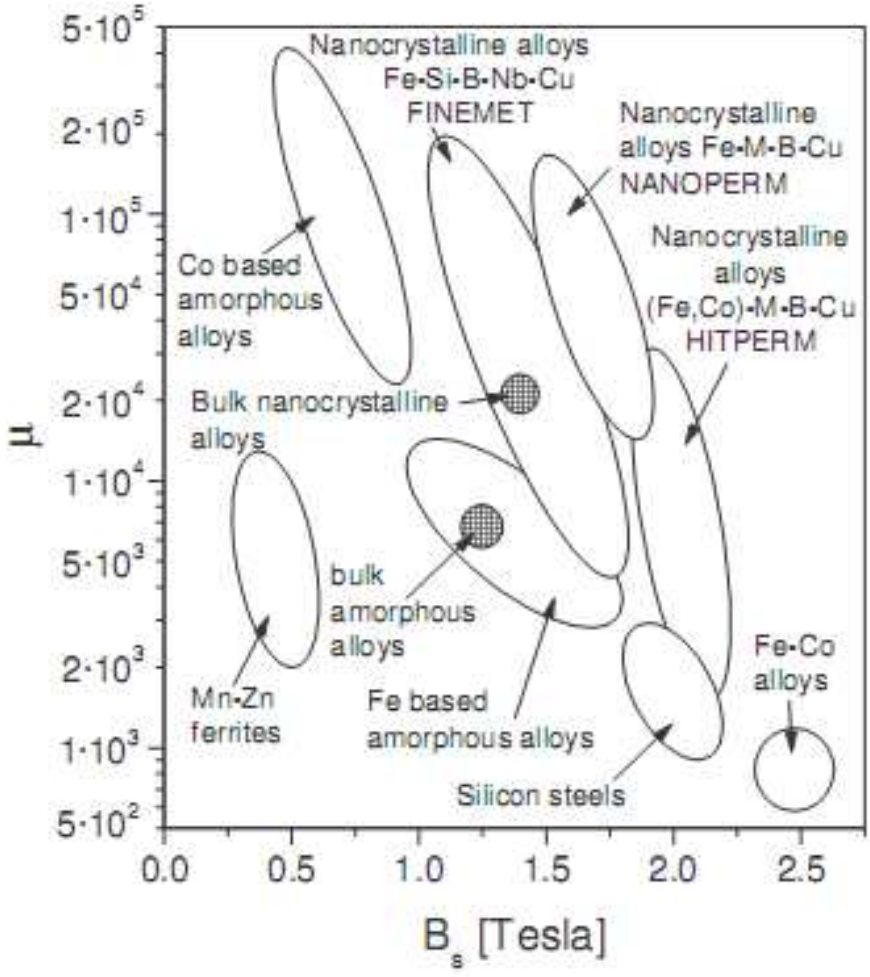


Рис. 1.1. Взаємозв'язок між проникністю (на частоті 1 кГц) та намагніченістю насичення для магнітно-м'яких матеріалів [48]

Температура Кюрі сплавів на основі кобальту зменшується при збільшенні вмісту металоїдів. При цьому різниця між кристалічним та аморфним станом є незначною. У кристалічних сплавах на основі заліза температура Кюрі є вищою, ніж у аморфних. У сплавах заліза з кобальтом та нікелем різниця за температурою Кюрі може складати 100 К при зміні типу та концентрації металоїдів, при цьому значення температури Кюрі є досить високими [1].

1.1.5. Вплив термообробки на магнітні властивості аморфних сплавів

Одним з найбільш важливих явищ, які спостерігаються в аморфних сплавах на основі заліза – це підвищення магнітно-м'яких властивостей (так званий оптимізаційний ефект [55-60]). Він полягає в тому, що магнітна проникність може бути значно підвищеною шляхом застосування відповідного термічного відпалу при температурах близьких до температура кристалізації АМС (табл. 1.1) [61].

Таблиця 1.1.

Магнітні властивості АМС $Fe_{60}Co_{20}Si_5B_{15}$ $Fe_5Co_{70}Si1_5B_{10}$ $Co_{81,5}Mo_{9,5}Zr_9$ після термічних та термомагнітних обробок (ТМО) в різних умовах [61]

Сплав	Обробка	μ_0	H_C, А/м	$P_{0,2/20000}$ Вт/кг	B_r/B_s
$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$	Відпал	4500	1.3	30	0.3
	ТМО в постійному полі	5200	0.6	37	0.97
	Швидке охолодження у змінному полі	45000	0.4	5	0.96
$Fe_{60}Co_{20}Si_5B_{15}$	Відпал	1050	2.5	55	0.3
	ТМО в постійному полі	1200	2.5	60	0.97
	Комплексна ТМО	7500	1.0	7	0.97
$Co_{81,5}Mo_{9,5}Zr_9$	Відпал	1200	1.5	35	0.4
	ТМО в постійному полі	3500	0.8	40	0.97
	Швидке охолодження у змінному полі	50000	0.3	5	0.96

На рисунку. 1.2 представлені петлі гістерезису сплаву $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ в різних структурних станах: після відпалу без поля, після термомагнітної обробки у постійному магнітному полі та після термомагнітної обробки у полі високої частоти (f = 80 кГц). Після відпалу без поля петля гістерезису

має перетягнену форму (рис. 1.2, *а*). Після ТМО в постійному магнітному полі петля стає прямокутною, але з'являється зсув петлі по осі абсцис (рис. 1.2, *б*). Петля гістерезису стає симетричною з мінімальною коерцитивною силою після ТМО в магнітному полі, яке змінюється з частотою 80 кГц (рис. 1.2, *с*) [61].

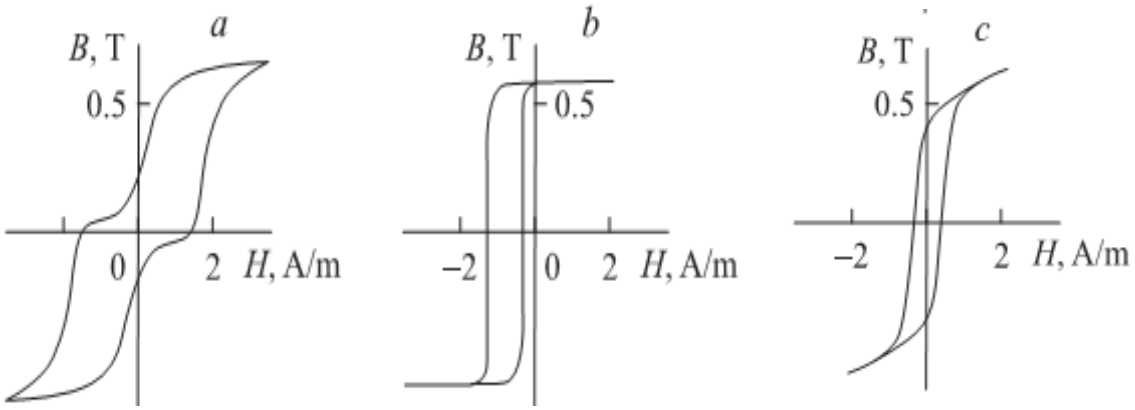


Рис. 1.2. Петлі гістерезису АМС $Fe_5Co_{70}Si1_5B_{10}$ після різних обробок: а – відпал без магнітного поля; б – ТМО у постійному магнітному полі: с – ТМО у полі високої частоти [61]

Зміщення петлі гістерезису відпалених у постійному магнітному полі зразків пояснюється виділенням дисперсних фаз, які стабілізують доменну структуру і напрямок намагніченості, який визначається напрямком магнітного поля при ТМО. При термомагнітній обробці в полі, яке змінюється з частотою 80 кГц, перемагнічування аморфних стрічок відбувається за рахунок процесу обертання намагніченості. При відпалі зразка в такому полі через відсутність виділеного напрямку наведена анізотропія не виникає. Дестабілізація доменної структури, що відбувається при ТМО у високочастотному полі, приводить до появи округлих симетричних петель гістерезису з низькою коерцитивною силою, низькими магнітними втратами і високими значеннями проникності [62].

Після оптимізаційного відпалу магнітна проникність (в малих полях) може зростати більше ніж у 20 разів досягаючи значень μ близьких до 10^5 (рис. 1.3). Цей ефект корелює зі зменшенням коерцитивної сили (менше 1 А/м) при збережені термічної стійкості та відносно високої величини питомого опору, що забезпечує низькі втрати від вихрових струмів.

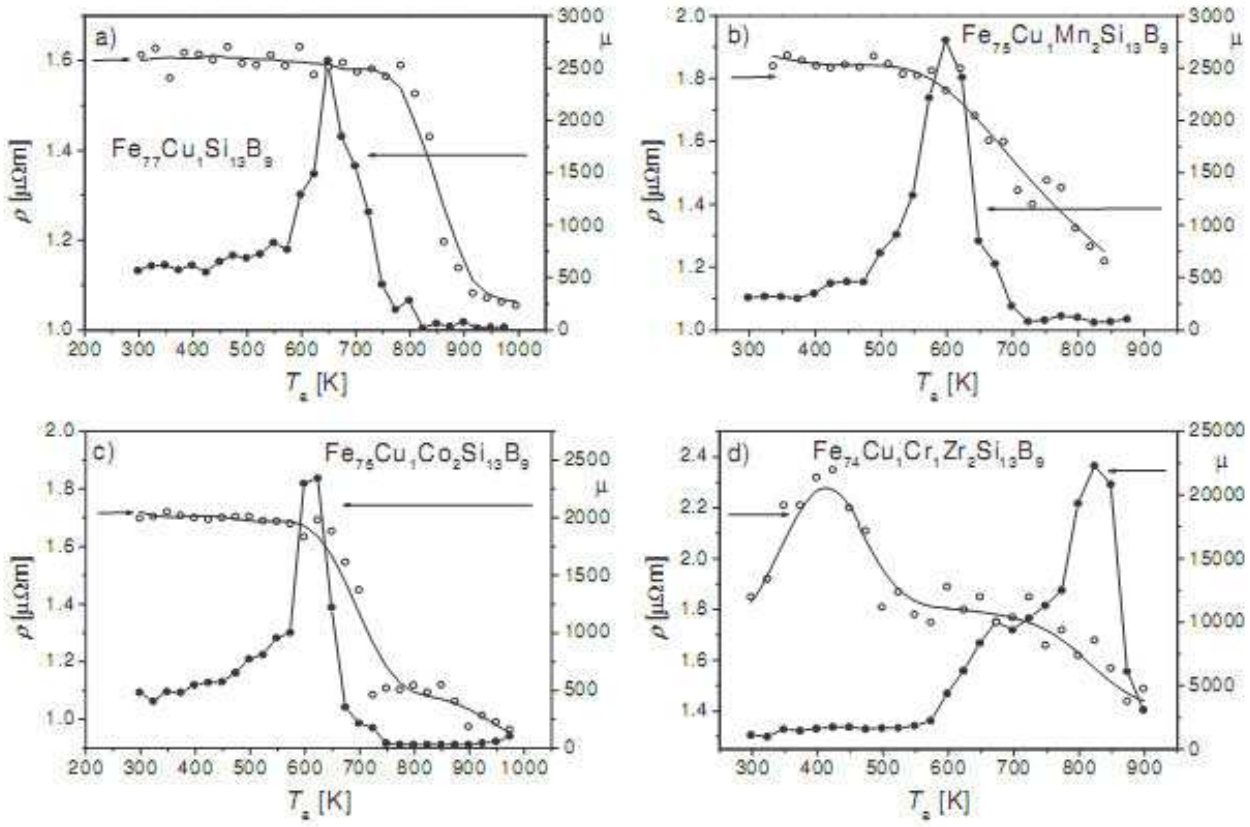


Рис. 1.3. Початкова магнітна проникність μ (у полі 0,5 А/м) та питомий опір ρ зразків після відпалів при різних температурах протягом 1 години [63]

Оптимізаційний ефект зазвичай пояснюється утворенням нанокристалічних зерен, які оточені аморфною матрицею. Відповідно до моделі випадкової анізотропії [59,60], структура із зернами, що мають розміри значно менші ніж довжина феромагнітного обміну, дає випадковий розподіл магнітної анізотропії та обумовлює підвищення магнітном'яких

властивостей. У роботі [63] розглядаються і два інші механізми, які необхідно брати до уваги: а) зменшення вільного об’єму «замороженого» під час швидкого охолодження з рідкої фази [64], що може привести до утворення невеликих кластерів заліза в так званому релаксованому аморфному оточенні [56]; б) значне зниження константи магнітострикції [65]. Всі ці процеси дифузійно-контрольовані і знання їх кінетики дозволяє модифікувати властивості матеріалу [48, 54, 66-70].

Застосування наноструктурних магнітних матеріалів обмежене через їх крихкість. З цієї точки зору оптимізація магнітом'яких властивостей без нанокристаллізації (наприклад, за рахунок дифузії вільного об'єму) повинна ґрати важливу роль, що може забезпечити формування магнітом'якого матеріалу без нанозерен і як наслідок не схильного до крихкості [56].

У роботі [71] відзначені наступні закономірності впливу термообробки на магнітні властивості АМС:

1. Після відпалів при температурах нижчих від температури Кюрі на петлі гістерезису спостерігаються помітні стрибки Баркгаузена, а коерцитивна сила при цьому досить велика.

2. При гартуванні у воді від температур, що лежать вище точки Кюрі, стрибки Баркгаузена зникають, а коерцитивна сила зменшується.

3. Відпал та охолодження у магнітному полі підвищує залишкову намагніченість B_r та знижує коерцитивну силу H_c.

4. Підвищення B_r та зниження H_c відбувається зворотно по відношенню до відпалу віще або нижче температури Кюрі або ж по відношенню до відпалу при відсутності або наявності прикладеного магнітного поля.

1.1.6. Структура аморфних сплавів систем метал-металоїд

Аналіз рентгенівської дифракційної картини при вивченні аморфних тіл та металів дозволяє встановити їх структурні характеристики. Опис

структури аморфних сплавів за допомогою просторової ґратки у цьому випадку застосовувати неможливо. Структуру аморфних тіл та рідин характеризує безперервна функція атомного розподілу $\rho(R)$, де R – відстань від центру атому обраного за початковий, $\rho(R)$ – середнє за об'ємом тіла число атомів в одиниці об'єму, що знаходиться на відстані R від початкового атому.

Інтенсивність розсіювання рентгенівського випромінювання аморфним сплавом описується виразом [72, 73]:

$$I(S) = F^2(S)\,N\left\{1 + \int_0^{\infty} 4\pi R^2 [\rho(R) - \rho_0]\frac{\sin(SR)}{SR}\,dR\right\}, \tag{1.2}$$

де $F(S)$ – амплітуда хвиль розсіяних одним атомом; N – кількість атомів в одиниці об'єму; ρ_0 – середнє число атомів в одиниці об'єму; $S = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ – модуль вектора дифракції. Типова дифракційна картина від аморфної речовини наведена на рисунку 1.7. [74]

За допомогою фур'є-перетворення можна одержати вираз для функції радіального розподілу атомів (ФРРА):

$$4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \rho_0 + \frac{2R}{\pi}\int_0^{\infty} S[\frac{I(S)}{F^2(S)\,N} - 1]\sin(SR)dS \tag{1.3}$$

У деяких випадках можна застосовувати простий спосіб для оцінки розміщення атомів, виходячи із припущення, що дифракційна картина формується в результаті інтерференції променів розсіяних парами сусідніх атомів, при цьому інтенсивність описується виразом [75]:

$$I(S) = NF^2(S)\left[1 + \frac{\sin(SR_1)}{SR_1}\right], \tag{1.4}$$

де R_1 – середнє значення міжатомної відстані. Ця функція набуває максимальних значень при [72] SR_1=7.73, 14.06, 20.46 і т.д. Тобто,

$$S_1R_1 = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta_{1\ \max}\right)R_1 = 7{,}73\,, \quad S_2R_1 = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta_{2\ \max}\right)R_1 = 14{,}06\,,$$
$$S_3R_1 = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta_{3\ \max}\right)R_1 = 20{,}46 \text{ або } \quad R_1 = \frac{\lambda}{2{,}46\sin\theta_{1\ \max}}\,, \tag{1.5}$$

де $\theta_{1\ \max}$, $\theta_{2\ \max}$ та $\theta_{3\ \max}$ – кути, що відповідають максимумам на дифрактограмі. На практиці використовують найбільш інтенсивний перший максимум.

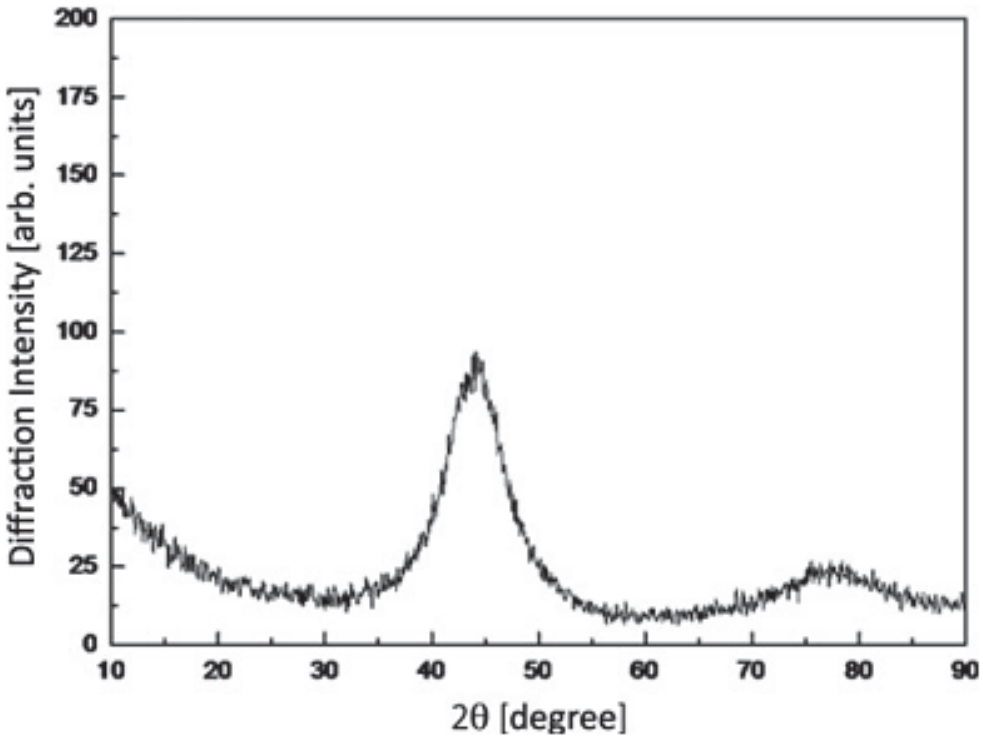


Рис. 1.4. Дифрактограма від сплаву $Fe_{49.7}Cr_{18}Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4}$ в аморфному стані. [74]

Насправді положення першого максимуму кривої розсіяння, як і всіх останніх визначається не лише функцією $\frac{\sin(SR)}{SR}$, а величиною

$\int_{l}^{\infty} 4\pi R^2[\rho(R)-\rho_0]\frac{\sin(SR)}{SR}dR$. Вказаний метод можна застосувати, якщо атоми розташовуються компактно за типом ГЦК ґратки.

Положення максимумів на кривій $4\pi R^2\rho(R)$ (визначають найбільш ймовірні відстані між атомами, площа під максимумами дає середнє число атомів на відповідних координаційних сферах, ширина максимуму на половині його висоти – середньоквадратичне відхилення атомів від середнього положення. У цілому крива характеризує ближній порядок у аморфній речовині.

Аналіз функцій радіального розподілу атомів дозволяє отримати лише усереднені характеристики, і, крім того, не позбавлений і ряду недоліків. В першу чергу до них відноситься поява так званих «хибних» максимумів, обумовлених тим фактом, що в реальному експерименті інтегрування здійснюється не від нуля до нескінченності, а в певному інтервалі.

Для багатокомпонентних аморфних сплавів розсіювальна здатність атомів F_i відрізняється і в роботі [76, 77] для інтенсивності розсіювання запропоноване співвідношення:

$$\frac{I(S)}{F^2(S)N}=1+\int_0^{\infty}4\pi R^2\left[\sum_i\sum_j n_iK_iK_j\rho_{ij}(R)-\left(\sum_i n_iK_i\right)^2\rho_0\right]\frac{\sin(SR)}{SR}dR, \qquad (1.6)$$

де n_i – атомні концентрації компонентів, $\rho_{ij}(R)$ – парціальні функції атомного розподілу, $F^2(S)=\sum n_iF_i^2(S)$ ($F_i(S)-$ амплітуда розсіювання атомами *i*-го сорту), $K_i^2=\frac{F_i^2}{F^2}$. Для отримання більш повної інформації про структуру аморфної фази необхідна побудова парціальних функцій радіального розподілу. У випадку двохкомпонентного сплаву A-B це означає побудову кількох функцій для пар атомів AA, AB, BA і BB, що вимагає проведення декількох незалежних експериментів для даного сплаву. При дослідженні

сплавів метал-металоїд, що містять невелику кількість металоїдів, зазвичай вважають, що пар ВВ в структурі немає, а розподіл АВ нерідко вважають рівним розподілом ВА, що в загальному випадку є невірним [78, 79].

Згідно з [80] інтенсивність розсіювання двохкомпонентним аморфним сплавом може бути представлена у вигляді:

$$I(S) = n_1 F_1^2 A_{11}(S) + n_2 F_2^2 A_{22}(S) + \sqrt{n_1 n_2} F_1 F_2 A_{12}(S). \qquad (1.7)$$

Тут $A_{ij}(S)$ – так звані парціальні структурні фактори:

$$A_{11}(S) = 1 + \int_0^\infty 4\pi R^2 \left[\rho_{11}(R) - n_1\rho_0\right] \frac{\sin(SR)}{SR} dR,$$

$$A_{22}(S) = 1 + \int_0^\infty 4\pi R^2 \left[\rho_{22}(R) - n_2\rho_0\right] \frac{\sin(SR)}{SR} dR, \qquad (1.8)$$

$$A_{12}(S) = \int_0^\infty 4\pi R^2 \left[\sqrt{\frac{n_1}{n_2}}\rho_{12}(R) - \sqrt{n_1 n_2}\,\rho_0\right] \frac{\sin(SR)}{SR} dR.$$

Для визначення парціальних функцій атомного розподілу двохкомпонентного сплаву необхідно одержати як мінімум три функції інтенсивності, які відрізнялись би коефіцієнтами при парціальних структурних факторах у рівнянні (1.7). Це можна забезпечити проведенням трьох дифракційних експериментів [81, 82, 83].

Використання парціальних структурних факторів (1.8) обмежується для сплавів, структура яких характеризується наявністю мікронеоднорідностей концентрації або структури. У цих випадках парціальні структурні фактори повинні записуватись окремо для кожного типу мікроугруповань атомів.

Поряд із застосуванням дифракційних методів для дослідження структури АМС використовують електронну мікроскопію, дослідження тонкої структури спектрів рентгенівського поглинання [84-86]. Окрім вказаних вище методів дослідження структури, які можна вважати

«прямими», структурні характеристики можуть встановлюватись і за допомогою «непрямих» методів – гамма-резонансної спектроскопії [87-89], позитронної анігіляції [90, 91] або дослідженнями фізичних, зокрема магнітних властивостей, оскільки магнітні властивості є дуже чутливими до структурних змін в АМС.

1.1.7. Топологічний та композиційний ближній порядок в аморфних сплавах

Просторовий порядок розташування атомів в аморфній структурі прийнято називати топологічним або конфігураційним ближнім порядком, а впорядкований розподіл різносортних атомів у дво- і багатокомпонентних системах – хімічним або композиційним ближнім порядком.

Якщо топологічний ближній порядок, що описує ступінь локального впорядкування, не має аналога у звичайних кристалах, то композиційний ближній порядок, що описує тенденцію атомів оточувати себе атомами певного сорту, певною мірою близький до того, який існує в багатокомпонентних кристалах. Способи кількісного опису композиційного ближнього порядку в аморфних системах [83] і ближнього порядку в кристалах [92] по своїй суті однакові.

У роботі [93] запропоновано визначення параметра порядку η_{AB}, яке грунтується на парціальних координаційних числах Z_{ij}, причому

$$Z_A = Z_{AA} + Z_{AB} \neq Z_B + Z_{BA}, \tag{1.9}$$

тут $Z_{AB} = (n_B / n_A) Z_{BA}$; n_i – частка атомів відповідного типу. Вираз для параметра порядку має вигляд:

$$\eta_{AB} = \frac{Z_{AB}(n_A Z_A + n_B Z_B)}{n_B Z_A Z_B} \tag{1.10}$$

Вираз (1.10) аналогічній до формули визначення ближнього атомного порядку в кристалічних бінарних системах [92]. Для повністю розупорядкованих аморфних сплавів η=0. Величини η<0 і η>0 відповідають тенденції відповідно до розшарування або до упорядкування. Визначення параметра ближнього композиційного порядку показало, що деякі сплави повністю упорядковані [94].

Проблема топологічного ближнього порядку в аморфних сплавах значно складніша за проблему композиційного упорядкування, оскільки вибір параметра порядку неочевидний. Топологічний порядок в аморфних сплавах є виключно політетраедричним. такий порядок не можна співставляти із просторовим ближнім порядком, який існує в кристалах, що мають трансляційну симетрію [95].

1.1.8. Кристалізація аморфних сплавів

Рушійною силою кристалізації аморфних сплавів є різниця вільної енергії Гіббса в аморфному та кристалічному станах. Кристалізація може відбуватись при термічній обробці аморфного сплаву, механічній деформації [96-98], під впливом механічного стиснення [99-101] та опромінення [102]. Розміри та морфологія продуктів кристалізації сильно залежать від механізму кристалізації, який визначається хімічним складом АМС та термодинамічними властивостями відповідної кристалічної фази. Продуктами кристалізації можуть бути як кристалічні фази (твердий розчин, інтерметалічні сполуки) так і квазікристалічні фази [103-105]. Процеси кристалізації при відпалах АМС відбуваються набагато повільніше, ніж при кристалізації з рідини, тому порівняно легше провести фундаментальні дослідження кристалізаційних процесів в аморфних фазах, ніж у рідині. Вивчення кристалізації в АМС має важливе значення не тільки для характеристики термостійкості аморфних сплавів а і для досліджень

фундаментальних аспектів процесів зародження та росту кристалів взагалі [106].

На сучасному етапі описано наступні типи реакції кристалізації аморфних матеріалів при нагріві [2]:

1) При поліморфній кристалізації аморфного сплаву утворюється одна кристалічна фаза з таким же хімічним складом як і аморфна фаза. Ця реакція може відбуватися тільки в інтервалі концентрацій поблизу стабільних сполук або для чистих елементів і потребує лише одиничних перескоків атомів через фронт кристалізації. Типова поліморфна кристалізація спостерігається в сплавах $Fe_{33}Zr_{67}$ [107], $Ni_{33}Zr_{67}$ [108], $Co_{33}Zr_{67}$ [109], $Zr_{50}Co_{50}$ [110], та багатьох інших.

2) При евтектичній кристалізації відбувається одночасне формування двох кристалічних фаз зерна яких ростуть взаємозв'язано. Реакція має найбільшу рушійну силу і сумарний хімічний склад двох фаз залишається таким же, як і в аморфній матриці. Евтектична кристалізація може відбуватися в межах діапазону концентрацій поблизу рівноважного евтектичного складу, а не при певному конкретному складі, що спостерігається при звичайній кристалізації. Наприклад, у сплаві системи Ni-P евтектична кристалізація відбувається в інтервалі концентрацій 18.2-20.0 ат. % P, при цьому склад рівноважної евтектики (Ni - Ni_3P) становить 19,0 ат. % [111].

3) При первинній кристалізації на першому етапі відбувається формування фази (пересичений твердий розчин або інтерметалічна сполука) з хімічним складом, що відрізняється від складу аморфної матриці. У ході цієї реакції, відбувається перерозподіл хімічних елементів між кристалічною фазою та матрицею до досягнення метастабільної рівноваги. Остаточно аморфна фаза зі зміненим хімічним складом кристалізується на другому етапі за евтектичним або поліморфним механізмом. За первинним механізмом відбувається кристалізація багатьох сплавів, наприклад, більшість сплавів на основі алюмінію [112], сплави на основі заліза (FINEMET) [113]. Контроль

первинної кристалізації може привести до формування аморфно-нанокристалічного стану [114] зі спеціальними механічними або функціональними властивостями.

Можливі два механізми переміщення некогерентної границі кристала вздовж нормалі до границі: нормальне зростання (атоми приєднуються до кристалічної області по одну сторону від границі, незалежно у всіх точках границі розділу), і шарувате зростання. Іноді встановлюють відмінності між цими механізмами зростання на основі уявлень про розмитості границі розділу, тобто про міру атомного розупорядкування і ширину перехідної області [115].

Механізм шаруватого зростання спостерігається у тих випадках, коли границя розділу здатна приймати метастабільно-рівноважну конфігурацію; границя буде прагнути залишатися в подібній конфігурації. Якщо рушійна сила менше деякого критичного значення, то спостерігається шарувате зростання, якщо більше – нормальне. Величина критичної рушійної сили залежить від природи границі розділу і є дуже малою для розмитих границь.

Механізми кристалізації визначають швидкість росту фронту кристалізації [116]. При поліморфному та евтектичному механізмах росту, під час ізотермічної термообробки, розміри кристалів змінюються лінійно. Залежність швидкості росту, при цьому, визначається виразом [117, 118]:

$$U(T) = U_0 \exp(-Q_g / RT)\left[1 - \exp\left(-\Delta G / RT\right)\right], \qquad (1.11)$$

де множник U_0 - визначається співвідношенням: $U_0 = \delta \nu$; δ - товщина фронту кристалізації; ν – частота перескоків атомів; ΔG – різниця вільних енергій між аморфною та кристалічною фазами.

Значення U_0 приблизно дорівнює 10^3 м/с. Енергія активації Q_g за порядком величини відповідає енергії активації дифузії по границі зерна.

Згідно з цим рівнянням швидкість росту обмежена, оскільки термодинамічний фактор у квадратних дужках збільшується з переохолодженням, а кінетичний фактор (атомна рухливість) зменшується. Для температур, значно менших від температури плавлення, величина $\exp(-\Delta G / RT)$ мала і швидкість росту $U(T)$ можна описати формулою Арреніуса:

$$U(T) = U_0 \exp(-Q_g / RT) \tag{1.12}$$

Швидкість росту при евтектичному механізмі нижча, ніж при поліморфному, оскільки для утворення двох кристалічних фаз різного складу необхідна наявність розвиненої дифузії. Швидкість фронту кристалізації при первинній кристалізації контролюється об'ємною дифузією, оскільки виникають концентраційні градієнти. Радіус зерен при цьому описується за допомогою параболічного закону [115, 119-122]:

$$r = \alpha \sqrt{D(T)t} \tag{1.13}$$

де r – радіус кристала; α – константа що залежить від концентрації; $D(T)$ – температурно-залежний коефіцієнт дифузії.

Швидкість утворення зародків при гомогенній кристалізації $I(T)$ визначається класичним виразом [115, 123, 124]:

$$I = \frac{N_0 D}{a_0^2} \exp\left(-A_k / kT\right), \tag{1.14}$$

$$A_k = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 V_m^2}{\Delta G^2}, \tag{1.15}$$

де $A_к$ – робота утворення зародка критичного розміру; N_0 – число атомів в одиниці об'єму; D – коефіцієнт дифузії; a_0 – атомний діаметр; f – частка місць на межі розділу кристал - аморфна речовина, де відбувається кристалізація ($f \cong 1$); ΔG – різниця вільних енергій між аморфною та кристалічною фазами. Для сферичного зародку з коефіцієнтом поверхневого натягу σ і молярним об'ємом V_m робота утворення зародка критичного розміру A_k обчислюється за формулою (1.15).

Результати розрахунків $I(T)$ і $U(T)$ для аморфного заліза та сплаву $Fe_{80}B_{20}$ наведені на рис. 1.5 [16], де T_p - температура рівноважного переходу кристал – рідина. З аналізу кривих $I(t)$ і $U(t)$ випливає, що найбільш інтенсивне утворення зародків буде в інтервалі температур $(0{,}4 – 0{,}7)T_p$, в той час як максимальна швидкість росту зміщена в бік більш високих температур $(0{,}7 – 0{,}9)T_p$ [16, 125].

Припускаючи гомогенний характер утворення зародків, відносна кількість кристалічної фази $X(t)$, яка утворюється за час t (на початковому етапі кристалізації, коли $X(t) << 1$) може бути визначеною з формули Джонсона-Мела-Аврамі [126, 127]:

$$\frac{v_{кр(t)}}{v_0} = X(t) = \frac{4\pi}{3}\int_0^t IU^3(t-\tau)^3 d\tau = \frac{\pi}{3} IU^3 t^4 \ . \qquad (1.16)$$

У роботі [128] для t було одержане співвідношення:

$$t \sim \frac{9.3\eta(T)XNa_0^2}{R_0 T f^3 N_v}\left\{\left[\exp\frac{1.07}{\Delta T_r^2 T_r^3}\right]\Big/\left[1-\exp\frac{-\Delta H_f \Delta T_r}{R_0 T}\right]^3\right\}^{\frac{1}{4}} \qquad (1.17)$$

де t – час, необхідний для кристалізації певної частки об'єму X; $\eta(T)$ – коефіцієнт динамічної в'язкості; N_V – середня об'ємна концентрація атомів; $T_r = T/T_p$ – відносна температура; $\Delta T_r = (T_p\text{-}T)/T_p$ – відносне

переохолодження; ΔH_f – молярна теплота плавлення; R_0 – універсальна газова стала; N – число Авогадро.

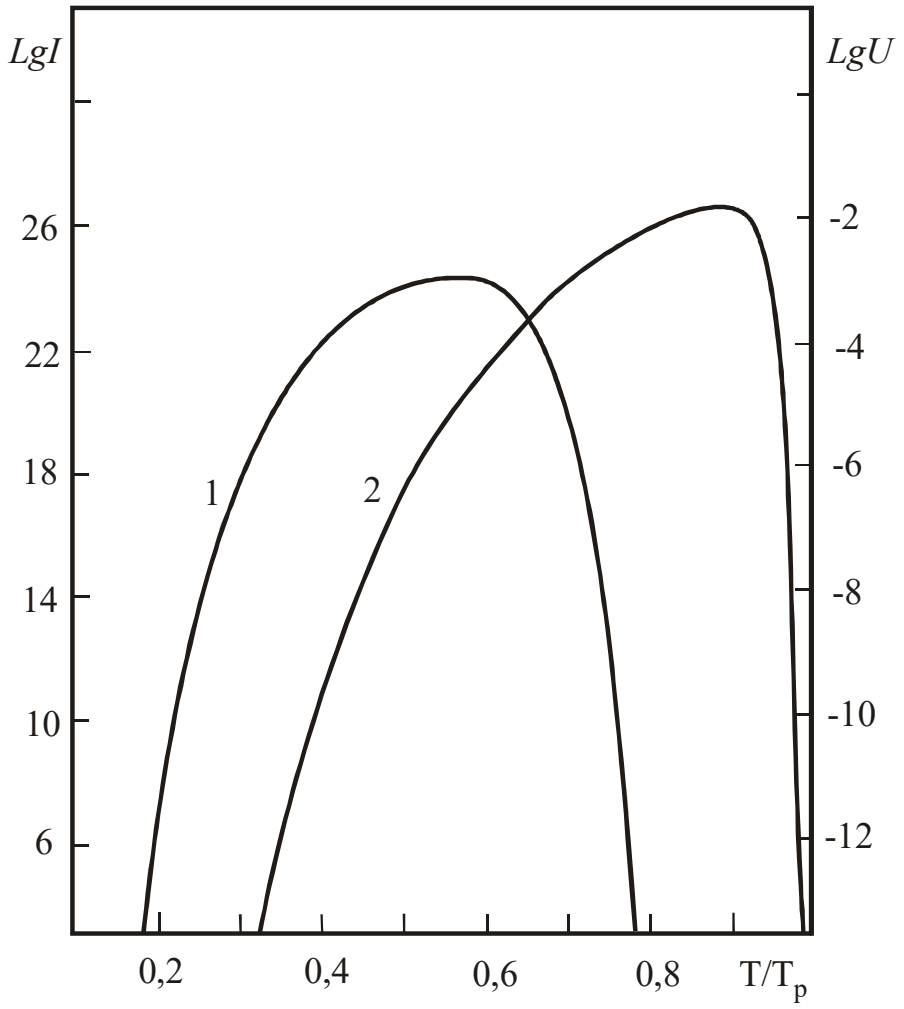


Рис. 1.5. Температурна залежність швидкості утворення зародків I (1) та швидкості росту кристалів U (2) в аморфному сплаві $Fe_{80}B_{20}$ [16]

Використовуючи цей вираз можна обчислити час, протягом якого виникає задана відносна кількість кристалічної фази та побудувати відповідні кінетичні криві час – температура – перетворення. Такі криві можна використовувати для визначення швидкості охолодження, необхідної для аморфізації сплаву при гартуванні з рідкого стану [18].

Для опису кінетики процесу кристалізації при постійній температурі (механізм зародження і дифузійно-контрольованого росту), часто використовується рівняння Колмогорова [115]:

$$X(t) = 1 - \exp\left(- \frac{\pi}{3} IU^3 t^4 \right), \tag{1.18}$$

У випадку, коли АМС характеризується наявністю певних «вморожених» центрів кристалізації (ВЦК), необхідно враховувати крім зародження нових кристалів і ріст вже існуючих. Якщо вважати, що лінійна швидкість росту кристалів U і частота утворення зародків I постійні на протязі ізотермічного відпалу, то для об’ємної частки аморфної фази X, що закристалізувалась за час t, з врахуванням ВЦК можна записати [18]:

$$X(t) = 1 - \exp\left[- \left(\frac{\pi}{3} IU^3 (t - \tau)^4 + \frac{4}{3} \pi N U^3 t^3 \right) \right] \tag{1.19}$$

де N – густина ВЦК в одиниці об'єму; τ – інкубаційний період.

За допомогою рівняння (1.19) були розраховані кінетичні криві перетворення сплаву $Fe_{80}B_{20}$ з аморфного в кристалічний стан при 643 К в залежності від кількості ВЦК [18]. Було показано, що ВЦК не мають суттєвого впливу на кінетику переходу сплаву з аморфного стану до кристалічного стану при даній температурі відпалу, якщо їх об’ємна густина не перевищує 10^{19}м$^{-3}$. Цей факт обумовлений тим, що кількість утворених у процесі відпалу центрів кристалізації, значно перевищує кількість ВЦК, і, внаслідок цього, кінетику кристалізації визначає утворення зародків.

Вплив ВЦК на процес кристалізації повинен зростати при температурах значно нижчих від температури інтенсивної кристалізації, тобто коли частота утворення зародків I невисока.

У роботах [129-138] проаналізовані процеси кристалізації аморфних сплавів при нагріві із постійною швидкістю та запропонований вираз для залежності частки закристалізованого об'єму від температури *X(T)* [139]:

$$X(T) = 1 - \exp\left\{ -\frac{\pi}{3} U^3 \left(\frac{T^2}{\alpha Q} \right)^3 \left[I\left(\frac{T^2}{\alpha Q} \right) + 4N \right] \right\}, \qquad (1.20)$$

який є аналогічним до виразу (1.19) при введені ефективного часу при нагріві $t_{eff} = \frac{T^2}{\alpha Q}$, де $\alpha -$ швидкість нагріву; Q – енергія активації дифузії.

Існують причини очікувати кристалізацію на поверхні аморфних сплавів [121, 140-142]. Як відомо [143, 144], початкова стадія кристалізації перехідного металу на обох поверхнях аморфного зразка (сплавів системи метал-металоїд на основі заліза, нікелю, кобальту з вмістом металоїдів до 25 ат.%) може спостерігатись при температурах набагато нижчих від початку об'ємної кристалізації.

За класичною теорією утворення зародків, на поверхні, завдяки зменшенню критичної роботи утворення зародків, внаслідок вже існуючої поверхневої енергії, утворення зародків буде полегшеним. Іншою причиною переважного утворення зародків на поверхні аморфного сплаву є полегшена релаксація механічних напружень. Внаслідок того, що коефіцієнт дифузії на поверхні більший від коефіцієнта об'ємної дифузії, утворення кристалів та їх ріст буде прискореним.

1.2. Квазікристалічні сплави

1.2.1. Зв'язок між аморфним та квазікристалічним станами речовини

Одержані на сьогодні квазікристалічні сплави характеризуються наявністю «заборонених» осей симетрії 5-го (ікосаедрична симетрія), 8-го, 10-го та 12-го порядків. У квазікристалічних сплавах, на відміну від аморфних, наявний дальній порядок. Проте, розрахунки проведені методами молекулярної динаміки, показують, що в аморфних сплавах широко розповсюджені малі області із ікосаедричною структурою, наприклад, в аморфних сплавах системи Cu – Zr – Al (рис. 1.6) [145].

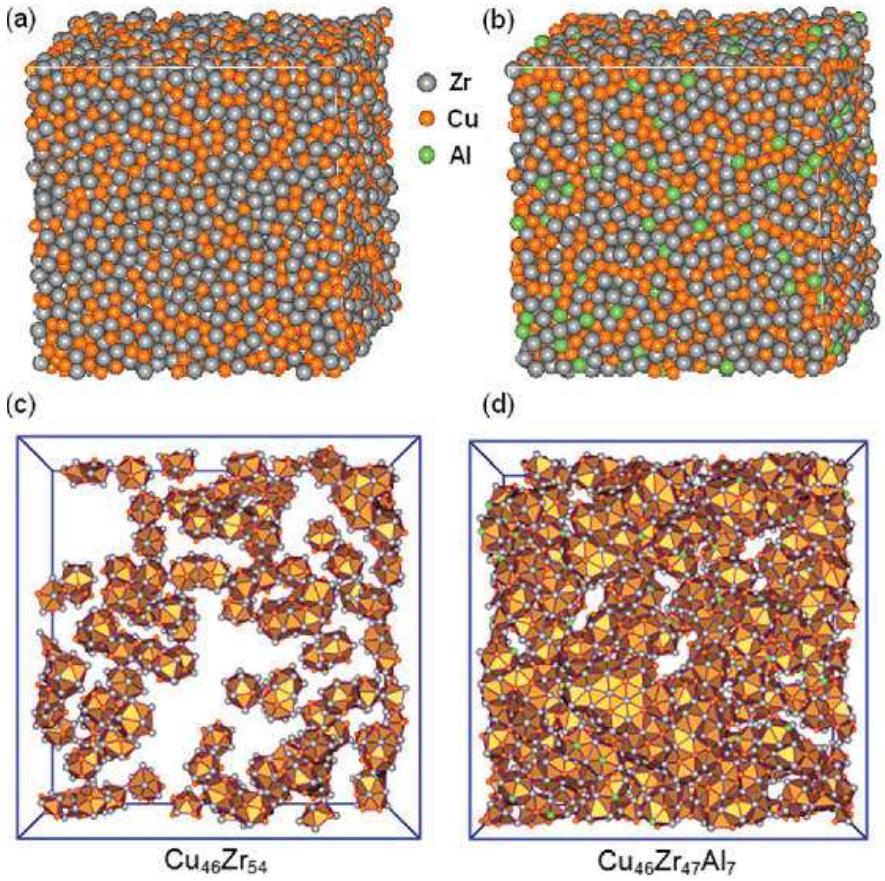


Рис. 1.6. Структура аморфних сплавів $Cu_{46}Zr_{54}$ (a) і $Cu_{46}Zr_{47}Al_7$ (b) одержана методом молекулярної динаміки та координаційні поліедри у вигляді ікосаедра (c, d) [145]

Квазікристалічні ікосаедричні фази були виявлені в багатьох сплавах, що здатні до аморфізації, наприклад таких як $Ti_{39.5}Zr_{39.5}Ni_{21}$ [146], $Zr_{59}Ti_3Cu_{20}Ni_8Al_{10}$ [147], $Zr_{55}Cu_{7.5}Al_{7.5}Ni_{10}Ag_{10}$ [148] та $Hf_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Pd_5$ [149]. У роботі [150] відзначається важлива роль формування ікосаедричних кластерів при аморфізації сплаву $Cu_{54}Zr_{36}$. З рисунка 1.7 видно, що частка кластерів у вигляді ікосаедра (індекси Вороного <0,0,12,0>) при аморфізації значно зростає.

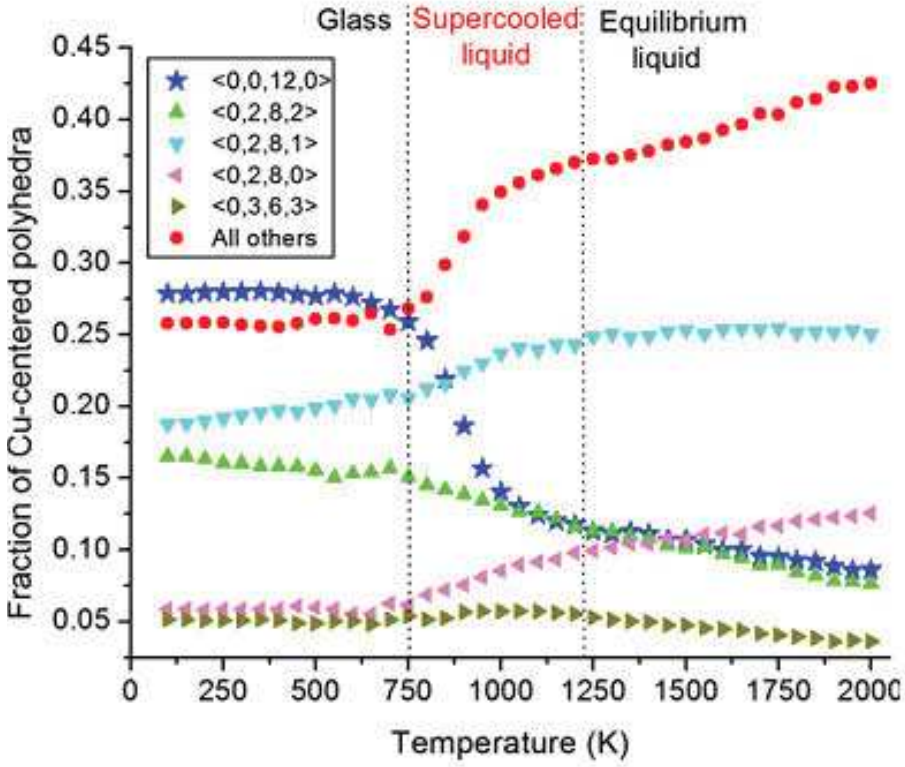


Рис. 1.7. Частка різних кластерів центрованих атомом міді у сплаві $Cu_{54}Zr_{36}$ в залежності від температури [150]

Крім того, багато квазікристалічних сплавів, як і аморфних, одержують методом гартування з рідкого стану [151-154]. Таким чином між аморфним та квазікристалічним станами речовини є суттєвий зв'язок і в ряді наукових робіт [155-159] відзначається, що квазікристалічні сплави займають проміжне положення між аморфними та кристалічними тілами за своєю структурою.

1.2.2. Структура квазікристалів

Періодичність не є необхідною умовою існування далекого атомного порядку. Квазікристали мають строго аперіодичний далекий порядок квазіперіодичного типу. Трансляційної симетрії, що обмежує можливі порядки осей симетрії, у квазікристалів немає, тому вони можуть мати осі симетрії і тих порядків, які заборонені для звичайних періодично впорядкованих кристалів [160]. Поняття елементарної комірки не допускає простого узагальнення для квазікристалів, оскільки для побудови квазікристалічних ґраток необхідні структурні блоки двох або більше типів [157]. Приклад квазіперіодичної структури – паркет Пенроуза складається з вузького і широкого ромбів з гострими кутами при вершинах $\frac{\pi}{5}$ та $\frac{2\pi}{5}$ відповідно. По аналогії з побудовою паркету Пенроуза можлива побудова квазіґратки і у тривимірному випадку. Одним із прикладів таких ґраток є сітка Аммана-Маккея, яка має ікосаедричну симетрію і являє собою щільне заповнення простору за певним правилам витягнутими і сплюсненими ромбоедрами з певними кутами при вершинах. Еквівалентний метод побудови квазікрісталічної структури полягає в аперіодичному заповнені простору атомними кластерами одного типу, що перекриваються за певними правилами, – метод квазікомірок (рис. 1.8) [161].

Існують три основні способи побудови двохфрагментарної моделі: проекційний метод, метод мультигридів і метод, у якому використовується властивість самоподібності квазіперіодичної структури. Найбільш зручним для теоретичних цілей є проекційний метод [162-166], який використовувався при вивченні неспіврозмірно - модульованих кристалів [167]. Перевага проекційного методу полягає у тому, що відновлюється періодичність і можливе застосування звичайного класичного аналізу дифракційної картини з використанням функції Паттерсона і структурного фактора. Квазікрісталічна функція густини може бути розкладена в ряд Фур'є

у періодичній структурі високої розмірності. При такому розкладі число базисних векторів абстрактного простору більше розмірності фізичного простору, в якому існує реальний квазікристал.

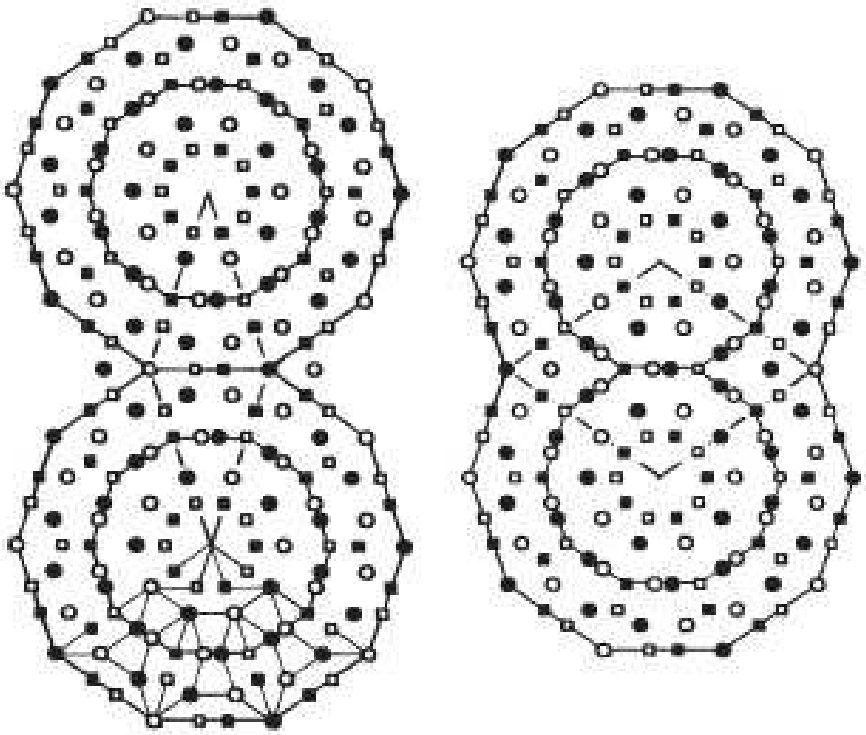


Рис. 1.8. Перекривання декагональних кластерів в сплаві Al-Cu-Co [161]

Проекційний метод можна продемонструвати на прикладі одновимірного квазікристалу (рис. 1.9). Будується на площині з координатами X_1, X_2 квадратна ґратка з постійною a. Вводиться друга систему координат, повернута відносно першої на кут θ, та проецюються на її горизонтальну вісь всі вузли, які потрапляють у трубу проеціювання (полоса паралельна X_1, відокремлена штриховими лініями). Ширина труби проеціювання l дорівнює $a(\sin\theta + \cos\theta)$, а відстань між вузлами приймають значення $L=a\cos\theta$, або $S=a\sin\theta$. [160]. Фур'є-перетворення одержаної одновимірної моделі квазікристалу дає наступний вираз для структурного фактора:

$$S(q_{\parallel}) = \frac{\sin\left(\frac{l\,q_{\perp}}{2}\right)}{\left(\frac{l\,q_{\perp}}{2}\right)} \tag{1.21}$$

де $q_{\parallel}$ і $q_{\perp}$ – відповідно паралельна та перпендикулярна компоненти вектора оберненої ґратки двовимірного кристалу [168].

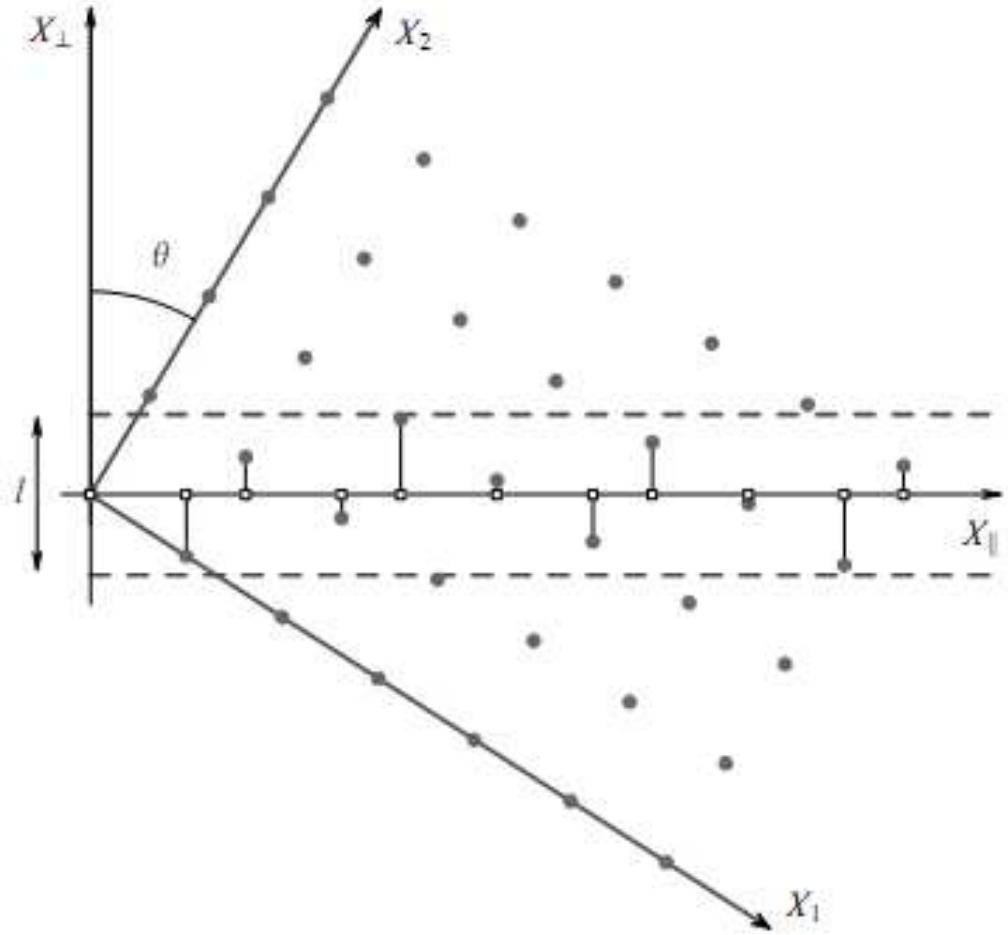


Рис 1.9. Побудова одновимірного квазікристалу методом проеціювання [160]

Для отримання оберненої ґратки квазікристалу техніка проеціювання зберігається з однією лише відмінністю: величина труби проеціювання не фіксована. З виразу для структурного фактора (1.21) видно, що інтенсивність дифракційних рефлексів зменшується із зростанням $|q_{\perp}|$, тобто із віддаленням вузла оберненої ґратки двовимірного кристалу від фізичного (паралельного) підпростору $q_{\parallel}$ За відсутності базису двовимірної ґратки

квадрат модуля структурного фактора пропорційний інтенсивності розсіювання і залежить тільки від $q_{\perp}$ У більш складному випадку ґратки з базисом з'являється також і залежність від $q_{\parallel}$ [160].

Проекційний формалізм узагальнюється і на випадок двовимірної і тривимірної двохфрагментарних моделей квазікристалів [169-170]. Для побудови сітки Аммана-Маккея використовується гіперґратка у шестивимірному просторі та тривимірні фізичний та додатковий простори, які орієнтовані ірраціональним способом по відношенню до гіперґратки. Вузли, які «близькі» до фізичного підпростору, проецюються на нього, і ця проекція являє собою двохфрагментарний остов структури тривимірного квазікристалу.

Метод мультигридів аналогічний до метода проеціювання, але дозволяє працювати одразу у тривимірному просторі і тому є більш придатним для розгляду кристалографічних аспектів квазікристалів [171, 172]. З точки зору методу мультигридів, складений з широких та вузьких ромбів паркет Пенроуза є дуальною ґраткою пентагриду. Пентагрид ділить весь простір на сукупність багатокутників. Паркет Пенроуза одержується перетворенням цих багатокутників у вершини ромбів.

Метод проеціювання та метод мультигридів дозволяють побудувати двуофрагментарну квазіперіодичну модель квазікристала, проте іноді простіше використовувати самоподібність структури вказаної моделі. За допомогою інфляційного методу можна побудувати ланцюжок Фібоначчі коротких S та довгих L відрізків, застосовуючи перетворення інфляції L → LS, S → L. Дане перетворення має на увазі локальну заміну всіх букв ланцюжка. Починаючи з простого сегменту (наприклад, L) і застосовуючи дане перетворення, є можливим отримати послідовність Фібоначчі: L → LS → LSL → LSLLS → LSLLSLSL ... [162]. Застосування цього методу для побудови паркета Пенроуза наведено на рисунку 1.10 [173].

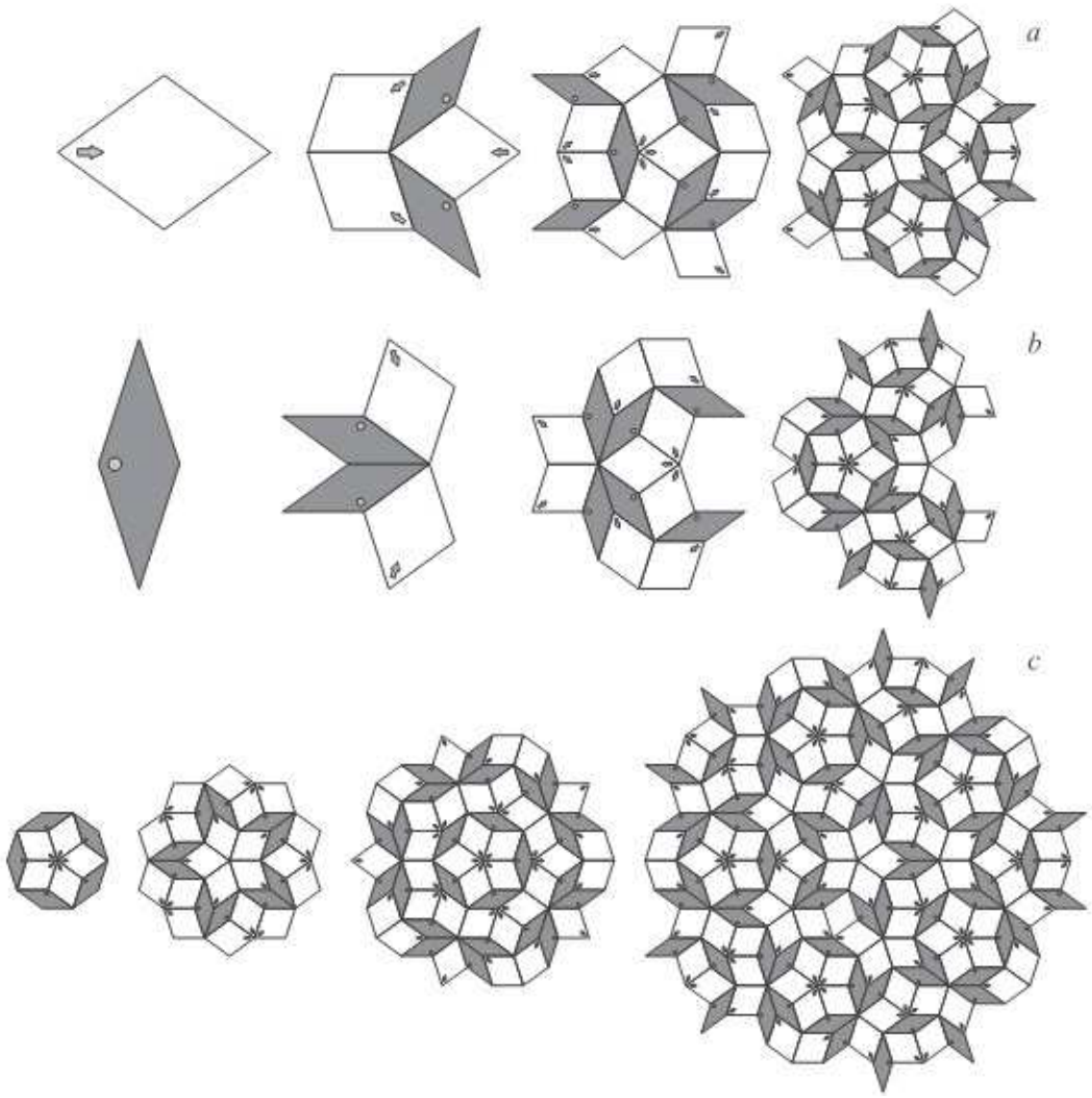


Рис. 1.10. Генерація паркету Пенроуза за допомогою застосування правил інфляція-дефляція для широкого (*a*) і вузького (*b*) ромбам та для фігури із віссю п’ятого порядку (*c*) [173]

Існує альтернативна до двохфрагментарної моделі структурна модель квазіперіодичного остову квазікристалічних речовин. Вона має назву модель ікосаедричного скла [174, 175]. У застосуванні до ікосаедрічної фази дана модель полягає в наступному. До початкового ікосаедра випадковим чином приєднуються інші ікосаедри при умові, що кожний новий ікосаедр не перекривається із вже існуючими. Приєднання здійснюється до вершин ікосаедрів із збереженням орієнтації. Оскільки дана модель має на увазі

випадкову упаковку ікосаедрів, ширина дифракційних максимумів виявляється досить великою і лише задовільно узгоджується з експериментальними даними [175].

Багато складних періодичних фаз, які утворюються d системах сплавів типу Al–ПМ виявляються дуже схожими за структурою до квазікристалів. Ці фази були названі апроксимантами. На основі проекційного підходу було визначено, що структури апроксимантів і квазікристалів майже однакові у гіперпросторі. Якщо кут між гіперпростором і реальним простором відповідає ірраціональному числу $n\tau$ ($n \in Z$), то у результаті перетину з фізичним простором структура буде квазіперіодичною. Якщо цей кут відповідає раціональному числу, наприклад на основі послідовності Фібоначчі (1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5 ...), то структура буде апроксимантною [176].

Багато атомних моделуй квазікристалів були отримані з використанням цього підходу. Проте, ці методи мають ряд суттєвих недоліків. Подібність квазікристалу та його відповідного апроксиманту постулюється але невідомо, як цей взаємозв'язок можна оцінити кількісно. Часто термін апроксимант використовується у більш загальному сенсі. Фази вважаються апроксимантними, якщо вони показують дифракційну картину, яка схожа на картину дифракції від квазікристалу. Зокрема, положення та інтенсивності відбивань на рентгенівських порошкових дифрактограмах досить часто майже однакові. Основними елементами структури апроксимантів для ікосаедричних квазікристалів є атомні кластери (наприклад, 55-атомний кластер Маккея, 66-атомний кластер Цая або навіть більш складний 105-атомний кластера Бергмана). Кристалічні структури апроксимантів містять такі періодично розташовані одиничні кластери. Елементарні комірки апроксимантних фаз часто містять сотні або навіть тисячі атомів, ближній порядок в яких дуже подібний до квазікристалів [177].

1.2.3. Системи сплавів із квазікристалічними фазами

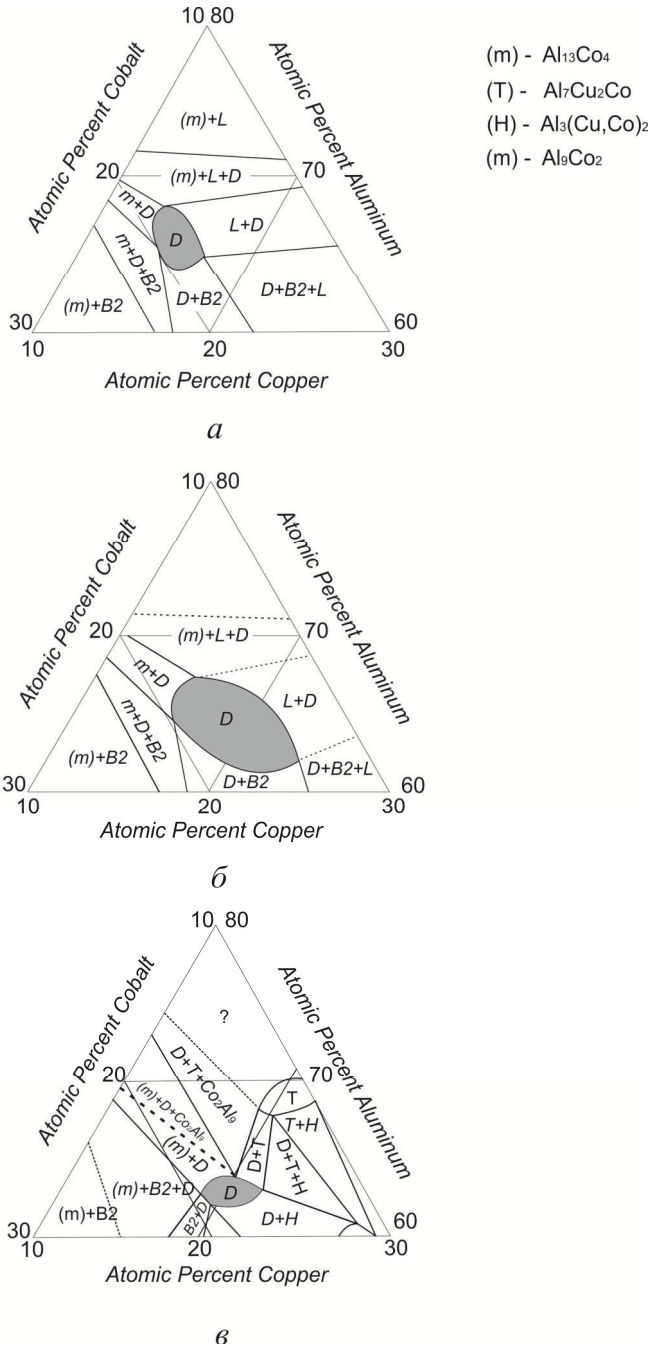
Утворення квазікристалів із розплаву принципово відрізняється від утворення металевих аморфних сплавів. Аморфні металеві сплави найлегше утворюються поблизу евтектичної стехіометрії. Квазікристали, навпаки, не утворюються поблизу складів, близьких на фазовій діаграмі до евтектичних. Відмінною рисою рівноважних фазових діаграм систем, в яких утворюються квазикристалічні фази, є наявність перитектики. Ці особливості фазових діаграм типові для систем, де є сильні взаємодії між різними атомними складовими і є тенденція до утворення сполук [178 - 182]. Так, у стабільних квазікристалічних системах Al-Cu-Fe на початку кристалізації з рідини виділяються тверді кристалічні фази різного складу, і для отримання квазікристалів потрібна значна дифузія елементів у твердих фазах [183]. При малих швидкостях кристалізації у зливках, одержаних з розплавів, у концентраційної області існування квазікристалічної фази поряд з квазікристалами утворюються і кристалічні фази. Багатофазна система, в якій поряд з квазікристалічною фазою присутні декілька кристалічних фаз, важко піддається перебудові в однофазну квазікристалічну систему [184]. Тому, незважаючи ні на рівноважний характер квазікристалічної фази в системі Al-Cu-Fe при її отриманні, для більш швидкого проходження температурного інтервалу двохфазного розпаду доцільно застосовувати підвищені швидкості кристалізації – швидкісне лиття, спінінгування і розпилення порошків з розплаву. Можна відзначити, що при дуже високих швидкостях твердіння, які досягаються при магнетронному напилені, фаза Al-Cu-Fe із області існування стабільного казікристалу одержується аморфною і перетворюється в квазікристалічну фазу при відпалі [185].

Більшість досліджених на сьогодні стабільних квазікристалічних фаз формуються в потрійних сплавах на основі алюмінію типу Al-Cu-Me (Me = Fe, Mn, Cr, Li, Mg); Al-Cr-Me (Me = Fe, Si, Ge, Ru); Al-Mn-Me (Me = Si, Fe, Cr, Ru) та характеризуються ікосаедричним типом симетрії [160,176, 177].

Менш дослідженими є сплави, в яких можливим є формування декагональних QC-фаз з декагональним атомним впорядкуванням. Формування таких фаз експериментально підтверджено в сплавах типу Al-Cu-Me (Me = Fe, Co, Ni, Cr, Mn), Al-Ni-Me (Me = Fe, Cr, Mo, Ru, Rh). У більшості випадків QC-фази в таких системах є високотемпературними та рівноважними. При зниженні температури вони можуть трансформуватися в кристалічні апроксиманти та інші супутні кристалічні фази. Для бінарних сплавів типу Al-ПМ, процеси кристалізації з утворенням QC-фаз було вивчено досить докладно. Розгляд процесів формування квазікристалів у потрійних системах сплавів на основі алюмінію ускладнюється за рахунок перитектичного (в основному) характера кристалізаційних процесів, можливістю формування складних хімічних сполук тощо. Тому їм присвячено значно меншу кількість робіт.

Відомо [180], що в потрійних системах сплавів Al-Cu-Co та Al-Ni-Co може формуватися стабільна квазікристалічна декагональна фаза, яка характеризується досить вузькими концентраційними інтервалами стабільності при певних температурах.

При високих температурах в області з високим вмістом алюмінія при охолодженні з розплаву в першу чергу відбувається формування інтерметалідних сполук на основі кобальта – низькосиметричної високотемпературної фази Co_4Al_{13}, стабільної до 1400 К, яка розпадається при подальшому охолодженні за евтектоїдною реакцією на дві структурні модифікації: орторомбічну Co_4Al_{13} та моноклінну Co_4Al_{13}. В області, збагаченій кобальтом, формується кубічна фаза CoAl (структурний тип CsCl) з широким концентраційним інтервалом гомогенності. При підвищенному вмісті міді з розплаву утворюється потрійна тетрагональна фаза Al_7Cu_2Co, яка знаходиться в рівновазі з гексагональним інтерметалідом $Al_3(Cu,Co)_2$. Як видно з рисунка 1.11, D-фаза формується в області, збагаченій алюмінієм (тобто, основним елементом хімічної сполуки є алюміній) [180].



а

б

в

Рис. 1.11. Фрагменти ізотермічних зрізів діаграм фазових рівноваг системи сплавів Al-Cu-Co при температурах: *а* – 1173 К; *б* – 1073 К; *b* – 873 К [180]

Концентраційні межі області гомогенності D-фази змінюються при зниженні температури, що може бути обумовлено зниженням інтенсивності дифузійних процесів при охолодженні розплаву та різним характером

розчинності кобальта й міді в ГЦК-гратці алюмінія. При цьому область гомогенності D-фази зміщується при зниженні температури в область з більш високим вмістом міді та кобальта, а зміна її розмірів не є монотонною (табл. 1.2).

Таблиця 1.2.

Межі концентраційної гомогенності D-фази в системі Al-Cu-Co при різних температурах [180]

T, K	Al, ат. %	Cu, ат. %	Co, ат. %
1173	67...68	15...16	18...19
1073	62...68	15...25	13...20
873	62...66	18...19	20...21

Не менш детально в літературних джерелах описано ізотермічні перерізи діаграми фазових рівноваг системи Al-Ni-Co [186]. В сплавах цієї системи можливим є формування стабільної квазікристалічної D-фази. Формування її відбувається в інтервалі температур від 700 К до 1300 К виключно за перитектичним механізмом. Концентраційні інтервали області гомогенності D-фази не є температурно стабільними і звужуються при зниженні температури. При цьому характер звуження, як і у випадку для попередньо розглянутої системи, також є немонотонним (табл. 1.3).

Разом з D-фазою в системі Al-Ni-Co формується ряд високотемпературних інтерметалідних фаз. Моноклінна фаза Co_4Al_{13} знаходиться в рівновазі з D-фазою, її стабілізація відбувається шляхом збагачення розплаву кобальтом при охолодженні. Розпад цієї фази відбувається при температурі 1300 К. В інтервалі температур від 850 К до 1200 К утворюється гексагональний інтерметалід Ni_2Al_3, формування якого відбувається з пересиченого нікелем розплаву. Кристалізація D-фази супроводжується утворенням ізоструктурного інтерметаліду Al(Co,Ni) (структурнй тип CsCl), який на діаграмі фазових рівноваг позначено, як B2.

Таблиця 1.3

Межі концентраційної гомогенності D-фази в системі Al-Ni-Co при різних температурах [186]

T, K	Al, ат. %	Ni, ат. %	Co, ат. %
1373	70…73	4…12,5	27…30
1323	70…74	4….20	26…30
1173	70…73	6…23	27…30
1123	70…73	6…21	26…30
1000	70…73	6…19	27…30
873	71…73	7….19	26…28

B2-фаза являє собою безперервний ряд твердих розчинів на основі ГЦК-гратки алюмінія. Необхідно зазначити, що кристалізація D-фази супроводжується формуванням фаз, структура яких не ідентифікована до цього часу. Ці фази характеризуються широким температурним інтервалом стабільності і є високотемпературними. Особливістю діаграм фазових рівноваг сплавів системи Al-Ni-Co для областей з високим вмістом двох компонентів (нікеля або кобальта) є утворення стабільних бінарних високотемпературних інтерметалідних сполук на їх основі: моноклінної Al_9Co_2, орторомбічної фази $Al_{13}Co_4$ та орторомбічної Al_3Ni [186].

Енергетичну стабільність квазікристалів частіше за все пов’язують з їх електронною будовою. Так, в [187] припускається, що стабільність квазікристалів може бути обумовлена електронним механізмом Юм-Розері, коли при певному співвідношенні числа валентних електронів на атом рівень Фермі потрапляє у псевдощілину, і утворюється структура, яка відповідає мінімуму енергії системи. Кожний з модельних кластерів має своє визначене співвідношення *e/a*, наприклад, для кластера Маккея *e/a* дорівнює 1,7; для кластера Бергмана – 2,1; для кластера Цая – 2,0.

Псевдощілина є важливим фактором, який визначає стабільність і властивості квазікристалів, і пов'язується з локалізацією електронів на стійких ікосаедричних конфігураціях атомів, тобто кластерах. У метастабільних квазікристалів псевдощілина має незначну величину, а у стабільних квазікристалів вона глибока [187]. Емпірично встановлено, що стабільні ікосаедричні квазікристали утворюються при середньому значенні електронної концентрації близькому до 1,7 або 2,1. Квазікристали без перехідних елементів, такі як Al-Li-Cu, Zn-Mg-R (R = Y, Gd, Tb, Dy, Er, Ho) належать до сімейства квазікристалів з *e/a*: 2,1. Однак стабільні бінарні квазікристали $Cd_{5,7}Yb$ і $Cd_{17}Ca_3$ реалізуються при *e/a* = 2. Фотоемісійні експерименти і теоретичні розрахунки показують, що рівень Фермі в цих фазах не знаходиться у мінімумі псевдощілини і основною причиною утворення псевдощілини є не взаємодія сфери Фермі з псевдозоною Брілюена, а spd-гібридизація електронних станів [188]. Псевдощілина не є властивістю, універсальною для всіх квазікристалів, наприклад, для декагональних квазікристалів її наявність не встановлено, що обумовлено періодичністю упаковки квазікристалічних площин.

До факторів, які визначають структурну стабільність квазікристалів, також відносять фазонний ентропійний внесок. Фазони – це дефекти, які пов'язані з порушенням порядку укладки структурних блоків, що створюють аперіодичну ґратку Пенроуза. Такий внесок повинен стабілізувати квазікристалічні фази при високих температурах [189-192].

1.2.4. Фізичні властивості квазікристалів

Властивості квазікристалів суттєво відрізняються від властивостей схожих за складом кристалічних і аморфних фаз. що обумовлюється їх аперіодичним дальнім порядком [187].

Електроопір квазікристалів менший, ніж у ізоляторів та легованих напівпровідників, але вищий за електроопір металів. Концентрація носіїв

заряду визначена за ефектом Холла становить 10^{20} - 10^{21} см$^{-3}$. Питомий опір ікосаедричних квазікристалів при температурі рідкого гелію знаходиться в межах від від 70 до 2×10^6 мкОм·см. Температурний коефіцієнт опору $d\rho/dT$ ікосаедричних квазікристалів, як правило, є від'ємним, за рідкісними виключеннями (наприклад, фаза Al-Mg-Cu, опір якої практично не залежить від температури). У випадку ж декагональних квазікристалів, цей коефіцієнт від'ємний лише у квазікристалічних площинах; уздовж періодичного напряму він позитивний [193].

На відміну від періодично впорядкованих металів, для декагональних квазікристалів залишковий електроопір $\rho(0)$ при нульовій температурі та температурний доданок $\Delta\rho(T)$ не є адитивними (всупереч правилу Матиссена). У випадку ікосаедричних квазікристалів замість електроопорів додаються провідності $\sigma(T)=\sigma(0)+\Delta\sigma(T)$; у більшості з них при температурах вище 20К $\sigma(T)=T^{\beta}$, де $1\le\beta\le1{,}5$. При низьких температурах внесок $\Delta\rho(T)$ у провідність виявляється близьким до залежності $\sqrt{T}$ [194].

Полікристалічні зразки ікосаедричного сплаву Al–Pd–Re з відносно великими значеннями $R=\rho_{4K}/\rho_{300K}$ при низьких температурах є схожими з невпорядкованими провідниками поблизу переходу метал-ізолятор У зразків з R >10 при T < 10 К спостерігається залежність $\Delta\sigma(T)\sim T^{1/3}$ [195-196].

Вонг із співавторами [197] порівнювали електричні властивості $Al_{52,4}Cu_{12,6}Mg_{35}$ ікосаедричної структури та кубічної структури типу Франка–Каспера і виявили, що вони переходять у надпровідний стан відповідно при температурах 0,81 К та 0,73 К. Для ікосаедричної фази $Al_{52,4}Cu_{12,6}Mg_{35}$ перенормована густина електронних станів на рівні Фермі близька по величині до густини станів для моделі вільних електронів.

За результатами досліджень низькотемпературної залежності теплоємності автори роботи [198] виявили, що кубічна, ікосаедрична та аморфна фази складу $Mg_3Zn_3Al_2$, отримані методом швидкого гартування розплаву з наступним відпалом, переходять у надпровідний стан при

температурах відповідно 0,31 К, 0,41 К та 0,75 К. Показано, що ікосаедрична фаза $Mg_3Zn_3Al_2$ досить добре відповідає теорії Бардіна – Купера – Шриффера у межах слабкого зв'язку. За своїми властивостями ікосаедрична фаза $Mg_3Zn_3Al_2$ у всіх відношеннях виявилася ближчою до кристалічної кубічної фази, ніж до аморфного стану.

Автори роботи [199] дослідили електричні властивості сплаву $Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Cu_{7,3}Fe_{0,2}Al_{10}$. Аморфні зразки цього сплаву, які отримані методом швидкого гартування, переходять у надпровідний стан при температурі 1,7 К. Відпал аморфних зразків викликає формування в аморфній матриці включень ікосаедричної фази з розмірами зерен приблизно 30 нм, причому об'єм аморфної матриці становить більше 50%. Такі двофазні зразки не переходять у надпровідний стан при температурі $T > 1,5$ К, тобто ікосаедричні включення «пригнічують» критичну температуру.

Щодо питання магнітних властивостей квазікристалів, то в них спостерігалися різні типи магнітної поведінки: від діамагнетизму до феромагнтного упорядкування [200-203]. Температурна залежність магнітної сприйнятливості квазікристалів може бути представлена як сума діамагнітного та парамагнітного внесків, який змінюється згідно із законом Кюрі-Вейса [204].

Серед термодинамічно стабільних ікосаедричних квазікристалів власну (не пов'язану з домішками) поведінку спінів мають такі фази, як Al - Mn - Pd, R - Mg - Zn (R = Gd, Dy, Tb, Ho, Er), або R – Mg – Cd (R = Gd, Dy, Tb). Особливістю стану спінового скла в ікосаедричній фазі Al - Mn - Pd, є незвичайно низька концентрація магнітних моментів, що приймають участь у процесі «замерзання». Така концентрація відповідає приблизно 1% всіх іонів марганцю, що говорить про існування у цій фазі двох типів іонів марганцю – магнітних і немагнітних [205]. Проте, у подібних зразках частка магнітних іонів марганцю і температура «замерзання» спінового стекла зростають досить швидко із збільшенням концентрації марганцю. Наприклад, при

збільшенні концентрації марганцю з 9 до 11 ат.% температура «замерзання» зростає у 7 разів, з 0,5 К до 3,5 К [205, 206].

Аналогічний стан спінового стекла спостерігався і в декагональній фазі Al - Mn - Pd, яка має дуже вузьку область гомогенності поблизу концентрацій $Al_{69,8}Mn_{18,1}Pd1_{2,1}$ і містить вдвічі більше марганцю, ніж відповідна ікосаедрична фаза [207].

Магнітні властивості квазікристалів R - Mg - Zn (R = Gd, Dy, Tb, Ho, Er) з гранецентрованою ікосаедричною структурою суттєво відрізняються від магнітних властивостей ікосаедричної і декагональної фаз у системі Al - Mn - Pd, у першу чергу тим, що магнітними є всі іони важких рідкоземельних елементів, і взаємодія між ними характеризується відношенням температури «замерзання» до концентрації магнітних іонів у межах від 15 К до 70К [203].

Теплопровідність твердих тіл, у тому числі і квазікристалів, у значному інтервалі температур визначається ґратковим та електронними внесками. У типових ікосаедричних квазікристалах, у зв'язку з відносно невеликою концентрацією носіїв заряду, переважним механізмом теплопровідності при T < 100 К є перенос тепла за рахунок збуджень ґратки. Проте поведінка температурної залежності ґраткової теплопровідності ікосаедричних квазікристалів відрізняється від її поведінки у періодично впорядкованих кристалів та аморфних фаз [208-210]. Для періодичних кристалів залежність теплопровідності від температури $\lambda(T)$ характеризується наявністю максимуму в інтервалі температур від 10 К до 30 К та є незмінною аж до області високих температур. Теплопровідність аперіодичних сполук характеризується надзвичайно низькими значеннями і в межах 20 ÷ 100 К не спостерігаються істотні зміни у значеннях теплопровідності, а в області температур вище 100 К спостерігається монотонне зростання кривої $\lambda(T)$ [208].

Існує багато даних стосовно механічних і поверхневих властивостях квазікристалів. При температурах нижче за 873 К квазікристали непластичні. Руйнування полікристалічних зразків відбувається по границям зерен.

Пластичність з’являється при температурах вище 923 К, і руйнування тоді стає внутрішньозеренним [211]. Окрім переваг, які зумовлені унікальністю квазікристалів, існують також і недоліки: низькі в’язкість та здатність до деформації. Ці недоліки дуже суттєво обмежують їх виробництво у вигляді великих за розмірами деталей або зразків [185].

1.2.5. Методи одержання квазікристалічних структур

На сьогоднішній день синтезовано більше 100 квазікристалічних сполук з різною симетрією. Квазікристалічну структуру отримують у трьох модифікаціях: монокристалів квазікристалічних фаз [212], квазікристалічних покриттів [213-215] та квазікристалічних наповнювачів композитних матеріалів [216, 217].

З метою детального вивчення структури та фізичних властивостей квазікристалів необхідно використовувати зразки моноквазікристалів значних розмірів. Проте отримання таких зразків супроводжується рядом труднощів, пов’язаних з перитектичним характером фазових перетворень, вузькою концентраційною областю гомогенності, високою летючістю окремих хімічних складових, малою швидкістю росту в аперіодичних напрямках, метастабільністю більшості квазікристалічних структур, тощо [218, 219].

Більшість стабільних моноквазікристалів отримано методом спонтанної кристалізації [220, 221]. Перевагою цього методу є відносно проста, у порівнянні з іншими методиками, апаратура росту, що спрощує процес герметизації робочого об’єму і підтримки необхідного тиску.

Для отримання більш досконалих монокристалів використовуються метод направленої кристалізації (метод Бріджмена) [222-224]. Цей метод передбачає розміщення тигля з вихідним матеріалом у запаяній кварцовій ампулі, яка після вакуумізації заповнюється інертним газом. Ріст

монокваз ікристалу відбувається шляхом переміщення ампули з тиглем в печі при заданому градієнті температур.

Для отримання видовжених монокваз ікристалів значних розмірів використовується метод витягування із розплаву (метод Чохральського). Його, як правило, застосовують для вирощування декагональних монокристалів [225]. Оскільки в цьому методі поверхня зростаючого кристалу не визначається формою тигля або ампули, як в означених вище методах, то монокваз ікристалічні зразки, отримані методом Чохральського, можна використовувати для вивчення морфології монокваз ікристалів.

Існує ряд експериментальних робіт, у яких продемонстровано отримання монокваз ікристалічних зразків методом безтигельної зонної плавки. Цей метод широко застосовується для вирощування монокристалів квазікристалічних сполук, плавлення яких відбувається інконгруентно [226-228].

Можливості використання об'ємних квазікристалічних матеріалів обмежуються їх високою крихкістю та низькою здатністю до деформування при кімнатній температурі на відміну від квазікристалічних покриттів. Тому для практичного застосування квазікристалічні покриття є достатньо перспективними з прикладної точки зору. У [154, 182, 184] показано, що значна кількість квазікристалічних фаз є термодинамічно стабільними при кімнатній температурі. Для отримання квазікристалічних покриттів можна використовувати традиційні, так звані, порошкові та плівкові методи нанесення. Наприклад, у роботах [214, 229-235] для одержання покриттів на основі порошків квазікристалічних фаз, застосовували методи газотермічного напилення: плазмове напилення в атмосфері повітря, в вакуумі або в камерах високого тиску в середовищі інертного газу; повітряно-газове плазмове напилення з використанням в якості плазмоутворюючого газу суміші повітря з природним газом; надзвукове плазмове напилення з використанням суміші аргону з воднем або гелієм у якості плазмоутворюючого газу; надзвукове повітряно-газове плазмове напилення з використанням суміші повітря та

природного газу; газополуменеве напилення; надзвукове газополуменеве напилення; детонаційне напилення тощо.

Методи газотермічного нанесення покриттів, як правило, використовують для покращення поверхневих властивостей промислових виробів: підвищення твердості та зносостійкості, зниження коефіцієнту тертя робочих вузлів машин та механізмів. Вихідним матеріалом у таких методиках є квазікристалічний порошок. Покриття наносять на метали та сплави, керамічні матеріали, композити тощо [236]. До значних недоліків таких методів можна віднести суттєву дефектність отриманих квазікристалічних покриттів, яка викликається значними термічними напруженнями. Релаксація дефектів може призводити до утворення макродефектів (тріщин, пор тощо).

Пошуки більш досконалих методів отримання квазікристалічних покриттів призвели до відкриття методу холодного газодинамічного напилення, при якому відсутні означені вище недоліки. Розрізняють методи холодного газодинамічного напилення високого та низького тиску в залежності від типу вихідного матеріалу [237]. Отримання квазікристалічних покриттів за допомогою такого метода пов’язано з використанням порошків чистих металів, взятих в точному масовому співвідношенні згідно зі стехіометричним складом квазікристалічних фаз. Суть методу полягає в тому, що вихідний металевий порошок розпилюється з ультразвуковою швидкістю струменем стисненого газу. Нанесення покриття відбувається під час ударної деформації при взаємодії прискорених газовим потоком металевих частинок з матеріалом матриці. Але отримані таким методом квазікристалічні покриття окрім квазікристалічної фази, можуть містити значну кількість оксидів, що є одним з основних недоліків такого методу [238].

Одним із перспективних способів отримання квазікристалічних покриттів є електроосадження з рідкої та твердої фази [239]. Він є найпростішим та найдешевшим з усіх існуючих методів, оскільки дозволяє

отримати достатньо рівномірний (в залежності від величини сили струму) квазікристалічний поверхневий шар. Але покриття, отримані таким методом, можуть застосовуватися для нанесення на поверхні виробів лише плоскої форми. При цьому питання про точний стехіометричний склад квазікристалічних фаз, утворених на вільній поверхні підкладинки, залишається відкритим.

Необхідно зазначити, що головним недоліком вказаних методів отримання покриттів, які вміщують квазікристалічні фази є низькі адгезійні властивості, що суттєво звужує коло застосування готових виробів на їх основі. У зв'язку з цим доцільним є розгляд досить нового методу локального термічного впливу на поверхневі шари деталей робочих механізмів – методу лазерного легування. Завдяки високонерівноважним умовам кристалізації цей метод дає можливість формувати багатокомпонентний фазовий склад в поверхневих шарах металевих сплавів, який відрізняється від фазового складу матриці.

1.3. Лазерна обробка металів та сплавів

Лазерна обробка (ЛО) є одним з досить нових локальних методів підвищення фізико-механічних властивостей кольорових сплавів, особливо сплавів на основі алюмінію, які є найбільш поширеними у промисловості після заліза.

Структурні зміни в поверхневих шарах металевих сплавів при ЛО здійснюються за рахунок локального нагріву поверхні та послідуючого автогартування розплаву. Ідеальний контакт рідкої ванни з матеріалом матриці, незначний період часу взаємодії лазерноговипромінювання з речовиною (особливо при імпульсній ЛО) дозволяють при гартуванні охолоджувати розплав зі швидкостями $10^3...10^8$ К/с. При цьому ступінь деформації готового виробу виявляється мінімальним. Характерна відмінність джерел лазерного випромінювання від інших

висококонцентрованих джерел випромінювання (електронного, плазмового, наприклад) полягає у можливості його транспортування на значні відстані та обробки важкодоступних областей готових виробів.

Інтенсивність теплової дії при ІЛО сплавів регулюється зміною параметрів лазерного випромінювання: густиною потужності, тривалістю імпульса та частотою проходження імпульсів. При цьому досить суттєвий вплив на формування структури поверхневих шарів має ступінь перекриття лазерних плям [240]. Це забезпечує можливість регулювання швидкостями нагріву та охолодження матеріалу, часом перебування його при високих температурах, а значить дає можливість цілеспрямовано впливати на структурні зміни в зонах лазерної обробки і, як наслідок, призводити до підвищення фізико-механічних властивостей опромінених ділянок [241].

1.3.1. Лазерна обробка та легування сплавів на основі алюмінію

На сьогодні найбільш розповсюдженими промисловими алюмінієвими сплавами є силуміни (сплави алюмінія з кремнієм). Завдяки комплексу фізико-механічних властивостей (високій зносостійкості, низькому коефіцієнту теплового розширення, корозійній стійкості тощо) силуміни знаходять широке застосування в різних галузях промисловості. Покращення механічних властивостей силумінів реалізується в об'ємних виробах шляхом підвищення ступеня диспергізації їх основних структурних складових: Al-Si-евтектики, твердого розчину легуючих елементів та кремнію в ГЦК-фазі алюмінію (α-фази) та первинних кристалів кремнію [239]. Кристалізація силумінів в умовах надшвидкого охолодження розплаву супроводжується такими структурними особливостями:

а) диспергізацією зерен, зменшенням розмірів дендридних «розгалужень» та евтектичних прошарків;

б) підвищенням межі розчинності хімічних елементів у твердому стані в гратці первинного α-твердого розчину та змін в морфології виділень, які призводять до зменшення їх кількості (аж до повної ліквідації);

в) морфологічними змінами евтектики або кристалів первинної фази;

г) підвищенням кількісного вмісту евтектики в сплавах доевтектичного типу;

д) пересиченням точковими дефектами структури сплаву в цілому [242-246].

У роботі [241] для ряду ливарних сплавів системи Al-Si було досліджено залежність між середньою швидкістю охолодження розплаву та розмірами дендридних розгалужень при неперервній лазерній обробці в режимі передоплавлення. Встановлено, що розміри дендритів у сплаві Al-10,5% Si суттєво зменшуються, а величина евтектичних прошарків стає співрозмірною з величиною дендритів.

Згідно з [245] неперервна ЛО силумінів у режимі оплавлення може призводити до формування в поверхневих шарах окрім зони оплавлення ще й зони термічного впливу, глибина якої залежить від хімічного складу силуміну. У [246] показано, що зона лазерної дії характеризується відмінностями у розмірах структурних складових – більш груба структура формується у приповерхневих областях, придонна ж частина ЗЛВ характеризується стовпчастими кристалами, витягнутими вздовж напрямку тепловідводу. Структура в зоні оплавлення трансформувалася в квазіевтектичну з наявністю високодисперсних включень проміжних фаз. Спостерігалися також зміни і у морфології структурних складових: «гострокутові» зерна вихідної евтектики під дією лазерного випромінювання набували глобулярної форми, що суттєво впливало на міцносні властивості в зоні обробки. Підвищення твердості силумінів при ЛО обумовлювалося не лише високим ступенем диспергізації структури, але й пересиченням твердого розчину легуючими елементами.

Одним з методів цілеспрямованого впливу на формування структури поверхневих шарів алюмінієвих сплавів є метод лазерного легування. В ряді робіт [242-245] наведено дані про лазерне легування алюмінієвих сплавів за допомогою неперервного та імпульсного випромінювання. При цьому в якості легуючих компонентів використовувались як неметалеві елементи (вуглець, азот, кремній, бор тощо) та сполуки на їх основі, так і суміші чистих металів чи їх сплавів у вигляді порошків або фольг.

Згідно з [246] лазерне легування може здійснюватись, в основному, або шляхом попереднього нанесення легуючих компонентів на оброблювану поверхню матеріалу (методом обмазки, газоплазмового напилення, електролітичного осадження, тощо), або за допомогою безпосередньої подачі легуючого компонента в зону лазерної дії в процесі обробки. В результаті такої обробки в структурі зони легування може формуватися ряд пересичених твердих розчинів, інтерметалідних фаз та метастабільних станів.

Для легування алюмінієвих сплавів металами здебільшого використовують такі елементи як Fe, Ni, Ti або сполуки систем типу Ni-Cr-B-Si, Co-Cu тощо [247]. При цьому зона лазерного легування має структуру твердого розчину легуючих елементів у ґратці матриці з формуванням відповідних інтерметалідних фаз типу $FeAl_3$, $TiAl_3$, CoAl, $NiAl_3$. Морфологія інтерметалідних фаз, які утворилися під дією лазерного випромінювання, є близькою до глобулярної, що призводить до підвищення експлуатаційних властивостей обробленої поверхні. При цьому мікротвердість поверхневих шарів зростає з 3 ГПа до 8 ГПа (подекуди досягаючи 10 ГПа).

В деяких роботах виконувався порівняльний аналіз результатів експериментів з лазерного легування та лазерного гартування алюмінієвих сплавів. Зокрема в [247] показано, що лазерне легування сплаву АЛ30 призводило до підвищення середніх значень мікротвердості приблизно на 1-1,5 ГПа порівняно з даними, отриманими при лазерному гартуванні.

Найбільші показники твердості було отримано після легування частинками багатокомпонентних сплавів системи Ni-Cr-B-Si.

Особливість лазерного легування поверхні алюмінієвих сплавів полягає в тому, що не завжди відбувається повне розплавлення легуючого шару. При цьому частина обмазки може фактично вигорати. Інша особливість процесу лазерного легування алюмінієвих виробів обумовлена відмінностями між температурами плавлення матриці та переважної більшості легуючих елементів. Лазерне легування порошками з високою температурою плавлення досить часто супроводжується неповним розчиненням та нерівномірним перемішуванням компонентів у ванні розплаву [248].

У ролі неметалевого компонента для легування алюмінієвих сплавів в більшості випадків використовується кремній, при цьому насичення обробленої поверхні відбувається досить інтенсивно. При лазерному легуванні кремнієм виникає можливість формування у поверхневих шарах доевтектичних сплавів евтектичної структури (з утворенням первинних кристалів кремнію), що обумовлює суттєве підвищення міцносних характеристик таких матеріалів. Наприклад, в роботі [249] досліджувались структурні зміни в доевтектичному сплаві АК4 при лазерному легуванні порошками кремнію під дією неперервного лазерного випромінювання. Було встановлено, що розчинення легуючого компоненту в ґратці матриці відбувалося не повністю. Остаточне розчинення кремнію в алюмінії досягалось повторними лазерними нагрівами (без додаткової подачі легуючого компонента). Після повторних циклів термічної дії при лазерному оплавленні в ЗЛЛ фіксувалося формування дисперсної структури, характерної для мікроструктури заевтектичних силумінів.

Структуру та механічні властивості алюмінієвих сплавів після лазерного легування порошками чистих металів Fe та Ni було досліджено в [250]. Встановлено, що розподіл легуючих елементів в зоні лазерного легування відбувався нерівномірно. Для ряду зразків мікроструктура ЗЛЛ характеризувалася наявністю чітких шаруватих областей. У структурі

придонної центральної частини ЗЛЛ було зафіксовано суттєву концентрацію легуючих компонентів, а також більш інтенсивне утворення інтерметалідних фаз. Необхідно зазначити, що розподіл середніх значень мікротвердості за глибиною ЗЛЛ виявився більш нерівномірним порівняно з матрицею.

З точки зору кінетики кристалізації процес зміцнення алюмінієвих сплавів зводиться до формування у поверхневих шарах структур, які можуть ускладнювати перебіг процесів пластичної деформації в готових виробах під час їх подальшої експлуатації [251].

У деяких роботах [252, 253] лазерне легування алюмінієвих сплавів здійснювалось за допомогою імпульсного лазерного випромінювання. Необхідно зазначити, що використання саме імпульсного лазерного випромынювання дає змогу створити більш нерівноважні умови кристалізації ванни розплаву завдяки досягненню більш високих швидкостей охолодження рідкої фази.

1.4. Постановка завдань досліджень

Розгляд літературних джерел свідчить, що багато питань стосовно встановлення фізичних зв’язків між кінетичними факторами термічного впливу, які реалізуються в умовах імпульсного лазерного нагріву, оплавлення або легування поверхневих шарів аморфних та кристалічних металевих сплавів з формуванням дисперсних гетерофазних структур, включаючи аморфно-кристалічні та квазікристалічні структури, залишаються невирішеними. Недостатньо вивчені зв’язки між структурно-фазовим станом, який формується при лазерній обробці, та фізичними властивостями поверхневих шарів металевих матеріалів. Відомі методи опису та аналізу квазіперіодичних структур мають ряд істотних недоліків і є складними для практичного використання. Тому у даній дисертаційній роботі поставлені наступні задачі:

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

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

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

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

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

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

РОЗДІЛ 2
МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вибір матеріалів для досліджень

У роботі проводились дослідження структурно-фазового стану та комплексу фізичних властивостей матеріалів із некристалічною структурою – аморфних та квазікристалічних сплавів.

2.1.1. Аморфні металеві сплави

Дослідження аморфних металевих сплавів виконувались, у більшості випадків, на сплавах системи Fe-Si-B. Хімічний склад сплавів наведено в таблиці 2.1. Всі зразки були одержані гартуванням із рідкого стану і мали вигляд пружної неперервної стрічки товщиною ~25 - 40 мкм та шириною від 5 до 15 мм. Гартування з рідкого стану виконувалось методом спінінгування на мідний диск.

У роботі було використано, переважно, два типи термічної дії на структурний стан зразків: 1) імпульсні лазерні нагріви на промисловому лазері КВАНТ-12 (λ = 1,079 мкм, з тривалістю імпульсу τ від 1 до 4 мс) з різною густиною потужності випромінювання q. 2) об’ємні ізотермічні відпали протягом 10-30 хв. при різних температурах у захисному середовищі пірофіліту з наступним гартуванням у холодній воді. Лазерна пляма мала форму кола з гаусівським розподілом густини потужності за площею плями. Залежності від енергії променя лазера поверхня зразків нагрівалась до різних температур. Оцінка максимальних значень температури проводилась за методикою [254].

Таблиця 2.1.

Хімічний склад та види досліджень аморфних сплавів

Сплав	Види досліджень			
	Визначення структурно-фазового складу після термічної дії	Резистоме-тричні дослідження	Магнітоме-тричні дослідження	Металогра-фія
$Fe_{80}Si_6B_{14}$	+	-	+	-
$Fe_{76}Si_{13}B_{11}$	+	+	+	-
$Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$	+	+	-	+
$Fe_{81}Si_4C_2B_{13}$	+	-	-	-
$Fe_{79}Si_7C_5B_9$	+	-	-	-
$Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$	+	-	-	-
$Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$	+	-	-	-
$Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$	+	+	+	+
$Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$	-	-	+	-

2.1.2. Підготовка об’єктів для досліджень квазікристалічних сплавів

Для досліджень було обрано зразки технічного алюмінію А8, ливарний сплави алюмінію з кремнієм АК9, та технічний титан ВТ1-0. Хімічний склад досліджених сплавів наведено у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Хімічний склад досліджуваних сплавів, мас. %

Алюмінієвий сплав	Al	Si	Mn	Ti	Fe	Cu	Mg	Zn	Домішки
А8	99,8	0,1	0,02	0,01	0,12	0,01	–	0,25	0,15
АК9	85,0-91,6	8-11	0,2-0,35	0,08-0,15	0,3	до 1	0,2-0,4	до 0,5	3
Титановий сплав	Ti	Fe	C	Si	N	O	H	–	Домішки
ВТ1-0	99,24-99,7	до 0,25	до 0,07	до 0,1	до 0,04	до 0,2	до 0,01	–	0,3

Для лазерного легування з виливок вирізалися зразки розміром 10×5×7 мм з наступним шліфуванням поверхні. Лазерне легування виконувалося на імпульсному лазері КВАНТ-12 у середовищі аргону з різними значеннями густини потужності випромінювання. Частота проходження імпульсів варіювалась в межах 3...20 Гц при постійній швидкості переміщення лазерного променя (0,5 мм/с), що дозволяло досягати різного ступеня перекриття лазерних плям (від 20 до 80 %).

Значення густини потужності лазерного випромінювання розраховували за формулою [25]:

$$q = \frac{E}{S\tau}, \tag{2.1}$$

де E – енергія променя (Дж); S – площа лазерної плями (м^2); τ – тривалість імпульсу (с).

Кількісне співвідношення між легуючими елементами встановлювалося відповідно до стехіометричних формул квазікристалічних

фаз (QC-фаз), що існують у системах сплавів Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co та Al-Ni-Co згідно з ізотермічними перерізами діаграм фазової рівноваги [186, 200, 255].

Лазерне легування зразків виконувалося сумішами порошків чистих металів Fe, Co, Ni, Cu, методом обмазки [27]. В якості сполучної речовини використовувався клей на органічній основі БФ-6. Розмір фракції легуючих компонентів не перевищував 25...50 мкм. Контроль за товщиною нанесеного шару здійснювався безпосереднім його вимірюванням за допомогою мікрометра.

2.2. Дифрактометричний фазовий аналіз

Структурно-фазові дослідження зразків виконувалися на дифрактометрах ДРОН-3 та ДРОН-3М (фільтроване Fe-K_α-, Co-K_α- та Cu-K_α-випромінювання).

Відомо [75], що будова кристалічної ґратки визначає дискретний набір міжплощинних відстаней і, відповідно, брегівських кутів θ при дифракції рентгенівського випромінювання. Використовуючи рівняння Вульфа-Бреггів, величину міжплощинної відстані, яка відповідає даному дифракційному рефлексу можна визначити за виразом:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}, \tag{2.2}$$

де λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання.

Відносну похибку визначення міжплощинних відстаней в кристалічних фазах знаходили із співвідношення [75]:

$$\frac{\Delta d}{d} = \Delta\theta ctg\theta. \tag{2.3}$$

Абсолютна похибка при вимірюванні d_{hkl} для кутів дифракції $2\theta < 120^0$ складає, як правило, $\pm 0{,}001$ нм, для кутів $2\theta > 120^0$ – не перевищує $\pm 0{,}0001$ нм. Перший етап ідентифікації фазових складових зразків за дифрактограмою зводиться до точного визначення кутів дифракції При цьому інтенсивність дифракційного максимуму визначається як різниця між експериментально виміряними інтенсивністю дифракційного максимуму та інтенсивністю фону.

Для встановлення фазового складу кристалічних зразків розрахований за виразом (2.2) ряд d_{hkl} порівнювали із даними, наведеними у спеціалізованих додатках [75, 177], електронних базах даних типу ASTM (American Society for Testing and Materials) та картотеці «БУРЕВІСНИК», де зазначено хімічну формулу сполуки, її просторову групу, періоди елементарної комірки, міжплощинні відстані та індекси інтерференції.

Після ізотермічних відпалів та лазерних обробок зразків проводились прецизійні вимірювання параметра ґратки α-фаз (ОЦК - твердий розчин на основі заліза у сплавах системи Fe-Si-B та ГЦК - твердий розчин на основі алюмінію у зразках після лазерного легування). Для розрахунків проводилися зйомки дифракційних максимумів, що знаходились на великих кутах дифракції. Сканування при зйомках виконувалося з високими значеннями постійної часу та кроком $\Delta(2\theta) = 0{,}01^0$.

Для вузьких нерозщеплених ліній кут дифракції у першому наближенні з достатньою точністю визначається через положення максимуму інтенсивності, який вважають співпадаючим з центром тяжіння лінії. Більш точне значення кута дифракції отримують вимірюючи його положення за напівшириною максимуму на половині висоти. Але найбільш точно положення центру тяжіння лінії визначають згідно з виразом [75]:

$$x_{Ц.Т.} = \frac{\sum_{i=0}^{n} x_i I(x_i)\Delta x_i}{\sum_{i=0}^{n} I(x_i)\Delta x_i}. \qquad (2.4)$$

Знаменник у виразі (2.4) характеризує площу під дифракційною кривою, яка може бути визначена шляхом планіметрування. При цьому профіль дифракційного максимуму розділяється на n ділянок; для кожної координати x_i вимірюються інтенсивності I_i (по вісі кутів дифракції). У випадку, коли інтервали Δx_i рівні між собою, можна записати $\Delta x_1 = \frac{\theta_2 - \theta_1}{n-1}$, де $\theta_2 - \theta_1$ – ширина інтервалу вимірювань основи профілю. Тоді можна вважати, що:

$$\sum_{i=0}^{n} x_i I(x_i)\Delta x_i = \frac{\theta_2 - \theta_1}{n-1} \sum_{i=0}^{n} x_i I(x_i)$$

Кут дифракції, який відповідає положенню центру тяжіння лінії, у градусній мірі визначається із співвідношення:

$$\theta_{Ц.Т.} = 2\theta_{Ц.Т.} + x_{\text{ц.т.}} \frac{\theta_2 - \theta_1}{n-1}, \qquad (2.5)$$

де $2\theta_{\max}$ – значення кута для $x = 0$; θ_n та θ_K – початкове та кінцеве значення кутів інтервалу вимірювань.

Величина параметру ґратки фаз із кубічними кратками визначалась за допомогою виразу [75]:

$$a = d_{HKL} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}. \qquad (2.6)$$

Абсолютна похибка при оцінці величини a розраховувалась як:

$$\Delta a = -actg\theta \cdot \Delta\theta . \qquad (2.7)$$

Параметри ґратки *a* та *c* фаз із тетрагональними ґратками визначалися за формулами:

$$a^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{B_2}{d^2_{H_1K_1L_1}} - \frac{B_1}{d^2_{H_2K_2L_2}}} \quad c^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{A_1}{d^2_{H_2K_2L_2}} - \frac{A_2}{d^2_{H_1K_1L_1}}}, \qquad (2.8)$$

де $A = H^2 + K^2$ і $B = L^2$.

Ідентифікація квазікристалічних фаз не може виконуватися методами, які застосовують для ідентифікації кристалічних структур, оскільки структура квазікристалів не узгоджуються з трансляційною симетрією кристалів. Проте при відсутності трансляційної інваріантності квазікристали характеризуються дальнім порядком, наявність якого дозволяє зафіксувати певний ряд дискретних та інтенсивних максимумів на дифракційних картинах від таких речовин [177].

При ідентифікація квазікристалічних фаз використовувались результати оригінальних робіт [180, 228, 256, 257] та результати розробок, які описані в шостому розділі.

Індексація дифракційних максимумів на рентгенограмах від ікосаедричних квазікристалічних фаз виконувалась за методом запропонованим Каном [258] за допомогою двох цілочислових індексів (N, M) (рис. 2.1).

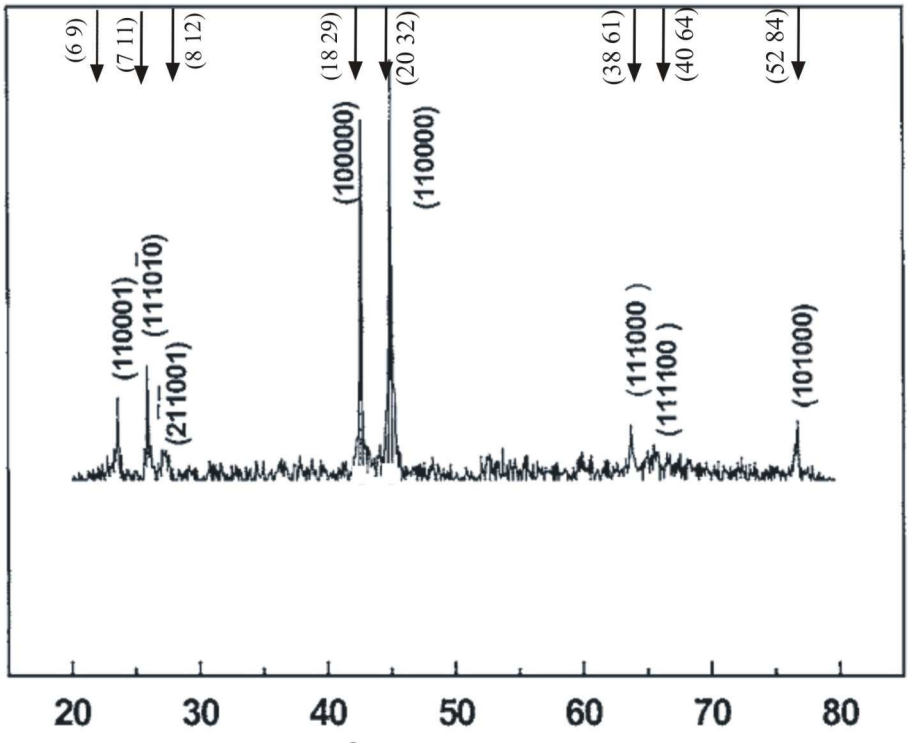


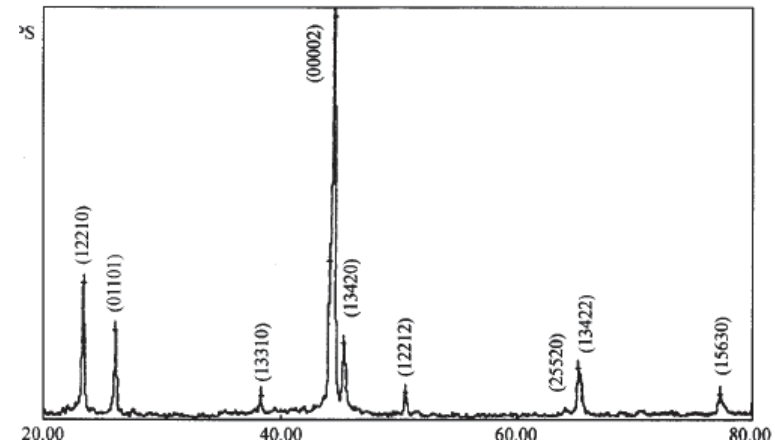
Рис. 2.1. Дифрактограма від ікосаедричної квазікристалічної фази $Al_{62}Cu_{26}Fe_{12}$ з індексацією за допомогою шести індексів [259] та за допомогою двох індексів (N, M) (добавлено індекси у верхній частині рисунку)

При такій індексації міжплощинні відстані визначаються за формулою [258]:

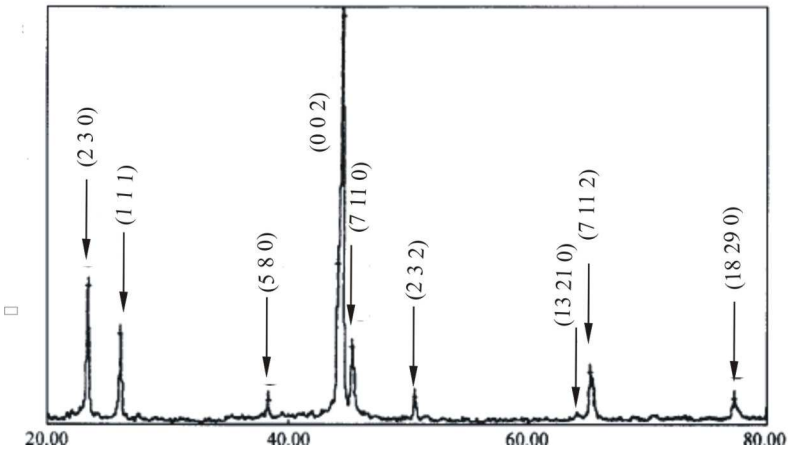
$$\frac{d}{n} = \frac{a}{\sqrt{(N + M\tau)}}, \tag{2.9}$$

де a – квазіпараметр ґратки ікосаедричного квазікристалу; τ – число «золотого перерізу».

Для додекагональних квазікристалів використовувалась індексація за допомогою трьох цілочислових індексів (N, M, L), обгрунтування для такої індексації невадено в розділі 6. Перехід від п’яти індексів, які використані авторами досліджень [260], до трьох показано на рисунку 2.2.



а)



б)

Рис. 2.2. Оригінальна дифрактограма від квазікристалічного сплаву $A1_{72}Ni_{12}Co_{16}$ [260] (а) та дифрактограма із зміненою індексацією (б)

Із використанням індексів (N, M, L) міжплощинні відстані розраховувались за формулою:

$$\frac{d}{n} = \frac{a\,c}{\sqrt{(N + M\tau)c^2 + L^2a^2}}, \tag{2.10}$$

де a – квазіпараметр декагональної ґратьки; c – період квазіґратки вздовж осі симетрії десятого порядку.

2.3. Растрова електронна мікроскопія та рентгеноспектральний мікроаналіз

Методами електронної скануючої мікроскопіїї досліджувались поперечні шліфи зразків після ІЛЛ у протравленому та непротравленому вигляді [75, 261, 262]. Необхідність у проведенні такого аналізу виникла у зв'язку з тим, що зафіксувати загальний вид типової мікроструктури ЗЛВ з достатнім ступенем розподільної здатності при невисоких збільшеннях (до 1000 разів) метод оптичної мікроскопії не дозволяє. А окремі структурні складові є високодисперсними об'єктами, розміри яких можуть складати близько 50…100 нм. Вивчення мікроструктури зони лазерного впливу (ЗЛВ) проводилося методом електронної скануючої мікроскопії (SEM) за допомогою електронних мікроскопів РЕММА-202М, JSM 6360LA (Jeol Ltd) та SUPRA (Carl Zeiss Ltd). Зображення мікроструктур ЗЛВ та окремих її складових формувалося у вторинних та відбитих електронах [262].

Рентгеноспектральний мікроаналіз виконувався за допомогою системи енергодисперсійного аналізу INCA Energy+Oxford. Даним методом здійснювався хімічний локальний аналіз окремих ділянок, розподіл хімічних елементів по ЗЛЛ, встановлювалися відносні співвідношення між кількістю легуючих компонентів та матрицею, а також хімічний склад структурних складових зони легування. Кількісний рентгеноспектральний аналіз локальних ділянок виконувався методом EDXS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), який входив до програмного забезпечення приладу. Аналіз розподілу хімічних елементів за глибиною ЗЛВ та окремих ділянок проводився у характеристичному рентгенівському випромінюванні відповідних хімічних елементів (Al-, Cu- Fe- Co- та Ni-K_α). Результати хімічного аналізу представлялися у вигляді характерних концентраційних кривих. Метод рентгеноспектрального аналізу дозволив оцінити розподіл хімічних елементів за глибиною ЗЛВ, а також зробити припущення щодо якісних змін у фазовому складі поверхневих шарів зразків після легування.

2.4. Металографічний аналіз

Мікроструктура зразків аморфних сплавів після термообробок та зразків після ІЛЛ досліджувалася методом якісного металографічного аналізу [263, 264]. Перед шліфуванням зразки аморфних сплавів фіксувались за допомогою протакрілу. Шліфи виготовлялися механічним шліфуванням поперечних перерізів зразків за допомогою шліфувальних станків «NERIS» (у поздовжньому та перпендикулярному напрямках) на наждаковому папері різного ступеня зернистості (Р80, Р600, Р800, Р1000, Р1500). Наступний етап шліфування виконувався із застосуванням алмазних паст різної зернистості (5/3, 2/1, 1/0) з нанесенням їх на ватман або фотопапір на шліфувальних станках. Кожний з етапів шліфування завершувався знежиренням зразків спиртом та фільтрувальним папером.

Полірування поперечних шліфів виконувалося на бавовняному сукні з додаванням незначної кількості алмазної пасти зернистості 1/0 та очищеного гасу (для зразків алюмінію після ІЛЛ). В процесі полірування зразки звільнялися від продуктів полірування за допомогою води.

Виявлення мікроструктури ЗЛЛ підготовлених шліфів виконувалося методом хімічного травлення. Для аморфних сплавів у якості травника застосовувався розчин HNO_3 (3%) в етиловому спирті або “царська горілка” (3 частини соляної кислоти, 1 частина азотної). Час травлення становив 1 хвилина при температурі 20˚С. Для алюмінієвих сплавів застосовувався розчин: 0,5% HF (1мл) + 1,5% HCl (1,6 мл) + 2,5% HNO_3 (26 мл) + 95% H_2O (100 мл) при кімнатній температурі з витримкою протягом 5 с та подальшим зануренням у 50%-й розчин NaOH у воді [263]. Після травлення шліфи промивалися в слабкому мильному розчині та просушувалися на фільтрувальному папері. Мікроструктури підготовлених шліфів вивчалися на оптичних мікроскопах “Axiovert 40 MAT” та “Epiquant“, а їх фіксація відбувалася за допомогою CCD-камер “Baumer Optronic 14-C” та “Olimpus C-4000z“.

2.5. Вимірювання мікротвердості

Мікротвердість зразків вимірювалася методом Віккерса [265] за допомогою приладу ПМТ-3. Даний метод полягає у втискуванні алмазного наконечника у формі правильної чотиригранної піраміди в зразок під дією навантаження, прикладеного протягом 5…50 с, та вимірюванні довжин двох діагоналей відбитка після зняття навантаження. Кут між протилежними гранями піраміди складав 136°.

Означена методика дозволила оцінити середні значення мікротвердості поверхневих шарів зразків після лазерного легування.

Величину мікротвердості розраховували за формулою [266]:

$$H_{\mu} = \frac{F}{S} = \frac{2F\sin\frac{\alpha}{2}}{d^2} \approx \frac{1{,}854F}{d^2}, \qquad (2.11)$$

де d – діагональ відбитка (м); α – просторовий кут при вершині пірамідки (град.); F – робоче навантаження (Н).

Робоче навантаження визначалося експериментально. Для алюмінієвих сплавів воно складало 50 г. Кількість вдавлювань піраміди була не менше 20. Інтервал між відбитками обирався рівним 15 мкм. Дослідження виконувались на поперечних шліфах зразків, заздалегідь підготовлених методами металографічного аналізу. Оцінка середніх значень мікротвердості по поверхні зразків проводилася після їх попереднього шліфування та хімічного травлення. Виміряти за допомогою приладу ПМТ-3 мікротвердість окремих структурних складових зони легування виявилось неможливим внаслідок високого ступеня їхньої дисперсності. Тому при описанні залежності значень мікротвердості від глибини ЗЛЛ використовували усереднені значення H_{μ}. Статистична обробка отриманих результатів полягала у розрахунку середніх значень мікротвердості:

$$H_{\mu}^{cp} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} H_{\mu}^{i}, \qquad (2.12)$$

де n – число вимірювань; H_{μ}^{i} – результати окремих вимірювань;

та середнього квадратичного відхилення (дисперсії):

$$D = \frac{1}{n(n-1)}\sum_{i=1}^{n} (H_{\mu}^{i} - H_{\mu}^{\tilde{n}\partial})^2 . \qquad (2.13)$$

2.6. Дослідження магнітних властивостей

Одна з головних магнітних властивостей магнітних матеріалів при перемагнічуванні в змінному магнітному полі є крива намагнічування, яка в свою чергу є геометричним місцем вершини петель динамічного гістерезису. Крива намагнічування будувалась за допомогою індукційного методу. Для вимірювань було створено спеціальний пристрій (рис. 2.3)

При магнітних вимірюваннях стрічка досліджуваного аморфного сплаву знаходилась в ярмі набраному із смужок аморфного магнітом'якого сплаву. Намагнічування здійснювалось за допомогою соленоїда W_1 всередині якого було розташовано вимірювальну котушку $W_1^{'}$ з досліджуваною стрічкою. Для компенсації повітряного зазору використовувався соленоїд W_2, включений у намагнічуюче коло послідовно з намагнічуючим соленоїдом W_1. Вторинна обмотка компенсаційного соленоїда була послідовно з'єднана з витками вимірювальної котушки $W_1^{'}$. Співвідношення витків котушок W_1 і $W_1^{'}$ та W_2 і $W_2^{'}$ було підібрано так, щоб при проходженні змінного струму

по колу за відсутності зразка сумарна ЕРС індукції, що наводиться у витках послідовно з'єднаних котушок W_1' і W_2' дорівнювала нулю.

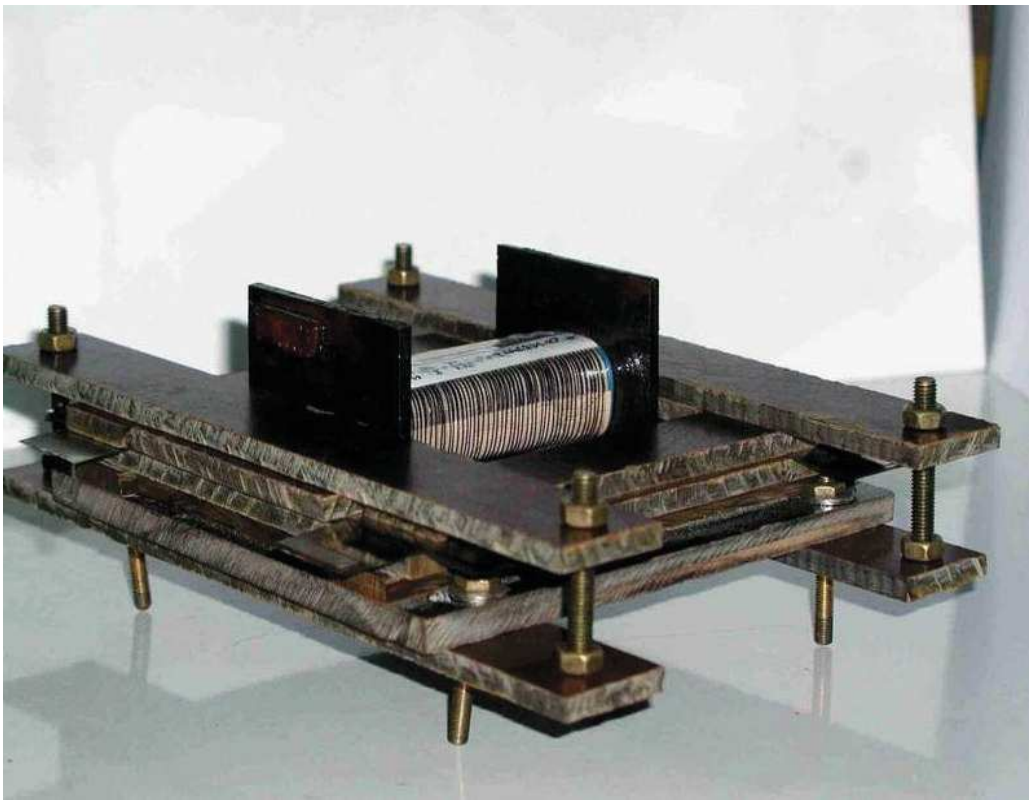


Рис. 2.3. Пристрій для вимірювань магнітних властивостей аморфних стрічок

Принципова схема установки для магнітних вимірювань представлена на рисунку 2.4.

Якщо в намагнічуючому колі розмістити стрічку, то ЕРС індукції обумовлена лише зміною магнітного потоку Φ в стрічці:

$$\varepsilon_B = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d(SB)}{dt} = \frac{SdB}{dt}, \qquad (2.14)$$

де S – поперечний переріз стрічки; B – індукція стрічки.

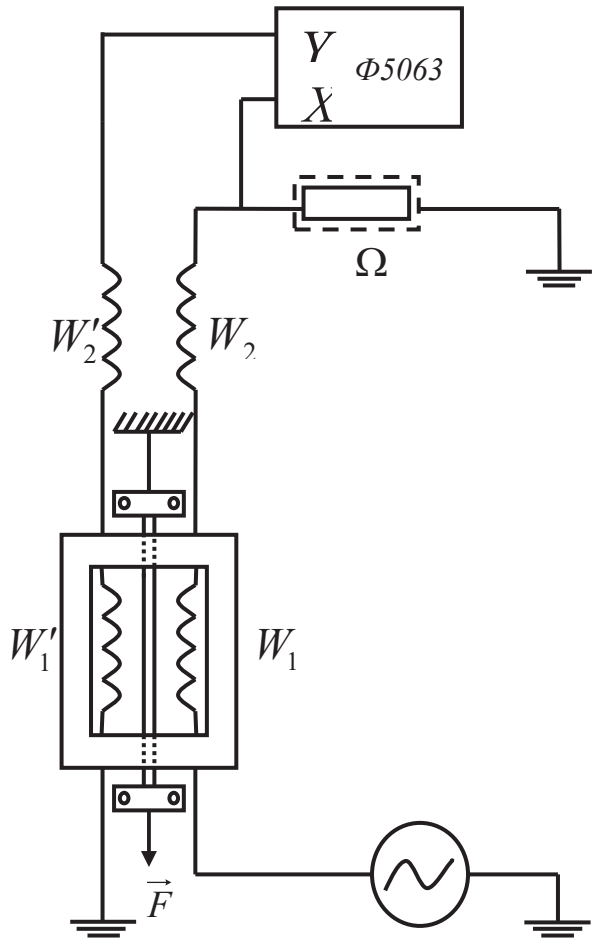


Рис. 2.4. Схема установки для вимірювання магнітних властивостей аморфних стрічок (пристрій дає можливість проводити вимірювання з наведенням у стрічках розтягуючи механічних напружень)

Сигнал ε_B подається на один з каналів ферометра Ф 5063.

Напруженість магнітного поля соленоїда визначалась із співвідношення:

$$H = kI\,, \tag{2.15}$$

де I – струм, який проходить через витки соленоїда; $k = \frac{N}{l} = 18.44 * 10^2\,\text{м}^{-1}$ – число витків на одиницю довжини соленоїда.

Вимірювання струму здійснювалось ферометром Ф 5063 за допомогою калібровального резистору. Запис динамічної петлі гістерезису здійснювався за допомогою двохкоординатного самописця, який з'єднувався з ферометром

Максимальне значення індукції поля вимірювалось за допомогою вольтметра середніх значень. Зв'язок B_m з показами вольтметру виражається наступним рівнянням:

$$B_m = \frac{U_{ср}}{4SWf}, \tag{2.16}$$

де $U_{ср}$ – показники вольтметру; S – площа поперечний переріз зразка; W – число витків вимірювальної котушки; f – частота.

Максимальне значення напруженості намагнічуючого поля знаходили за рівнянням:

$$H = \frac{U_{ср} K_{кот}}{4 f \mu_0 W S K_{сол}}, \tag{2.17}$$

де μ_0 – магнітна проникність вакууму; W – число витків котушки; S – площа поперечного перерізу котушки; $K_{сол}$ – постійна компенсаційної котушки соленоїда; $K_{кат}$ – постійна намагнічуючої котушки.

Амплітудні значення магнітної проникності визначалось за рівнянням:

$$\mu_m = \frac{B_m}{\mu_0 H_m}. \tag{2.18}$$

Температурні залежності магнітної сприйнятливості аморфних сплавів $\chi(T)$ вимірювались за допомогою метода Фарадея на автоматизованому магнітометрі у температурному інтервалі $300 < T < 900$ K.

2.7. Дослідження зміни електроопору аморфних сплавів при нагріванні

Залежність електричного опору аморфних сплавів від температури досліджувалась методом зкомпенсованого електричного мосту. Загальний вигляд установки для резистивних вимірювань наведено на рисунку 2.5.

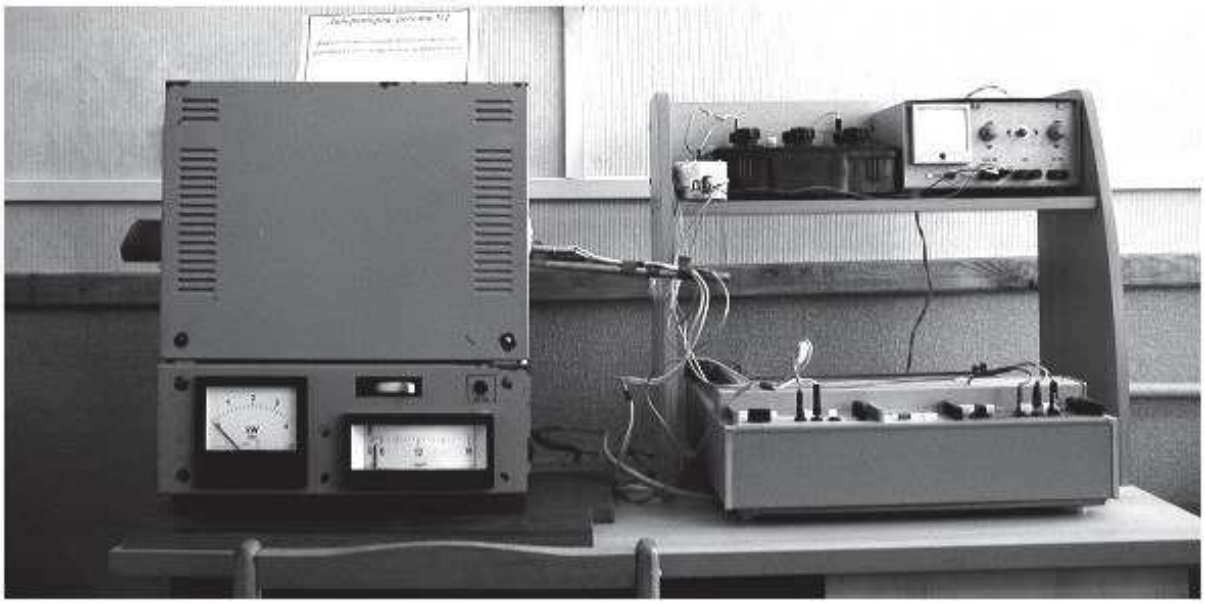


Рис. 2.5. Загальний вигляд установки для визначення залежності електроопору аморфних стрічок від температури

При вимірюваннях зразок (R_x) (рис. 2.6) розташовувався в резистивній печі. Температура контролювалась за допомогою хромель-алюмелевої термопари, яка з'єднувалась з 0X входом двохкоординатного самописця. На вхід 0Y подавався потенціал φ_{AB} між точками A та B. Компенсація досягалась за допомогою зміни опору $r_{маг}$ Тоді, при умові $\varphi_{AB} = 0$, опір зразка R_x розраховується за формулою:

$$R_x = \frac{r\, r_{маг}}{R}. \qquad (2.19)$$

Оскільки зі зміною температури зразка змінюється його електричний опір, то відбувається зміна потенціалу φ_{AB}, яка реєструється самописцем. Оскільки $R_x << r$, чутливість приладу визначається відношенням φ / r, де φ - ЕРС джерела напруги. Тобто зменшення опору r, або збільшення ЕРС джерела обумовлює підвищення чутливості приладу. Але необхідно враховувати можливість неконтрольованого розігріву зразка електричним струмом, що є небажаним.

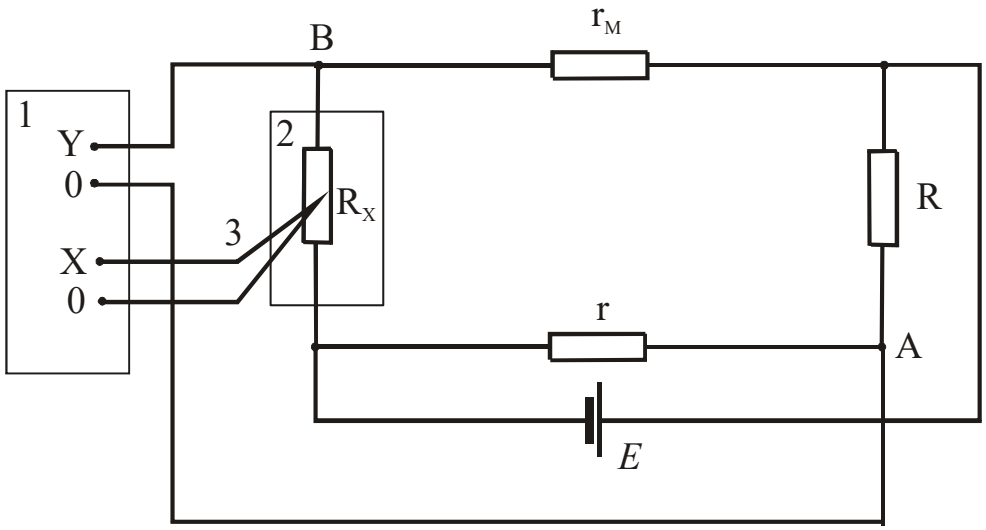


Рис. 2.6. Принципова схема пристрою для вимірювання залежності електричного опору від температури: 1 – двохкоординатний самописець; 2 – нагрівальна система; 3 – термопара

Швидкість з якою нагрівались зразки регулювалась зміною потужності печі. В основному, застосовувалась швидкість нагріву 0,5 К/с.

Окрім методу зкомпенсованого електричного мосту, в роботі для вимірювань електричного опору використовувався стандартний 4-х зондовий метод.

2.8. Побудова квазіперіодичних ґраток

Для визначення коректності запропонованого в роботі метода моделювання квазіперіодичних ґраток необхідно було одержувати графічне зображення квазіґраток, яке можна було б порівнювати з реальними квазіперіодичними структурами, наприклад, з електронограмами від квазікристалів. Графічне зображення квазіперіодичних структур одержували за допомогою оригінальної міжплатформної програми Quasicrystal.exe (рис. 2.7.), яку було розроблено у співавторстві із магістром фізичного факультету ЗНУ Зубковим С. В. Програма створювалась із використанням мови програмування C#.

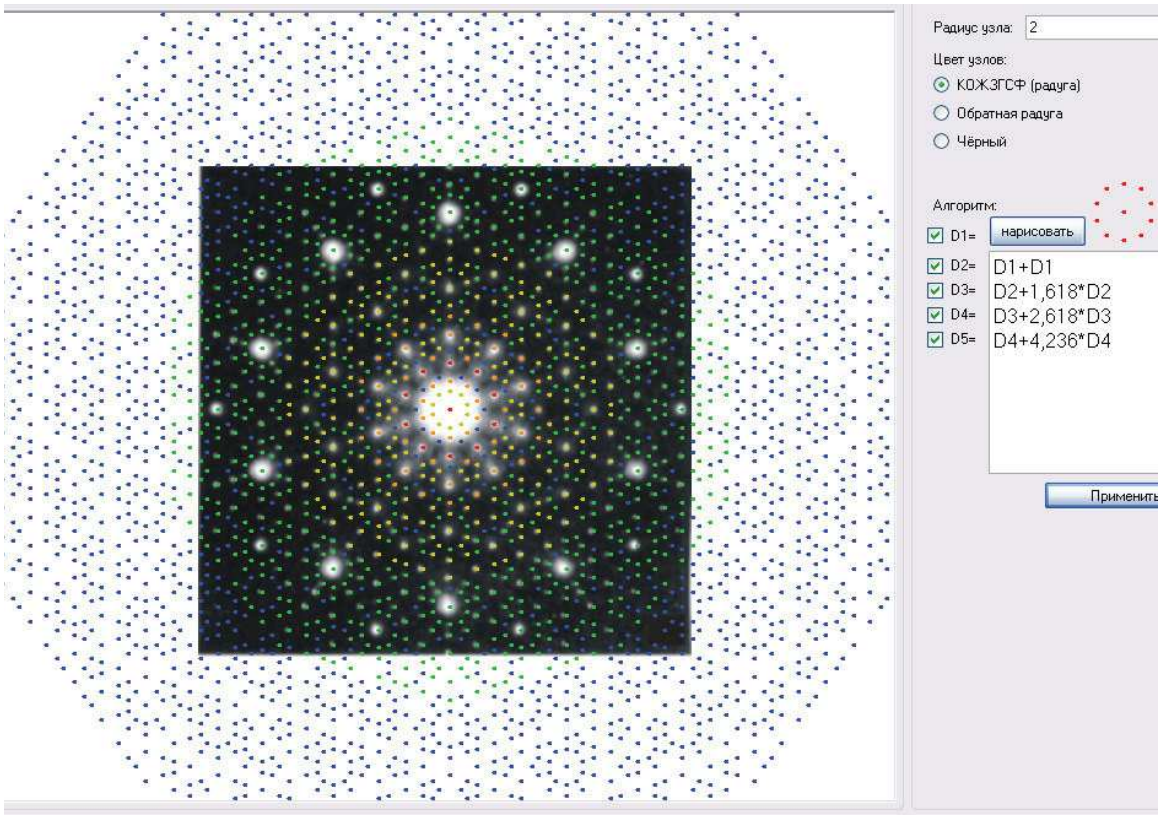


Рис. 2.7. Приклад роботи програми Quasicrystal.exe (показано накладання модельної квазіґратки на електронограму)

У процесі роботи створеної програми необхідно задавати порядок ротаційної осі симетрії квазіперіодичної ґратки та алгоритм її побудови. Окрім графічного зображення, програма дає можливість розраховувати кількість самонакладень вузлів квазіґратки, які відбуваються в процесі реалізації алгоритму, та порівнювати модельну квазіперіодичну ґратку з електронограмами від квазікристалічних речовин.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ЛАЗЕРНОЇ ТЕРМООБРОБКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe-Si-B

Еволюція структури аморфних металевих сплавів при різних видах теплового впливу є важливою проблемою як з точки зору фізики невпорядкованих систем, так і з практичної точки зору. Це пов'язано з тим, що практично всі властивості матеріалів є чутливими до зміни їх структури. Тому чіткі уявлення про особливості еволюції структури металевих стекол і способи цілеспрямованого впливу на неї дозволяють прогнозувати формування наперед заданого структурного стану, який здатний забезпечити необхідний комплекс фізико-механічних властивостей сплавів.

Одним з основних питань фізики аморфних речовин є вивчення особливостей переходу з аморфного стану в кристалічний. У залежності від умов термообробки, а також внутрішніх параметрів системи, сам характер зміни структури металевих стекол може сильно відрізнятися, а кристалізація буде викликати утворення суттєво різних структурних станів. Актуальним є питання щодо впливу швидкості нагріву на процеси фазоутворення при кристалізації металевих стекол. Тому метою досліджень було вивчення процесів формування структури в аморфних сплавах на основі системи Fe-Si-B при імпульсних лазерних нагрівах.

3.1. Особливості структурних змін в аморфних сплавах системи Fe-Si-B при імпульсних лазерних нагрівах

У розділі наведені результати досліджень процесів кристалізації АМС системи Fe-Si-B, які висвітлені в роботах [267, 268]. Металеві стекла $Fe_{80}Si_6B_{14}$ та $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ були одержані методом спінінгування в атмосфері очищеного гелію. Лазерний нагрів зразків з боку контактної поверхні виконували на імпульсному лазері (λ = 1,079 мкм, τ = 4 мс) в атмосфері

аргону з мінімальним перекриттям плям (~15%). Нагрівання проводилося з різною густиною потужності випромінювання (1…70 МВт/м^2), що досягалося шляхом зміни ступеня дефокусування променя і давало можливість нагрівати поверхневі шари аморфної стрічки до певних температур. Величина температури, що досягалася на поверхні, оцінювалася теоретично за методикою [254]. Для порівняння особливостей структуроутворення використовували також об'ємні ізотермічні відпали, які здійснювали протягом 30 хвилин з наступним гартуванням зразків у воду. Температури початку і кінця кристалізації певних фаз контролювалися резистометричним методом при нагріванні зразків зі швидкістю 0,5 К/с.

Згідно з даними дифрактометричного аналізу ізотермічний відпал зразків сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ при температурі 773 К приводив до початку їх кристалізації (рис. 3.1). Про це свідчило формування дифракційного

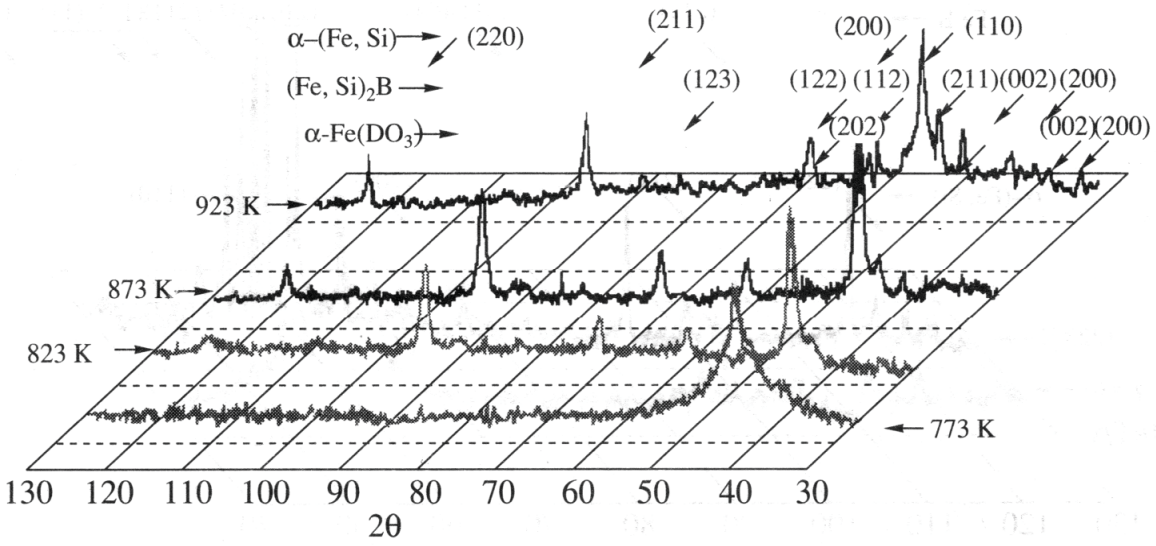


Рис. 3.1. Дифрактограми від зразків сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ після ізотермічних відпалів (Co-K_α – випромінювання)

максимуму (110) від ґратки α-твердого розчину на основі заліза на фоні аморфного гало. Кристалізація сплаву $Fe_{80}Si_6B_{14}$ починалась при більш високій температурі: перші максимуми α-твердого розчину з'являлись після

відпалу при температурі 823 К (рис. 3.2). Після підвищення температури відпалу до 823 К (сплав $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$) і до 873 К (сплав $Fe_{80}Si_6B_{14}$) аморфне гало не фіксувалося, що вказувало на завершення перетворення типу «аморфне → кристалічне». При цьому на дифрактограмах були присутні тільки максимуми від ґраток α-твердого розчину та бориду типу Fe_2B.

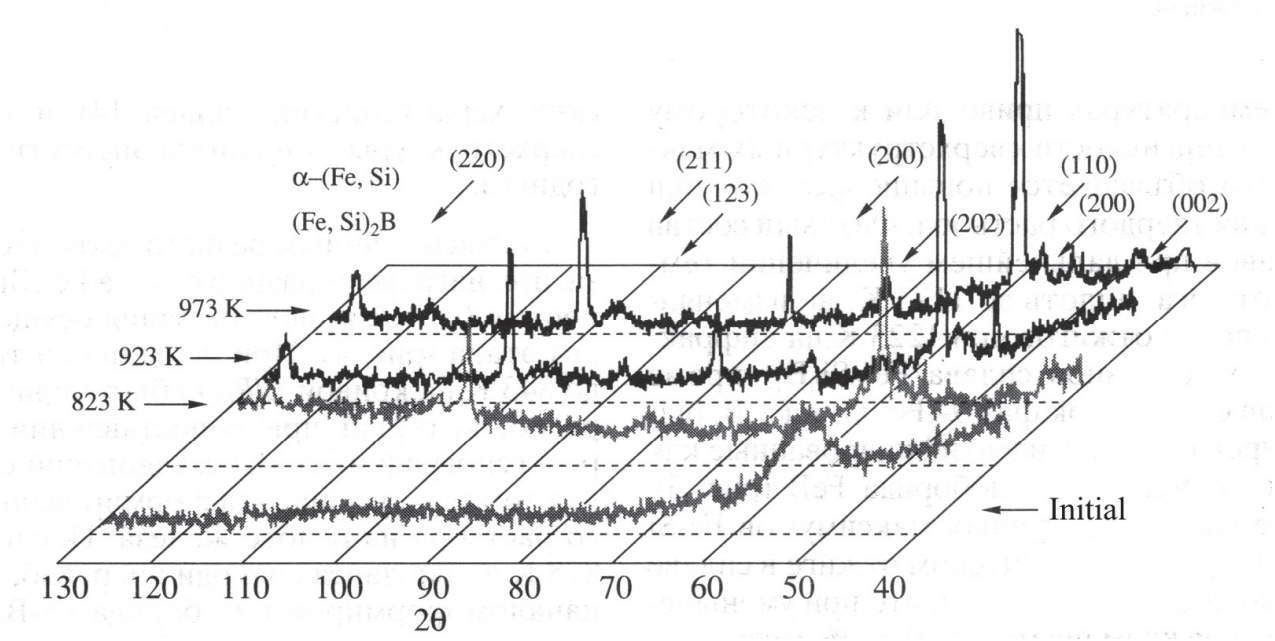


Рис. 3.2. Дифрактограми від зразків сплаву $Fe_{80}Si_6B_{14}$ після ізотермічних відпалів (Co-K_α – випромінювання)

Параметр ґратки α-твердого розчину, який визначався за допомогою прецизійних зйомок, в обох сплавах після завершення кристалізаційних процесів виявився значно нижчим у порівнянні з параметром ґратки чистого α-заліза: a = 0,28446 ± 0,00003 нм ($Fe_{76}Si_{13}B_{11}$) і a = 0,28623 ± 0,00003 нм ($Fe_{80}Si_6B_{14}$). При цьому величина параметра ґратки, в межах помилки вимірювань, не залежала від температури відпалу. Відомо, що в рівноважних умовах розчинність бору в α-залізі дуже мала у порівнянні з розчинністю кремнію. Тоді таку зміну параметра ґратки можна пояснити тільки утворенням твердого розчину заміщення заліза кремнієм, тобто утворенням

фази типу α-(Fe,Si). Розрахунки за правилом Вегарда показали, що в першому сплаві заміщується близько 15 ат.% Fe, а в другому – 5 ат.% Fe.

На дифрактограмах, одержаних після відпалу зразків з більш високим вмістом кремнію ($Fe_{76}Si_{13}B_{11}$), були присутні додаткові максимуми, обумовлені упорядкуванням твердого розчину заміщення кремнію в залізі за типом DO_3 (рис. 3.1), що узгоджується з [269]. Відпали зразків цього сплаву при більш високих температурах приводили до деякого посилення інтенсивності надструктурних максимумів, що пояснюється підвищенням ступеня впорядкування твердого розчину. Фазовий склад обох сплавів при подальшому зростанні температури відпалу (до 1173 К) не змінювався. Однак, після відпалу при 1223 К на дифрактограмах від зразків сплаву $Fe_{80}Si_6B_{14}$, окрім максимумів від ґратки α-(Fe,Si), були зафіксовані максимуми, які належали ґратці моноборида FeB (рис. 3.3). Відсутність

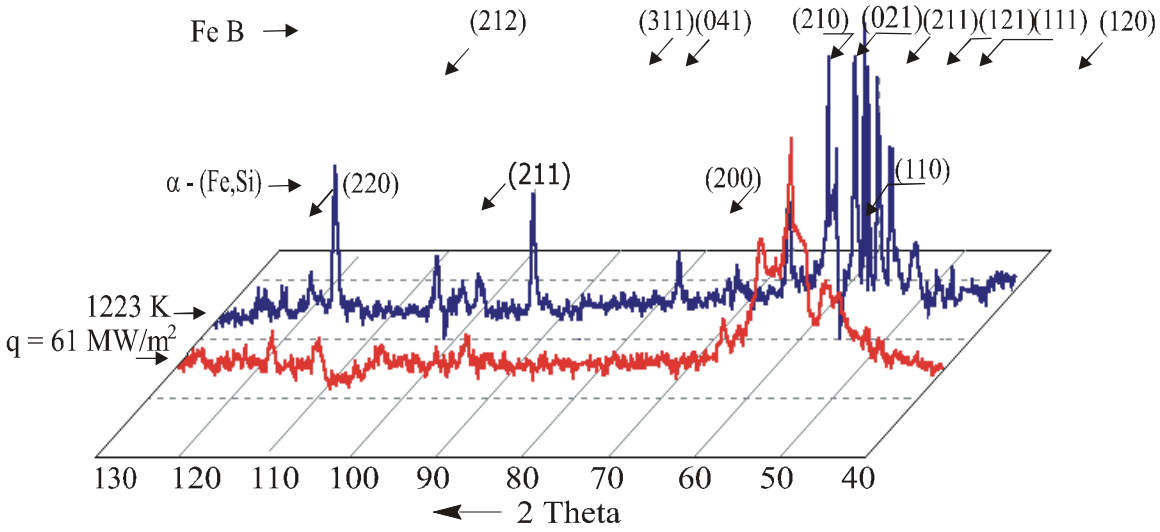


Рис. 3.3. Дифрактограми від зразків сплаву $Fe_{80}Si_6B_{14}$ після лазерної обробки (густина потужності 61 МВт/м^2) та ізотермічного відпалу при температурі 1223 К (Co-K_α – випромінювання)

надструктурних максимумів після ізотермічних відпалів сплаву $Fe_{80}Si_6B_{14}$ можна пояснити тим, що при зменшенні вмісту кремнію (< 10 ат.%) зв'язок

між атомами Fe та Si здійснювався тільки за рахунок гібридизації *p*-станів заліза і *p*-станів кремнію. Тобто, на відміну від сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$, у сплаві $Fe_{80}Si_6B_{14}$ була відсутньою гібридизація *d*(Fe) - і *p*(Si) -станів, отже внесок *d*-електронів заліза вже не був переважаючим [270]. При цьому зменшувалося значення основних термодинамічних характеристик сплаву [271] і утворення надструктури ставало енергетично не вигідним.

Згідно з даними резистометричного аналізу при нагріванні зразків сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ зі швидкістю 0,5 К/с кристалізація здійснювалася у два етапи (рис. 3.4). При підвищенні температури до 843 К на кривій $R(T)/R_0$ було зафіксовано перегин, який, при зіставленні з даними рентгенографічних досліджень, відповідав температурі початку формування α-твердого розчину

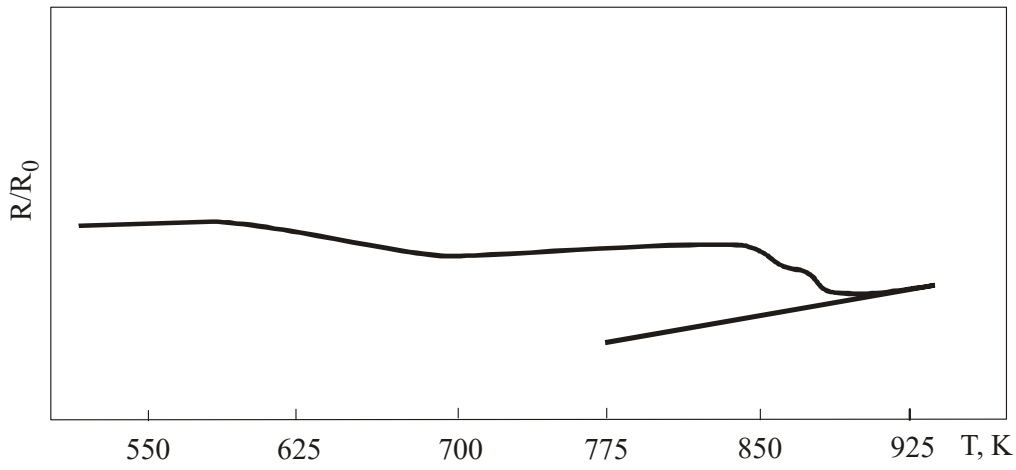


Рис. 3.4. Зміна електроопору сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ при нагріві зі швидкістю 0,5 К/с

на основі заліза. Після нагріву до 878 К спостерігався ще один перегин, пов'язаний з початком формування бориду Fe_2B. Як видно з характеру кривої $R(T)/R_0$, нагрів зі швидкістю 0,5 К/с приводив до того, що температура початку кристалізації обох фаз підвищувалася (у порівнянні з ізотермічними відпалами).

На відміну від ізотермічних відпалів і повільних нагрівів при ІЛН кристалізація відбувалася інакше: обробка сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ з густиною

потужності випромінювання q = 51,8 МВт/м^2 практично не приводила до зміни вихідної дифракційної картини, тобто зразки залишалися рентгеноаморфними. Незначне підвищення значень q (до 53 МВт/м^2) викликало повну кристалізацію зразка з формуванням фаз типу α-(Fe,Si) та бориду Fe_2B (рис. 3.5). Надалі (аж до руйнування зразків) вигляд

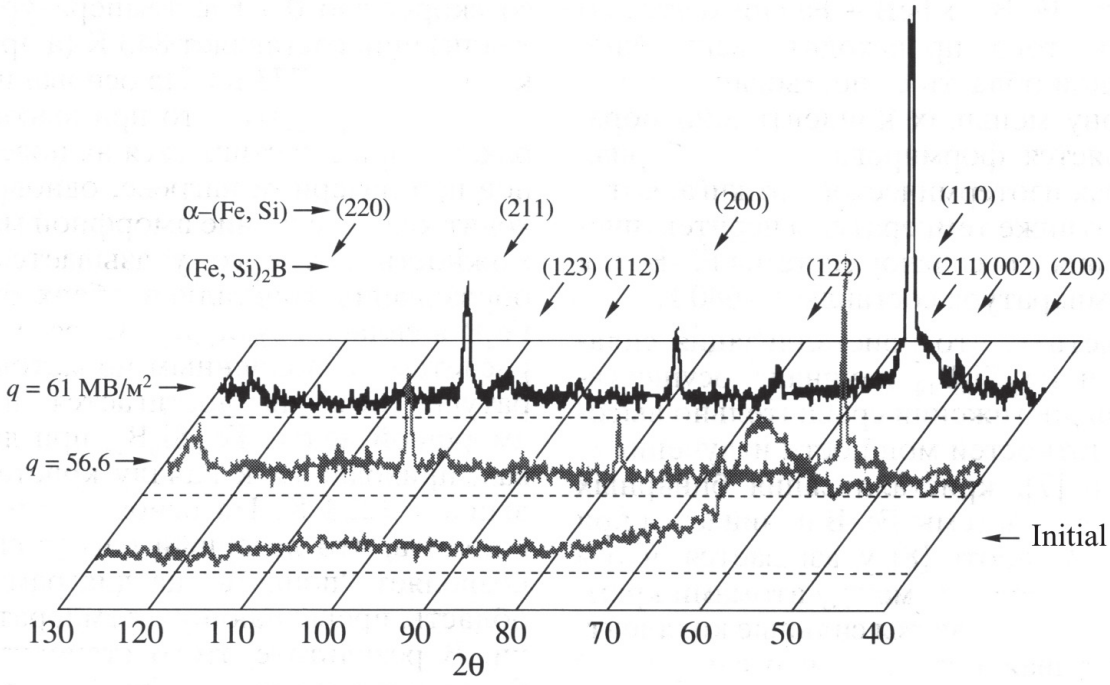


Рис. 3.5. Дифрактограми від зразків сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ після лазерних обробок (Co-K_α – випромінювання)

дифракційних картин практично не змінювався. При цьому надструктурні максимуми не фіксувалися. В аморфному сплаві $Fe_{80}Si_6B_{14}$, кристалізація починалася вже після ІЛН з густиною потужності q = 51,4 МВт/м^2 (рис. 3.6). Підвищення значень q (аж до руйнування зразків) не викликало повної кристалізації сплаву, при цьому на фоні аморфного гало фіксувались дифракційні максимуми від ґраток α - твердого розчину та моноборида типу FeB.

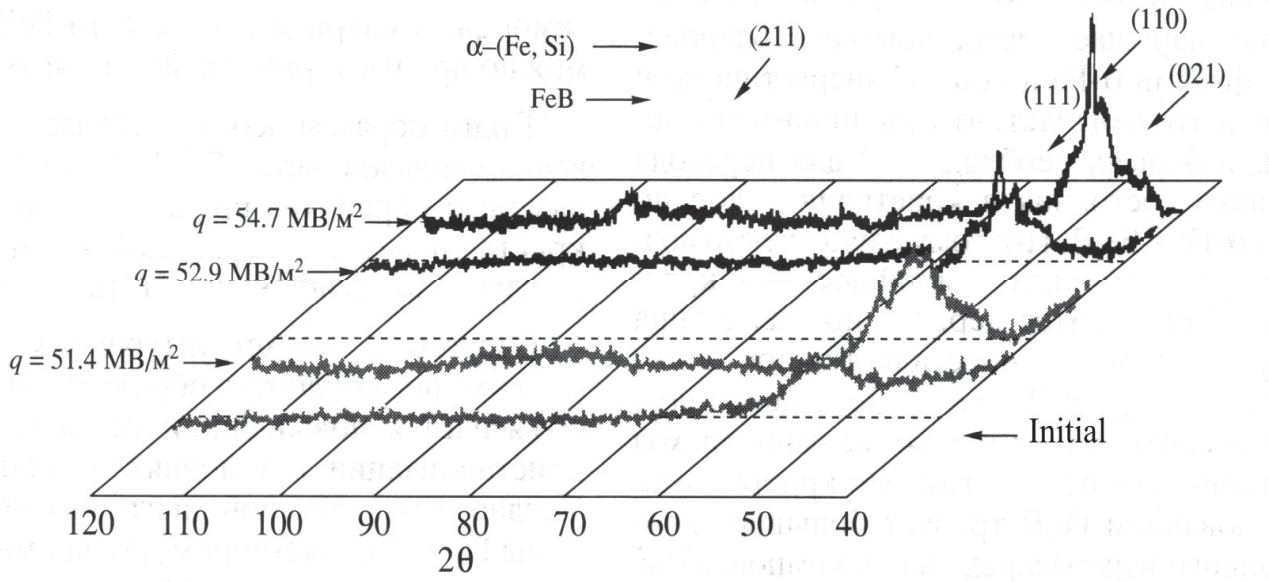


Рис. 3.6. Дифрактограми від зразків сплаву $Fe_{76}Si_6B_{14}$ після лазерних обробок (Co-K_α – випромінювання)

Як видно з одержаних результатів, зміна співвідношення між вмістом у сплавах кремнію та бору приводить до того, що температура початку кристалізації при однакових умовах термообробки змінюється, що узгоджується з [1].

Природно вважати, що при ізотермічних відпалах сплаву $Fe_{80}Si_6B_{14}$ протягом тривалого часу при температурі 1233 К система наближається до рівноважного стану. Спробуємо пояснити формування бориду FeB, як у випадку ізотермічних відпалів, так і у випадку ІЛН (рис. 3.3), використовуючи лише рівноважну діаграму стану, оскільки спостерігається відповідність у закономірностях фазоутворення при лазерній обробці та ізотермічних відпалах. Відмінності зумовлюються температурою, при якій відбувається кристалізація аморфної матриці. Згідно з рівноважною діаграмою стану системи Fe-B [272], моноборид FeB формується при вмісті бору, що перевищує 33 ат.%. Наявність кремнію в сплаві $Fe_{80}Si_6B_{14}$, ймовірно, приводить до того, що температура перебігу перитектичної реакції типу $Fe_2B \leftrightarrow FeB + Fe$ знижується до ~ 1173 К. Крім того, відбувається розширення концентраційної області існування монобориду в сторону

менших концентрацій бору. Цим і можна пояснити формування моноборида при температурах ізотермічного відпалу, які суттєво нижчі від температури перитектичного перетворення для сплавів системи Fe-B, для яких ця температура дорівнює 1680 К [272].

Слід зазначити, що кристалізація сплавів $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ та $Fe_{80}Si_6B_{14}$ починала відбуватися лише при досягненні порівняно високих значень густини потужності випромінювання q. Як показано в [273], кристалізація аморфних сплавів системи Fe-B починається при $q \geq 20$ МВт/м^2. У [274] зазначено, що в аморфних Fe-Si-B сплавах між атомами кремнію та заліза встановлюються сильні ковалентні зв'язки. З огляду на той факт, що наступною фазою, яка формується при ізотермічних відпалах, є борид Fe_2B, а не метастабільна фаза Fe_3B (як в сплавах системи Fe-B), можна висловити припущення про те, що наявність кремнію порушує метастабільну рівновагу між фазами α-Fe і Fe_3B. З енергетичної точки зору це означає, що підвищується потенціальний бар'єр, необхідний для переходу з аморфного стану в кристалічний за схемою типу α-Fe + Fe_3B. Тому єдино можливим переходом типу «аморфне → кристалічне» стає перехід за схемою α- Fe + Fe_2B, який здійснюється при більш високих температурах. Такі уявлення дозволяють пояснити відносно повільний хід кристалізації при відпалі тим, що кристалізація з утворенням Fe_2B вимагає більшого концентраційного перерозподілу компонентів. А істотне підвищення значення q в умовах короткочасності впливу імпульсного джерела нагріву при лазерній обробці пов'язане зі зростанням кількості енергії, необхідної для початку кристалізаційних процесів.

Згідно з [274], при нагрівах сплаву $Fe_{78}Si_{12}B_{10}$ із низькими швидкостями, кристалізація починається з виділення α-твердого розчину, що містить кремній та бор. Зі збільшенням закристалізованого об’єму аморфна матриця збагачується бором до тих пір, поки її склад відповідатиме стехіометрії фази Fe_2B [275]. Після цього кристалізація матриці при досягненні більш високих температур відбувається поліморфно. Таким

чином, після завершення кристалізаційних процесів кінцевими продуктами будуть фази α-(Fe,Si) та Fe_2B. Умови, що досягаються при імпульсній лазерній обробці, забезпечують суттєве зростання температури початку кристалізації у порівнянні з ізотермічними відпалами. Це підтверджується тим, що при нагріванні сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ вже зі швидкістю 0,5 К/с температура початку кристалізації складає 843 К (при ізотермічних відпалах – 773 К). На підставі викладеного можна стверджувати, що при високих температурах, які досягаються на поверхні зразків при ІЛН, одночасно відбувається як розшарування аморфної матриці, на можливість якого вказується в [275], так і утворення кристалів обох фаз α- (Fe,Si) і Fe_2B у сплаві $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$. Разом з цим, згідно з розрахунками, виконаними за методикою [254], температура, яка досягається на поверхні аморфної стрічки $Fe_{80}Si_6B_{14}$ при лазерних нагрівах, що приводять до початку кристалізації, перевищує 1223 К. На підставі цього можна зробити висновок, що лазерний нагрів сплаву $Fe_{80}Si_6B_{14}$ дозволяє «потрапити» на нерівноважній діаграмі стану в область, що перевищує температуру перитектики. В результаті цього стає можливим формування з аморфної матриці моноборида FeB і твердого розчину на основі заліза. Отже, з'являється можливість отримання аморфно-кристалічного стану типу «аморфна матриця + α-(Fe,Si) + FeB», що є неможливим при ізотермічних відпалах.

Таким чином, як і у випадку раніше досліджених сплавів систем Fe-B, Co-Fe-Cr-Si-B [273, 276], лазерна обробка приводить до зміни типу кристалізації з первинної на евтектичну (відповідно до класифікації [119]).

Відсутність надструктурних максимумів після лазерної обробки зразків сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ пояснюється підвищеною температурою початку кристалізації в умовах ІЛН. Згідно з рівноважною діаграмою стану системи Fe-Si [272], розчинність кремнію в α-Fe без утворення впорядкованого стану зі зростанням температури збільшується. Розрахункове значення температури початку кристалізації цього сплаву відповідає області існування невпорядкованого твердого розчину α-(Fe,Si). Внаслідок високих значень

швидкостей нагріву та охолодження при імпульсній лазерній обробці (~10^4 К/с) впорядкування не відбувається, оскільки воно забезпечується дифузійними процесами, для перебігу яких при такій обробці часу недостатньо.

3.2. Особливості кристалізації та фазоутворення в аморфному сплаві $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ при різних умовах нагріву

Лазерний нагрів стрічок аморфного сплаву $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$, одержаного методом спінінгування, виконувався в умовах, ідентичних до нагрівів сплавів системи Fe-Si-B з густиною потужності від 10 до 150 МВт/м^2 [277]. Енергія, яка випромінювалась в одному імпульсі, дорівнювала 5 Дж. Зміна густини потужності досягалася за допомогою зміни ступеня дефокусування променя. Проводили два види лазерного нагріву: перший – без контакту протилежної, необроблюваної поверхні стрічки з підкладкою; другий – з охолодженням протилежної поверхні водою (ІЛН з охолодженням). Для порівняння особливостей структуроутворення використовувалися також об'ємні ізотермічні відпали тривалістю 30 хв.

Згідно з даними дифрактометричного аналізу, ізотермічний відпал зразків при температурі 723 К приводив до початку їх кристалізації (рис. 3.7). Про це свідчило формування на фоні аморфного гало дифракційного максимуму (110) α-твердого розчину на основі заліза. Підвищення температури відпалу (758 К) викликало зростання інтенсивностей дифракційних максимумів від ґратки α-твердого розчину. Крім того, на дифрактограмах було відмічено появу малоінтенсивних максимумів, ідентифікованих як відбиття від ґраток орторомбічного бориду $(Ni,Fe)_3B$ та тетраг онального бориду Fe_3B. Відпал при 773 К приводив до повної

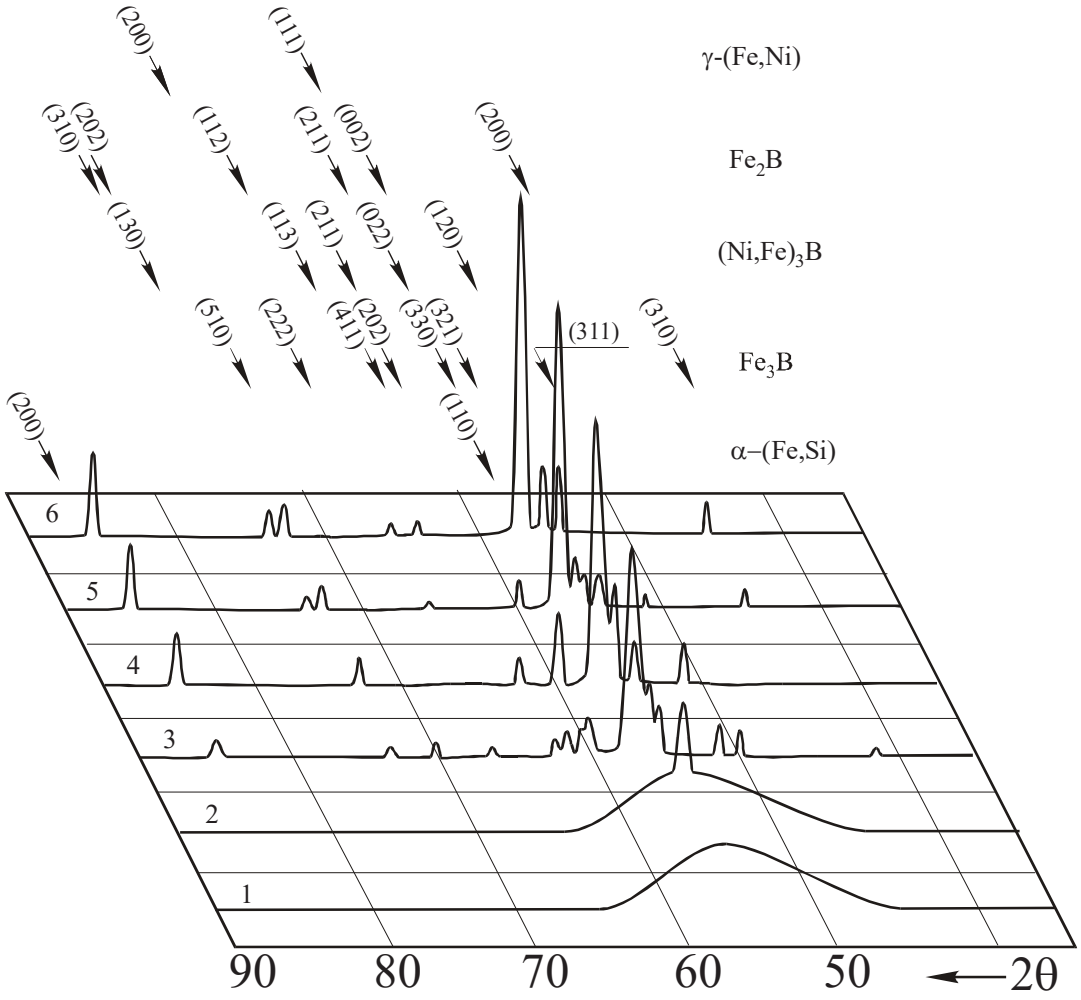


Рис. 3.7. Дифрактограми від зразків сплаву $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ після ізотермічних відпалів (Fe-K_α – випромінювання): 1 – вихідний стан; 2 – 723 К; 3 – 773 К; 4 – 873 К; 5 – 973 К; 6 – 1073 К

кристалізації аморфної стрічки. При цьому спостерігалися максимуми від ґраток α-(Fe,Si), Fe_3B та $(Ni,Fe)_3B$. Після відпалу при температурі 823 К на дифрактограмах спостерігалося істотне ослаблення інтенсивностей ліній бориду Fe_3B, а при 873 К фіксувалися лише відображення від ґраток фаз α-(Fe,Si) та $(Ni,Fe)_3B$. Наступні відпали при більш високих температурах (923…973 К) приводили до формування стабільного бориду Fe_2B та ГЦК

фази γ-(Fe,Ni). Інтенсивності максимумів від фази $(Ni,Fe)_3B$ при цьому зменшувались. Після відпалу при 1023 К і 1073 К на дифрактограмах ліній від ґратки бориду $(Ni,Fe)_3B$ не спостерігалося. Фіксувалися лише максимуми від ґраток α-(Fe,Si), Fe_2B та γ-(Fe,Ni).

Згідно з даними резистометричного аналізу, при нагріванні зразків зі швидкістю 0,5 К/с кристалізація здійснювалася у два етапи (рис. 3.8). При підвищенні температури до 778 К на кривій $R(T)/R_0$ було зафіксовано перегин, який, при зіставленні з даними дифрактометричних досліджень, відповідав температурі початку формування α-твердого розчину. Після нагріву до 833 К спостерігався ще один перегин, пов'язаний з початком формування боридів $(Ni,Fe)_3B$ та Fe_3B. Як видно з характеру кривої $R(T)/R_0$, нагрів зі швидкістю 0,5 К/с приводив до того, що температура початку кристалізації всіх фаз підвищувалась у порівнянні з такою при ізотермічних відпалах.

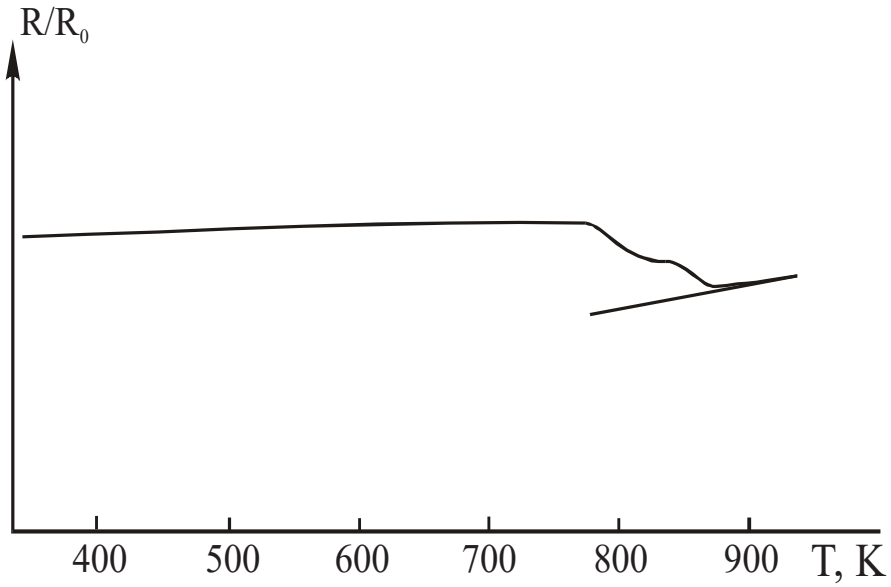


Рис. 3.8. Зміна електроопору сплаву $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ при нагріванні зі швидкістю 0,5 К/с

Фазові перетворення зі зростанням температури відпалу супроводжувалися зміною параметра ґратки α-(Fe,Si) (рис. 3.9), який визначався за прецизійними вимірюваннями (використовувався дифракційний максимум (220)). З рис. 3.9 видно, що при температурах, які відповідають розпаду фаз Fe_3B і $(Ni,Fe)_3B$ спостерігається зменшення параметра ґратки α-(Fe,Si). Це може бути обумовлено тим, що α-фаза збагачувалася кремнієм. Бор, через малу розчинність в α-Fe [278], і нікель, через близькість значень його атомних діаметрів з атомами заліза, не можуть забезпечити при розчиненні в α-Fe такої зміни параметра ґратки. Звідси випливає, що зазначені вище бориди повинні містити кремній, який при їх розпаді розчиняється в α-фазі.

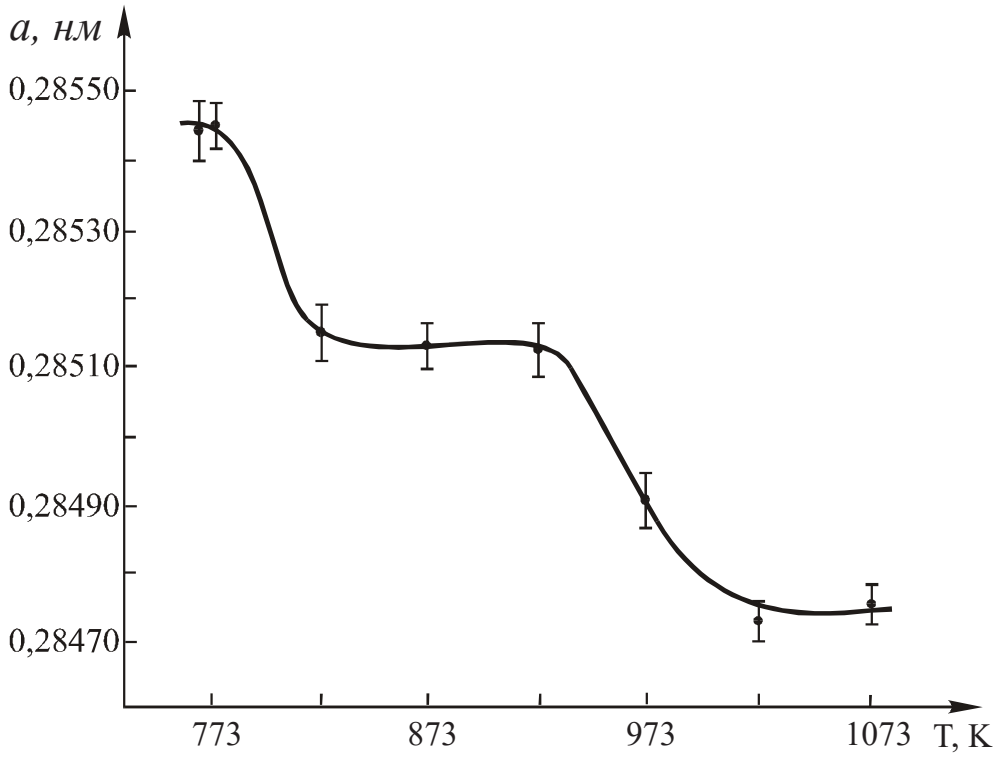


Рис. 3.9. Зміна параметра ґратки α-(Fe,Si) у сплаві $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ після ізотермічних відпалів

На відміну від ізотермічних відпалів та повільних нагрівів при ІЛН без охолодження протилежної поверхні стрічки, кристалізаційні процеси

здійснювалися дещо інакше. Обробка сплаву з густиною потужності випромінювання q < 40,1 МВт/м^2 не приводила до зміни вихідної дифракційної картини, тобто зразки залишалися рентгеноаморфними. Підвищення значення q до 40,1 МВт/м^2 викликало початок кристалізації зразка з формуванням фази α-(Fe,Si) (рис. 3.10). Зростання густини потужності до 63,0 МВт/м^2 приводило до збільшення інтенсивності лінії (110) α-твердого розчину на фоні аморфного гало, тобто зразок залишався в

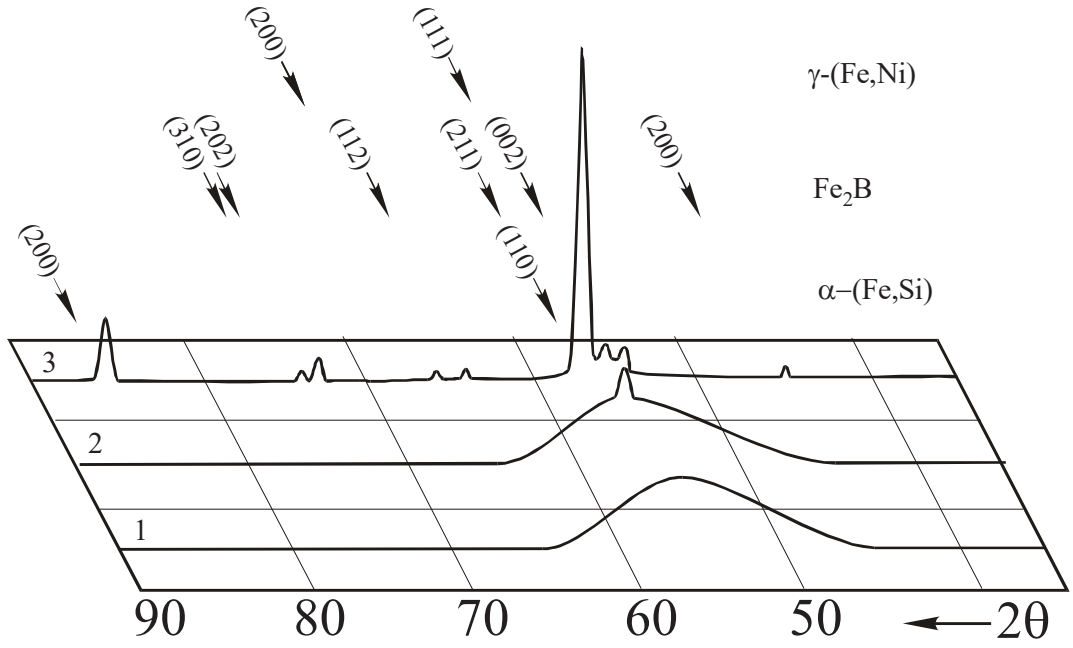


Рис. 3.10. Дифрактограми від зразків сплаву $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ після ІЛН (Fe-K_α – випромінювання): 1 – вихідний стан; 2 – q = 40,1 МВт/м^2; 3 – q = 63,4 МВт/м^2

аморфно-кристалічному стані. ІЛН з q = 63,4 МВт/м^2 викликав повну кристалізацію зразка. При цьому на дифрактограмах фіксувалися максимуми від ґраток фаз α-(Fe,Si), Fe_2B та γ-(Fe,Ni). При подальшому зростанні q аж до руйнування зразка (75,3 МВт/м^2) рентгенограми практично не змінювавалсь. Оцінка параметра ґратки α-(Fe,Si) показала, що в умовах ІЛН він практично не залежав від густини потужності випромінювання і дорівнював 0,28487 ± 0,00003 нм. Одержаний фазовий стан і значення параметра ґратки α-твердого розчину відповідає таким, що спостерігалися при високотемпературних

(1023…1073 К) ізотермічних відпалах. Спостережувана дифрактометрично відмінність полягає тільки в помітному ослабленні інтенсивностей ліній Fe_2B і γ-(Fe,Ni) у порівнянні з ізотермічними відпалами.

Слід зазначити, що спроби підібрати густину потужності ІЛН таким чином, щоб отримати стан, при якому співіснують аморфна матриця і фази α-(Fe,Si), Fe_2B і γ-(Fe,Ni) виявились безуспішними. У результаті лазерної обробки відбувався перехід типу «аморфна матриця → аморфна матриця + α-(Fe,Si)» (40,1 МВт/м^2 ≤ q < 63,4 МВт/м^2) або перехід «аморфна матриця → α-(Fe,Si) + Fe_2B + γ-(Fe,Ni)» (q > 63,4 МВт /м^2). Крім того, при q = 63,4 МВт/м^2 повна кристалізація зразків супроводжувалась візуально спостережуваним світінням зразка в зоні впливу лазера протягом ~0,2 с (час оцінювався за допомогою відеозйомки). Час світіння істотно перевищував тривалість імпульсу. При ІЛН в режимах, що не приводили до повної кристалізації, такого «післясвітіння» не спостерігалося. Це дозволило припустити, що лазерний нагрів з q ≥ 63,4 МВт/м^2 викликає, згідно з [279], вибухову кристалізацію.

Лазерний нагрів поверхні аморфної стрічки з охолодженням водою протилежної поверхні приводив до початку кристалізації при густині потужності q > 68,9 МВт/м^2. При q ≥ 140 МВт/м^2 зразки вже починали руйнуватися. На дифрактограмах, одержаних від обох поверхонь стрічки, фіксувалася при цьому лише наявність одного максимуму (110) α-твердого розчину на фоні аморфного гало. З боку обробленої поверхні інтенсивність лінії (110) виявлялась істотно більшою.

Металографічний аналіз зразків сплаву $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ після ІЛН з охолодженням протилежної поверхні показав (рис. 3.11), що такий нагрів може приводити до формування двошарової структури типу «аморфна матриця + α-(Fe,Si) – аморфна матриця». При цьому глибина часткової кристалізації може регулюватися зміною режимів лазерної обробки.

Як видно з одержаних результатів, умови термічної обробки істотно впливали на характер фазоутворення і мікроструктуру дослідженого АМС.

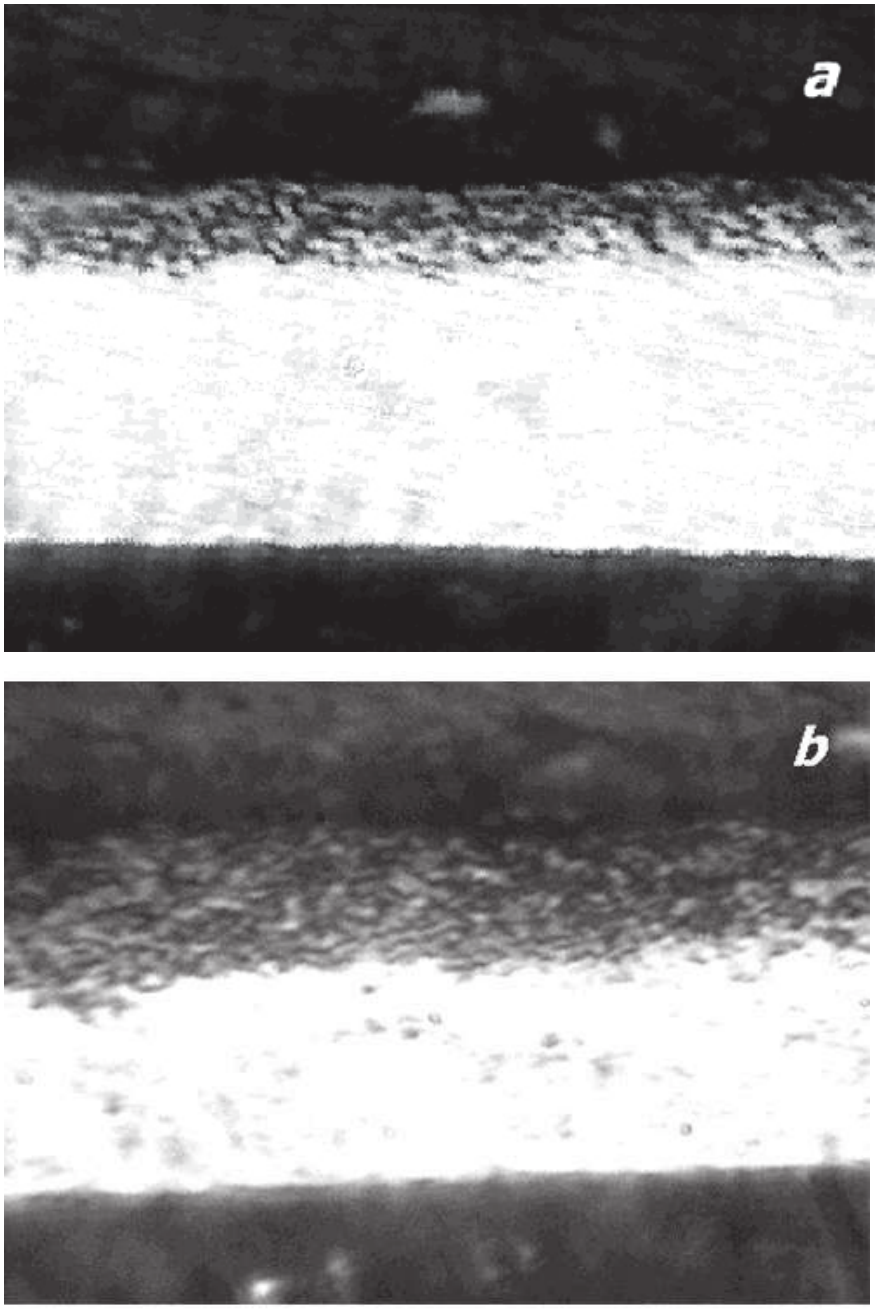


Рис. 3.11. Мікроструктура стрічки $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ після імпульсних лазерних нагрівів з охолодженням протилежної поверхні водою: *a* – 83,2 МВт/м^2; *b* – 96,5 МВт/м^2 (збільшення х 750)

В умовах ІЛН кристалізація відбувалася при температурах, що перевищували температуру початку кристалізації при ізотермічних відпалах на 200…300 К [267]. Цим і пояснюється формування фаз Fe_2B і γ-(Fe,Ni) без утворення проміжних фаз $(Ni,Fe)_3B$ і Fe_3B, які фіксувалися в умовах повільних нагрівів

та ізотермічних відпалів. З іншого боку, різниця між температурою рівноважної кристалізації і температурою кристалізації при ІЛН є значно меншою від температури кристалізації при ізотермічних відпалах. Тому можна очікувати, що при лазерній обробці буде відбуватися формування фаз, близьких до рівноважних, яке і спостерігалося згідно з діаграмами стану [278].

Вище було показано, що легування сплавів Fe-B кремнієм змінює послідовність формування фаз при кристалізації, тобто в сплавах Fe-Si-B перехід «аморфна матриця → α-(Fe,Si) + Fe_2B» відбувається без утворення проміжного метастабільного бориду Fe_3B. У даному випадку видно, що присутність у сплаві нікелю має (у порівнянні з кремнієм) протилежний вплив: при ізотермічних відпалах в інтервалі температур 758…823 К, спостерігалося формування тетрагонального бориду Fe_3B. Утворювався також і орторомбічний борид $(Ni,Fe)_3B$, у якому допускається заміщення значної кількості атомів нікелю атомами заліза (45 ат.% [278]). При цьому, як уже зазначалося, розпад боридів Fe_3B і $(Ni,Fe)_3B$ супроводжувався зменшенням параметра ґратки α-твердого розчину, що обумовлювалося розчиненням в α-фазі кремнію, який містився в ґратках боридів.

Крім змін у послідовності формування кристалічних фаз в умовах ІЛН, було зафіксовано також суттєву зміну кінетичних характеристик кристалізаційних процесів. Ділянка зразка, що оброблялася при ІЛН, через високу відбивну здатність, поглинала близько 1 Дж енергії імпульсу. Використовуючи відому величину теплоти кристалізації з рідини для чистого заліза, було проведено оціночні розрахунки теплоти, яка виділяється при кристалізації. Вони показали, що в опроміненій ділянці зразка при кристалізації виділяється також близько 1 Дж теплової енергії. Кількість тепла, що виділяється за час, близький до тривалості дії лазерного імпульсу, може приводити до додаткового нагрівання зразка в зоні дії лазера. Згідно з результатами роботи [16], збільшення температури на кілька десятків градусів може призводити до зростання швидкості утворення зародків

кристалізації і швидкості росту кристалів в АМС на 2-3 порядки. Це дозволяє пояснити описану вище «різку» зміну характеру кристалізаційних процесів при ІЛН з $q \geq 63{,}4$ МВт/м^2, якщо припустити, що за даних умов ІЛН в опроміненій ділянці зразка досягається температура, при якій виділення кристалізаційного тепла починає переважати над тепловідводом із зони дії лазера. У цьому випадку кристалізація почне відбуватися зі зростанням температури і швидкості, тобто буде носити вибуховий характер [279]. При більш низьких значення q тепловідвід переважає над виділенням кристалізаційного тепла, що супроводжується зниженням температури і припиненням кристалізаційних процесів. Відзначимо також те, що аналогічний «різкий» перехід спостерігався при дослідженнях кристалізації сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ в умовах ІЛН [267].

Таким чином, узагальнюючи отримані результати і результати роботи [267], можна стверджувати, що ознакою вибухової кристалізації при ІЛН є наявність «різкого» переходу з аморфного або аморфно-кристалічного стану в повністю кристалічний при незначному (на декілька МВт/м^2) збільшенні густини потужності випромінювання.

Оскільки визначальними факторами швидкості кристалізації є дифузійні процеси, то при вибуховий кристалізації вплив хімічного розшарування, очевидно, має бути зведено до мінімуму. З огляду на те, що інтенсивності дифракційних максимумів від фаз Fe_2B і α-(Fe,Ni) після ІЛН сплаву $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ були істотно нижчими, ніж при ізотермічних відпалах, можна припустити, що завдяки можливості утворення пересиченого α-твердого розчину без формування досить значної кількості Fe_2B і γ-(Fe,Ni), які вимагають значного концентраційного розшарування, швидкість кристалізації стає достатньою для перебігу її за вибуховим механізмом. Аналогічне зниження інтенсивностей ліній $(Fe,Si)_2B$ при ІЛН (у порівнянні з ізотермічними відпалами) фіксувалося і для сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$. Така схожість процесів кристалізації сплаву $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ і $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ підтверджує припущення про суттєвий вплив пересичення α-твердого розчину кремнієм у

подібних сплавах на швидкість кристалізації при ІЛН. Цього ж висновку можна дійти також, порівнюючи отримані результати з результатами роботи [273], присвяченій дослідженням кристалізаційних процесів в сплавах систем Fe-B. Відомо, що кремній має високу розчинність в α-залізі [278], а в поєднанні з бором ефективно підвищує схильність до аморфізації і підвищує температуру переходу «аморфне → кристалічне» [4]. З іншого боку, збільшення концентрації кремнію дозволяє деякою мірою знизити вміст у сплаві бору, який має низьку розчинністю в α-залізі, без критичного впливу на термічну стабільність. Тому зрозуміло, що заміна «слаборозчинного» в α-залізі бору на «високорозчинний» кремній у поєднанні зі зміщенням температури кристалізації в область більш високих температур, де частота зародкоутворення підвищена, сприятиме протіканню вибухової кристалізації. Таким чином, заміна бору кремнієм знижує лімітуючу роль дифузії на процеси кристалізації, що відбуваються при лазерній обробці.

Той факт, що ІЛН зразків сплаву $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ з охолодженням водою протилежної поверхні не приводив до повної кристалізації зразків (аж до їх руйнування), можна пояснити підвищеним тепловідводом завдяки процесам пароутворення. При цьому швидкість виділення теплоти кристалізації виявилася недостатньою для підтримки необхідної для вибухової кристалізації температури, що узгоджується з даними, отриманими в [279].

3.3. Моделювання процесу кристалізації аморфних сплавів при лазерній обробці

З метою теоретичної перевірки можливості перебігу вибухової кристалізації АМС при імпульсній ЛО було проведено моделювання процесу поліморфної кристалізації, яка може відбуватися в сплавах типу $Fe_{75}B_{25}$ на основі системи Fe-B. Для описання кінетики процесу кристалізації використовувались рівняння класичної теорії [115]:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} IU^3 t^4 \right), \tag{3.1}$$

де I і U – швидкості зародження і росту кристалів, відповідно; X – частка закристалізованого об’єму; t – час, що пройшов від початку термічного впливу. Для розрахунків швидкостей гомогенного зародження і дифузійно-контрольованого росту кристалів застосовувалися рівняння [115, 117, 118, 123, 124, 280, 281]:

$$I(T) = \frac{N_0 D}{a_0^2} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT\Delta G^2} \right); \tag{3.2}$$

$$U(T) = \frac{D}{a_0}\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) \right], \tag{3.3}$$

де N_0 – число атомів в одиниці об'єму, a_0 – довжина дифузійного стрибка (середній атомний діаметр), D – коефіцієнт дифузії, T - температура, k – постійна Больцмана, σ – питома вільна енергія границі розділу зародок – материнська фаза, V_m – молярний об'єм аморфної фази, ΔG – різниця вільних енергій Гіббса між аморфною та кристалічною фазами. Значення термодинамічної рушійної сили розраховувались у наближенні Томсона – Спейпена [282], розробленого для металевих сплавів:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)}, \tag{3.4}$$

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

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \tag{3.5}$$

де E – енергія активації.

Для чисельного розрахунку частки закристалізованого об'єму $\Delta X(t_i)$ використовувалось рівняння (3.1) у диференціальній формі:

$$\Delta X(t_i) = \frac{4\pi}{3} I(t_i) U^3(t_i) t_i^3 \exp\left(-\frac{\pi}{3} I(t_i) U(t_i)^3 t_i^4\right) \Delta t; \;\; X = \sum \Delta X(t_i), \tag{3.6}$$

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

При розрахунку (3.6) враховувалася зміна температури за рахунок виділення тепла при кристалізації об'єму $\Delta X(t_i)$ та тепловіддачі у навколишнє середовище. На наступному кроці (розрахунок $\Delta X(t_{i+1})$) використовувались рівняння (3.2) – (3.5) з урахуванням уже зміненої температури. Величини, що входять у рівняння (3.2) – (3.5) було взято з робіт [139] для кристалізації фази Fe_3B: T_m = 1424 К; ΔH_m = 14,2 кДж/моль; E = 243,65 кДж/моль; D_0 = 0,615 м^2/с; a_0 = 0,23 нм; σ = 0,234 Дж/м^2; V_m = 6,6·10^{-6} м^3/моль. Теплоємність та густина сплаву при зміні температури вважались постійними.

При моделюванні процесу кристалізації вважалося, що аморфна стрічка товщиною 30 мкм нагрівалась розфокусованим лазерним променем із площею поперечного перерізу 10^{-4} м^2 миттєво до певної температури $T_п$, а в

подальшому температура змінювалась лише за рахунок процесів кристалізації та радіаційного випромінювання тепла з обох поверхонь стрічки з густиною потужності

$$q = \sigma_0 (T^4 - T_0^4), \tag{3.7}$$

де σ_0 – постійна Стефана – Больцмана; T_0 – кімнатна температура. Теплопередачею на границі поверхня стрічки – повітря нехтували, оскільки внесок цього процесу в зміну температури стрічки виявився на порядок меншим, ніж за рахунок випромінювання. Для спрощення розрахунків вважалося, що температура стрічки була однаковою у всьому об'ємі.

Згідно з розрахунками при початкових температурах $T \leq 827$ К відбувалася лише часткова кристалізація. Частка закристалізованого об'єму при $T_п = 827$ К не перевищувала 3.5 % (рис. 3.12 *a*, *b*), причому при $T_п = 826$ К ця частка зменшувалась до 2 %. Підвищення початкової температури лише на один градус ($T_п$ = 828 К) приводило до істотних змін у кінетиці кристалізації (рис. 3.13 *a*, *b*). Приблизно через 0,12 с спостерігався різкий «стрибок» температури, спричинений значним перевищенням кількості тепла кристалізації над кількістю тепла, яке віддавалося в навколишнє середовище. У подальшому температура поступово спадала і відбувалася повна кристалізація [283].

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

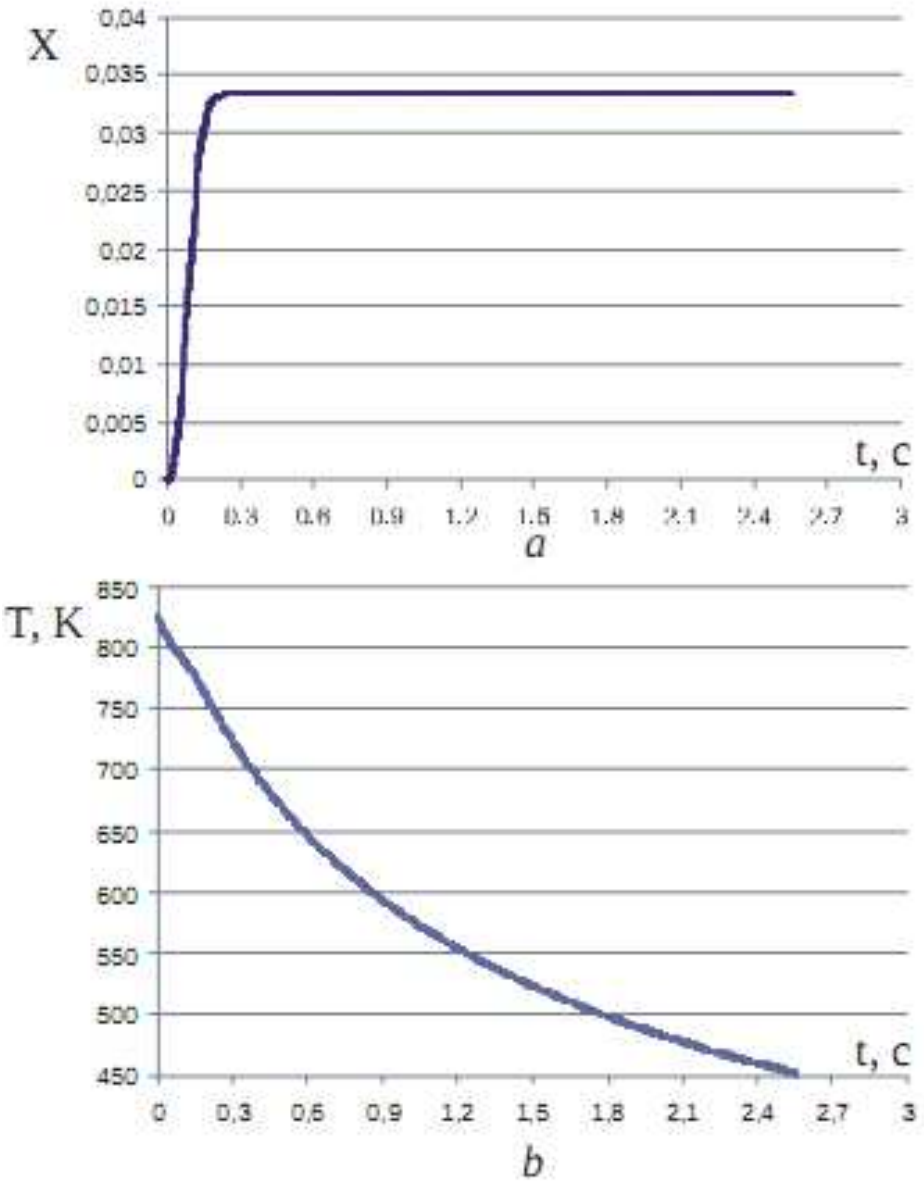


Рис. 3.12. Моделювання процесу кристалізації аморфної металевої стрічки при імпульсному нагріві до температури 827 К: *a* – залежність частки закристалізованого об'єму від часу; *b* – зміна температури у процесі кристалізації

Було досліджено вплив дифузійних постійних E та D_0, які можуть змінюватись при легуванні сплавів системи Fe-B, на мінімальну початкову температуру $T_в$, при якій починається вибухова кристалізація (табл. 3.1). Вважалось, що інші параметри, які характеризують кристалізаційні процеси, були незмінними.

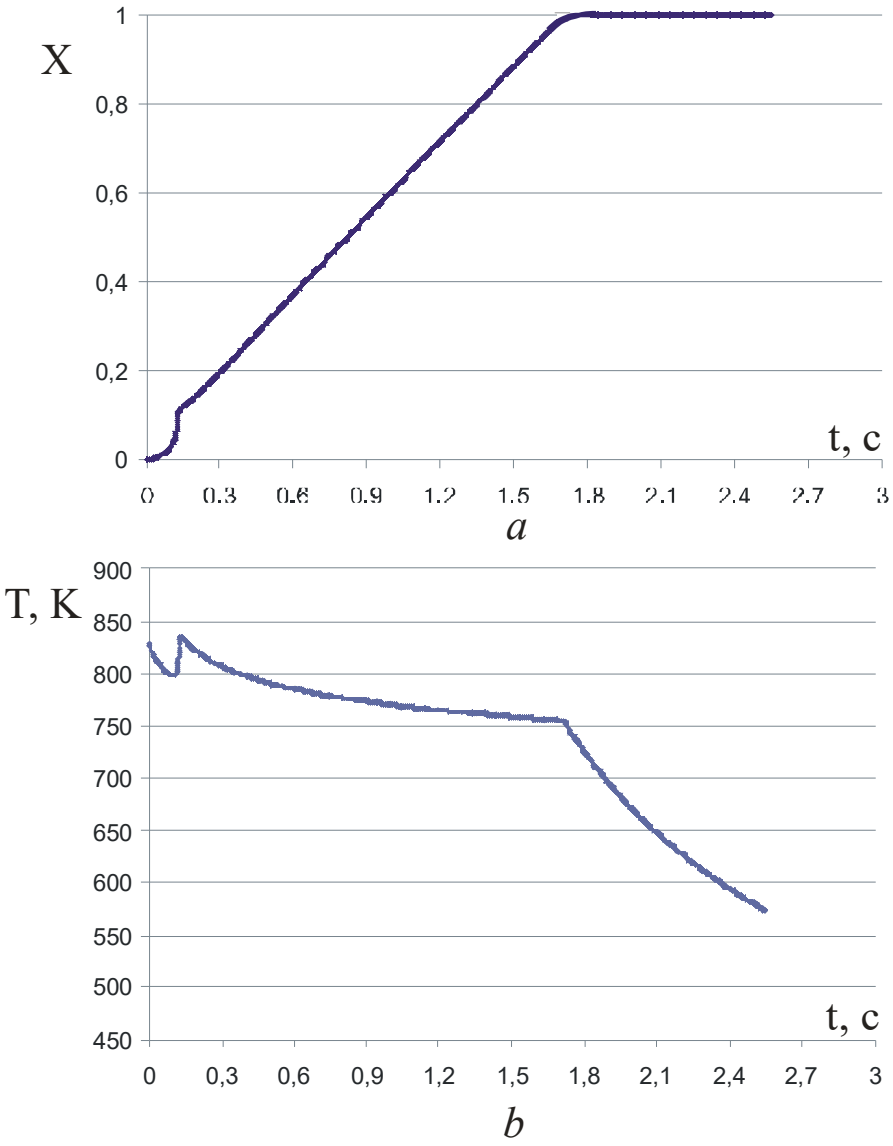


Рис. 3.13. Моделювання процесу кристалізації аморфної металевої стрічки при імпульсному нагріві до температури 828 К: *a* – залежність частки закристалізованого об'єму від часу; *b* – зміна температури в процесі кристалізації.

Аналіз розрахункових даних дав можливість одержати емпіричний критерій вибухової кристалізації, який показує співвідношення між константами дифузії E та D_0:

$$E < (279 + 18 \lg D_0)\ \text{кДж/ моль}. \qquad (3.8)$$

При невиконанні умови (3.8) аморфна стрічка буде кристалізуватися лише частково або практично не буде кристалізуватися при ІЛН до будь-якої температури.

Таблиця 3.1.

Залежність температури вибухової кристалізації від параметрів коефіцієнта дифузії

D_0, м^2/с	E, кДж/моль	$T_в$, К	Примітка
0,01	243,65	-	тільки часткова кристалізація
0,02		1102	Рис. 3.14
0,05		955	
0,1		907	
0,2		872	
0,3		855	
0,4		844	
0,5		835	
1,0		812	
2,0		790	
5,0		765	
10,0		748	
0,615	210,0	679	
	220,0	719	
	230,0	762	
	240,0	809	
	250,0	863	
	260,0	932	
	270,0	1079	
	274,0	1344	
	275,0	-	тільки часткова кристалізація

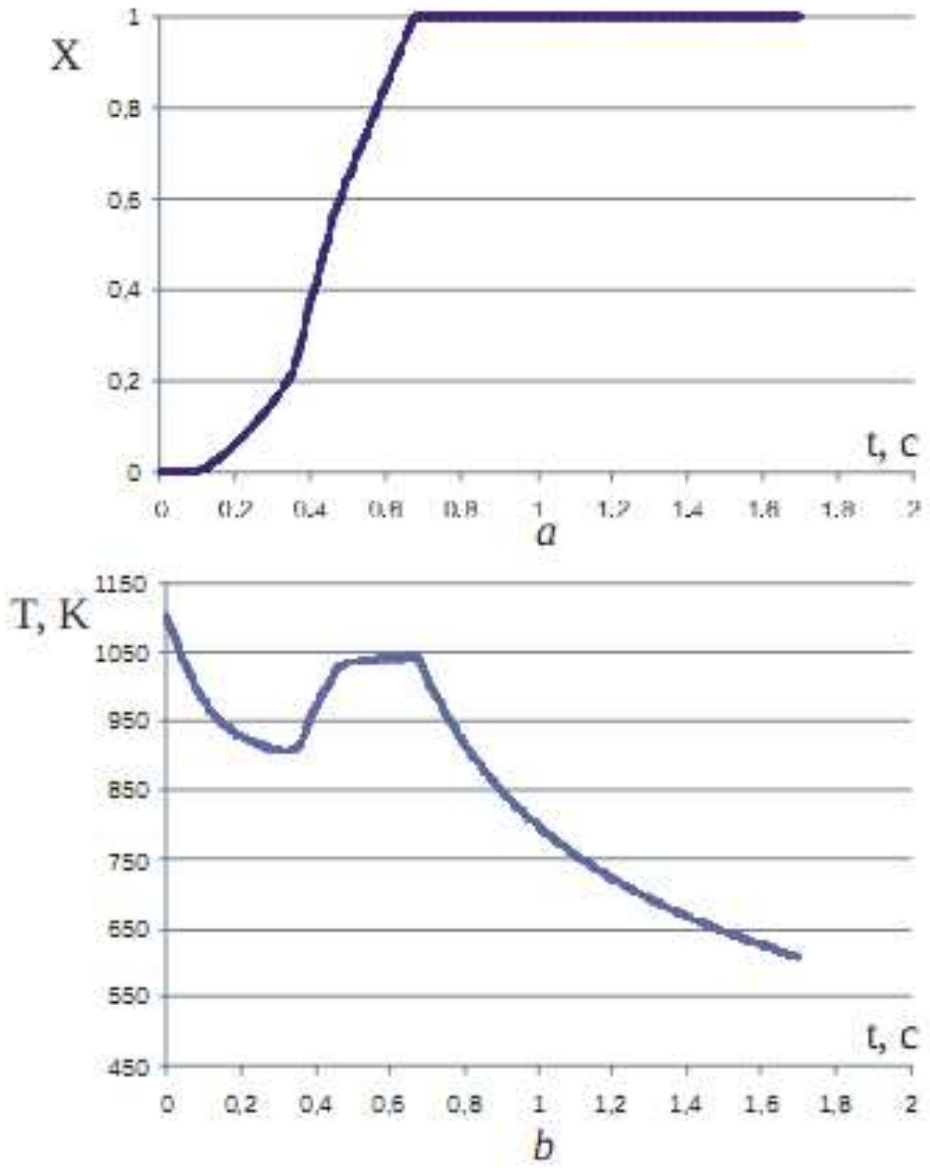


Рис. 3.14. Моделювання процесу кристалізації аморфної металевої стрічки при імпульсному нагріві до температури 1102 К при E = 243,65 кДж/моль та D_0 = 0,02 м^2/с: *a* – залежність частки закристалізованого об'єму від часу; *b* – зміна температури у процесі кристалізації

Припустивши, що для інших аморфних сплавів критерій вибухової кристалізації має вигляд, подібний до (3.8), цей вираз можна записати у більш загальному вигляді:

$$E < (E_0 + A \lg D_0)\ \text{кДж/ моль}, \qquad (3.9)$$

де параметри E_0 та A визначаються фізичними характеристиками сплаву, такими, наприклад, як T_m, ΔH_m, σ, V_m, товщина стрічки тощо.

Виходячи з цього, з використанням (3.9), досить легко пояснити експериментально встановлений факт вибухової кристалізації під впливом ІЛН в сплаві $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ і неможливість пкребігу повної кристалізації в сплаві $Fe_{80}Si_6B_{14}$.

Згідно з результатами моделювання кристалізація АМС під впливом імпульсного нагріву може відбуватись повністю – за вибуховим механізмом, або лише частково, що не відповідає дійсності. Наприклад кристалізація класичних сплавів Fe-B [273] та $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ [276, 284], відбувається «поступово» зі зростанням густини потужності лазерного випромінювання від певного мінімального значення до певного максимального. Таке протиріччя можна пояснити тим, що модель не враховує наявність «вморожених» центрів кристалізації, які можуть істотно впливати на кінетику кристалізації [18] та можливість фазових перетворень у кристалічному стані. Зазначені фактори та припущення про миттєвий нагрів всього об’єму аморфної стрічки обмежують можливість застосування моделі для аналізу процесів кристалізації АМС на основі системи перехідний метал-металоїд під впливом імпульсних лазерних нагрівів. Тому модель потребує подальшого уточнення та доопрацювання.

3.4. Порівняння процесів фазоутворення в сплавах типу ПМ-металоїд при ізотермічних відпалах та лазерних нагрівах

Проведено дифрактометричні дослідження формування структурно-фазового стану в одержаних методом ГРС сплавах на основі перехідних металів групи заліза при ІЛН та ізотермічних відпалах протягом 30 хвилин з наступним гартуванням у воді [285-288]. Зразки для досліджень мали вигляд стрічок товщиною 20-35 мкм. Лазерна обробка виконувалась з різною густиною потужності випромінювання та тривалістю дії імпульсу випромінювання 4 мс. Дифрактометричні дослідження виконувались за допомогою дифрактометрів ДРОН-3 та ДРОН-3М у Co-K_α і Fe-K_α – випромінюванні.

3.4.1. Сплав $Fe_{81}Si_4C_2B_{13}$

Згідно з дифрактометричними даними у вихідному стані зразки сплаву системи Fe-Si-C-B були рентгеноаморфними. Ізотермічний відпал сплаву $Fe_{81}Si_4C_2B_{13}$ при температурі 723 К викликав появу перших дифракційних максимумів які були ідентифіковані як відбиття від ОЦК ґратки твердого розчину на основі α-Fe. Відпал при температурі 823 К викликав повну кристалізацію зразків, при цьому на дифракційній картині були наявні відбиття від ОЦК - твердого розчину та метастабільного бориду типу Fe_3B з тетрагональною ґраткою. Підвищення температури відпалу до 923 К приводило до появи відбивань від ґратки стабільного бориду Fe_2B. Відпали при більш високій температурі – 1023 К викликали появу тих же фаз, що і відпали при температурі 923 К (табл. 3.2). Різниця полягала лише у тому, що дифракційні максимуми були більш чіткими та мали меншу ширину. Згідно із [34], це може свідчити про збільшення розмірів зерен кристалічних фаз.

На відміну від ізотермічних відпалів, при лазерному нагріві сплаву $Fe_{81}Si_4C_2B_{13}$ кристалізація відбувалась дещо по-іншому. Лазерна обробка з

густиною потужності 57 МВт/м^2 не приводила до кристалізації. Кристалізація починалась при густині потужності випромінювання 61 МВт/м^2 – на фоні аморфного гало фіксувалась лінія (110) α-твердого розчину та сліди відбивань від ґратки бориду типу Fe_2B. Збільшення густини потужності випромінювання до 74 МВт/м^2 викликало повну кристалізацію зразків, про що свідчило зникнення аморфного гало та наявність на дифракційній картині відбиттів від ґраток α-твердого розчину та бориду Fe_2B. Подальше збільшення густини потужності при тій же самій тривалості лазерного імпульсу призводило до руйнування зразків і не викликало подальших змін їх фазового складу.

Таблиця 3.2.

Фазовий склад сплаву $Fe_{81}Si_4C_2B_{13}$ після термічних обробок

Параметр обробки	Фазовий склад
Ізотермічний відпал	
723 К	A*+ α-(Fe,Si,C)
823 К	α-(Fe,Si,C) + Fe_3B^T
923 К	α-(Fe,Si,C) + Fe_3B^T + Fe_2B
1023 К	α-(Fe,Si,C) + Fe_3B^T + Fe_2B
Лазерна обробка	
61 МВт/м^2	A* + α-(Fe,Si,C)
71 МВт/м^2	A* + α-(Fe,Si,C) + сл. Fe_2B
74 МВт/м^2	α-(Fe,Si,C) + Fe_2B

A* – аморфний стан; сл.. – сліди фази; Fe_3B^T – борид з тетрагональною ґраткою

Таким чином, кристалізація аморфного сплаву $Fe_{81}Si_4C_2B_{13}$ при ізотермічних відпалах відбувалась за первинним механізмом [119], тобто спочатку відбувалась формування твердого розчину на основі заліза, а тільки

потім формувались бориди. Кристалізація ж при лазерних нагрівах відбувалась за евтектичним механізмом – одночасно відбувалось формування двох фаз: α-твердого розчину та бориду Fe_2B.

Необхідно відзначити, що при ІЛО не відбувалось появи метастабільного бориду типу Fe_3B. Це може пояснюватись тим, що в умовах швидкого нагріву кристалізаційні процеси починають відбуватись при більш високих температурах, коли дифузійна рухливість атомів достатня для перебігу процесів кристалізації протягом короткочасної термічної дії. Таким чином, при ІЛО кристалізація відбувається при температурах, ближчих до температури рівноважної кристалізації розплаву, ніж в умовах ізотермічних відпалів, що обумовлює формування стабільного бориду типу Fe_2B без формування метастабільного бориду Fe_3B.

3.4.2. Сплав $Fe_{79}Si_7C_5B_9$

Рентгенографічно ознаки кристалізації (формування α-твердого розчину на основі заліза) сплаву $Fe_{79}Si_7C_5B_9$ було встановлено після ізотермічних відпалів при температурі 773 К. Відпал при температурі 823 К приводив до зростання інтенсивності максимумів від ґратки α-твердого розчину та не викликав повну кристалізацію зразків. Підвищення температури відпалу до 848 К приводило до повної кристалізації зразків і на дифрактограмах фіксувались відбиття від ґраток трьох фаз: α-твердого розчину, метастабільних боридів типу Fe_3B з орторомбічною та тетрагональною (Fe_3B^o, $Fe_3B^т$) ґратками. Після відпалу з більш високою температурою (848 К), крім відбивань від вказаних фаз, було зафіксовано відбиття від ґратки бориду типу Fe_2B. Подальше підвищення температури відпалів приводило до формування в сплаві лише двох фаз: твердого розчину на основі заліза та бориду типу Fe_2B. Встановлено залежність параметра ґратки (a) α-твердого розчину від температури відпалу (табл. 3.3). Зменшення

a може свідчити про зростання вмісту кремнію та вуглецю в α-твердому розчині.

Таблиця 3.3.

Фазовий склад сплаву $Fe_{79}Si_7C_5B_9$ після термічних обробок

Параметр обробки	Фазовий склад	Параметр кристалічної ґратки α-твердого розчину, нм ± 0, 00005 нм
Т, К Ізотермічний відпал		
773 К	А + сл. α-(Fe,Si,C)	_
823 К	А + α-(Fe,Si,C)	0,28570
848 К	α-(Fe,Si,C)+ $Fe_3B^т$ + Fe_3B^o	0,28488
873 К	α-(Fe,Si,C) + $Fe_3B^т$ + сл.Fe_3B^o + сл.Fe_2B	0,28487
923 К	α-(Fe,Si,C)+ сл.$Fe_3B^т$ + Fe_2B	0,28445
973 К	α-(Fe,Si,C)+ Fe_2B	0,28451
1023 К	α-(Fe,Si,C)+ Fe_2B	0,28465
1073 К	α-(Fe,Si,C)+ Fe_2B	0,28473
q, МВт/м^2 Лазерна обробка		
≤113	А	_
123	А + сл. α-(Fe,Si,C)	0,28443
134	α-(Fe,Si,C)+ сл.Fe_2B	0,28513
145	α-(Fe,Si,C)+ Fe_2B	0,28473
155	α-(Fe,Si,C)+ Fe_2B	0,28487

Кристалізація АМС $Fe_{79}Si_7C_5B_9$ в умовах лазерних нагрівів відбувалась при досить високих значеннях густини потужності лазерного випромінювання у порівнянні із сплавом $Fe_{81}Si_4C_2B_{13}$ (табл. 3.3). Формування

незначної кількості α-твердого розчину було зафіксовано після ІЛН з густиною потужності 123 МВт/м^2. Нагрів з q = 134 МВт/м^2 викликав повну кристалізацію зразків – на дифракційній картині фіксувались відбиття від ґратки α-твердого розчину та малоінтенсивні відбиття від ґратки стабільного бориду типу Fe_2B. Подальше збільшення густини потужності випромінювання лазера при ІЛН до значень, при яких відбувалось руйнування зразків приводило до формування лише двох вказаних фаз. Інтенсивність відбивань від ґратки бориду Fe_2B, при цьому, дещо зростала.

Прецизійні вимірювання параметра кристалічної ґратки α-твердого розчину в сплаві після ізотермічних відпалів та ІЛН показали, що ця величина немонотонно залежить як від температури відпалу, так і від густини потужності лазерного випромінювання. Очевидно, що такі зміни параметра обумовлюються перерозподілом металоїдів між α-твердим розчином та боридами.

3.4.3. Сплав $Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$

Початок кристалізаційних процесів в аморфному сплаві $Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$ було зафіксовано після ізотермічних відпалів при температурі 823 К (формування α-твердого розчину на основі заліза). Збільшення температури відпалу до 873 К викликало зростання інтенсивності максимумів від ґратки α-твердого розчину. Крім того, на дифрактограмах зафіксовано малоінтенсивні максимуми, що були ідентифіковані як відбиття від ґраток боридів типу FeB та Fe_3B^T. Відпал при 923 К приводив до повної кристалізації аморфної стрічки. При цьому спостерігались інтенсивні максимуми від ґратки α-твердого розчину та ґраток боридів: тетрагонального Fe_3B^T і моноборида FeB. Подальше збільшення температури відпалу не викликало змін фазового складу зразків, а лише до зменшення ширини дифракційних максимумів від ґраток вказаних вище фаз. Прецизійні вимірювання параметра ґратки α-

твердого розчину показали, що зі збільшенням температури відпалу до 923 К величина *a* практично не змінюється. Після повної кристалізації спостерігалось зростання параметра ґратки при збільшенні температури відпалу (табл. 3.4).

Таблиця 3.4.

Фазовий склад сплаву $Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$ після термічних обробок

Параметр обробки	Фазовий склад	Параметр кристалічної ґратки α-твердого розчину, нм ± 0, 00005 нм
Т, К Ізотермічний відпал		
773 К	А	–
823 К	А + α-(Fe,Ni,Si)	0,28432
873 К	сл. А + α-(Fe,Ni,Si)+ сл. FeB + сл. Fe_3B^T	0,28422
923 К	α-(Fe,Ni,Si)+ FeB + Fe_3B^T	0,28421
973 К	α-(Fe,Ni,Si)+ FeB + Fe_3B^T	0,28446
1073 К	α-(Fe,Ni,Si) + FeB + Fe_3B^T	0,28459
q, МВт/м^2 Лазерна обробка		
≤134	А	–
145	А + сл. α-(Fe,Ni,Si)+ сл. Fe_3B^T	0,28443
155	А + α-(Fe,Ni,Si) + Fe_3B^T	0,28513

Імпульсні лазерні нагріви приводили до початку кристалізації сплаву $Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$ після досягнення досить високих значень густини потужності випромінювання. Після нагрівів з q = 134 МВт/м^2 зразки залишались рентгеноаморфними. Лазерна обробка з q = 145 МВт/м^2 привела до того, що на фоні аморфного гало з'явились дифракційні максимуми від ґратки α-

твердого розчину та від ґратки бориду $Fe_3B^т$. Збільшення густини потужності до 155 МВт/м^2 привело до зростання інтенсивності дифракційних максимумів від ґраток зазначених фаз і зниження інтенсивності аморфного гало. Підвищення густини потужності аж до руйнування зразка не приводило до повної кристалізації зразків. Прецизійні вимірювання параметра ґратки α-твердого розчину показали, що величина *a* немонотонно залежить від температури ізотермічного відпалу та зростає при збільшенні густини потужності ІЛН (табл.3.4).

Необхідно зазначити, що в сплаві $Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$ при кристалізації в умовах изотермічних відпалів зафіксовано формування моноборида FeB. Формування бориду такого ж типу було зафіксовано у сплаві $Fe_{80}Si_6B_{14}$, але лише при кристалізації в умовах ІЛН. Крім того, при ІЛН повна кристалізація зразків обох вказаних сплавів не відбувалась, що може свідчити про невиконання нерівності (3.8).

3.4.4. Сплав $Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$

Ізотермічні відпали зразків АМС $Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$ протягом 30 хвилин при температурі 723 К викликали появу перших дифракційних максимумів, ідентифікованих як відбиття від ОЦК ґратки α-твердого розчину. Відпали при температурі 783 К обумовлювали повну кристалізацію зразків, при цьому на дифракційній картині були зафіксовані відбиття від ґраток α-твердого розчину та бориду типу Fe_2B. Ізотермічні відпали при більш високих температурах 823 – 1023 К викликали формування лише двох вказаних кристалічних фаз.

Лазерні нагріви сплаву $Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$ з густиною потужності випромінювання 26 МВт/м^2 викликали повну кристалізацію зразків з формуванням α-твердого розчину, бориду типу Fe_2B та слідів фази Fe_3B з тетрагональною ґраткою. Підібрати режими ІЛН, при якому був би зафіксований частково закристалізований стан зразків, не вдалося.

Підвищення густини потужності лазерної обробки до 57 МВт/м^2 до таких значень, які призводили до руйнування зразків, обумовлювало формування лише α-твердого розчину та бориду типу Fe_2B (табл. 3.5).

Таблиця 3.5.

Фазовий склад сплаву $Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$ після термічних обробок

Параметр обробки	Фазовий склад	Параметр кристалічної ґратки α-твердого розчину, нм ± 0, 00005 нм
Ізотермічний відпал		
673 К	А	–
723 К	А + α-(Fe,Co,Si)	0,28612
823 К	α-(Fe,Co,Si)+ Fe_2B	0,28619
873 К	α-(Fe,Co,Si)+ Fe_2B	0,28626
973 К	α-(Fe,Co,Si)+ Fe_2B	0,28634
1023 К	α-(Fe,Co,Si)+ Fe_2B	0,28644
Лазерна обробка		
<26	А	–
26	α-(Fe,Co,Si) + Fe_2B + сл. Fe_3B^T	0,28517
57	α-(Fe,Co,Si) + Fe_2B	0,28538

Таким чином, при лазерній обробці сплаву $Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$ відбувається зміна механізму кристалізації з первинного на евтектичний. Той факт, що при лазерній обробці не вдалося одержати частково закристалізовані зразки сплаву, згідно з [35], може свідчити про вибуховий характер кристалізації. Значна різниця між параметром ґратки α-твердого розчину, що формується при ізотермічних відпалах та при ІЛН (табл. 3.5), може пояснюватись

утворенням твердого розчину заміщення бору в залізі. Про можливість утворення такого типу розчину в α-Fe вказано в роботі [289].

3.4.5. Сплав $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$

На відміну від сплавів $Fe_{81}Si_4C_2B_{13}$, $Fe_{79}Si_7C_5B_9$, $Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$ та $Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$, дослідження процесів кристалізації АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$, виконувались за дещо іншою схемою. Лазерна обробка сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ проводилась при фіксованих значеннях потужності пучка лазерного випромінювання 700 та 850 Вт, що відповідало фіксованій густині потужності випромінювання 25 МВт/м^2 і 30 МВт/м^2 (діаметр лазерної плями 6 мм). При ІЛН змінювалась тривалість лазерного імпульсу τ. Ізотермічні відпали сплаву виконувались протягом 10 та 20 хвилин при різних температурах.

Встановлено, що відпали АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ протягом 10 хвилин при температурах від 673 К до 873 К не викликали суттєвої зміни дифракційної картини. Відпали при температурі 923 К приводили до часткової кристалізації з формуванням α-твердого розчину на основі заліза. Підвищення температури до 1023 К викликало повну кристалізацію зразків, при цьому на дифрактограмах були наявні максимуми від ґраток фаз α-Fe(Co,Si) та бориду типу $(Fe,Co)_2B$. Відпали при температурі 1073 К приводили до формування лише двох вказаних фаз (рис. 3.15).

При відпалах протягом 20 хвилин, на відміну від відпалів тривалістю 10 хвилин, ознаки кристалізації сплаву фіксувались вже при температурі 773 К (рис. 3.16). Підвищення температури до 823 К викликало повну кристалізацію зразків. На дифрактограмах фіксувались інтенсивні максимуми від ОЦК ґратки α-твердого розчину та бориду $(Fe,Co)_2B$. Відпали при температурах 973 – 1073 К викликали певну зміни дифракційної картини у порівнянні із відпалами при 823 та 873 К. На дифрактограмах було зафіксовано збільшення кількості максимумів від ґратки бориду $(Fe,Co)_2B$.

Встановлено, що таке збільшення рефлексів обумовлене зміною параметрів *a* та *c* тетрагональної ґратки $(Fe,Co)_2B$ (табл. 3.6). Після «низькотемпературних» відпалів лінії бориду $(Fe,Co)_2B$ (202) та (310) і лінії

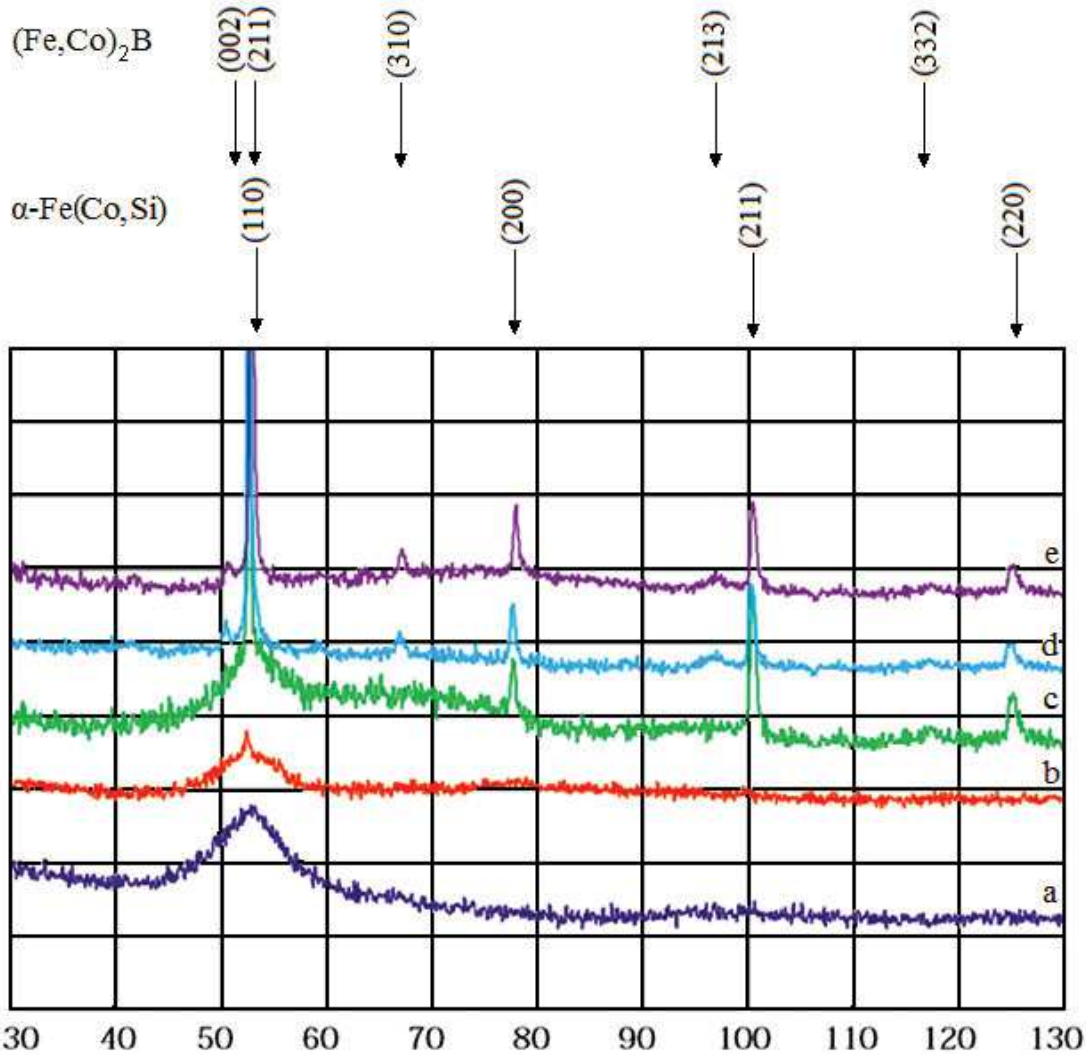


Рис. 3.15. Фрагменти дифрактограм (Co-K_α – випромінювання) від зразків сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після ізотермічних відпалів протягом 10 хвилин: a – вихідний стан; b – 923 К; c – 973 К; d – 1023 К; e – 1073 К

(213) та (411) на дифракційній картині практично співпадають. Помітне збільшення параметра ґратки *c* та зменшення параметра *a* приводить до розщеплення вказаних пар ліній. Відпал при підвищеній до 1073 К температурі призводив до часткового окислення зразків з формуванням

оксиду Fe_3O_4, тому подальше підвищення температури відпалу не проводилось.

Необхідно зазначити, що при ізотермічних відпалах протягом 10 хвилин було зафіксовано формування бориду $(Fe,Co)_2B$ лише з такими параметрами ґратки *a* та *c*, при яких пари лінії (202) та (310), (213) та (411) не відокремлювались.

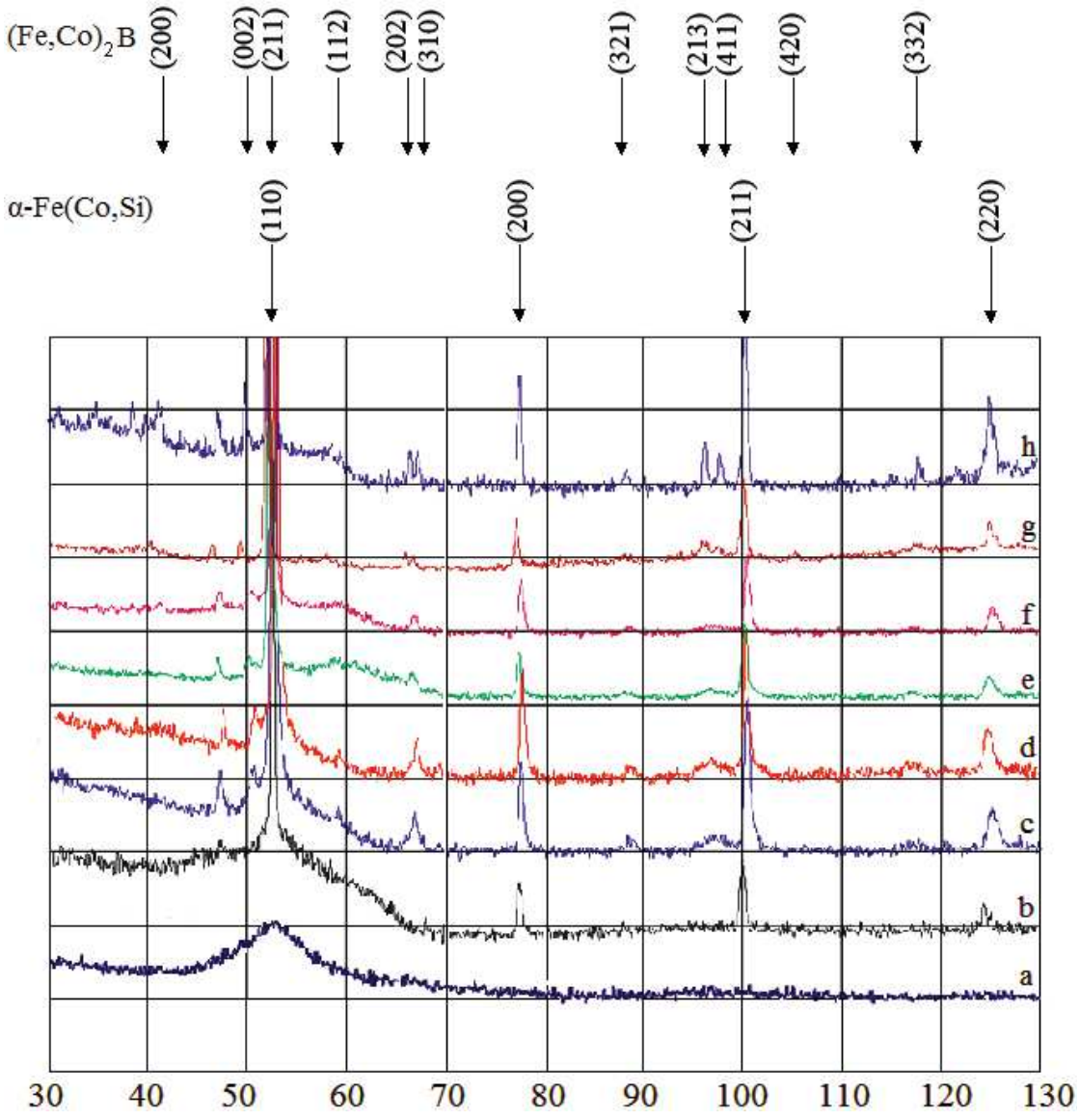


Рис. 3.16. Фрагменти дифрактограм (Co-K_α – випромінювання) від зразків сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після ізотермічних відпалів протягом 20 хвилин: a – вихідний стан; b – 773 К; c – 823 К; d – 873 К; e – 923 К; f – 973 К; g – 1023 К; h – 1073 К

Імпульсні лазерні нагріви зразків АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ з потужністю 700 Вт та тривалістю імпульсу до 3,8 мс не викликали зміни дифракційної картини. При підвищенні тривалості імпульсу обробки до τ = 3,9 мс на дифракційній картині були зафіксовані відбиття від ґратки α-твердого розчину і тетрагональних ґраток боридів $(Fe,Co)_2B$ та $(Fe,Co)_3B$. Підвищення

Таблиця 3.6.

Фазовий склад сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після ізотермічних відпалів протягом 10 та 20 хвилин

Режими відпалу		Фазовий склад	Параметри ґратки, нм		
			$(Fe,Co)_2B$		α-(Fe,Co,Si)
			a	*c*	*a*
	873	A			
Ізотерміч	923	A+α-(Fe,Co,Si)			
ні відпали	973	A+ α-(Fe,Co,Si)			
10 хв.	1023	α-(Fe,Co,Si)+ $(Fe,Co)_2B$	0,514	0,420	0,2855
Т, К	1073	α-(Fe,Co,Si)+ $(Fe,Co)_2B$	0,513	0,420	0,2852
	773	A+ α-(Fe,Co,Si)			0,2853
Ізотерміч	823	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	0,514	0,419	0,2854
ні відпали	873	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	0,513	0,419	0,2851
20 хв.	923	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	0,512	0,419	0,2851
Т, К	973	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	0,511	0,420	0,2851
	1023	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	0,511	0,423	0,2849
	1073	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	0,509	0,423	0,2847

τ до 4 мс приводило лише до перерозподілу інтенсивності дифракційних максимумів від ґраток вказаних фаз (рис. 3.17). Необхідно зазначити, що

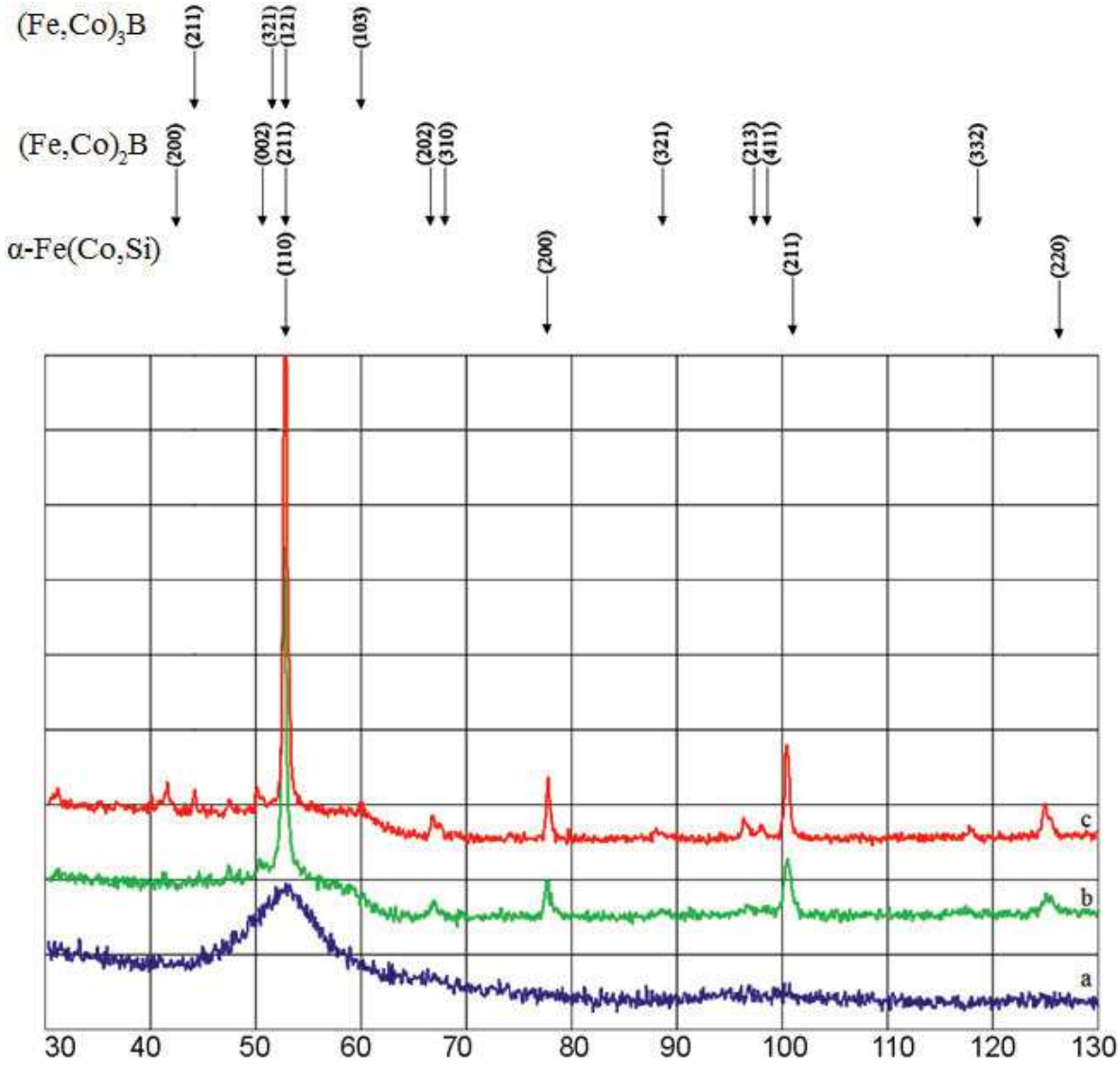


Рис. 3.17. Фрагменти дифрактограм (Co-K_α – випромінювання) від зразків сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після імпульсного лазерного нагріву з різною тривалістю імпульсу τ (потужність лазерного випромінювання 700 Вт): a – вихідний стан; b – 3,9 мс; c – 4 мс

підвищення тривалості імпульсу, як і підвищення температури при ізотермічних відпалах, викликало зростання параметра тетрагональності *c*/*a* ґратки бориду $(Fe,Co)_2B$. Оскільки ІЛН з тривалістю імпульсу 3,8 мс не викликав кристалізацію зразків, а незначне збільшення τ до 3,9 мс викликало

повну кристалізацію, то можна вважати, що в умовах ІЛН кристалізація відбувається за вибуховим механізмом, як і для аморфного сплаву, дослідженого в роботі [267].

Аналогічні дослідження із збільшеною потужністю імпульсу ІЛН до 850 Вт показали, що при тривалості імпульсу $\tau < 3{,}1$ мс зміна дифракційної картини від зразків аморфного сплаву не відбувається. При досягненні тривалості імпульсу обробки $\tau = 3{,}1$ мс було зафіксовано повну кристалізацію зразків (рис. 3.18) з формуванням α-твердого розчину та

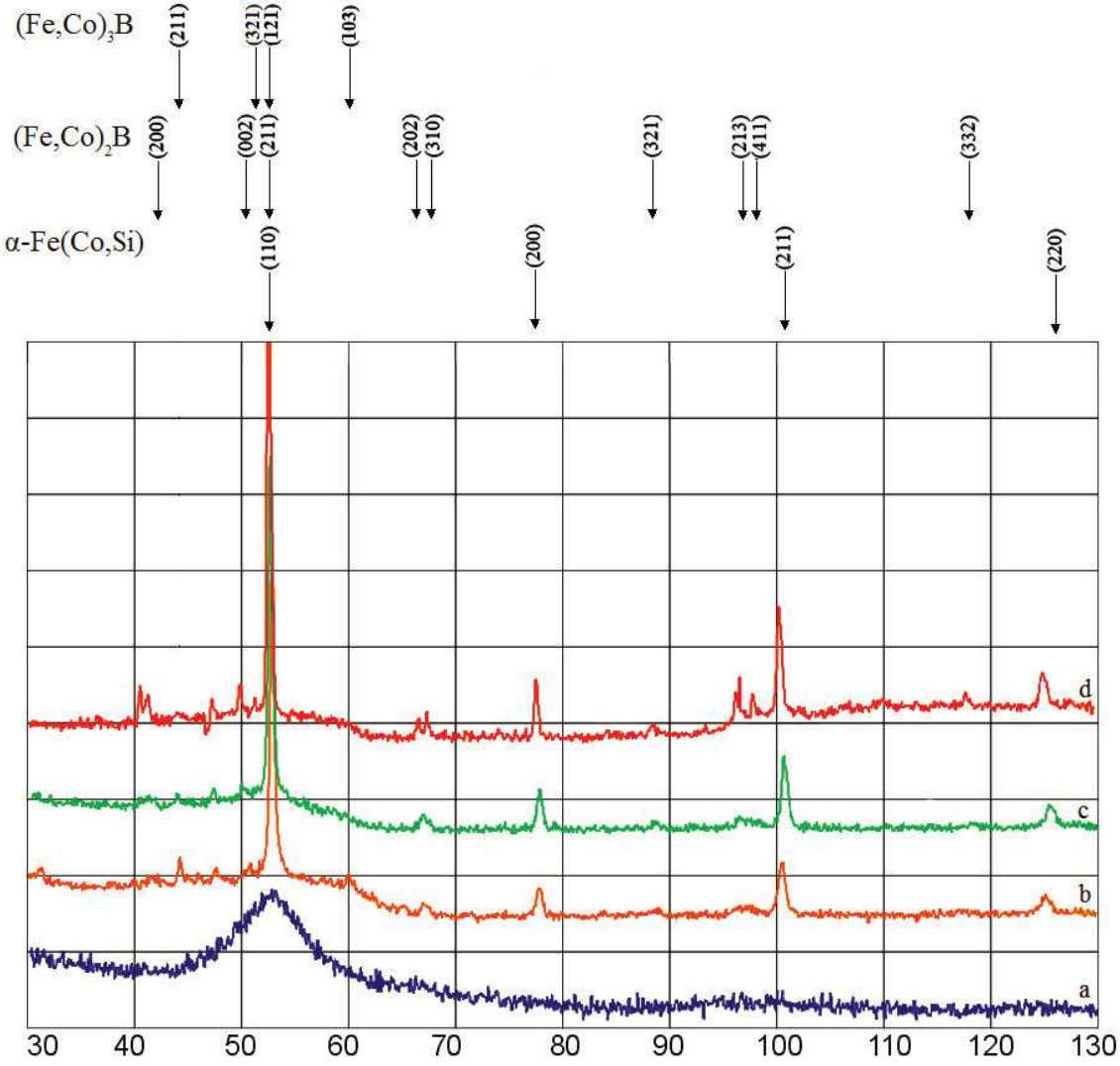


Рис. 3.18. Фрагменти дифрактограм (Co-K_α – випромінювання) від зразків сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після імпульсного лазерного нагріву з різною тривалістю імпульсу τ (потужність лазерного випромінювання 850 Вт): a – вихідний стан; b – 3,1 мс; c – 3,2 мс; d – 4 мс

боридів $(Fe,Co)_2B$ і $(Fe,Co)_3B$. Підвищення τ до 3,2 та 4 мс викликало певне зниження інтенсивності дифракційних максимумів від бориду $(Fe,Co)_3B$. Крім того, збільшення тривалості імпульсу викликало зростання параметра тетрагональності (табл.. 3.7).

Таблиця 3.7.

Фазовий склад сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після імпульсних лазерних нагрівів із потужністю випромінювання 700 та 850 Вт

Режими нагріву			Фазовий склад	Параметри ґратки		
				$(Fe,Co)_2B$		α-(Fe,Co,Si)
	τ, мс	P, Вт		*a*	*c*	*a*
Імпульсна лазерна обробка	3,90	700	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	0,514	0,419	0,2847
	4,00	700	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	0,513	0,421	0,2851
Імпульсна лазерна обробка	3,00	850	A			
	3,10	850	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	0,514	0,420	0,2852
	3,20	850	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	0,514	0,420	0,2852
	3,30	850	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	0,513	422	0,2849
	3,75	850	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	0,513	4,22	0,2849
	4,00	850	α-(Fe,Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	0,513	0,422	0,2847

Таким чином, в умовах ІЛН спостерігалась зміна механізму кристалізації із первинного на евтектичний. Про можливість такої зміни вказано в роботах [267, 273, 276, 284]. Крім того, формування бориду $(Fe,Co)_3B$ в умовах ІЛН, відсутність цієї фази після ізотермічних відпалів та значна різниця температури початку кристалізації при відпалах протягом 10 та 20 хвилин свідчить про те, що в умовах ізотермічних відпалів значну роль у процесі кристалізації відіграє дифузійне розшарування аморфної матриці.

Виходячи з наведених у таблицях 3.6 та 3.7 результатів, видно, що зростання параметра *c/a* бориду $(Fe,Co)_2B$ супроводжується зменшенням періоду ґратки α-твердого розчину. Очевидно, що зміна параметрів ґраток вказаних кристалічних фаз обумовлюється перерозподілом легуючих компонентів між цими фазами.

Металографічні дослідження зразків сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після термічних обробок показали (рис. 3.19), що мікроструктура зразків сплаву у всіх випадках має дуже дисперсний характер. Проте можна зазначити, що розміри структурних складових сплаву після ІЛН були дещо більшими, ніж після ізотермічних відпалів. Такий ефект може обумовлюватись тим, що згідно з літературними джерелами [16] при високих температурах переважну роль у процесах кристалізації відіграє лінійна швидкість росту кристалів, а не швидкість їх зародження (див. рис. 1.5). В умовах лазерного нагріву кристалізаційні процеси у сплаві $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ відбуваються при температурах, що значно перевищують температуру кристалізації при ізотермічних відпалах (про це свідчить значна різниця температур кристалізації при відпалах тривалістю 10 та 20 хвилин), тому стає можливим формування кристалів більшого розміру.

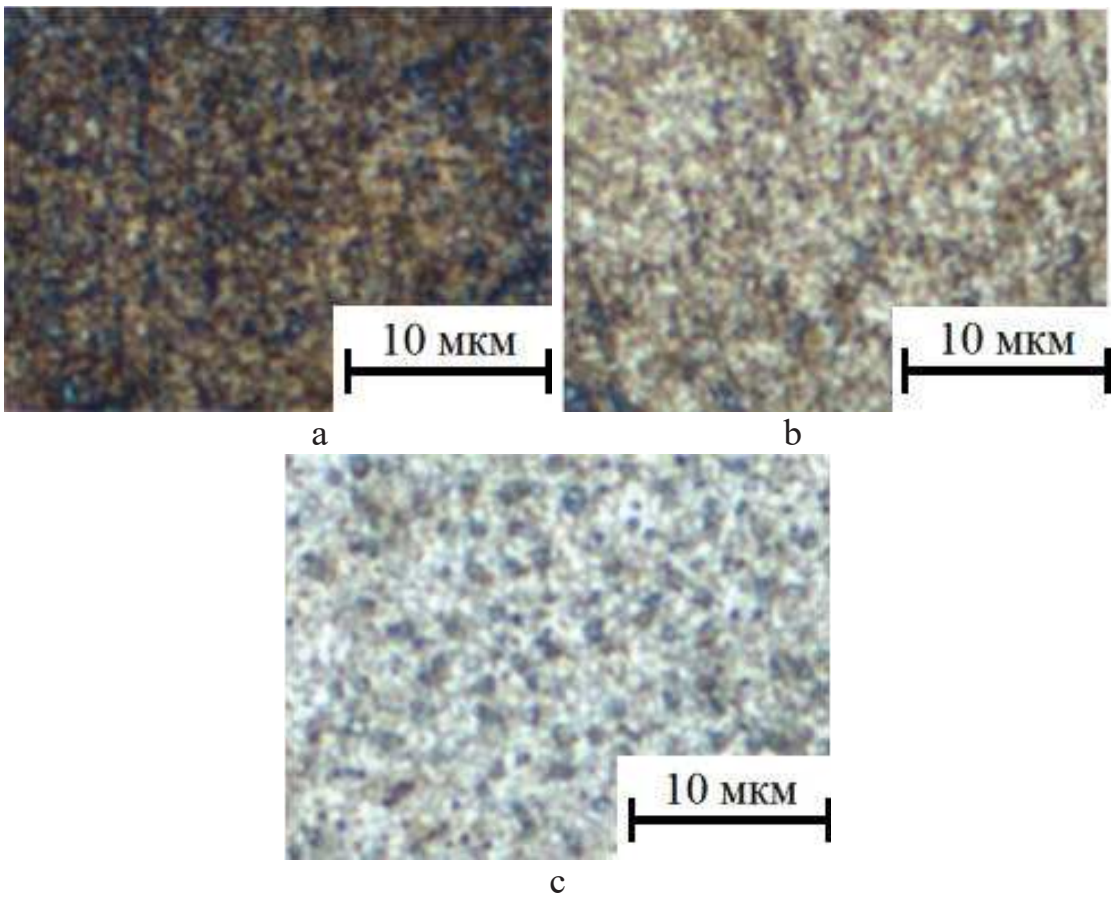


Рис. 3.19. Мікроструктура зразків сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після термообробок: a – ізотермічний відпал протягом 10 хвилин при температурі 1073 К; b – відпал при тій температурі 1073 К тривалістю 20 хвилин; c – ІЛН з потужністю 850 Вт та тривалістю імпульсів 4 мс

Узагальнюючи результати досліджень формування кристалічних фаз в різних АМС на основі системи Fe-Si-B при ізотермічних відпалах та імпульсних лазерних нагрівах та враховуючи результати досліджень наведених у роботах [129, 133-135, 289-295], можна відзначити, що порівняно незначна зміна хімічного складу АМС суттєво впливає на процеси фазоутворення при вказаних видах термічного впливу. Необхідно вказати, що при кристалізації в умовах ІЛН у більшості досліджуваних сплавів було зафіксоване формування стабільного бориду типу Fe_2B без формування метастабільного Fe_3B, а сформований фазовий склад, в цілому, був близьким до такого, який утворюється при повільному охолодженні відповідного

розплаву. В умовах ізотермічних відпалів формування метастабільних боридів типу Fe_3B частіше фіксувалося при порівняно невисоких температурах, при високих температурах відпалу відбувався частковий або повни розпад вказаних боридів з формуванням стабільних боридів. Така відмінність може пояснюватись тим, що в умовах ІЛН кристалізаційні процеси в АМС відбуваються при температурах, які значно перевищують температуру початку кристалізації в умовах повільних нагрівів. При високих температурах, які можуть перевищувати температуру склування, термодинамічний стан аморфного сплаву відрізняється від рівноважного термодинамічного стану менше, ніж при низьких температурах, тому в умовах ІЛН відбувається формування такого фазового складу, який наближений до рівноважного.

Крім того, було встановлено, що у всіх режимах ІЛН повна кристалізація сплавів $Fe_{80}Si_6B_{14}$ та $Fe_{78}Ni_1Si_9B_{12}$ не відбувалась, а сплав $Fe_{79}Si_7C_5B_9$ кристалізувався при досягненні порівняно високих значень густини потужності q. У той же час, сплави, що містять у своєму складі меншу кількість кремнію ($Fe_{81}Si_4C_2B_{13}$, $Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$, сплави системи Fe-B [289]) або більшу кількість ($Fe_{76}Si_{13}B_{11}$), ніж зазначені вище сплави, кристалізуються при ІЛН за вибуховим механізмом або «поступово» при порівняно невеликих значеннях q. Можна припустити, що вміст кремнію у сплавах системи Fe-Si-B у кількості ~ 6-9 ат.% є «критичним», при якому критерій (3.8), що пов’язує дифузійні константи, не виконується. У роботі [296] вказано, що при концентрації кремнію 5-10 ат.% аморфні сплави Fe-Si-B мають підвищену термічну стабільність, що може свідчити на користь висунутого припущення. Зазначимо, що у сплавах $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ та $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ кількість кремнію відповідає вказаному концентраційному інтервалу, але їхня кристалізація в умовах ІЛН відбувається «легко». Причиною такої невідповідності до висунутого припущення може бути наявність у складі таких сплавів порівняно великої кількості нікелю або кобальту.

Висновки до розділу 3

1. Швидкі лазерні нагріви внаслідок короткочасності імпульсу дозволяють досягати на поверхні зразків сплаву $Fe_{80}Si_6B_{14}$ температур, які перевищують температуру перитектичної реакції $Fe_2B \Leftrightarrow FeB + Fe$, і фіксувати аморфно-кристалічний стан типу «аморфна матриця + α-(Fe,Si) + FeB», що неможливо одержати при повільних нагрівах або ізотермічних відпалах.

2. Встановлено, що утворення пересиченого твердого розчину на основі заліза в умовах імпульсних лазерних нагрівів АМС $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ та $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ дозволяє знизити роль дифузійного розшарування при кристалізації, це забезпечує можливість кристалізації за вибуховим механізмом.

3. Показано, що імпульсний лазерний нагрів поверхні стрічки $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ з охолодженням протилежної поверхні водою дозволяє отримувати двошарові структури типу «аморфна матриця + α-(Fe,Si) – аморфна матриця» з регульованою товщиною аморфно-кристалічного шару.

4. На основі запропонованої моделі підтверджено можливість пкркбігу кристалізації аморфної металевої стрічки за вибуховим механізмом при швидкому нагріванні за допомогою імпульсного лазера. Встановлено співвідношення між константами дифузії, необхідне для перебігу кристалізації за вказаним механізмом.

5. Показано, що при кристалізації АМС типу Fe-Si-B в умовах ІЛН відбувається формування фазового складу, який є близьким до рівноважного, Це обумовлюється тим, що в умовах ІЛН, на відміну від ізотермічних відпалів, кристалізаційні процеси в АМС відбуваються при температурах більше наближених до температури рівноважної кристалізації розплаву.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ЛАЗЕРНИХ НАГРІВІВ НА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ТА КОБАЛЬТУ

Магнітом'які АМС системи метал-металоїд на основі заліза та кобальту широко застосовуються у сучасному виробництві різних пристроїв і виробів електронно-технічної промисловості. Більшість АМС у вигляді стрічок, одержаних методом ГРС, проходять технологічний цикл термообробки або термомагнітної обробки. Термічний вплив на дані матеріали, крім поліпшення магнітом'яких властивостей, може призводити до погіршення інших важливих фізичних властивостей, зокрема - до окрихчення аморфних стрічок. Тому актуальною прикладною задачею є розробка методів оптимізації фізичних властивостей аморфних феромагнітних стрічок без погіршення їх механічних характеристик.

Як відомо [4], причиною окрихчення АМС при термообробках, що не приводять до кристалізації, є процеси, перебіг яких контролюється дифузійним масопереносом. Тому зменшення тривалості термічної дії буде обмежувати негативний вплив термообробки на механічні властивості. Очевидно слід враховувати, що аналогічне обмеження стосуватиметься і зміни магнітних властивостей аморфних стрічок. З іншого боку температура початку кристалізації T_x аморфних сплавів суттєво залежить від параметрів термічного впливу – швидкості нагріву та часу відпалу. Підвищення швидкості нагріву приводить до зміщення температурного інтервалу кристалізації у бік більш високих температур [132]. Можна очікувати, що при нагрівах зі швидкостями, які є близькими до швидкостей гартування при виготовленні аморфних стрічок, температура T_x буде значно перевищувати температуру склування T_g. Таким чином стає можливою термообробка АМС в інтервалі T_g – T_x, а для деяких сплавів, що мають порівняно високу температуру Кюрі T_K, – і в інтервалі T_K – T_x. Очевидно, що за даних умов релаксаційні процеси будуть істотно відрізнятися від тих, які відбуваються

при нагрівах з невисокими швидкостями та при ізотермічних відпалах. Необхідні високі швидкості нагріву можуть бути досягнуті пропусканням через зразки коротких імпульсів струму [134], а також за допомогою імпульсної лазерної обробки. При цьому в режимах, що не приводять до кристалізації, тривалість термічного впливу є недостатньою для окрихчення аморфних стрічок. Крім того, дані робіт [267, 273, 276, 295], у яких показано суттєвий вплив високих швидкостей нагріву на формування кристалічних фаз, дають підстави припустити, що і закономірності зміни магнітних властивостей при високих швидкостях нагріву будуть не такими, як при повільних нагрівах. Використання лазерного, а не резистивного нагріву дає можливість відокремити ефекти, зумовлені термічним впливом і впливом індукованого магнітного поля. Виходячи з цього, були проведені дослідження впливу імпульсних лазерних нагрівів у докристалізаційних режимах на магнітні властивості аморфних стрічок системи перехідний метал-металоїд на основі заліза та кобальту [286, 297-303].

4.1. Вплив імпульсних лазерних нагрівів на магнітні властивості аморфного сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$

Лазерна обробка аморфного сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ проводилась розфокусованим пучком за допомогою імпульсного лазера з тривалістю імпульсів 4 мс та з густиною потужності випромінювання q = 18 МВт/м^2; діаметр пучка при цьому перевищував ширину аморфної стрічки. Нагрівання зразків виконувалось без прикладеного зовнішнього магнітного поля та з полем, що було створене постійними магнітами. Використовувалися три види орієнтації зовнішнього поля – перпендикулярно площині стрічки (перпендикулярне поле), паралельно довжині стрічки (поздовжнє поле) і паралельно її ширині (поперечне поле). Для зразків, які були оброблені без зовнішнього магнітного поля, частота проходження імпульсів варіювалася

від 1 до 3 Гц, що давало можливість змінювати як ступінь перекриття лазерних плям, так і максимальну температуру, що досягалася в зразках.

Динамічні петлі магнітного гістерезису одержували індукційним методом при частоті перемагнічування 500 Гц та орієнтації магнітного поля вздовж довжини аморфної стрічки. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ зразків вимірювалися за методом Фарадея на автоматизованому магнітометрі в температурному інтервалі $300 < T < 900$ К. Дослідження температурної залежності електричного опору $R(T)$ виконувалися за стандартним чотирьохзондовим методом у температурному інтервалі 77…400 К.

Встановлено, що ЛО без прикладеного зовнішнього магнітного поля практично не впливала на форму і параметри петель гістерезису зразків сплаву. Значення коерцитивної сили і залишкової намагніченості знаходилися в межах H_c = 23 ± 0,2 А/м і B_r = 0,14 ± 0,01 Тл, відповідно. Обробка в поздовжньому магнітному полі приводила до істотного зростання прямокутності петлі гістерезису (рис. 4.1). При цьому залишкова

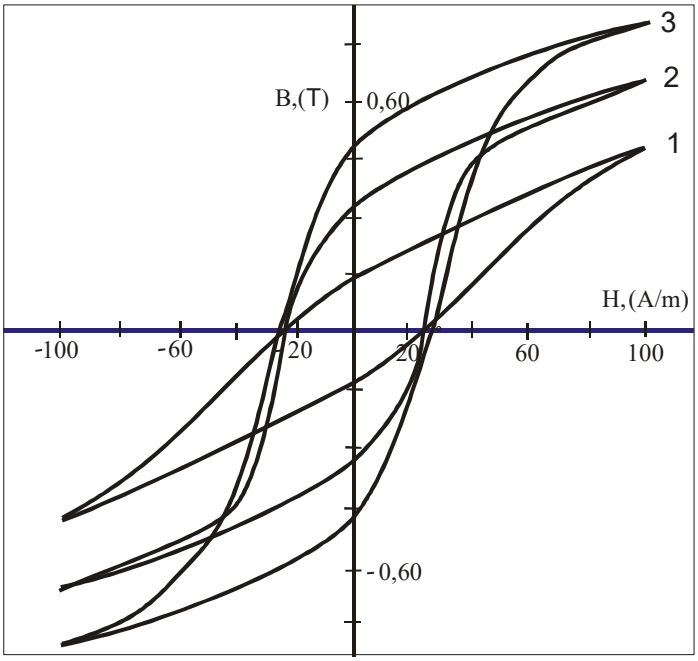


Рис. 4.1. Петлі магнітного гістерезису аморфної стрічки $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ після імпульсної ЛО в магнітному полі: 1 − вихідний стан; 2 − орієнтація поля вздовж ширини стрічки; 3 − орієнтація вздовж осі стрічки

намагніченість зростала до 0,48 Тл і дещо збільшувалася коерцитивна сила (25 А/м). Обробки в поперечному та в перпендикулярному магнітному полі також приводили до незначного зростання коерцитивної сили (до 25 А/м). Залишкова індукція в поперечному полі збільшувалася до 0,33 Тл, а в перпендикулярному – практично не змінювалася.

Вимірювання відносної магнітної сприйнятливості $\chi(T)/\chi(300)$ вихідного та оброблених зразків (рис. 4.2) також показали наявність змін

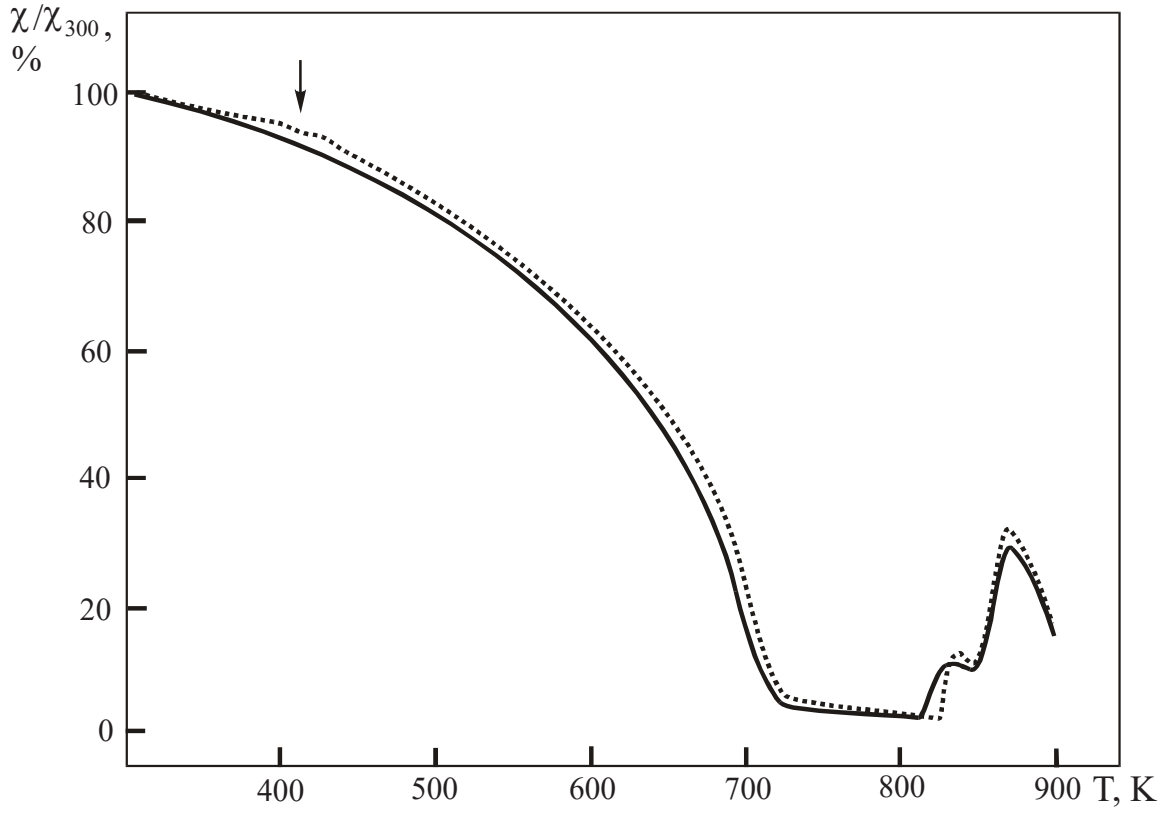


Рис. 4.2. Відносна магнітна сприйнятливість аморфної стрічки $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ при нагріві зі шидкістю 8 К/хв.: у вихідному стані – суцільна лінія; після ЛО з частотою 2 Гц – пунктирна лінія

після ЛО. У вихідних необроблених зразках при нагріванні до температури 690 К спостерігалося монотонне, яке описується законом Кюрі – Вейса, зниження намагніченості. Подальше підвищення температури приводило до зміни характеру ходу кривої $\chi(T)/\chi(300)$. При температурі 810 К починалася

двостадійна (первинна) кристалізація сплаву (описана в [267]), яка супроводжувалася ступінчастим підвищенням намагніченості.

Після лазерних обробок у всіх режимах на термомагнітних кривих з'являвся перегин в інтервалі температур від 370 К до 470 К, а температура початку кристалізації, яка визначається за температурою початку зростання значень $\chi(T)/\chi(300)$, змінювалася немонотонно. Крім того, на підставі отриманих результатів було визначено парамагнітну температуру Кюрі і величину локалізованого магнітного моменту. Встановлена кореляція між зміною T_x і температурою Кюрі (рис. 4.3) свідчила про прямий зв'язок між процесами, що викликають зміну зазначених параметрів.

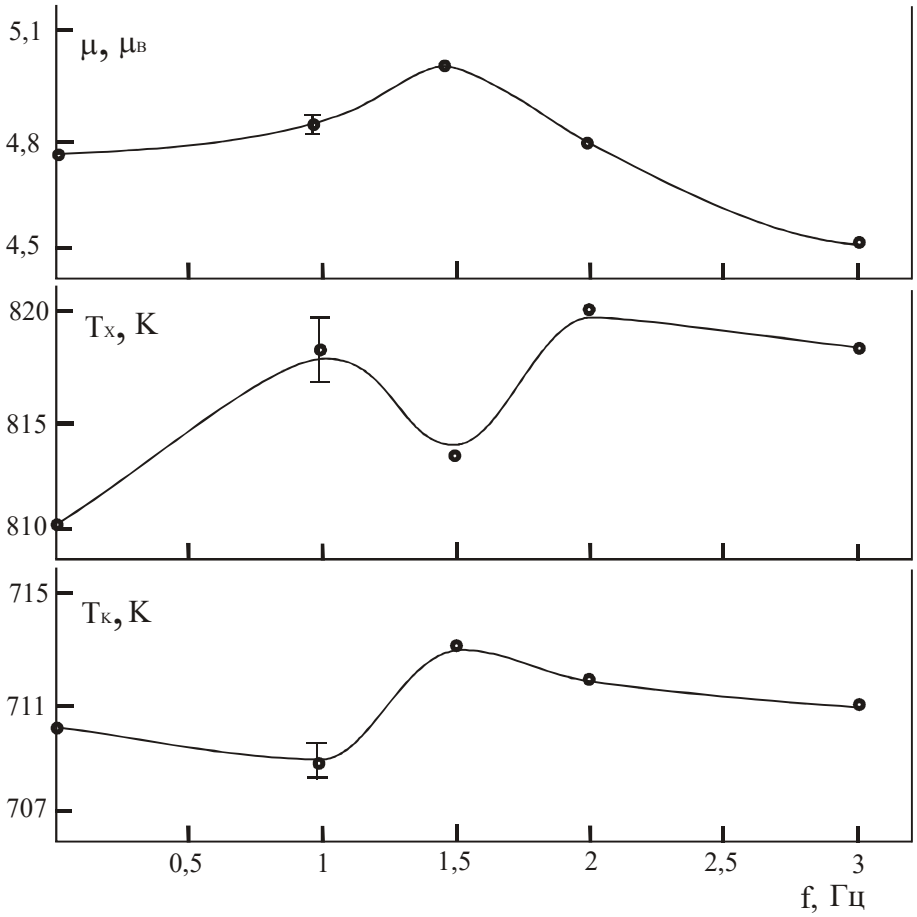


Рис. 4.3. Вплив частоти проходження імпульсів при ЛО стрічки $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ на температуру Кюрі (T_K), температуру початку кристалізації (T_x), і величину локалізованого магнітного моменту (μ)

Немонотонна залежність цих параметрів від частоти проходження лазерних імпульсів викликана, очевидно, як мінімум двома конкуруючими процесами еволюції структури магнітних кластерів. Одним з них може бути процес формування двох видів кластерів з різним типом ближнього порядку і магнітними характеристиками. Виходячи з даних фазового аналізу зразків, закристалізованих при ізотермічних відпалах та лазерних нагрівах [267], можна припустити, що такими кластерами є області з упорядкуванням, яке характерне для фаз α-Fe та Fe_2B, оскільки саме ці фази формуються під час кристалізації. Причому зі збільшенням частоти проходження лазерних імпульсів (а значить і з підвищенням максимальної температури при ЛО), характер структурних змін зміщувався у бік утворення кластерів, які відповідали фазі, що формується при більш високій температурі (Fe_2B).

Для того щоб отримати додаткову інформацію про процеси, які відбуваються при ЛО сплаву, було проведено магніторезистометричні дослідження зразків після обробки в магнітних полях з різною орієнтацією. Результати досліджень наведено в таблиці 4.1. Слід зауважити на істотному впливі режимів лазерних нагрівів та орієнтації магнітного поля при обробці на температурний коефіцієнт електроопору α, величина якого в усіх випадках зростала. Магнітоопір $\beta = (R_H - R_0)/R_0 * 100$ (%) визначався при перпендикулярній ($\beta_\perp$) і паралельній ($\beta_\parallel$) орієнтаціях магнітного поля. Як відомо [304], для доменної структури з хаотично орієнтованими доменами, відношення $\beta_\parallel/\beta_\perp = -2$. Значна відмінність експериментальних результатів від цього значення вказує на те, що вектори спонтанної намагніченості АМС для всіх досліджених зразків мають переважну орієнтацію. Згідно з [305], кут θ між напрямком переважної орієнтації намагніченості та віссю стрічки можна визначити із співвідношення $tg^2(\theta) = -(\beta_\parallel/\beta_\perp)$. Величину даного кута наведено в таблиці 4.1. Його значення є близькими до величини θ, визначеної в [305] для АМС $Fe_{80}B_{20-x}Si_x$. Найбільше значення θ відповідало зразкам, які оброблювались у полі, яке було орієнтоване перпендикулярно до осі стрічки.

Таблиця 4.1.

Результати магніторезистометричних досліджень АМС $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ після лазерної обробки

Орієнтація магнітного поля при ЛО і частота імпульсів	$\alpha_{300}\ 10^{-4}$, K^{-1}	$\beta_{\perp}$, %	$\beta_{\parallel}$, %	$\beta_{\parallel}$- $\beta_{\perp}$, %	θ^{o}
вихідний	1,71	-0,196	0,080	0,276	32,6
без поля, 2 Гц	2,57	-0,173	0,102	0,275	37,5
поздовжня, 2 Гц	2,51	-0,203	0,083	0,291	32,6
поперечна, 2 Гц	2,80	-0,127	0,126	0,253	44,9
перпендикулярна площині, 2 Гц	1,99	-0,138	0,112	0,250	42,0

Згідно з [306], причиною виникнення анізотропної величини магнітоопору для феромагнетиків є спін-орбітальна взаємодія, яка і обумовлює виникнення феромагнітної анізотропії опору (FAR), в тому числі і для АМС [307]. Чисельно FAR=$(\rho_{\parallel}-\rho_{\perp})/\rho$ [307], а при малих значеннях β FAR визначається з виразу FAR=$\beta_{\parallel}-\beta_{\perp}$. Значення $\beta_{\parallel}-\beta_{\perp}$, наведено в таблиці 4.1. Оскільки значення FAR не залежить від доменної структури, а визначається відношенням опорів, що вносяться електронами різних спінових орієнтацій, то згідно з наведеними в таблиці даними випливає, що зміни $\beta_{\parallel}-\beta_{\perp}$ викликаються можливими атомними перебудовами при ЛО і відповідними змінами електронної структури. Зокрема дослідження магнітоопору АМС $Fe_{80}B_{20-x}Si_x$ та впливу на нього термомагнітної обробки [308] показує, що значення FAR (а не самі значення $\beta_{\parallel}$ та $\beta_{\perp}$) є практично постійною величиною для будь-якої орієнтації H при термообробці в докристалізаційному інтервалі

температур. При подальшому збільшенні температури значення FAR змінюється [308]. Зокрема вважається [309], що FAR~μ^n, де μ − ефективний магнітний момент атома. Таким чином збільшення частки кластерів α-Fe має збільшувати μ, а відповідно і FAR.

Аналіз результатів вимірювань параметрів $\beta_{//}-\beta_{\perp}$ і θ після ЛО дав можливість якісно пояснити зміни величини залишкової намагніченості B_r змінами величини кута θ і збільшенням частки кластерів зі структурою, близькою до структури α-Fe, що мають більший магнітний момент у порівнянні з кластерами близькими за структурою до фази Fe_2B. Зокрема лазерний нагрів без магнітного поля практично не впливав на величину B_r, оскільки збільшення частки кластерів α-Fe супроводжувалося збільшенням кута переважної орієнтації. Аналогічно можна пояснити зростання B_r й у випадку ЛО в поздовжньому магнітному полі. Протиріччя, яке полягає в тому, що після лазерних нагрівів у поперечному магнітному полі значення θ зростало до 44,9°, а B_r також збільшилася, обумовлено визначенням кута θ в площині вісь стрічки−нормаль до поверхні. У даному випадку коректно розглядати параметр магнітної анізотропії та кут θ, що визначаються у вимірюваннях при орієнтації магнітного поля уздовж осі стрічки і уздовж ширини стрічки.

Запропонований механізм дозволяє якісно пояснити зміну магнітних властивостей АМС, однак він невзмозі пояснити їх кількісно. Зміна співвідношення між різними типами кластерів, яка проявляється в певній зміні температури початку кристалізації та величини температурного коефіцієнта електроопору, не може бути причиною більше ніж триразового збільшення залишкової намагніченості, яке спостерігалося після ЛО в поздовжньому магнітному полі. Проведені дослідження свідчили про виникнення одноосної магнітної анізотропії, яка відповідала напрямку прикладеного при обробці зовнішнього поля. Крім того, можна стверджувати, що цей ефект не може бути поясненим виникненням розтягуючих механічних напружень, які могли бути викликаними

кристалізацією поверхневих шарів стрічок (як зазначено у [310]). Магнітна анізотропія в цьому випадку виникала б і при лазерних нагрівах без зовнішнього магнітного поля. З іншого боку, механізм наведення магнітної анізотропії в аморфних стрічках, суть якого згідно з [1], полягає у виникненні анізотропії атомних пар внаслідок перебігу термічно активованих процесів (дифузії), також не може бути єдиною причиною виникнення спостережуваного ефекту. Анізотропія, яка виникає за цим механізмом, за час імпульсного лазерного нагріву (4 мс) повинна бути мізерно малою і практично не впливати на магнітні властивості стрічок, оскільки дифузійні процеси за цей час не встигали отримати достатнього розвитку. Ті ж причини обмежують ступінь впливу ЛО на особливості кластерної будови аморфного сплаву. Відзначимо, що основний фактор, який відрізняє лазерний нагрів АМС від звичайних відпалів − це локальність термічного впливу. Тому пояснення змін магнітних властивостей аморфної стрічки, які спостерігалися експериментально, необхідно шукати виходячи із такої особливості процесу ЛО. На підставі цього можна феноменологічно запропонувати наступний механізм виникнення магнітної анізотропії при лазерних нагрівах у магнітному полі, не відмовляючись повністю від ствердження того, що вона обумовлена анізотропією атомних пар. Імпульсний лазерний нагрів поверхні аморфних стрічок з подальшим охолодженням супроводжується виникненням значних градієнтів температур [253], а, отже, і значних плоских напружень, обумовлених різним ступенем термічного розширення, нагрітих до різних температур шарів тонкої стрічки. У свою чергу, зазначені напруження можуть частково релаксувати за рахунок локальних переміщень атомів. Очевидно, що ймовірність розташування атомних пар відповідно до орієнтації зовнішнього магнітного поля буде більшою. Таким чином, при ЛО може виникнути анізотропія розташування атомних пар, але істотну роль у їх виникненні відіграватимуть не дифузійні процеси, а термічні напруження, що виникають.

4.2. Вплив імпульсних лазерних нагрівів на магнітні властивості аморфного сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$

За об'єкти досліджень були обрані зразки промислової аморфної стрічки $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ (30КСР), одержаної методом ГРС. Товщина стрічки складала 35 мкм. Лазерну обробку виконували з густиною потужності випромінювання 18 МВт/м^2 і 23 МВт/м^2. Нагрівання зразків виконувалось без прикладеного зовнішнього магнітного поля і в полі з різною орієнтацією, створеному постійними магнітом. Для зразків, оброблених без магнітного поля, частота проходження імпульсів становила 1, 1,5 і 2 Гц.

Встановлено [298], що лазерна обробка з густиною потужності випромінювання 18 МВт/м^2 без накладення зовнішнього магнітного поля практично не впливала на форму і параметри петель гістерезису зразків сплаву. Значення коерцитивної сили і залишкової індукції знаходилися в межах H_c = 30,0 ± 0,5 А/м і B_r = 0,30 ± 0,01 Тл, відповідно. Обробка в поздовжньому магнітному полі приводила до зміни петлі гістерезису (рис. 4.4). При цьому залишкова індукція зростала до 0,38 Тл і дещо підвищувалась коерцитивна сила (32 А/м). Обробка в поперечному магнітному полі приводила лише до незначного зменшення залишкової індукції (0,29 Тл) і деякого зростання значення H_c (до 31 А/м). Обробка в перпендикулярному магнітному полі викликала практично таку ж зміну магнітних властивостей, що й лазерний нагрів у поздовжньому магнітному полі (B_r = 0,40 Тл). Таким чином у всіх випадках спостерігалося незначне підвищення значень коерцитивної сили. Характер же зміни залишкової індукції істотно відрізнявся від такого для раніше дослідженого сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ [297], де лазерні обробки і в поперечному, і в поздовжньому полі приводили до зростання величини B_r, а в перпендикулярному до площини стрічки - до її зменшення.

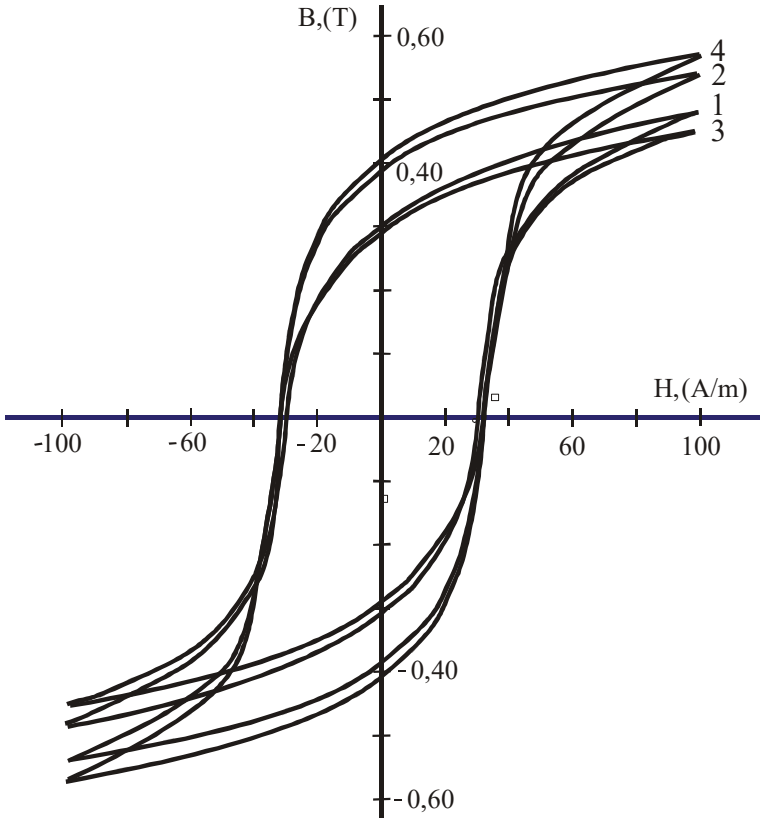


Рис. 4.4. Петлі магнітного гістерезису аморфної стрічки 30КСР після імпульсної ЛО в магнітному полі: 1 − вихідний стан; 2 – орієнтація поля вздовж осі стрічки; 3 – орієнтація поля вздовж ширини стрічки; 4 – орієнтація поля перпендикулярно площині стрічки

Необхідно зазначити, що ЛО зразків стрічки 30КСР у магнітному полі зі збільшеною до 23 МВт/м^2 густиною потужності мала такий же вплив на магнітні властивості, що й ЛО з q = 18 МВт/м^2. Крім того, повторна лазерна обробка зразків зі зміненою орієнтацією магнітного поля (у порівнянні з попередньою обробкою) мало впливала на їхні магнітні властивості. Таким чином, істотно впливала на магнітні властивості зразків лише перша ЛО, що свідчило про незворотність зміни магнітних властивостей при цьому.

Вимірювання відносної магнітної сприйнятливості $\chi(T)/\chi(300)$ вихідного і оброблених зразків (рис. 4.5) також показали наявність змін після ЛО. У вихідних необроблених зразках при нагріванні до температури 600 К спостерігалося монотонне, що описується законом Кюрі-Вейсса, зниження

намагніченості. Подальше підвищення температури приводило до зміни характеру ходу кривої $\chi(T)/\chi(300)$: при температурі 760 К починалася кристалізація сплаву, що супроводжувалося зростанням величини $\chi(T)/\chi(300)$, викликане утворенням кристалічних фаз з високими температурами Кюрі [311].

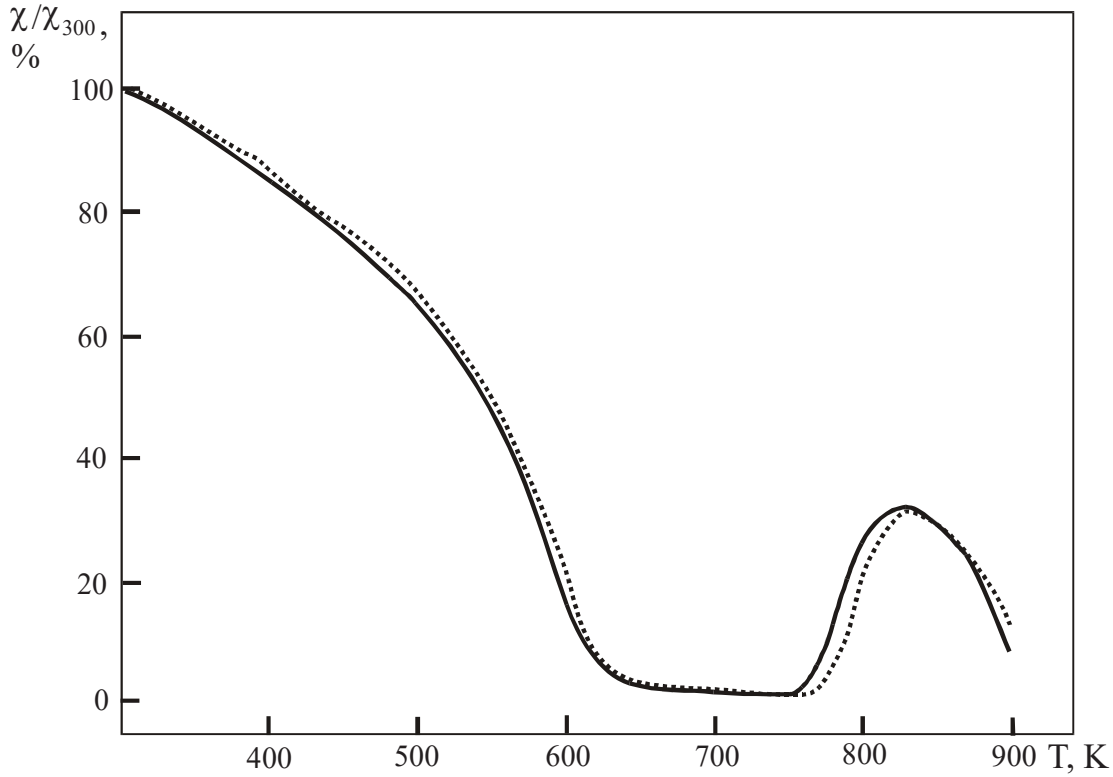


Рис. 4.5. Відносна магнітна сприйнятливість аморфної стрічки 30КСР при нагріванні зі швидкістю 8 К/хв: у вихідному стані – суцільна лінія; після ЛО в перпендикулярному до площини стрічки магнітному полі – пунктирна лінія

Після лазерних обробок у всіх режимах на термомагнітних кривих з'являвся перегин в інтервалі температур від 440 К до 480 К, а температура початку кристалізації, яка визначалася за температурою початку зростання значень $\chi(T)/\chi(300)$, зростала приблизно на 10 К. З аналізу отриманих результатів у парамагнітній області було визначено парамагнітну температуру Кюрі і величину локалізованого магнітного моменту.

Встановлено, що температура Кюрі в початковому стані була рівною 613 К і залишалася майже незмінною після лазерних нагрівів у різних режимах. Величина локалізованого магнітного моменту зі зростанням частоти проходження імпульсів при ЛО монотонно зростала від 4,49 μ_B в початковому стані до 4,58 μ_B після обробки з частотою 2 Гц.

Для отримання додаткової інформації про процеси, які відбуваються при ЛО сплаву, були проведені дослідження магніторезистивного ефекту після обробки в магнітних полях з різною орієнтацією. Результати досліджень наведено в таблиці 4.2. Слід відзначити істотний вплив режимів лазерних нагрівів і орієнтації магнітного поля на температурний коефіцієнт електроопору α, величина якого при обробці в поздовжньому і поперечному полі зростала. Значні відмінності експериментальних результатів від значення $\beta_{//}/\beta_{\perp} = -2$ вказує на те, що вектори спонтанної намагніченості АМС для всіх досліджених зразків мали переважну орієнтацію. Величина θ наведена в таблиці 4.2. Значення θ є близьким до величини, визначеної в [305, 297] для АМС $Fe_{80}B_{20-x}Si_x$ і $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$. Найменше значення θ відповідало зразкам, які пройшли ЛО в полі, орієнтованому перпендикулярно площині стрічки, що свідчило про істотну зміну напрямку осі наведеної магнітної анізотропії. Згідно з наведеними в таблиці даними FAR випливає, що ЛО даного сплаву приводить до незначних змін електронної структури.

Таким чином для всіх зразків, окрім обробленого в поздовжньому полі, спостерігалася якісна кореляція між значеннями θ і величиною залишкової індукції: великим значенням кута між напрямком переважної орієнтації намагніченості і віссю стрічки відповідали менші значення B_r. ЛО в поздовжньому полі приводила до істотної зміни залишкової індукції і до незначного підвищення θ, що може бути обумовлено невідповідністю осі анізотропії, яка виникала при ЛО в магнітному полі, з напрямком зовнішнього поля. Так найбільш близькою до осьової анізотропії була

Таблиця 4.2.

Результати магніторезистометричних досліджень АМС 30КСР після лазерної обробки

Орієнтація магнітного поля при ЛО та частота імпульсів	B_r, Тл	$\alpha_{100}\ 10^{-4}$, K^{-1}	$\alpha_{300}\ 10^{-4}$, K^{-1}	$\beta_\perp$, %	$\beta_\parallel$, %	$\beta_\parallel - \beta_\perp$, %	θ^o
вихідний	0,30	2,3	1,5	-0,147	0,087	0,234	38,0
поздовжня, 2 Гц	0,38	6,2	3,5	-0,146	0,090	0,236	38,1
поперечна, 2 Гц	0,29	7,6	3,8	-0,122	0,098	0,220	41,9
перпендикулярна площині, 2 Гц	0,40	1,7	1,7	-0,140	0,093	0,223	32,9

анізотропія, яка виникала після ЛО в полі, нормальному до площини стрічок, що істотно відрізняється від результатів, наведених в [297]. Виходячи з отриманих значень B_r і θ між напрямком поля при обробці і напрямком магнітної анізотропії, що виникає, можна сформулювати наступні закономірності: при ЛО в перпендикулярному полі виникає переважно осьова анізотропія; при ЛО в поздовжньому полі − анізотропія поперек стрічки; при ЛО в поперечному полі − анізотропія, нормальна до площини стрічки. У роботі [312] показано, що в кристалічних сплавах $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ з тетрагональною ґраткою можливим є існування двох типів напрямку осі легкого намагнічування в залежності від температури − уздовж тетрагональної осі і в базисній площині. Якщо припустити, що зазначена

закономірність поширюється і на кластери в АМС зі структурою, близькою до структури боридів типу $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$, то встановлена кореляція між напрямом магнітного поля при ЛО і магнітною анізотропією знаходить просте пояснення: в процесі лазерного нагрівання зразків аморфної стрічки виникає анізотропія уздовж прикладеного зовнішнього поля, а при зниженні температури відбувається поворот осі легкого намагнічування.

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

4.3. Вплив імпульсних лазерних нагрівів на магнітні властивості аморфного сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$

На відміну від АМС $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ та $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$, сплав $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ (84КХСР), особливості кристалізації якого в умовах ІЛН висвітлено в роботі [276], має практично нульову магнітострикцію [313], тому гартівні напруження повинні відігравати значно меншу роль у формуванні комплексу його магнітних властивостей.

Лазерна обробка та визначення магнітних характеристик сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ виконувались за тими ж методиками, що і для сплавів на основі заліза.

У вихідному стані зразки мали досить вузьку петлю гістерезису (рис. 4.6). Величина залишкової індукції B_r при частоті перемагнічування 500 Гц складала 0,16 Тл, а величина коерцитивної сили H_c – 10,8 А/м [299].

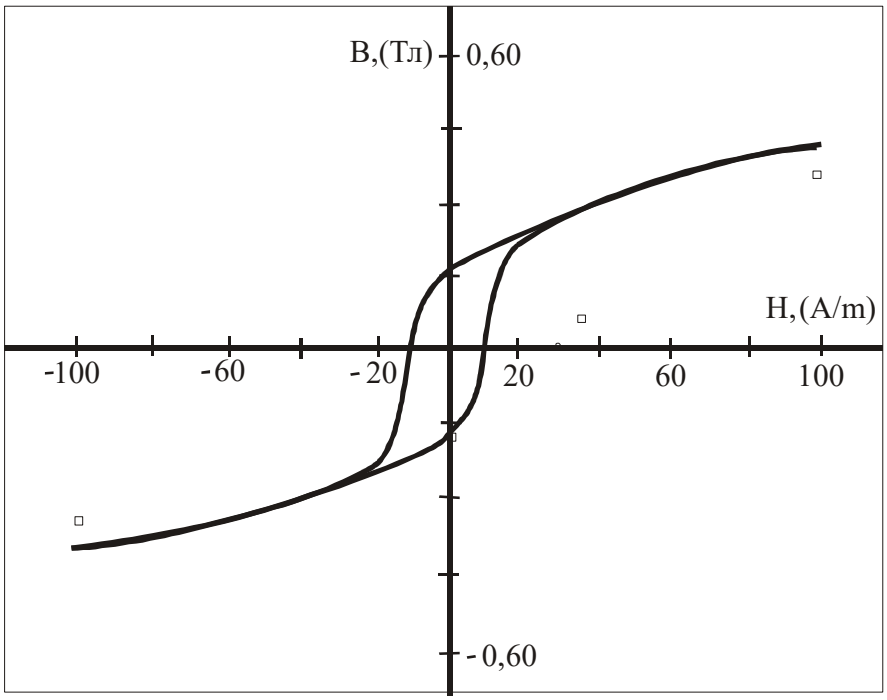


Рис. 4.6. Залежність $B(H)$ для вихідного зразка сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ при частоті перемагнічування 500 Гц

Слід зазначити, що вигляд петлі гістерезису вихідних зразків характерний для сплавів, у яких є значна складова перпендикулярної до площини зразка анізотропії. Це, в свою чергу, приводить до виходу намагніченості з площини зразка. Відзначимо також той факт, що для вихідних зразків у досліджуваному інтервалі магнітних полів насичення намагніченості не було досягнуто. Це також може бути пов'язане з тим, що у вихідних аморфних зразках велику роль грають ділянки зразка з виходом намагніченості з його площини. Такі ділянки зразків перемагнічуються в досить сильних магнітних полях.

Високий коефіцієнт прямокутності петлі гістерезису вихідного зразка згідно із [314] свідчив про те, що основним механізмом перемагнічування сплаву на початковому етапі є процес зміщення доменних границь, а процес обертання намагніченості є переважним лише при H >30 А/м.

Як видно з таблиці 4.3, імпульсні лазерні нагріви в різних режимах практично не впливали на магнітні властивості досліджуваних зразків.

Таблиця 4.3.

Магнітні характеристики сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ після імпульсних лазерних нагрівів без зовнішнього магнітного поля

Режими ІЛН	Вихідний стан	q = 16 МВт/м^2 1 Гц, вільна поверхня	q = 16 МВт/м^2 1 Гц, контактна поверхня	q = 12 МВт/м^2 5 Гц, контактна поверхня	q = 16 МВт/м^2 2 Гц, 5 разів контактна поверхня
Hc, А/м	10,8	10,8	10,8	10,8	10,4
B_r, Тл	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15
B_{100}, Тл	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43

Імпульсна лазерна обробка в поздовжньому магнітному полі з густиною потужності q = 9 МВт/м^2 і частотою імпульсів 5 Гц, привела до істотних змін петлі гістерезису. При сталій коерцитивній силі залишкова намагніченність зросла до 0,20 Тл, а намагніченість у полі 100 А/м (B_{100}) зросла від 0,43 до 0,45 Тл (рис. 4.7).

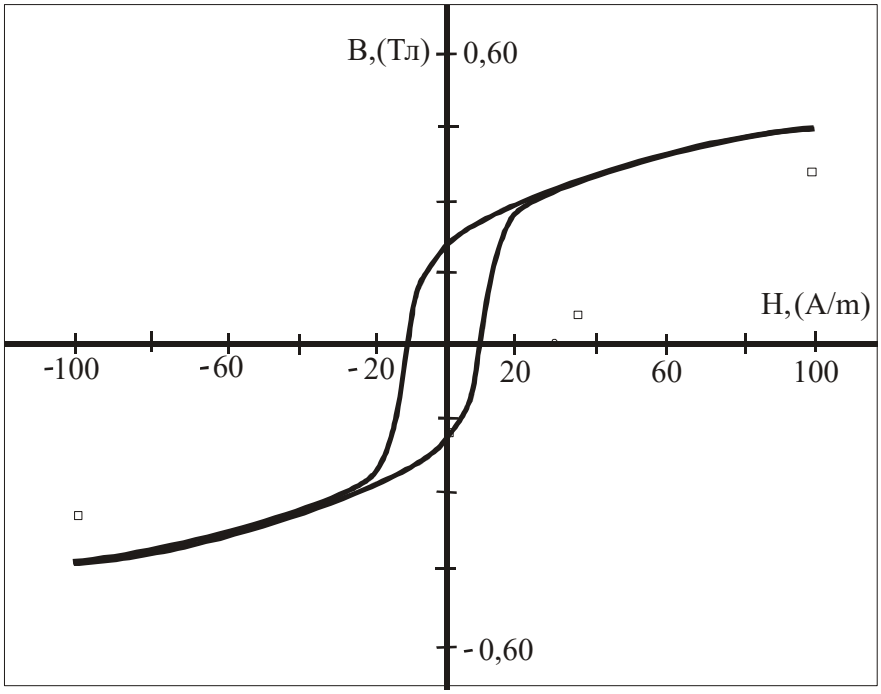


Рис. 4.7. Залежність $B(H)$ після лазерної обробки (q = 9 МВт/м^2, частота імпульсів при ІЛН 5 Гц) аморфного сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ у поздовжньому магнітному полі

Збільшення густини потужності лазерної обробки до 12 МВт/м^2 в поздовжньому магнітному полі приводило до зростання B_r до 0,26 Тл, а B_{100} до 0,48 Тл (рис. 4.8). Зростання залишкової намагніченності після лазерного нагріву в поздовжньому магнітному полі свідчило про те, що роль обертання намагніченності відіграє меншу роль ніж для вихідного зразка. Підвищення густини потужності до 15 МВт/м^2 призводило до кристалізації зразків, при цьому вони деформувались і вимірювання виконати було неможливо.

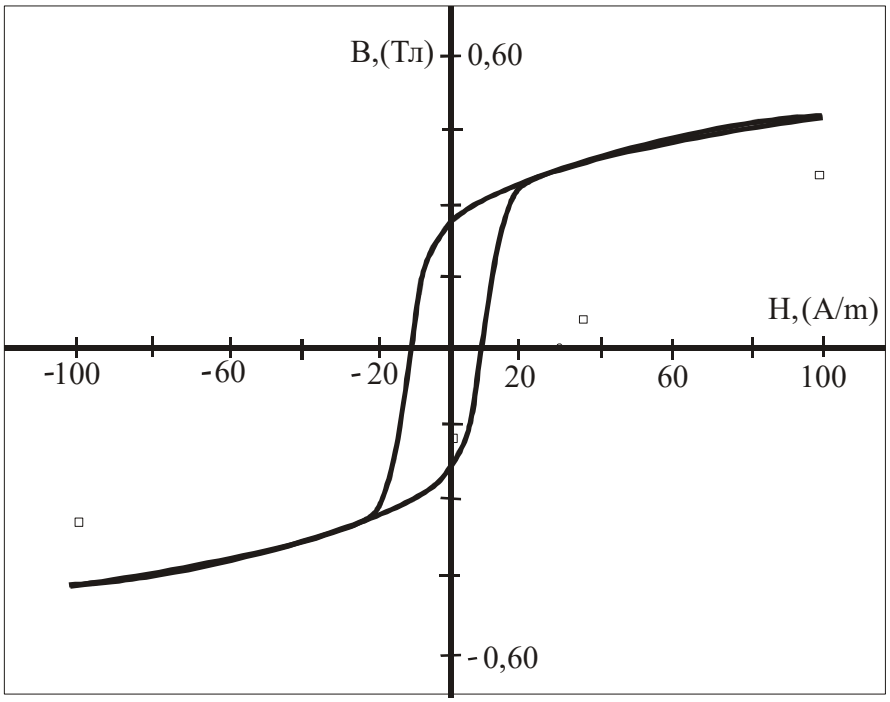


Рис. 4.8. Залежність $B(H)$ після лазерної обробки аморфного сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ у поздовжньому магнітному полі (q = 12 МВт/м^2, частота 5 Гц)

Зміна направленості магнітного поля на поперечний напрямок при імпульсній лазерній обробці з q = 12 МВт/м^2 викликало таку ж зміну петлі гістерезису як і обробка в поздовжньому полі з q = 9 МВт/м^2 (рис. 4.9). При цьому, як і у попередніх випадках, коерцитивна сила залишалась незмінною.

Зменшений ефект впливу лазерної обробки в поперечному полі, у порівнянні з обробкою в поздовжньому полі, очевидно обумовлений виникненням магнітної анізотропії з віссю легкого намагнічування орієнтованої вздовж ширини стрічки. У той час, як у поздовжньому полі вісь легкого намагнічування паралельна до довжини стрічки.

Лазерна обробка аморфної стрічки в перпендикулярному до площини стрічки полі (q = 12 МВт/м^2, частота 5 Гц) призводить до певного зниження

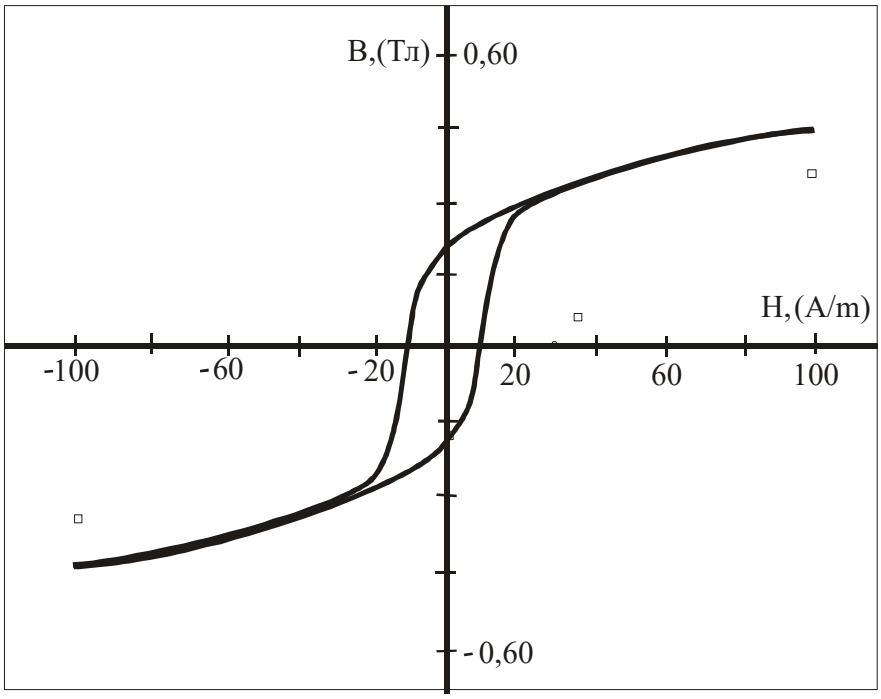


Рис. 4.9. Залежність $B(H)$ після лазерної обробки аморфного сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ у поперечному магнітному полі (q = 12 МВт/м^2, частота 5 Гц)

залишкової намагніченості до 0,13 Тл при незмінній коерцитивній силі (рис. 4.10).

Як було зазначено, досліджуваний аморфний сплав відноситься до матеріалів із практично нульовою магнітострикцією, тому гартівні напруження не дають суттєвого внеску у величину коерцитивної сили. Враховуючи те, що тривалість імпульсного лазерного нагріву недостатня для перебігу процесів дифузії на значні відстані, тобто відстані, які значно перевищують міжатомні, можна стверджувати, що імпульсна лазерна обробка практично не впливає на фактори, які обумовлюють величину коерцитивної сили (поверхневі та об'ємні дефекти). Виходячи з цього і знаходить пояснення той факт, що імпульсний лазерний нагрів сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ у докристалізаційних режимах без прикладеного магнітного

поля так і з магнітним полем, практично не викликає зміни коерцитивної сили.

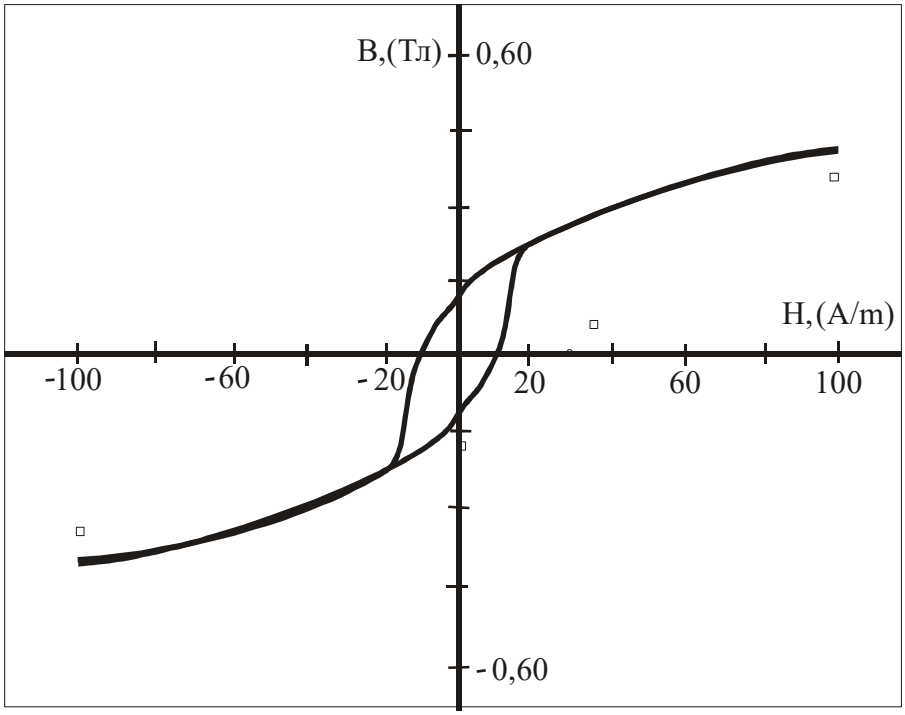


Рис. 4.10. Залежність $B(H)$ після лазерної обробки сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ у перпендикулярному до площини стрічки магнітному полі (q = 12 МВт/м^2, частота імпульсів 5 Гц.)

При виготовлені аморфних стрічок методом спінінгування виникають значні градієнти температур напрямлені перпендикулярно до площини стрічки, які з'являються внаслідок різних швидкостей охолодження вільної та контактної поверхонь. Твердіння стрічки в таких умовах супроводжується появою значних механічних напружень та анізотропії матеріалу в напрямку градієнту температур. Оскільки лазерна обробка в полях паралельних площині стрічки приводить до зростання залишкової намагніченості, а при обробці в полі перпендикулярному до площини, залишкова намагніченість дещо зменшується, можна припустити, що вихідна аморфна стрічка мала магнітну анізотропію з віссю легкого намагнічування перпендикулярною до

площини стрічки. Тобто, магнітна анізотропія співпадає з напрямком градієнту температур при виготовленні стрічки.

Той факт, що вплив імпульсної лазерної обробки в магнітному полі на магнітні властивості сплаву $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ з нульовою магнітострикцією та магнітострикційного сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ носить однаковий характер, свідчить про наступне: механізм впливу ІЛН у докристалізаційному інтервалі температур на магнітні властивості полягає, в основному, у виникненні анізотропії атомних пар за рахунок релаксації механічних напружень, а не у самій зміні механічних напружень.

4.4. Вплив наведених механічних напружень при імпульсних лазерних нагрівах на магнітні властивості аморфного сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$

Для перевірки гіпотези про наведення магнітної анізотропії в АМС при ІЛН в магнітному полі за рахунок релаксації гартівних та термічних напружень біло досліджено вплив наведених напружень розтягу при ІЛН на магнітні властивості сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$.

Напруження розтягу вздовж осі аморфної стрічки створювались механічно. Лазерна обробка аморфного сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ проводилась у тих же режимах, які вказані у підрозділі 4.1. Частота перемагнічування при вимірюваннях становила 1000 Гц.

Одержану петлю магнітного гістерезису аморфного сплаву $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ у вихідному стані наведено на рисунку 4.11 ($\sigma = 0$). Видно, що петля має *f*-подібну форму із залишковою намагніченістю 0,14 Тл та коерцитивною силою 27 А/м, максимальна відносна магнітна проникність становила μ_{max}= 2200. Крім того, були проведені вимірювання магнітних властивостей вихідної аморфної стрічки в механічно напруженному стані (рис. 4.11). Із зміною навантаження від $\sigma = 4{,}5\cdot10^7$ Па до $\sigma = 1{,}35\cdot10^8$ Па петлі гістерезису набували більш прямокутної форми, тобто відбувалось поступове збільшення залишкової намагніченості B_r від 0,33 до 0,57 Тл, а максимальна магнітна

проникність зростала від 3620 до 5300. Зауважимо, що коерцитивна сила практично не змінювалась і становила 27 ± 1 А/м.

Подальші дослідження магнітних властивостей аморфної стрічки проводились після лазерної обробки стрічки в механічно напруженому стані.

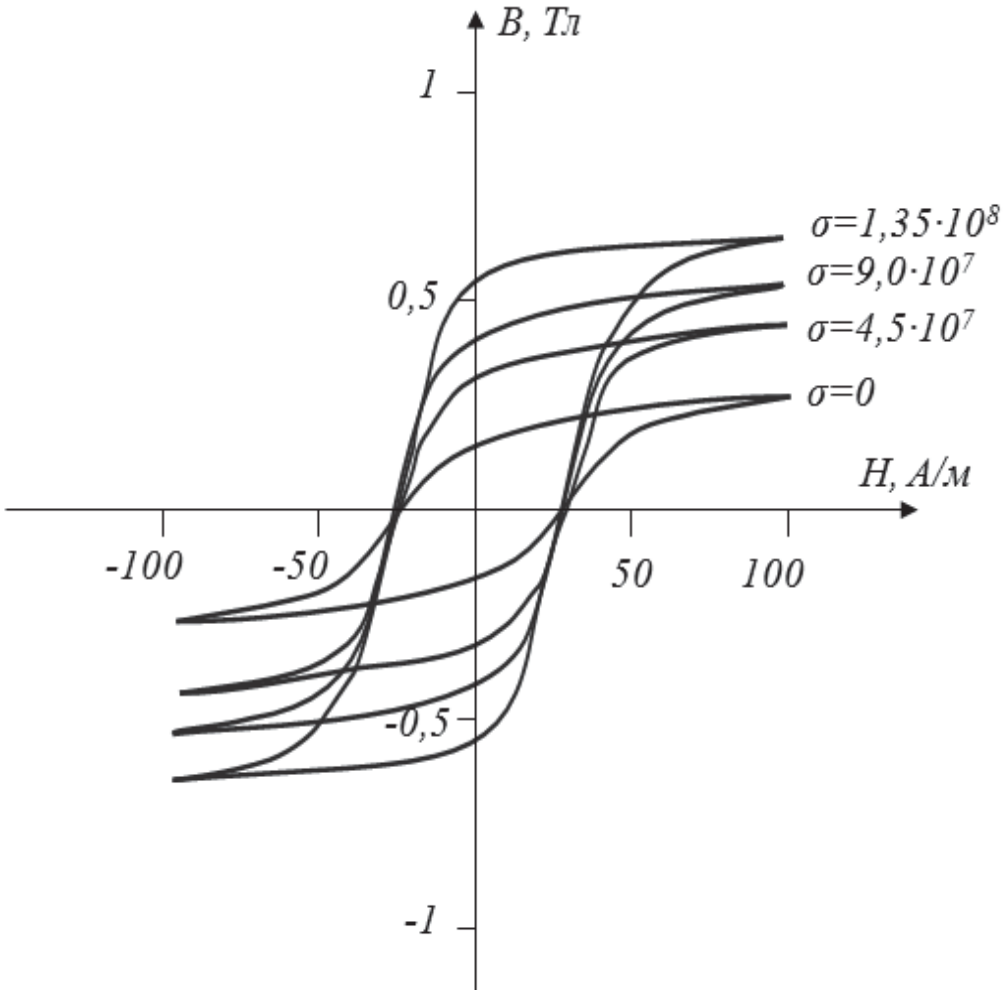


Рис. 4.11. Залежність форми петлі гістерезису стрічки АМС $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ від величини наведених осьових механічних напружень (σ, Па)

На рисунку 4.12 наведені петлі гістерезису аморфного сплаву, одержані від зразків АМС після лазерної обробки стрічки з напруженням $\sigma = 4{,}5 \cdot 10^7$ Па.

Вимірювання проводились як без прикладених механічних напружень, так і з наведеними напруженнями. Видно, що із наведенням механічних напружень при магнітних вимірюваннях, петля змінює свою форму з *f*-подібної до більш прямокутної, як і у зразків без лазерної обробки. Проте

слід зазначити, що у зразків після ІЛН з напруженням σ = 4,5·10^7 Па, помітно збільшилось значення залишкової намагніченості.

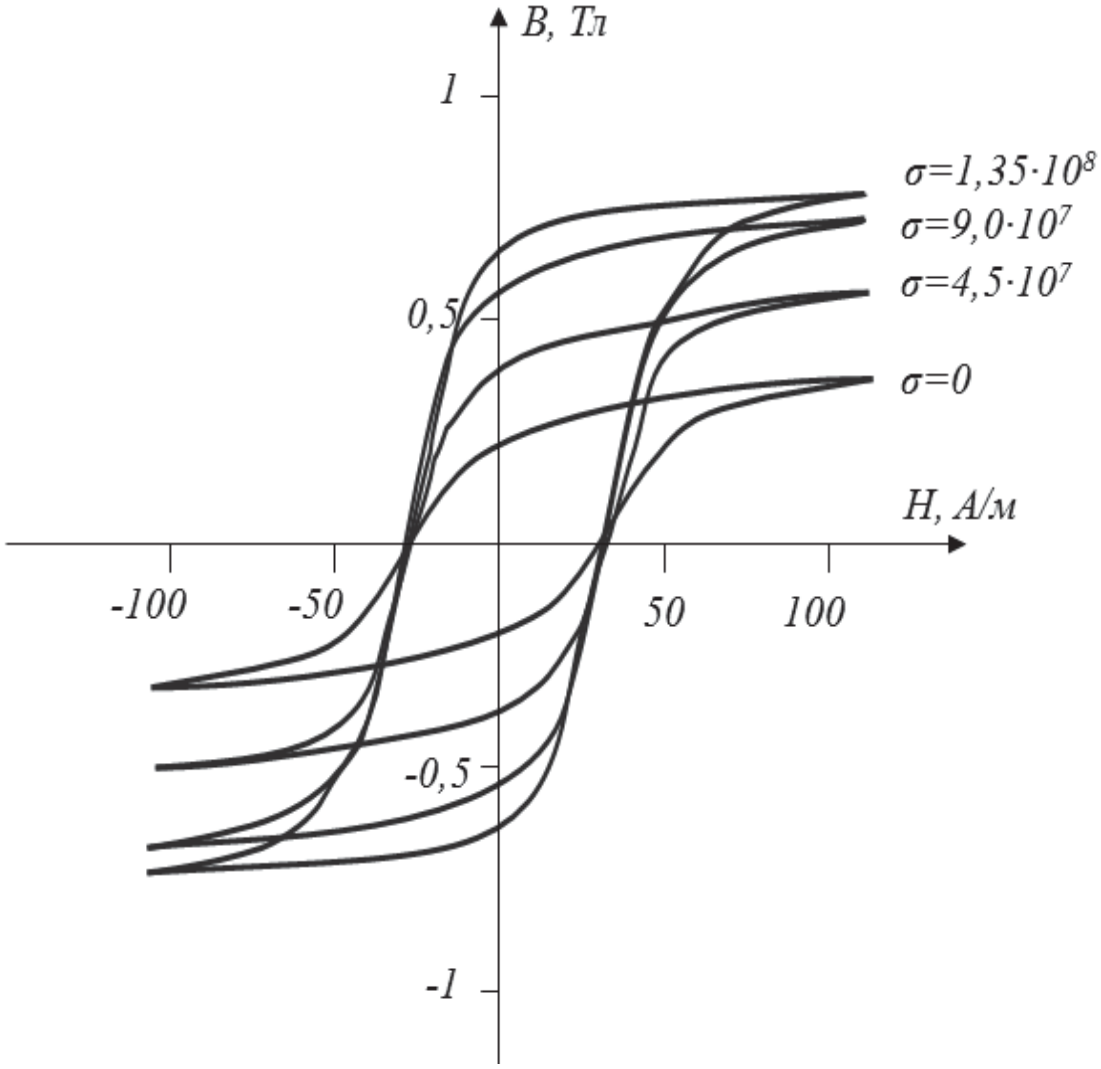


Рис 4.12. Залежність форми петлі гістерезису стрічки АМС $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ після ІЛН в механічно напруженому (σ = 4,5·10^7 Па) стані від величини наведених механічних напружень (σ, Па)

Дослідження магнітних властивостей зразків після лазерної обробки у механічно напруженому стані з напруженнями σ = 9,0·10^7 Па та σ=1,35·10^8 Па показали (рис. 4.13, 4.14), що залежність форми петлі гістерезису від напружень при магнітних вимірюваннях, носить подібний до попереднього

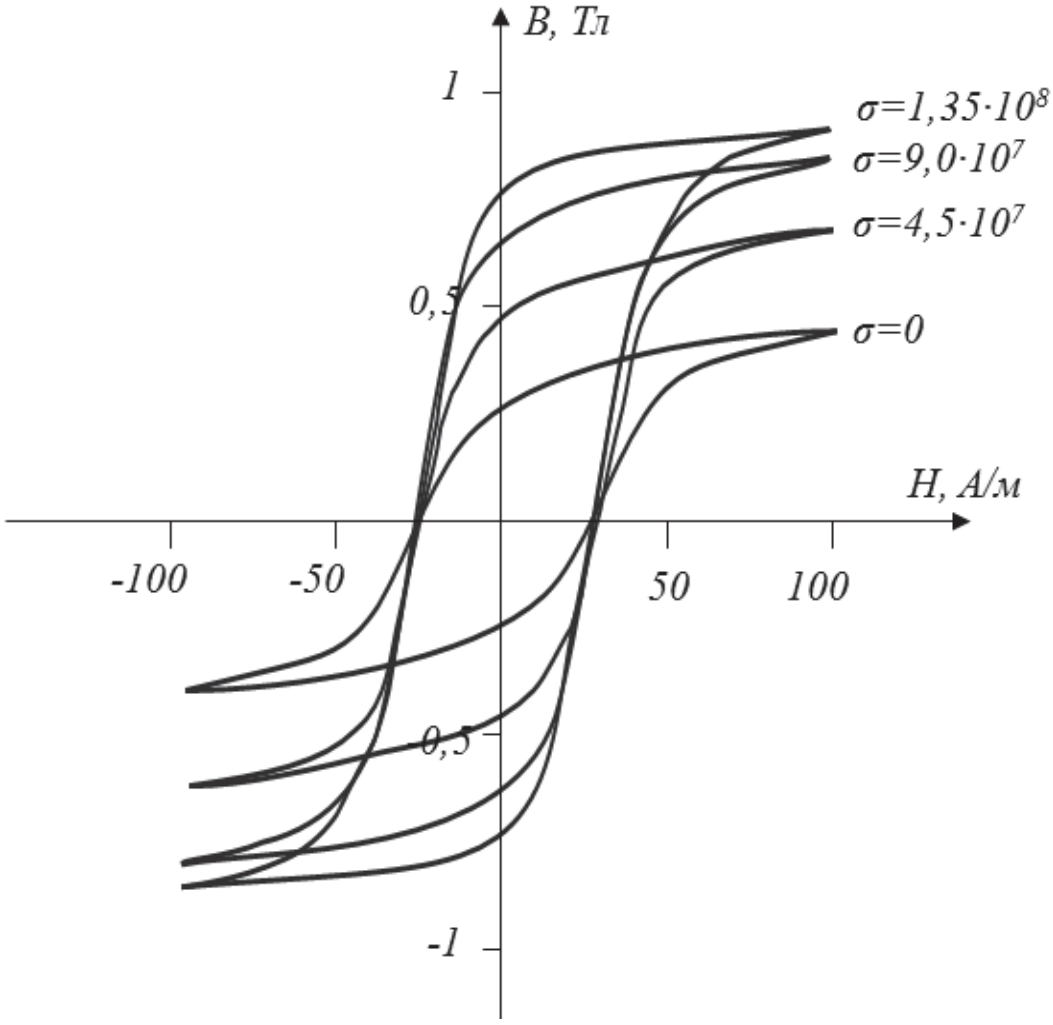


Рис. 4.13. Залежність форми петлі гістерезису стрічки АМС $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ після ІЛН в механічно напруженому ($\sigma = 9{,}0 \cdot 10^7$ Па) стані від величини наведених механічних напружень (σ, Па)

випадку характер. Збільшення рівня напружень викликає зростання залишкової намагніченості та максимальної магнітної проникності при практично незмінній коерцитивній силі (табл. 4.4).

З таблиці видно (зміна B_r при вимірюваннях із $\sigma = 0$ Па), що ІЛН аморфної стрічки в механічно напруженому стані викликають зміну магнітної анізотропії в напрямку прикладеного напруження. Такий ефект можна пояснити із наступних міркувань, зазначивши, що даний сплав

відноситься до магнітострикційних матеріалів. Відомо [3], що в АМС, які виготовляють методом гартування із рідкого стану виникають досить значні

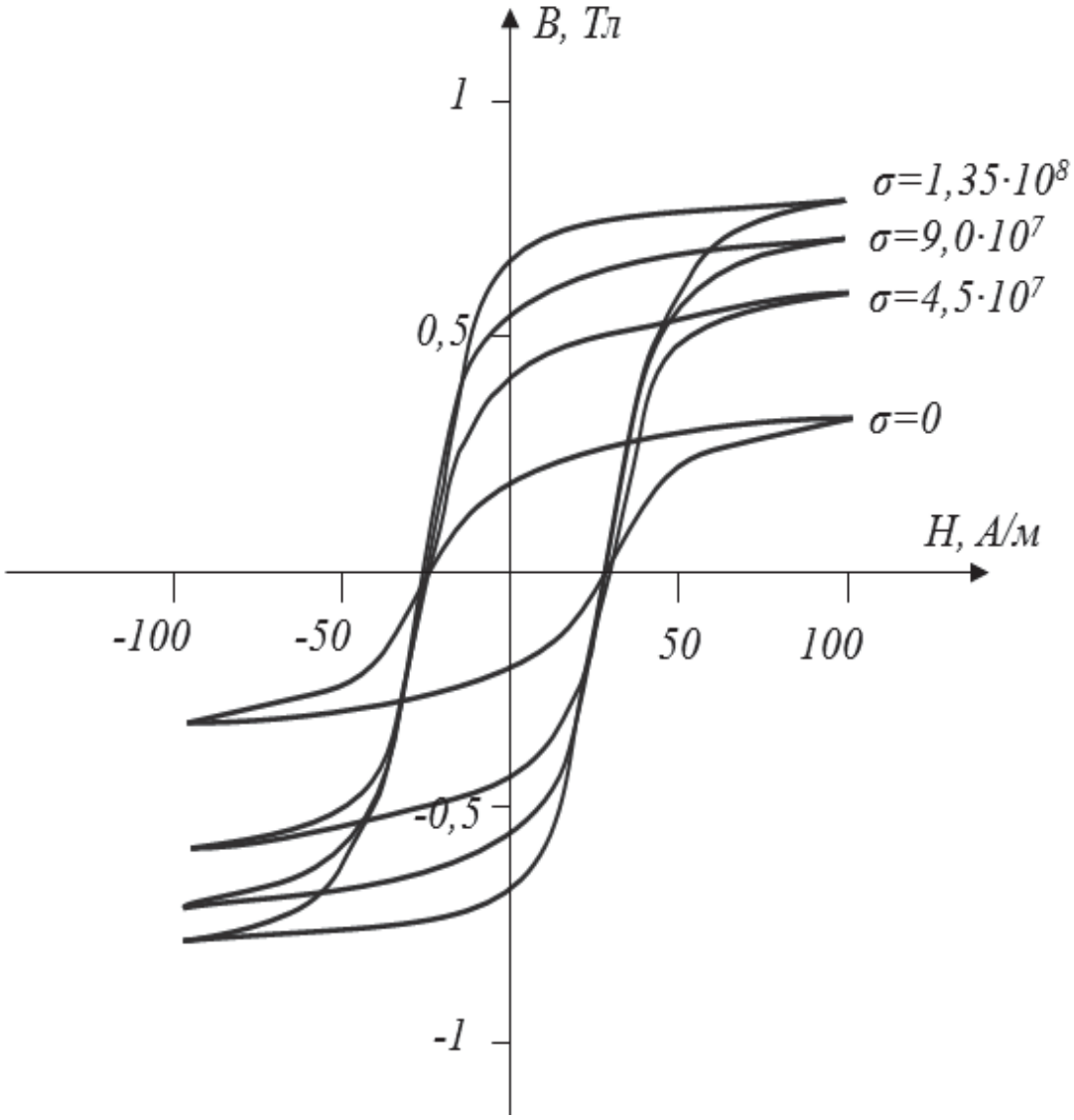


Рис. 4.14. Залежність форми петлі гістерезису стрічки АМС $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ після ІЛН в механічно напруженому ($\sigma = 1{,}35 \cdot 10^8$ Па) стані від величини наведених механічних напружень (σ, Па)

гартівні напруження. Лазерна обробка у навантаженому стані, очевидно, приводить до часткової релаксації механічних напружень у тих ділянках стрічки, де знак гартівних напружень співпадає із знаком прикладених

зовнішніх напружень [286]. Тобто релаксаційні процеси носять «вибірковий» характер, що і проявляється у зміні магнітної анізотропії.

Таблиця 4.4.

Залежність магнітних властивостей АМС $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ після імпульсних лазерних нагрівів у механічно напруженому стані від механічних напружень при вимірюваннях

Напруження при ІЛН σ, Па / Напруження при вимірюваннях магнітних властивостей σ, Па		Вихідний зразок	$4{,}5\cdot10^7$	$9{,}0\cdot10^7$	$1{,}35\cdot10^8$
0	μ_{max}	2200	2500	3200	2670
	H_c, А/м	27	28	26	27
	B_r, Тл	0,14	0,2	0,24	0,19
$4{,}5\cdot10^7$	μ_{max}	3620	3870	4920	4700
	H_c, А/м	27	26	26	27
	B_r, Тл	0,33	0,37	0,48	0,42
$9{,}0\cdot10^7$	μ_{max}	4320	5210	6440	5750
	H_c, А/м	27	26	26	27
	B_r, Тл	0,43	0,55	0,69	0,59
$1{,}35\cdot10^8$	μ_{max}	5300	5610	6780	6310
	H_c, А/м	27	26	26	27
	B_r, Тл	0,57	0,62	0,75	0,67

Необхідно зазначити, що після лазерної обробки в напруженому з σ = $13{,}5 \cdot 10^7$ Па стані, напруження прикладені при вимірюваннях магнітних властивостей приводять до менших змін залишкової намагніченості у порівнянні з лазерною обробкою з σ = $9{,}0 \cdot 10^7$ Па. Такий ефект може обумовлюватись перебігом пластичної деформації в умовах підвищених температур та високого рівня наведених механічних напружень.

Висновки до розділу 4

1. Імпульсна лазерна обробка АМС $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ в зовнішньому магнітному полі приводить до виникнення одноосної магнітної анізотропії, що обумовлено виникненням анізотропії атомних пар, основну роль у формуванні якої можуть ґрати не дифузійні процеси, а локальні переміщення атомів, активовані термічними напруженнями.

2. Під дією лазерних нагрівів АМС $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ відбувається зміна його кластерної будови, яка полягає в перерозподілі об'ємних часток між двома видами кластерів зі структурою, близькою до структури кристалічних фаз α-Fe та Fe_2B, що проявляється в немонотонній зміні магнітних властивостей сплаву в залежності від режимів ЛО.

3. Імпульсна лазерна обробка АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ в зовнішньому магнітному полі приводить до необоротної по відношенню до повторних лазерних нагрівів зміни магнітних властивостей, що обумовлено виникненням анізотропії атомних пар, основна роль у формуванні яких належить процесам релаксації сумарних термічних і гартівних напружень.

4. Під дією лазерних нагрівів АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ у зовнішньому магнітному полі відбувається наведення магнітної анізотропії, напрямок якої не збігається з напрямком поля, що зумовлено різницею між напрямками осей легкого намагнічування в атомних кластерах при високих і низьких температурах.

5. На прикладі АМС $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ показано, що ІЛН в зовнішньому магнітному полі може ефективно впливати на магнітні властивості не тільки магнітострикційних аморфних сплавів, а й сплавів із практично нульовою магнітострикцією. Це свідчить, що основний внесок у зміну магнітних властивостей дає виникнення анізотропії атомних пар за рахунок релаксації механічних напружень, а не сама зміна механічних напружень.

6. Показано, що наведення механічної анізотропії за рахунок прикладених зовнішніх механічних напружень при ІЛН приводить до зміни магнітних властивостей. Така зміна магнітних властивостей обумовлюється «вибірковим» характером релаксаційних процесів при такій ЛО.

РОЗДІЛ 5

ФОРМУВАННЯ КРИСТАЛІЧНИХ І КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР ПРИ ЛАЗЕРНОМУ ЛЕГУВАННІ АЛЮМІНІЮ ТА ТИТАНУ

Квазікристалічні матеріали, як і аморфні металеві сплави, характеризуються структурою та властивостями, що істотно відрізняються від звичайних металевих сплавів із кристалічною структурою. Крім того, більшість QC-фаз є метастабільними і формуються при гартуванні з рідкого стану, що зближує ці матеріали не тільки з точки зору «некристалографічності» структури, а й з точки зору фізики нерівноважних систем.

Незважаючи на труднощі, пов'язані з кристалографічним описанням квазікристалів і встановленням їхньої структури, виникли суто прикладні завдання, обумовлені перспективністю використання таких матеріалів у різних галузях виробництва. Висока твердість квазікристалів у поєднанні з низьким коефіцієнтом тертя [214] дала можливість застосування їх у вузлах машин з високими вимогами до зносостійкості. Однак квазікристалічні сплави є дуже крихкими [214, 315]. Тому перспективним може бути використання таких матеріалів як покриттів і тонких плівок, що, в свою чергу, вимагає розробки методів їх отримання на поверхнях масивних виробів. Існує декілька таких методів, зокрема, різні види газотермічного [316] та електронно-променевого напилення [215]. На цей час у науковій літературі практично відсутні дані про можливість створення покриттів, що містять QC-фази, за допомогою лазерного легування поверхні металів.

Виходячи з того, що у сплавах на основі алюмінію, які належать до систем Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co та Al-Ni-Co [161, 180, 183-186], і сплавах типу Ti-ПМ (ПМ – перехідні метали групи заліза) [317], можливим є утворення QC-фаз, метою досліджень було встановлення можливості формування квазікристалічних структур у поверхневих шарах алюмінієвих та титанових сплавів при лазерному легуванні відповідними порошками металів.

5.1. Процеси структуроутворення при лазерному легуванні алюмінію сумішшю порошків міді та заліза

Лазерне легування поверхні зразків технічно-чистого алюмінію А8, що мали форму паралелепіпедів із розмірами 10×5×5 мм, виконувалося за допомогою імпульсного лазера з густиною потужності випромінювання q = 900 МВт/м^2 при 30% перекритті лазерних плям [318-326].

Як легувальні речовини використовувались порошки міді та заліза, що були одержані газовим розпиленням із розплаву, фракція яких не перевищувала 25 мкм. Легувальні елементи наносилися на поверхню зразків у вигляді обмазки із суміші порошків міді та заліза і клею БФ-6. Атомарне співвідношення міді до заліза в суміші було обрано як 2 : 1, відповідно. Товщина обмазки на різних зразках варіювалася від 25 до 180 мкм.

Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу, лазерне легування з товщиною обмазки 25 мкм викликало формування в поверхневих шарах алюмінію А8 незначної кількості кубічної β-фази Al(Cu, Fe) (структурний тип CsCl) (рис. 5.1, *а*). Водночас значення мікротвердості H_μ в зоні легування зростало в півтора-два рази у порівнянні з вихідним значенням, близьким до 100 МПа (рис. 5.2). Розподіл значень H_μ у зоні лазерного легування (ЗЛЛ) був нерівномірним як за глибиною зони, так і вздовж поверхні. При збільшенні товщини обмазки до 40 і 60 мкм у ЗЛЛ, крім β-фази, формувалася квазікристалічна ψ-фаза (рис. 5.1, *б*). Формування ψ-фази проявлялося в різкому зростанні значень мікротвердості в поверхневих шарах (~ 30 мкм) до 500 МПа і 2500 МПа для зразків із товщиною обмазки 40 та 60 мкм, відповідно. Необхідно відзначити, що лазерне легування з товщиною

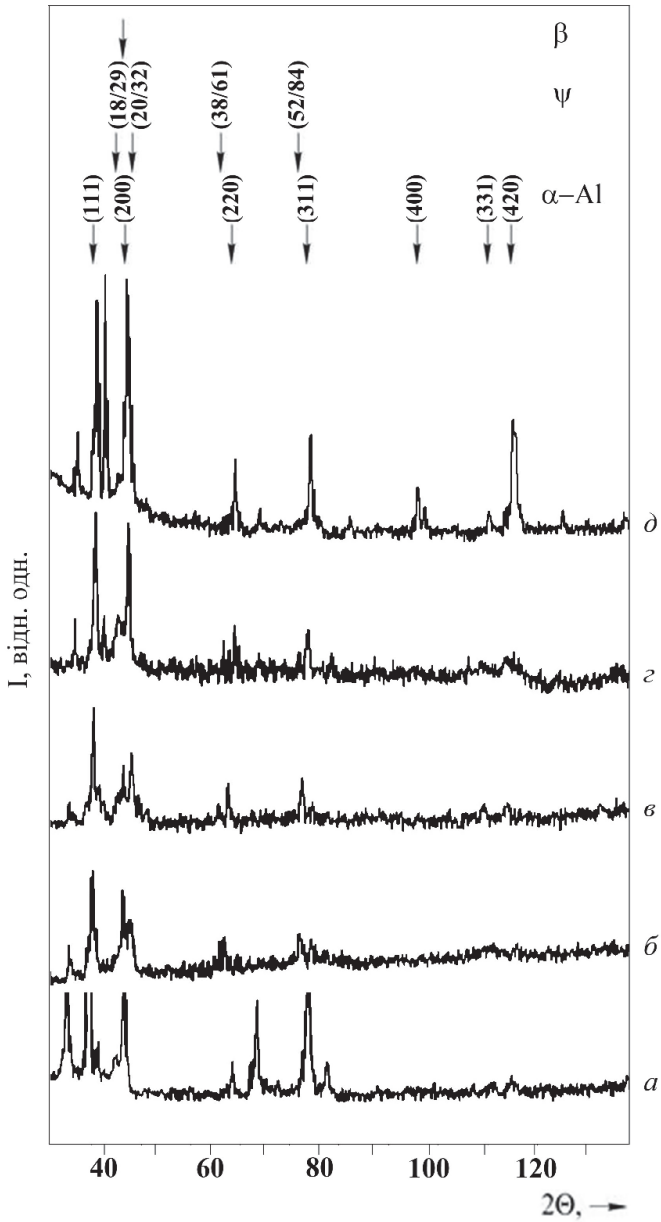


Рис. 5.1. Дифрактограми від поверхні зразків сплаву А8 після лазерного легування сумішшю порошків міді та заліза з різною товщиною легуючої обмазки (Cu-K_α –випромінювання): *а* – 25 мкм; *б* – 40 мкм; *в* – 60 мкм; *г* – 100 мкм; *д* – 180 мкм

обмазки 100 мкм характеризувалось істотним зростанням інтенсивності дифракційних максимумів від ґратки ψ-фази і формуванням більш однорідної ЗЛЛ. Водночас максимальні значення мікротвердості в ЗЛЛ приблизно в 50 разів перевищували її значення для алюмінієвої матриці (рис. 5.2).

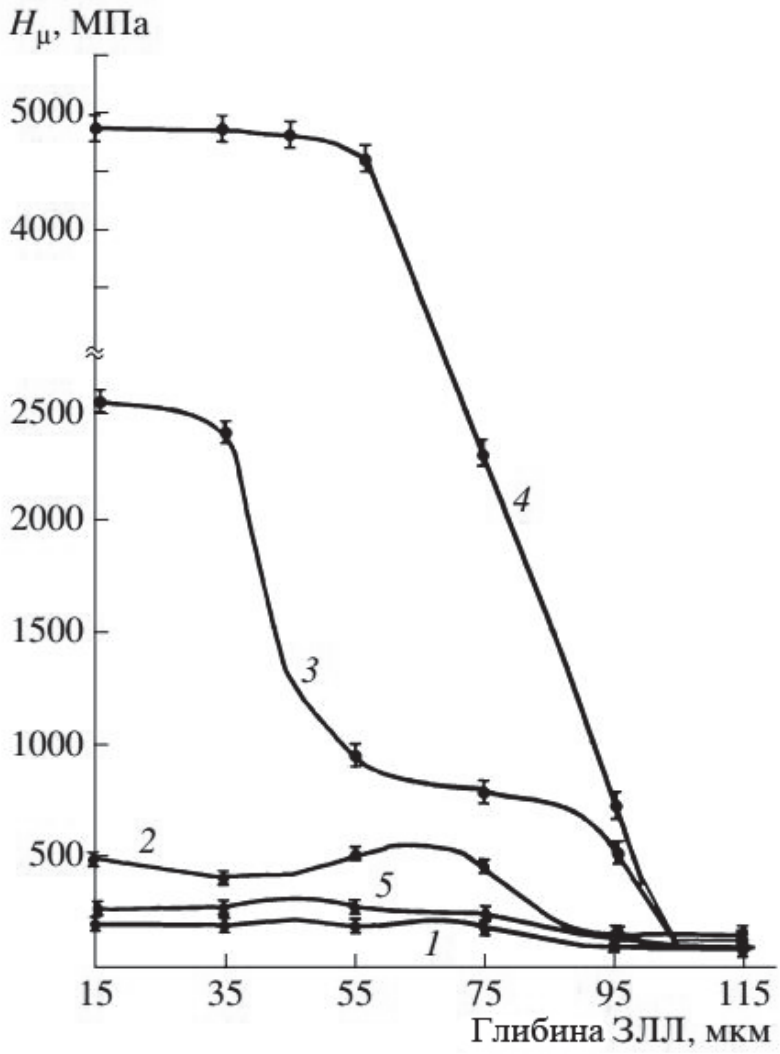


Рис. 5.2. Розподіл мікротвердості за глибиною ЗЛЛ із товщиною обмазки: 1 – 25 мкм; 2 – 40 мкм; 3 – 60 мкм; 4 – 100 мкм; 5 – 180 мкм

Лазерне легування з товщиною обмазки 160 і 180 мкм викликало зростання мікротвердості в поверхневих шарах всього у два-три рази. На рентгенограмах водночас фіксувалися відбиття лише від ґраток алюмінію та β-фази. Лінії ж QC-фази не виявлялись. Співставлення даних дифракційного аналізу та вимірювань мікротвердості зразків, що містять ψ-фазу, вказувало на чітку кореляцію між величиною інтенсивності дифракційних максимумів від зазначеної фази та значеннями мікротвердості: зростання інтенсивності відповідних дифракційних максимумів супроводжувалося зростанням мікротвердості легованого шару.

Згідно з даними металографічного аналізу в ЗЛЛ зразків, одержаних при товщині обмазки до 60 мкм, формувалася структура, яка характеризувалася наявністю нерівномірно розподілених за глибиною зони точкових і голчастих кристалів (рис. 5.3). Водночас в областях, близьких до границі ЗЛЛ і матриці, вказані включення практично були відсутні. Металографічно особливості структури цих придонних ділянок виявити не вдалося, оскільки вони відрізнялися значною дисперсністю.

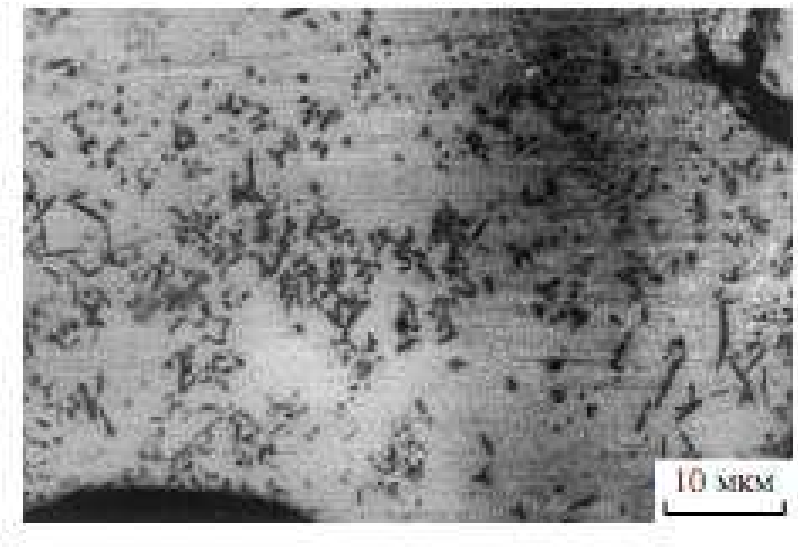


Рис. 5.3. Мікроструктура поверхневих шарів сплаву А8 після лазерного легування з товщиною обмазки 60 мкм

Для детального аналізу структурних складових у ЗЛЛ, утвореної при товщині обмазки 60 мкм, були проведені локальні мікрорентгеноспектральні дослідження (рис. 5.4). Визначення хімічного складу ділянок 1 – 4 виконувалося безеталонним методом з урахуванням коефіцієнтів відбивання електронів зонду, поглинання характеристичного рентгенівського випромінювання та флуоресценції. Хімічний аналіз приповерхневої (ділянки 1, 2) та середньої за глибиною (ділянка 3) зон лазерного легування показав приблизно однаковий розподіл легуючих елементів у ЗЛЛ, значення концентрацій яких представлено в таблиці 5.1.

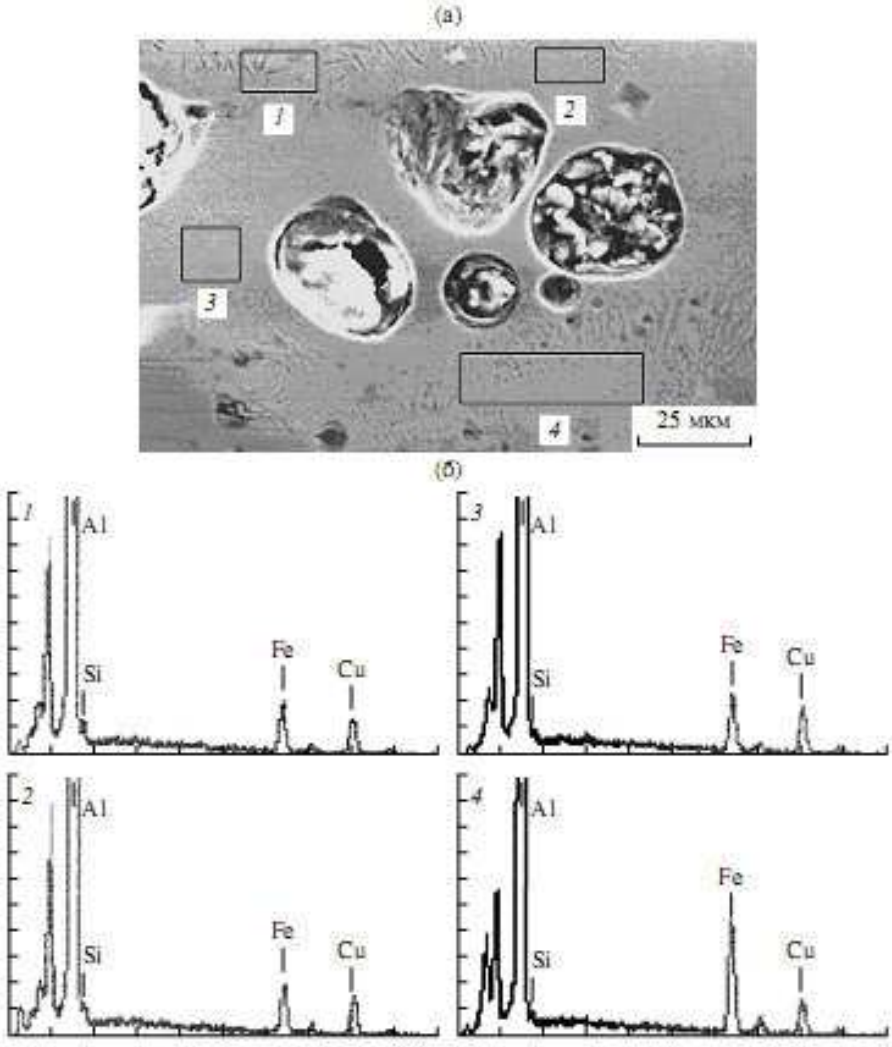


Рис. 5.4. Рентгеноспектральний мікроаналіз поперечного перерізу зразка, одержаного при лазерному легуванні з товщиною обмазки 60 мкм

Таблиця 5.1.

Кількісне співвідношення елементів у ЗЛЛ

Ділянка	Хімічний склад ат. %			
	Fe	Cu	Si	Al
1	8	14	2	76
2	8	14	2	76
3	9	15	2	74
4	18	12	2	68

Підвищений вміст заліза та знижений вміст міді (18 і 12 ат.%, відповідно) спостерігався в придонній області (ділянка 4) ЗЛЛ. При цьому виявлено

наявність збагачених залізом подовжених кристалів з напрямком росту в бік максимального відведення тепла (рис. 5.5 а). Зображення, одержані в характеристичному рентгенівському випромінюванні компонентів сплаву (рис. 5.5, б-г), фіксували нерівномірний розподіл алюмінію та заліза при відносно рівномірному розподілі міді.

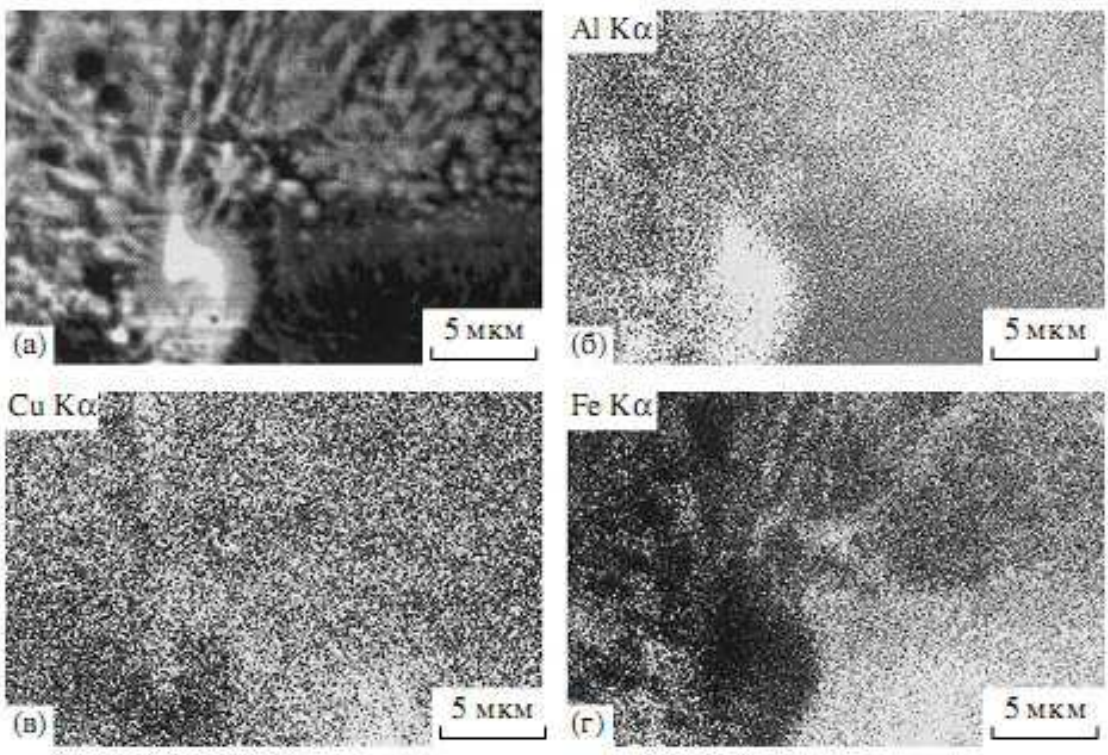


Рис. 5.5. Мікроструктура (а) та зображення дна ЗЛЛ у характеристичному рентгенівському випромінюванні елементів сплаву (б – г)

Необхідно відзначити, що в тих ділянках ЗЛЛ, де спостерігалися голкоподібні включення, відношення концентрацій міді до заліза у включеннях становило приблизно 1,5, в той час як в областях між голками це відношення досягало 1,8. З огляду на те, що співвідношення між концентраціями міді та заліза в ψ-фазі є близьким до 2 і виходячи з даних рентгенівського фазового аналізу, було висунуто припущення, що голкоподібні включення якраз і представляють собою β-фазу, а матриця, в

якій знаходилися ці включення, складалася з квазікристалічної ψ-фази та ГЦК-фази на основі алюмінію.

Отримані результати знаходять пояснення, якщо припустити, що плавлення легуючих компонентів і алюмінієвої підкладинки при товщині обмазки ≤ 60 мкм носить ступінчастий характер. Так, на першому етапі імпульсного лазерного нагріву відбувається розплавлення міді, як більш легкоплавкого компонента (у порівнянні із залізом). Утворений розплав, що «підплавляє» підкладинку, насичується алюмінієм. Водночас густина розплаву зменшується так, що стає меншою від густини частинок заліза. В результаті утворюється мідно-алюмінієвий розплав із зануреними в нього частинками заліза, які на цьому етапі нагріву розподіляються досить рівномірно за глибиною ванни розплаву. Надалі частинки заліза опускаються вниз розплаву, на дно зони оплавлення. При цьому відбувається практично повне їх розчинення. Внаслідок цього нижня частина ванни розплаву збагачується залізом. Оцінка переміщення часток заліза в розплаві, обумовлена їх більшою густиною, за час дії імпульсу (4 мс) дала величину, близьку до 40 мкм, тобто співрозмірну з глибиною ЗЛЛ.

Аналіз розподілу легувальних компонентів за глибиною ЗЛЛ при тій же товщині обмазки (60 мкм) показав, що сумарне співвідношення концентрацій міді до заліза виявилося меншим ніж 2 : 1, тобто явно спостерігалась нестача міді в зоні легування. Даний ефект можна пояснити неоднаковим темпом видалення мідних і залізних частинок із поверхневого шару обмазки розпеченими продуктами вигоряння клейової основи. Така вибірковість обумовлена, очевидно, високою теплопровідністю міді, і, отже, більш раннім початком процесу вигоряння клейового елементу обмазки поблизу частинок міді при лазерному нагріві.

На відміну від ЗЛЛ, одержаної при товщині обмазки 60 мкм, утворення більш однорідної ЗЛЛ при легуванні з товщиною обмазки 100 мкм обумовлено, ймовірно, тим, що в даних умовах (більша товщина обмазки) спочатку встигає утворитися (Fe+Cu)-розплав, який в подальшому взаємодіє

з алюмінієвою матрицею. Такий механізм і забезпечує більш рівномірний розподіл міді та заліза в ЗЛЛ.

Крім перерахованих процесів, що обумовлюють відмінність структурного стану в ЗЛЛ при легуванні з товщиною обмазки від 25 до 100 мкм, визначальним фактором при легуванні з товщиною обмазки 160 і 180 мкм є викид легуючих компонентів із зони дії променя лазера. Цей фактор призводить до того, що значна частина лігатури видалялася із зони нагріву ще до розплавлення підкладинки.

Як зазначено в [214], одним з істотних чинників формування QC-фази при отриманні порошку методом розпилення розплаву з оптимальною стехіометрією є швидкість охолодження. Згідно з наведеними даними, вміст квазікристалічної складової в частинках порошку зростав при збільшені швидкості гартування, причому у всіх випадках формування ψ-фази супроводжувалося формуванням β-фази. Крім того, при «низьких» швидкостях охолодження формувалися λ-фаза ($Al_{13}Fe_4$) і θ-фаза (Al_2Cu), а вміст ψ-фази зменшувався. Тому можна припустити, що у випадку зміни параметрів лазерної обробки, які сприяють зменшенню швидкості гартування легованого шару (наприклад, при використанні безперервного CO_2 – лазера або збільшенні часу τ дії імпульсу), у ЗЛЛ могли б сформуватися зазначені у [214] λ - і θ-фази. В свою чергу, тенденція до формування β-фази при різних швидкостях гартування може бути обумовлена широкою концентраційної областю гомогенності існування даної фази та її порівняно простим структурним типом. Ці причини сприяють кристалізації такої фази в умовах обмеженого часу дифузійного масопереносу при швидкому гартуванні. Таким чином, можна стверджувати, що формування у ЗЛЛ тільки ψ - і β-фаз обумовлене не тільки хімічним складом отриманого розплаву, а й високою швидкістю гартування, яку забезпечує алюмінієва підкладинка та імпульсний характер лазерного випромінювання.

Виходячи з наведених міркувань можна висунути припущення, що збільшення градієнту температур у ЗЛЛ, яке досягається, наприклад,

охолодженням підкладинки, сприятиме підвищенню вмісту квазікристалічної фази у легованому шарі. З іншого боку, зменшення дефектності в ЗЛЛ вимагає, очевидно, проведення легування з підігрітою підкладинкою.

5.1.1. Вплив температури підкладинки на структурно фазовий стан легованого прошарку

З метою встановлення впливу температури матриці на структурно-фазовий стан легованих прошарків сплаву А8 було проведено дослідження зразків [321, 324, 325], одержаних при імпульсному лазерному легуванні з температурою підкладинки 77 К, 293 К та 473 К. Товщина обмазки складала 100 мкм. Для зменшення негативного ефекту видалення легувальних порошків при ЛЛ було знижено густину потужності випромінювання до q = 200 МВт/м^2, а для підвищення рівня гомогенності ЗЛЛ проводилась повторна лазерна обробка поверхні.

Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу (рис. 5.6), лазерне легування з температурою підкладинки 473 К викликало формування в поверхневих шарах алюмінію ікосаедрічної ψ-фази, кубічної β-фази та тетрагональної θ-фази з параметрами ґратки a = 0,607 та c = 0,488 нм.

Дані металографічного аналізу показали, що після легування формувалася зона, в якій фіксувалися ділянки з різною морфологією фаз – голчастою та рівноосною. При цьому фаза з голчастою морфологією формувалася переважно в нижній частині ЗЛЛ, а з рівноосною – у приповерхневих шарах (рис. 5.7). Значення мікротвердості в поверхневих шарах перевищувало мікротвердість матриці у 30 разів (рис. 5.8).

Лазерне легування при температурі підкладинки 293 К викликало формування в ЗЛЛ тих же фаз, що й при температурі 493 К. Крім того, на дифрактограмах були зафіксовані відбиття від гексагональної ε-фази (Al_2Cu_3)

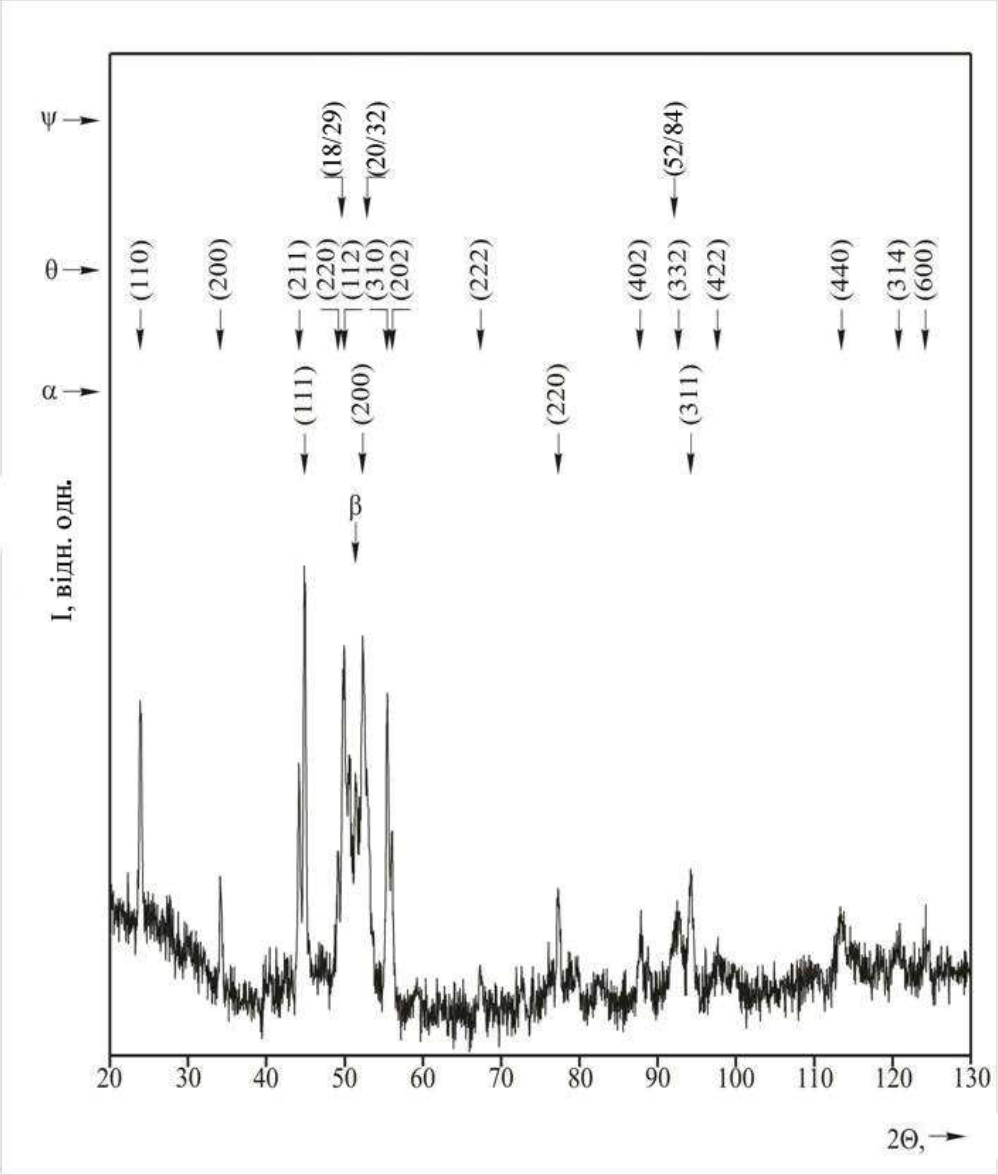


Рис. 5.6. Дифрактограма від поверхні сплаву А8 після лазерного легування сумішшю порошків міді та заліза з температурою підкладинки 473 К (Co-K_α – випромінювання)

з параметрами ґратки a = 0,413 нм, c = 0,509 нм (рис. 5.9) та спостерігалося зростання інтенсивності дифракційних максимумів від ґратки β-фази.

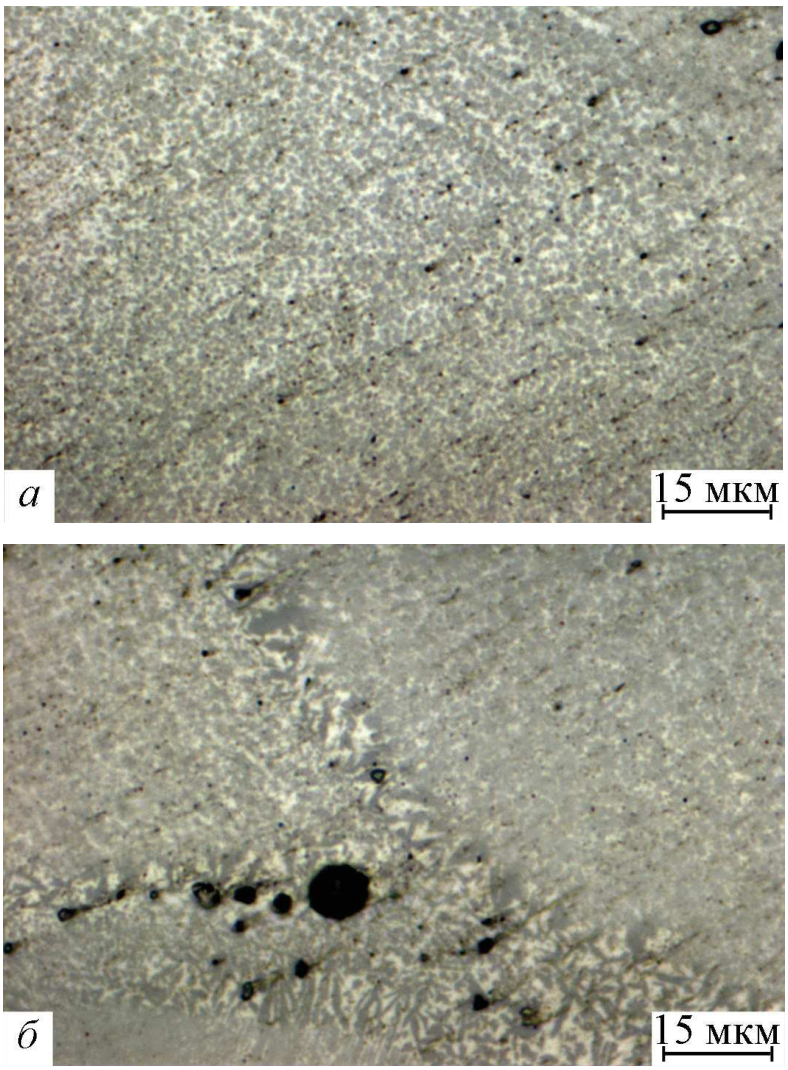


Рис. 5.7. Мікроструктура приповерхневих (*а*) та нижніх шарів ЗЛЛ (*б*) після лазерного легування сумішшю порошків міді та заліза при температурі підкладинки 473 К

Збільшення швидкості охолодження шляхом зниження температури підкладинки до 77 К привело до формування такого ж фазного складу ЗЛЛ, як і в попередньому випадку. Відмінність полягала лише в зростанні інтенсивності відбиттів від ґратки β-фази, що свідчило про зростання вмісту легуючих компонентів у ЗЛЛ (рис. 5.10).

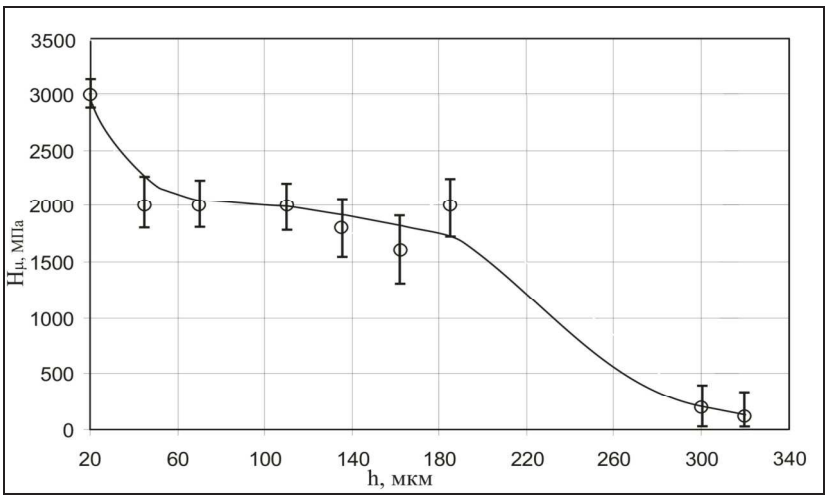


Рис. 5.8. Розподіл значень мікротвердості за глибиною ЗЛЛ (температура підкладинки при легуванні 473 К)

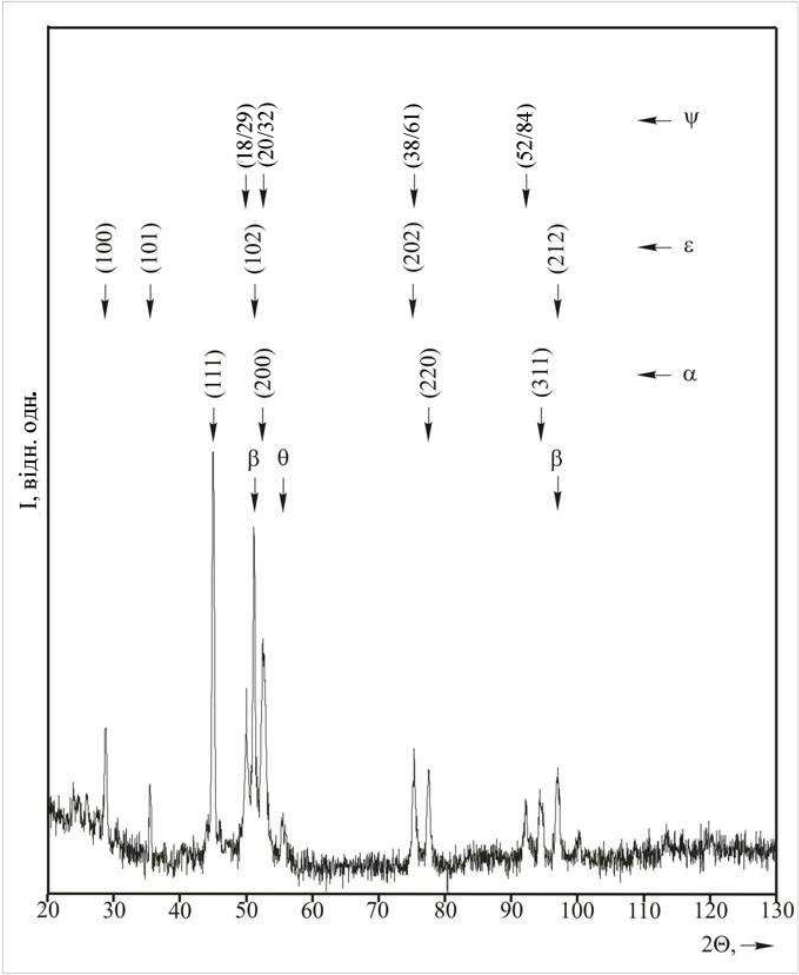


Рис. 5.9. Дифрактограма від поверхні сплаву А8 після лазерного легування сумішшю порошків міді та заліза при температурі підкладинки 293 К (Co-K_α – випромінювання)

Мікроструктура ЗЛЛ зразків, одержаних при температурах підкладинки 293 К і 77 К, мала більш неоднорідний характер у порівнянні із ЗЛЛ, яка сформувалася при температурі підкладинки 473 К. Утворення такої гетерогенної структури призвело до немонотонного розподілу мікротвердості за глибиною ЗЛЛ (рис. 5.11).

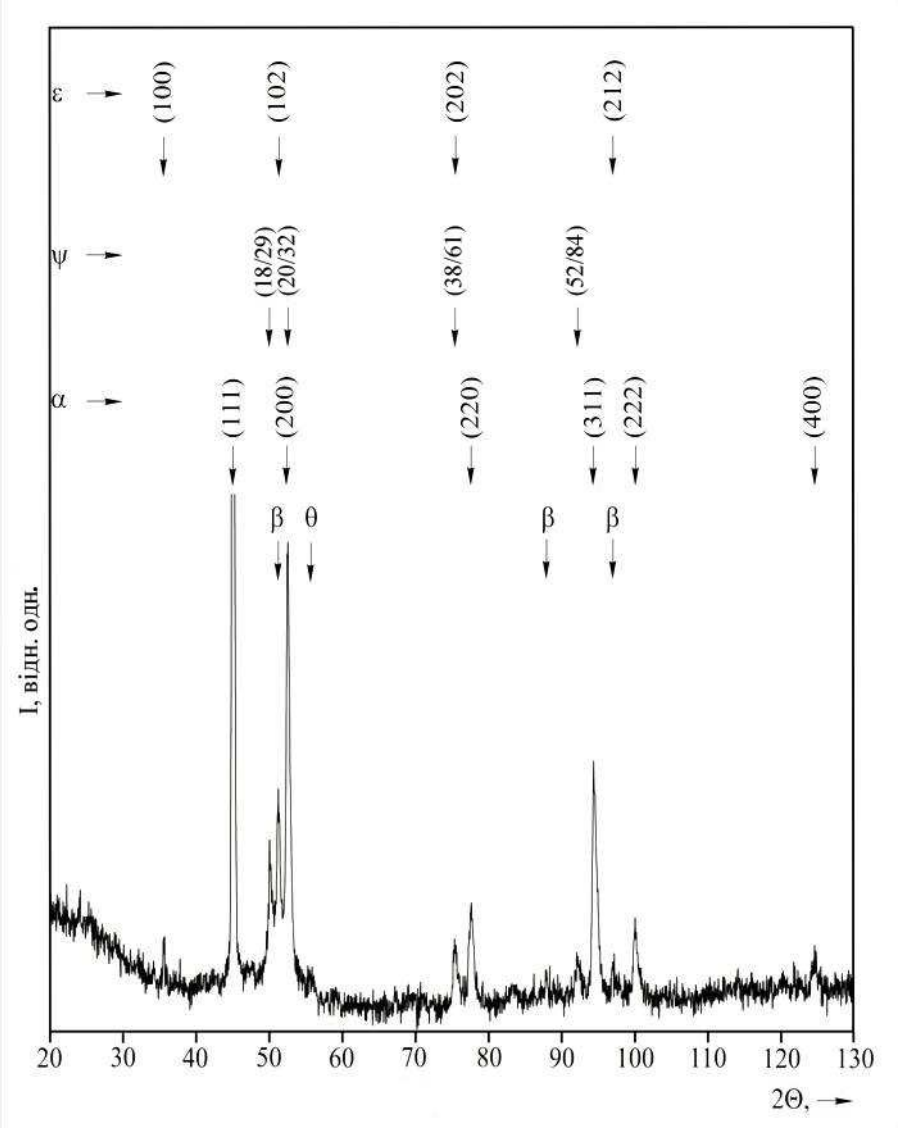


Рис. 5.10. Дифрактограма від поверхні сплаву А8 після лазерного легування сумішшю порошків міді та заліза при температурі підкладинки 77 К (Co-K_α – випромінювання)

Таким чином, було встановлено, що зміна температури підкладинки істотно впливає на фазовий склад, мікроструктуру та розподіл мікротвердості в ЗЛЛ. Крім того, лазерне легування з підвищеною

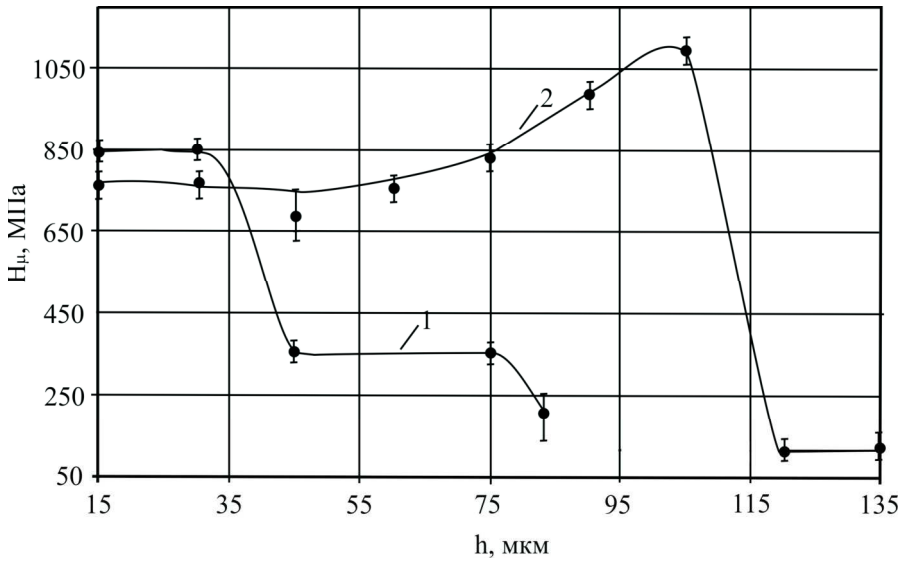


Рис. 5.11. Розподіл значень мікротвердості за глибиною ЗЛЛ із температурою матриці при ЛО: 1 – 77 К; 2 – 293 К

температурою викликає формування більш однорідної ЗЛЛ з досить високим рівнем мікротвердості, що може бути корисним при практичному застосуванні.

5.1.2. Термічна стабільність структури поверхневих шарів алюмінію після лазерного легування міддю та залізом

Фазовий склад ЗЛЛ зразків, легованих сумішшю порошків міді та заліза, одержаний в умовах нерівноважної кристалізації, є метастабільним, що може позначитися на комплексі фізико-механічних властивостей під час експлуатації готових виробів. Тому актуальним є питання про вплив режимів лазерного легування на структурно-фазовий стан ЗЛЛ та її термічну стабільність.

Лазерне легування алюмінію А8 здійснювалося з товщиною обмазки 100 мкм при тривалості імпульсу τ = 3,5…4 мс при густині потужності випромінювання q = 120…900 МВт/м^2. Всі інші параметри лазерної обробки залишались такими ж, як і в попередніх випадках. Відпали зразків здійснювалися в муфельній печі [327-330].

Перші відбиття від ґратки квазікристалічної ψ-фази були рентгенографічно виявлені при ЛЛ з q = 120 МВт/м^2 (рис. 5.12).

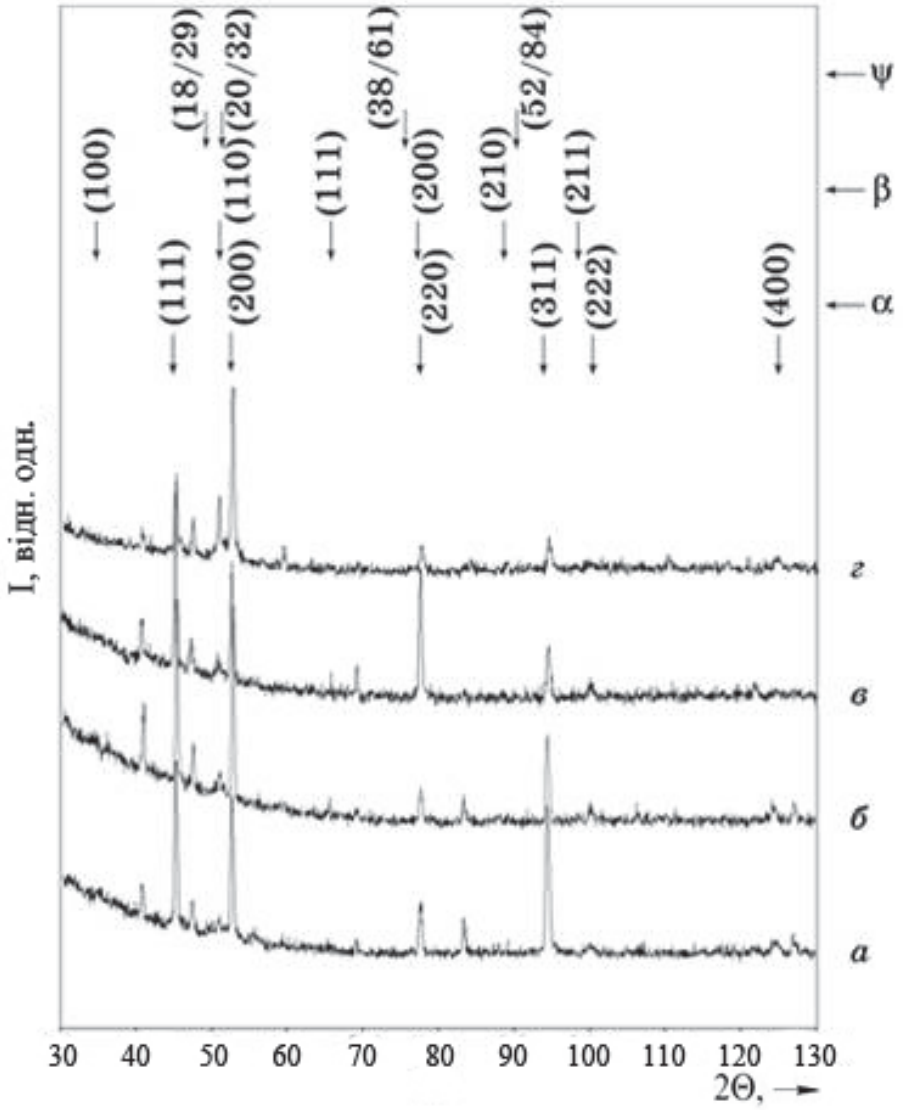


Рис. 5.12. Дифрактограми від поверхні сплаву А8 після лазерного легування сумішшю порошків міді та заліза з різною густиною потужності випромінювання лазера : *а* – q = 120 МВт/м^2; *б* – q = 250 МВт/м^2; *в* – q = 350 МВт/м^2; *г* – q = 500 МВт/м^2 (Co-K_α – випромінювання)

Водночас фіксувалися відбиття від ґраток α - та β-фаз. Збільшення q до 250 МВт/м^2 та 350 МВт/м^2 викликало зростання вмісту β- та ψ-фаз, про що свідчило зростання інтенсивності відповідних дифракційних максимумів. Підвищення значень q до 500 МВт/м^2 викликало подальше зростання вмісту вказаних фаз у ЗЛЛ, хоча виконати точний кількісний фазовий аналіз виявилося неможливим внаслідок значної текстурованості ЗЛЛ, викликаної спрямованим відведенням тепла в матрицю в процесі легування.

Ізотермічні відпали легованих зразків (q = 500 МВт/м^2) виконувались при температурі 773 К впродовж 2, 4 та 6 годин. Дифрактометричний аналіз зразків після відпалу протягом двох годин (рис. 5.13) вказував на зміну вихідного фазового складу ЗЛЛ: разом із зменшенням інтенсивності ліній, що відповідали дифракційним максимумам від ґраток β- і ψ-фаз, спостерігалося формування тетрагональної ω-фази (Al_7Cu_2Fe). Збільшення тривалості відпалу зразків не викликало істотної зміни фазового складу, що свідчило про відносну термічну стійкість сформованої структури.

Вимірювання мікротвердості ЗЛЛ зразка (рис. 5.14, крива 1), легованого при q = 500 МВт/м^2, свідчило про її зростання приблизно в 7-10 разів порівняно з твердістю вихідної алюмінієвої матриці. Необхідно відзначити досить значну неоднорідність розподілу величини мікротвердості як за глибиною ЗЛЛ, так і вздовж поверхні досліджених зразків, що пов’язано з неоднорідністю розподілу густини потужності за поперечним перерізом лазерного променя.

Після відпалу зразків протягом шести годин при температурі 773 К (рис. 5.14, крива 2) фіксувалося вирівнювання мікротвердості за всією глибиною ЗЛЛ, що вказувало на утворення в ній більш однорідної структури. Водночас було зафіксовано зростання значень H_μ в 1,5–2 рази у порівнянні з мікротвердістю, визначеною безпосередньо після ЛЛ.

Аналіз одержаних результатів свідчив про зростання вмісту квазікристалічної фази в ЗЛЛ зі збільшенням густини потужності ЛЛ. Тому було проведено легування зразків з більш високою густиною потужності,

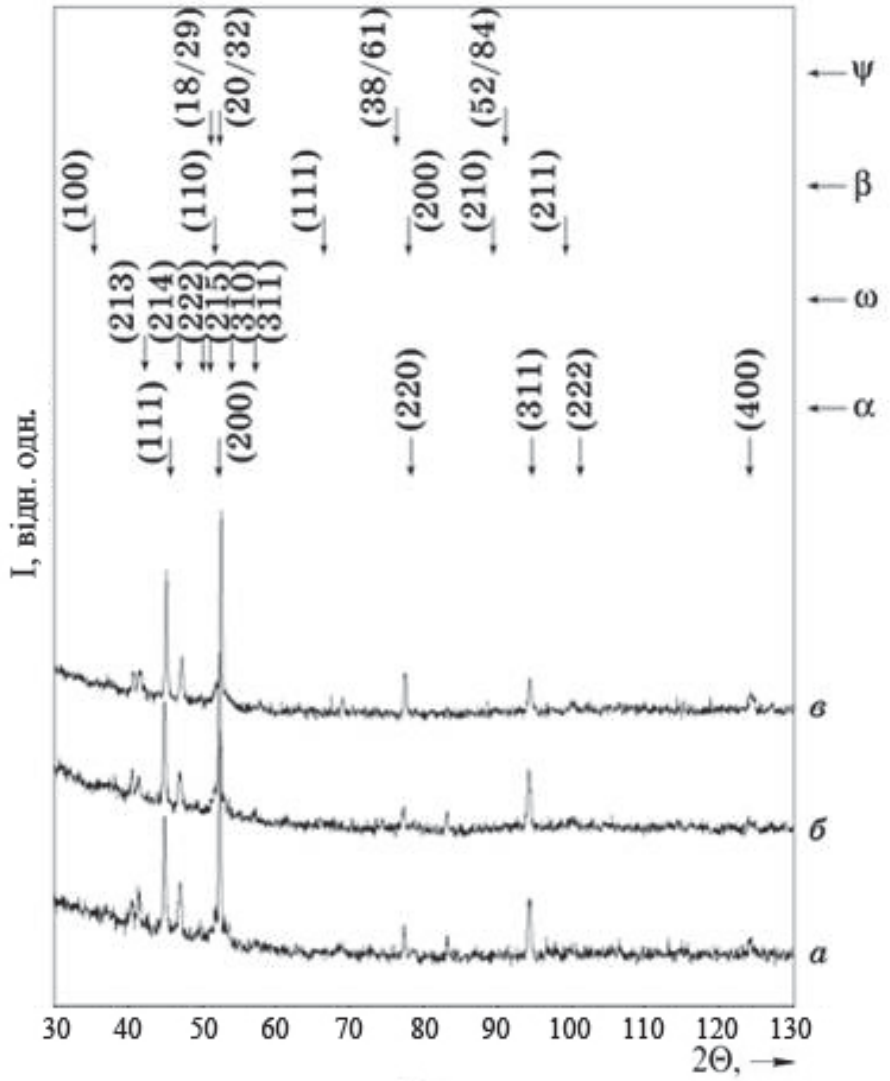


Рис. 5.13. Дифрактограми від поверхні сплаву А8 після лазерного легування сумішшю порошків міді та заліза з густиною потужності випромінювання лазера q = 500 МВт/м^2 з наступним відпалом при температурі 773 К протягом: *а* – 2 годин; *б* – 4 годин; *в* – 6 годин (Co-K_α – випромінювання)

при якій ще не було значного випаровування легуючих елементів (q = 900 МВт/м^2).

Дані якісного фазового аналізу зразків (рис. 5.15), легованих при q = 900 МВт/м^2, вказували на наявність у ЗЛЛ α-, β- і ψ-фаз. Необхідно

зазначити, що тенденція до зростання кількості квазікристалічної фази зі збільшенням q зберігалася.

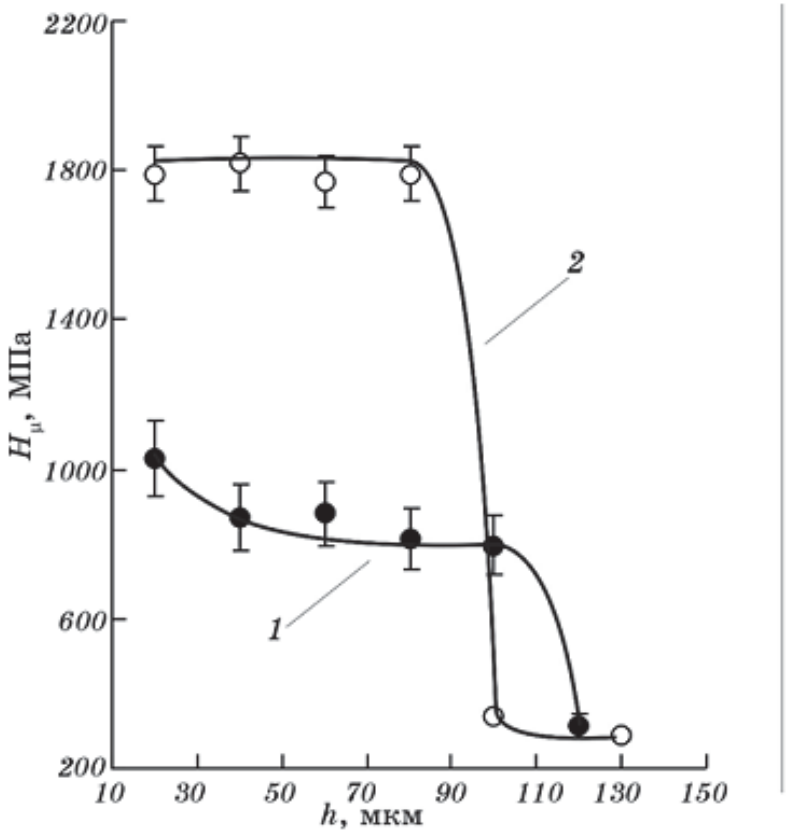


Рис. 5.14. Розподіл мікротвердості за глибиною ЗЛЛ зразків, легованих при густині потужності імпульсного лазера 500 МВт/м^2: 1 – вихідний стан; 2 – після ізотермічного відпалу при температурі 773 К протягом шести годин

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

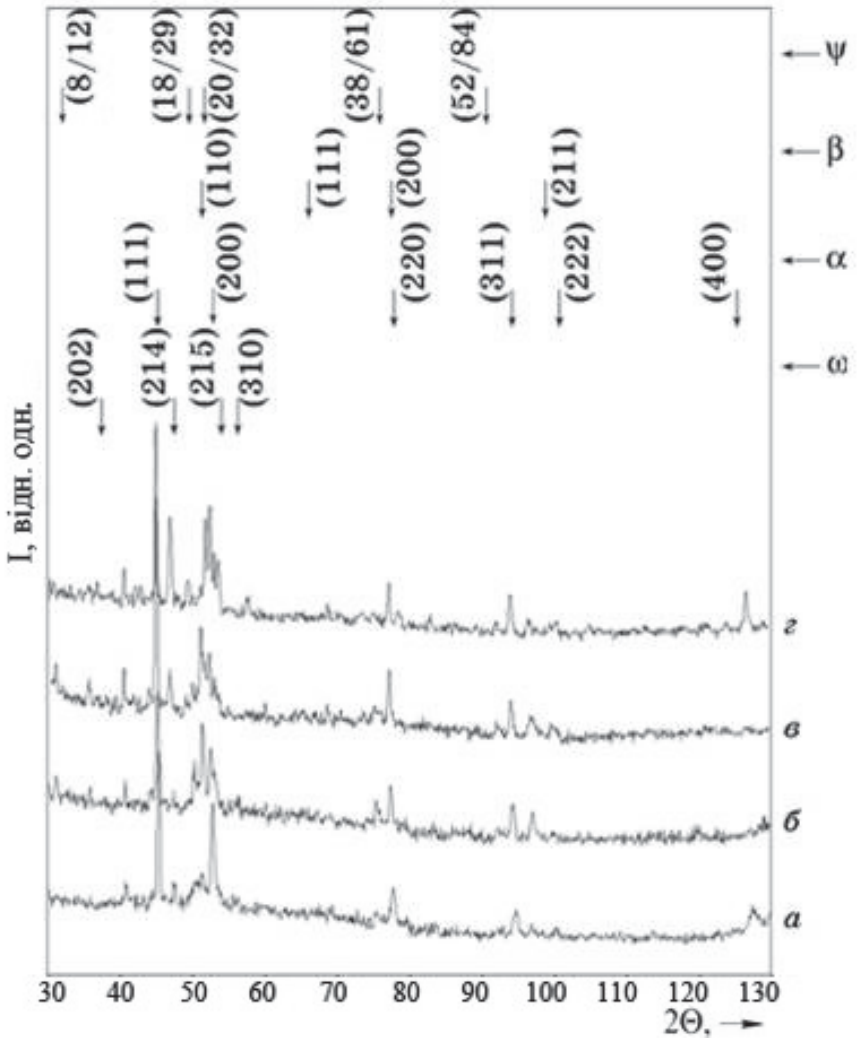


Рис. 5.15. Дифрактограми від поверхні зразків сплаву А8 після лазерного легування порошками міді та заліза при густині потужності випромінювання 900 МВт/м^2 у вихідному (*а*) та після ізотермічних відпалів протягом однієї години при температурах 573 К (*б*), 673 К (*в*), 773 К (*г*) (Co-K_α – випромінювання)

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

Таким чином, лазерне легування алюмінієвої матриці викликало утворення в її поверхневих шарах неоднорідної гетерогенної структури, що

містить квазікристалічної фазу, з відносно термічно стійким фазовим складом. Відпали зразків призводили до часткового розпаду ψ-фази з утворенням ω-фази. При цьому збільшення тривалості ізотермічної витримки не викликало подальшого розпаду квазікристалічної фази.

5.2. Формування квазікристалічної фази при лазерному легуванні алюмінію сумішшю порошків міді та кобальту

Відомо [161, 331, 332], що в сплавах системи Al-Cu-Co можливим є формування стабільної квазікристалічної декагональної фази (D-фази). Виходячи з експериментальних результатів щодо формування квазікристалічної фази, одержаних при легуванні алюмінію сумішшю порошків міді та заліза, є всі підстави очікувати, що QC-фаза буде формуватися при ІЛЛ алюмінію сумішшю порошків міді та кобальту.

Лазерне легування поверхні алюмінію А8, виконувалося за допомогою імпульсного лазера (τ = 3 мс) з густиною потужності випромінювання q = 330…850 МВт/м^2.

Як легувальна речовина використовувалася суміш порошків міді та кобальту. Фракція порошків не перевищувала 50 мкм. Атомарне співвідношення між кількістю міді та кобальту у суміші було обрано, як 1 : 1, що відповідає співвідношенню цих компонентів у D-фазі. Товщина легуючої обмазки складала 130…140 мкм [333-336].

Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу ЛЛ у режимах з різними значеннями q викликало формування у ЗЛЛ трьох фаз: α-фази (твердий розчин на основі алюмінію), моноклінної фази $Al_{13}Co_4$ та квазікристалічної D-фази (рис. 5.16). Слід зазначити, що формування D-фази фіксувалося при всіх використаних значеннях q. Збільшення густини потужності випромінювання до істотних змін у фазовому складі ЗЛЛ не приводило. Було зафіксовано лише деяке підвищення інтенсивності дифракційних максимумів від ґраток моноклінної та квазікристалічної фаз,

що свідчило про незначне зростання їхньої кількості в поверхневих шарах ЗЛЛ.

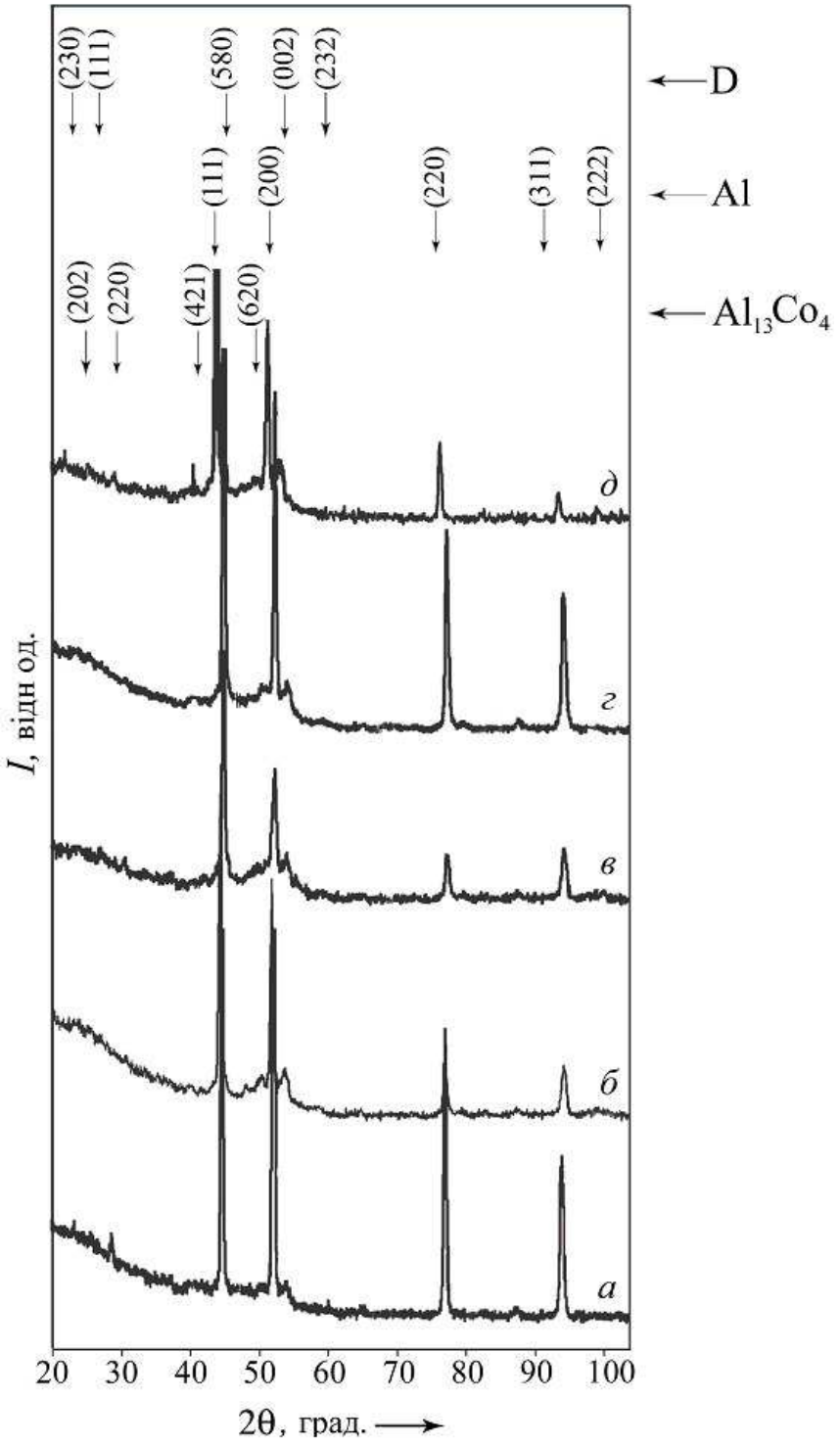


Рис. 5.16. Дифрактограми від поверхні зразків алюмінію А8 після лазерного легування міддю та кобальтом із різною густиною потужності випромінювання: *а* – 330 МВт/м^2; *б* – 395 МВт/м^2; *в* – 630 МВт/м^2; *г* – 750 МВт/м^2; *д* – 850 МВт/м^2 (Co-K_α – випромінювання)

Металографічний аналіз показав, що в ЗЛЛ формувалася неоднорідна дисперсна структура, однозначно ідентифікувати компоненти якої методами оптичної мікроскопії виявилося неможливим (рис. 5.17).

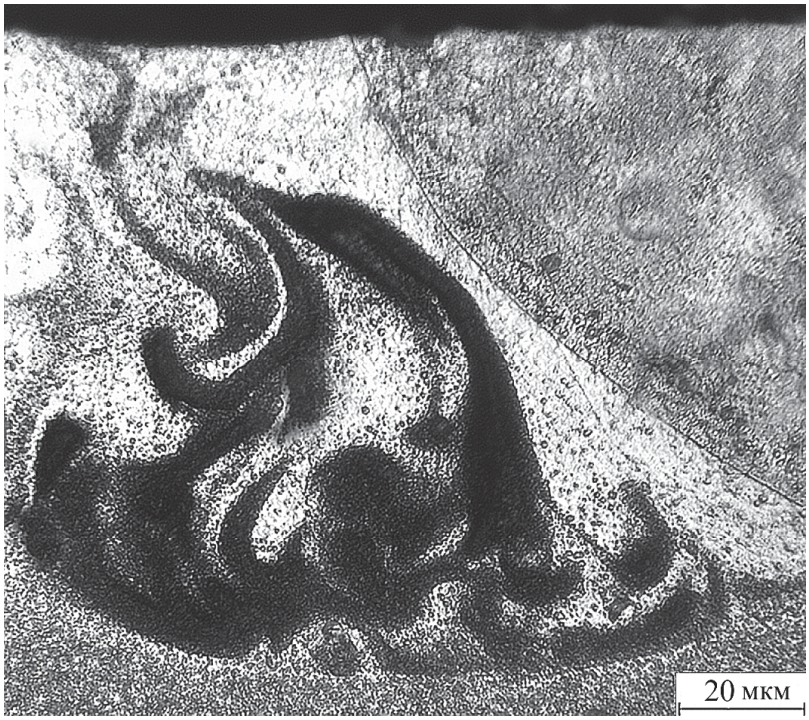


Рис. 5.17. Загальний вигляд поперечного перерізу ЗЛЛ після лазерного легування алюмінію сумішшю порошків міді та кобальту (q = 850 мВт/м^2)

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

Рентгенографічно встановлено, що після відпалів при температурі 573 К поверхневі шари ЗЛЛ складалися з α-твердого розчину на основі алюмінію, інтерметалідної фази $Al_{13}Co_4$, квазікристаллічної D-фази та незначної кількості гексагонального Al_3Cu_2 та тетрагонального Al_7Cu_2Co інтерметалідів (рис. 5.18, *б – д*).

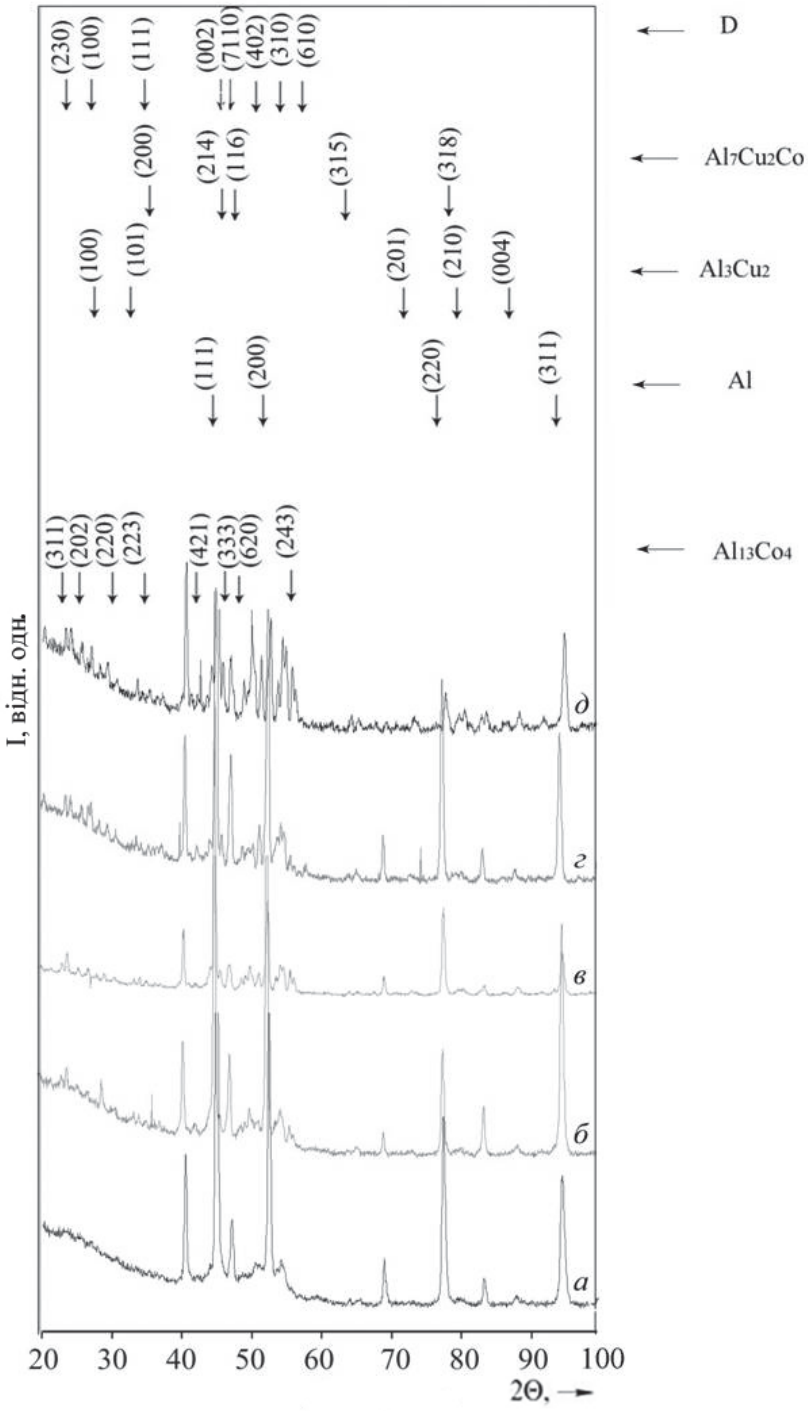


Рис. 5.18. Дифрактограми від поверхневих шарів алюмінію після лазерного легування міддю та кобальтом у вихідному стані (*а*) та після відпалів протягом двох годин при температурах 573 К (*б*), 673 К (*в*), 773 К (*г*) та 873 К (*д*) (Co-K_α – випромінювання)

З підвищенням температури відпалів суттєвих змін у фазовому складі ЗЛЛ не фіксувалося. При цьому спостерігався певний перерозподіл між

інтенсивністю дифракційних максимумів від α-фази. Це може бути викликано релаксаційними процесами в структурі ЗЛЛ та поступовим зниженням ступеня її текстурованності, зумовленої наявністю спрямованого тепловідводу при кристалізації в умовах швидкого охолодження з рідкого стану. Деяке підвищення інтенсивності дифракційних максимумів від QC-фази може бути обумовленим активізацією дифузійних процесів при відпалах та перерозподілом внаслідок цього хімічних елементів у зоні легування. Слід зазначити, що при швидкому охолодженні розплаву загальний вигляд діаграм стану може зазнавати істотних змін. При цьому можливим стає формування твердих розчинів з високим ступенем пересичення. Дійсно, при високих швидкостях охолодження, згідно з [337], розчинність кобальту та міді в алюмінії може досягати 7 ат. % та 35 ат. %, відповідно. Прецизійні вимірювання параметра ґратки α-твердого розчину, сформованого в ЗЛЛ, показали його досить значне зменшення (a = 0,40450 нм) порівняно з параметром ґратки α-твердого розчину в матриці (a = 0,40498 нм). Очевидно, що основною причиною зменшення параметра ґратки α-фази було пересичення її переважно міддю. Ізотермічні нагріви при різних температурах викликали розпад пересиченого розчину з виділенням, в основному, міді, що й стало причиною формування додаткових інтерметалідних фаз.

Інтегральна мікротвердість поверхневих шарів зразків зросла у 5...6 разів порівняно з мікротвердістю технічного алюмінію (рис. 5.19). При цьому розподіл H_μ за глибиною ЗЛЛ виявився немонотонним внаслідок нерівномірного розподілу хімічних елементів, а отже і фаз у ній. Значне зростання H_μ могло обумовлюватися декількома, експериментально встановленими факторами: диспергізацією структури, формуванням у ЗЛЛ твердих декагональної та моноклінної фаз та твердорозчинним зміцненням.

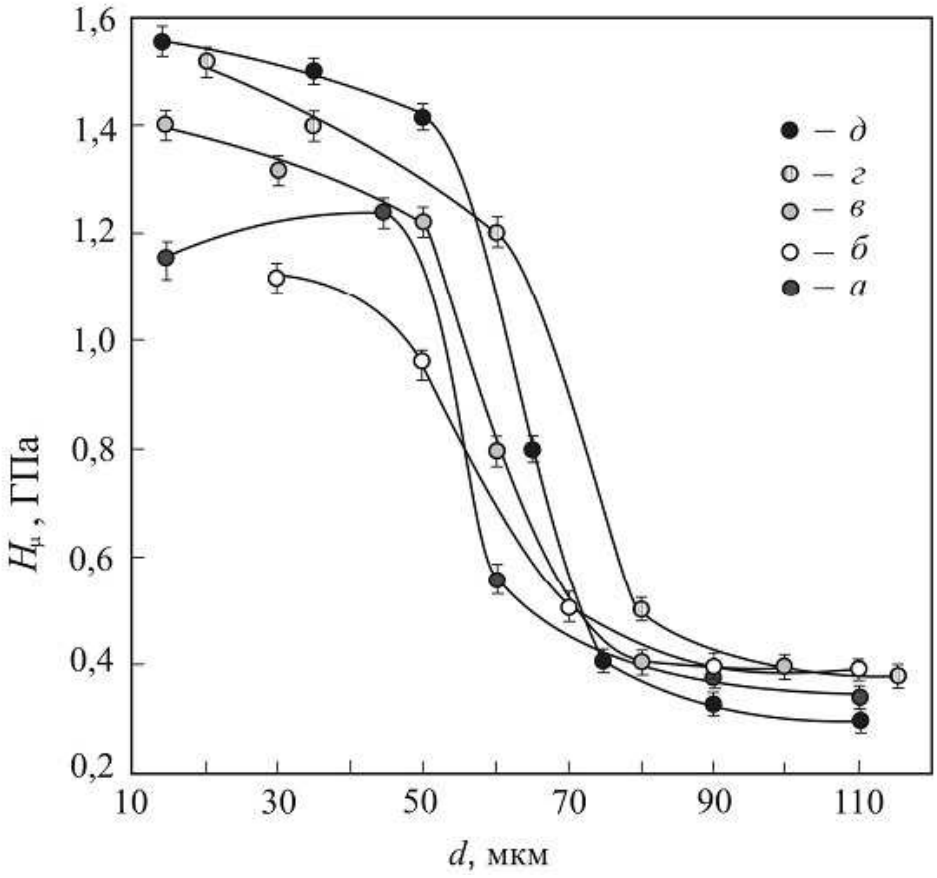


Рис. 5.19. Розподіл мікротвердості за глибиною ЗЛЛ зразків після ЛЛ з густиною потужності 330 Вт/м^2 (*а*); 395 Вт/м^2 (*б*); 630 Вт/м^2 (*в*); 750 Вт/м^2 (*г*) та 850 Вт/м^2 (*д*)

Після відпалів розподіл середніх значень мікротвердості за глибиною ЗЛЛ принципово не відрізнявся від таких для лазернолегованих зразків у вихідному стані (рис. 5.20, *а*), хоча отримані значення виявилися приблизно у 1,5 рази вищими (рис. 5.20, *б*). Такий вигляд розподілу середніх значень H_μ може бути обумовленим інтенсифікацією дифузійних процесів під час

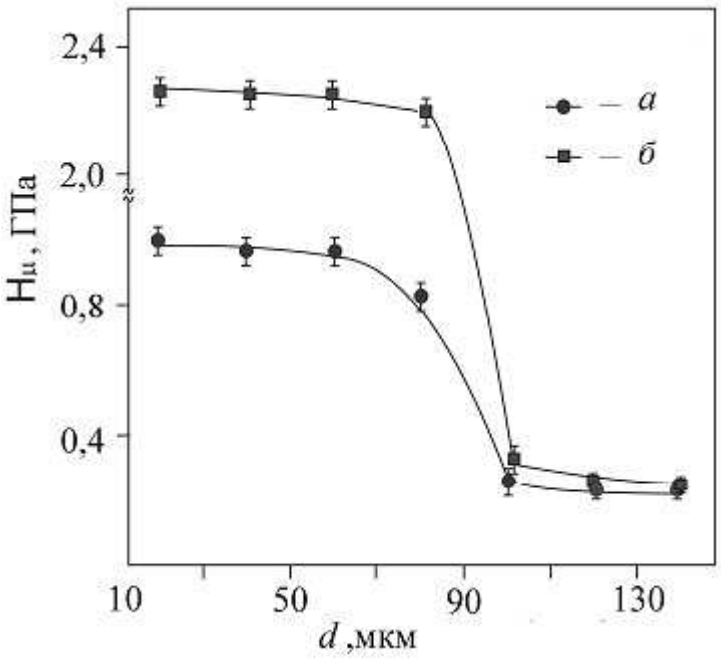


Рис. 5.20. Розподіл середніх значень мікротвердості за глибиною лазернолегованих зразків: *а* – у вихідному стані; *б* – після ізотермічної витримки протягом двох годин при температурі 873 К

відпалів, в результаті чого відбувалася деяка гомогенізація хімічного складу за всією ЗЛЛ (у тому числі й у приповерхневих шарах, які досліджувалися рентгенографічно), що викликало підвищення вмісту квазікристалічної D-фази. Окрім того, до зростання H_μ могло призводити додаткове зростання кількості дисперсних інтерметалідних фаз, які формувалися внаслідок розпаду пересиченого α-твердого розчину [338].

5.2.1. Лазерне легування доевтектичного силуміну міддю та кобальтом

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

За об’єкти легування було обрано зразки доевтектичного силуміну АК9, лазернолегованого порошками міді та кобальту з товщиною обмазки 100 мкм при співвідношенні між легуючим компонентами 1:1 [339-341].

Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу ЛЛ з густиною потужності випромінювання q = 1,0 ГВт/м^2 викликало формування в поверхневих шарах ЗЛЛ гетерофазної структури: значної кількості кубічної β-фази (позначену згідно з [332], як В2), дещо меншої кількості ГЦК-фази на основі алюмінію (α-фаза) та незначної кількості фази $Al_{13}Co_4$ (рис. 5.21, *а*). У подальшому проводили повторне лазерне оплавлення легованого зразка спочатку з густиною потужності q = 1,4 ГВт/м^2, потім – з q = 1,7 ГВт/м^2 . Після такої обробки фазовий склад ЗЛЛ залишився практично незмінним (рис. 5.21, *б*, *в*). Лише було відмічено деякий перерозподіл інтенсивності дифракційних максимумів від ґраток В2- і α-фаз та на останніх дифрактограмах (після двократного оплавлення) фіксувалися низькоінтенсивні відбиття, що відповідали ґратці кремнію. Необхідно зазначити, що після жодної обробки не фіксувалося відбиттів від ґратки декагональної QC-фази.

Проаналізуємо отримані експериментальні дані, використовуючи ізотермічні зрізи діаграм стану системи Al-Cu-Co при різних температурах [332]. Спочатку доцільно розглянути високотемпературну ділянку потрійної діаграми (рис. 5.22).

Оскільки співвідношення між легуючими компонентами обрано, як 1:1, то теоретично можливий склад ЗЛЛ може розташовуватися поблизу концентраційної лінії АВ, оскільки хімічний склад ЗЛЛ внаслідок існування термокапілярних ефектів [342] може бути дуже неоднорідним. Реально ж при використаних режимах легування зона буде максимально збагаченою міддю та кобальтом, що відповідає нижній частині діаграми стану, яка характеризується наявністю лише кубічної В2-фази типу CsCl, що й було

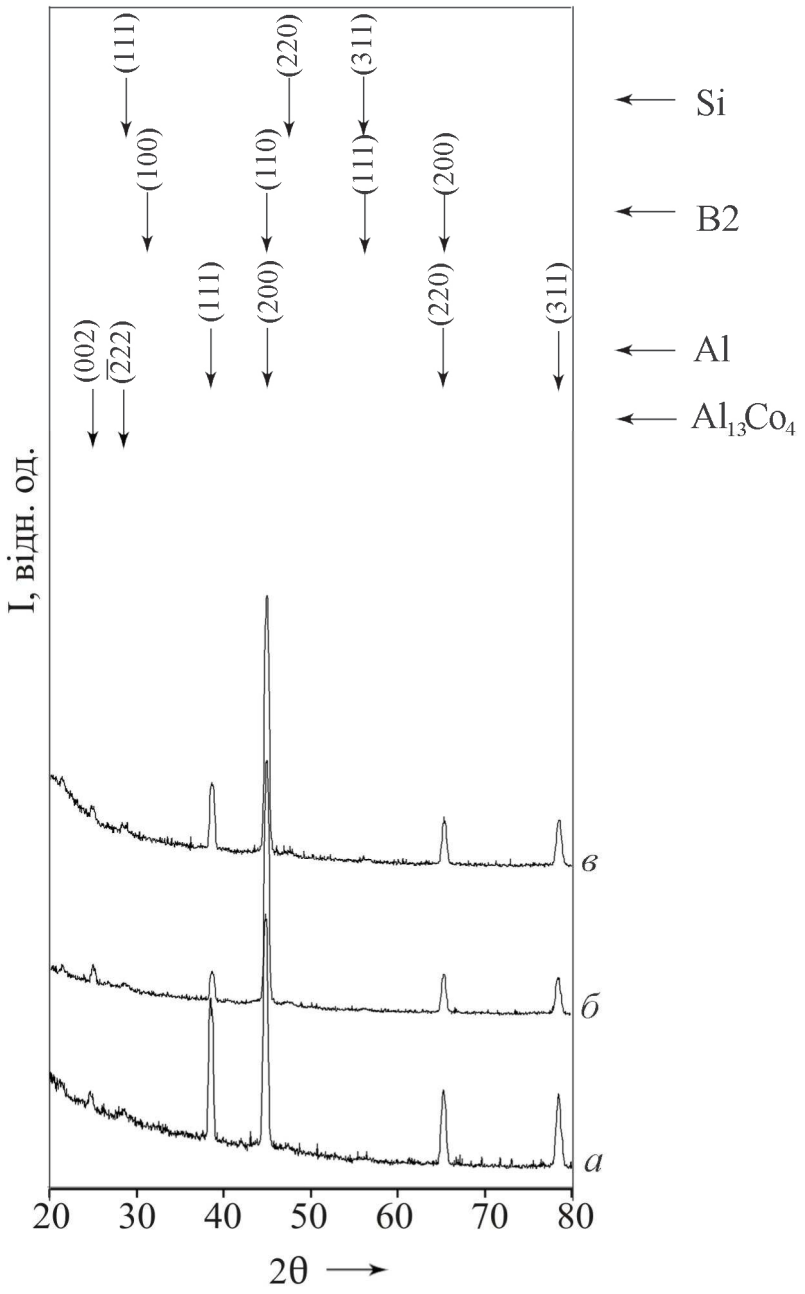


Рис. 5.21. Дифрактограми від поверхні зразків сплаву АК9 після лазерного легування (*а*), після подальших одно- (*б*) та двократного лазерного оплавлення (*в*) (Cu-K_α – випромінювання)

зафіксовано рентгенографічно. Наявність же максимумів від ґратки α-фази зумовлена присутністю матричного алюмінію, який з'явився у верхніх шарах зони завдяки капілярним ефектам і не «встиг» внаслідок високих швидкостей охолодження розплаву вступити у взаємодію з іншими елементами. При

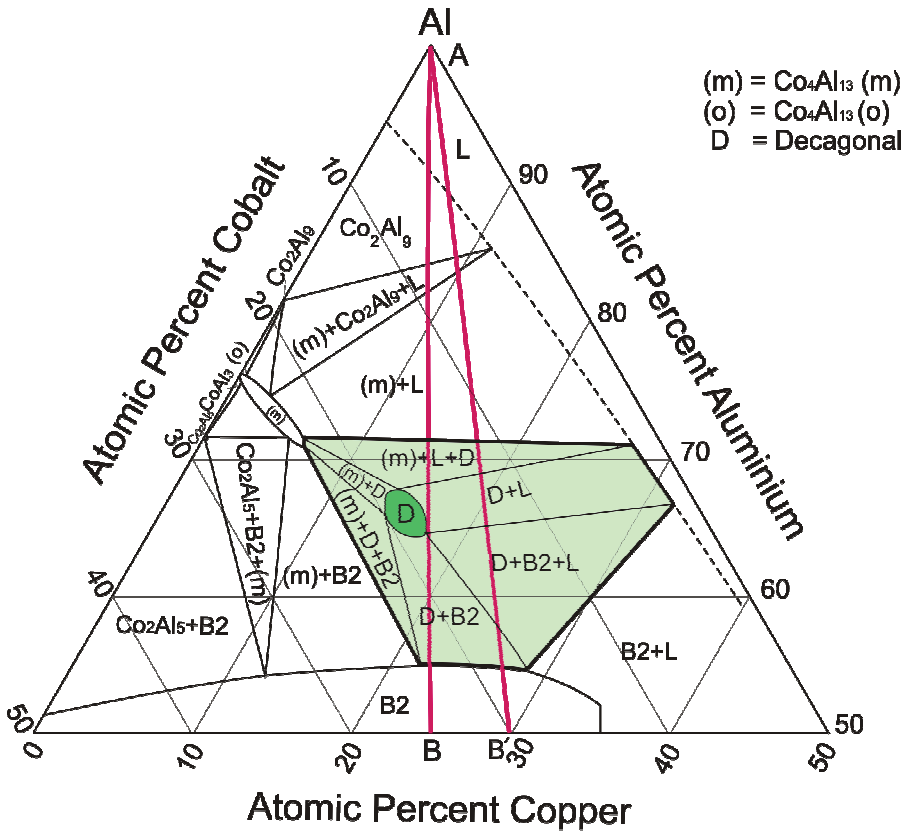


Рис. 5.22. Ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи Al-Cu-Co при 1173 К [332] (виділено концентраційну область існування QC-фази)

цьому кремній повністю розчинявся у ГЦК-ґратці алюмінію, про що свідчило деяке зниження її параметра (до a = 0,40436 нм) і що не суперечить даним, отриманим іншими авторами [343, 344]. Наявність же незначної кількості багатої алюмінієм фази $Al_{13}Co_4$ підтверджує описаний механізм фазоутворення, оскільки цей інтерметалід за хімічним складом знаходиться значно вище на концентраційній лінії AB (рис. 5.22) і може формуватися, поблизу границь існування α-фази.

Говорячи строго, при використанні даного механізму не виключеним є й формування квазікристалічної D-фази, але рентгенографічно (в межах чутливості метода) виявити її не вдалося. Причинами, що ускладнюють процеси формування D-фази, могли бути наступні. По-перше, оскільки ця фаза може реалізуватися за перитектичними реакціями типу L + m + B2 → L + D + B2 чи L + m → L + D (в залежності від складу), то утворитися вона не

встигає і при кімнатній температурі залишається m-фаза ($Al_{13}Co_4$). По-друге, при даній обробці основний хімічний склад ванни розплаву відповідає нижній частині діаграми стану (рис. 5.22), де кількість алюмінію не відповідає стехіометричому складу D-фази.

Особливість фазового складу ЗЛЛ полягала в тому, що при наявності фази $Al_{13}Co_4$ були відсутні відбиття від ґраток фаз, характерних для системи Al-Cu, у якій можливим є формування значної кількості проміжних фаз. Існування ж B2-фази є характерним для системи Al-Co (кубічна фаза AlCo). У потрійній системі Al-Cu-Co B2-фаза являє собою кубічну фазу типу Al(Co,Cu), тобто мідь може знаходитися в ґратці фази, характерної для бінарної системи Al-Co.

Після наступного лазерного оплавлення легованої поверхні з дещо вищою густиною потужності променя фазовий склад хоча й не змінився, проте кількість B2-фази помітно зросла, а α-фази – зменшилася (рис. 5.21, *б*). Отриманий результат виявився передбачуваним, оскільки глибина ЗЛЛ практично не змінилася, а «зайвий» алюміній, що з'явився у зоні в попередньому випадку внаслідок капілярних ефектів, «провзаємодіяв» з легуючими елементами, що й обумовило підвищення вмісту B2-фази.

Ще одне оплавлення зразка у більш жорстких режимах викликало підвищення глибини зони лазерної дії, внаслідок чого в ній дещо збільшився вміст алюмінію, що й стало причиною зростання інтенсивності дифракційних максимумів від ґратки α-фази (рис. 5.21, *в*). Збільшення об'єму ванни розплаву викликало також зниження швидкості її охолодження, що, в свою чергу, призвело до того, що не весь кремній встиг розчинитися в ґратці алюмінію. Тому на дифрактограмах було зафіксовано сліди відображень від ґратки чистого кремнію.

Вище було показано, що фази, які б у явному виді містили у собі мідь, рентгенографічно не були зафіксовані. Відомо [345], що лазерне легування металевих сплавів міддю пов'язано з досить значними експериментальними труднощами (дуже часто мідь згортається в кульки на поверхні, не

попадаючи в матрицю). Тому спочатку для чистоти експерименту проводили легування сплаву АК9 дисперсним порошком міді з товщиною обмазки 100 мкм при q = 1,4 ГВт/м^2. Було встановлено, що при цьому в ЗЛЛ формується структура, однією із складових якої є значна кількість інтерметаліду Al_2Cu, який має широку область гомогенності, що свідчило про досить високу розчинність міді у розплаві (рис. 5.23, *а*). З іншого боку, цей результат дав непряме підтвердження припущення щодо формування B2-фази у наведеній серії експериментів.

Оскільки виконання описаних вище досліджень не привело до бажаного результату – формування гетерофазної структури в ЗЛЛ, яка б містила QC-фазу, умови лазерного легування були змінені. По-перше, для отримання більш однорідного хімічного складу в ЗЛЛ було підвищено коефіцієнт перекриття лазерних плям (за рахунок збільшення частоти імпульсів до 10 Гц); густина потужності випромінювання при цьому не перевищувала 1,3 ГВт/м^2. По-друге, співвідношення між легуючими компонентами було змінено у бік збільшення кількості міді (1,5 : 1, ат.%), тобто склад ЗЛЛ розташовувався поблизу концентраційної лінії AB′ (рис. 5.22).

Підвищення вмісту міді в обмазці було обумовлено наступними міркуваннями. З аналізу ізотермічних перерізів діаграм стану системи Al-Cu-Co видно, що якщо співвідношення між міддю і кобальтом при легуванні складає 1:1, то формування квазікристалічної D-фази може відбуватися як за перитектичним механізмом, так і безпосередньо з розплаву. Це наочно продемонстровано на рис. 5.24 [332]. Якщо ж зміститися на діаграмі в область, більш збагачену міддю, тобто вважати, що хімічний склад ЗЛЛ змінюється вздовж концентраційної лінії AB′ (рис. 5.22), то легко бачити, що формування D-фази відбувається шляхом кристалізації з розплаву.

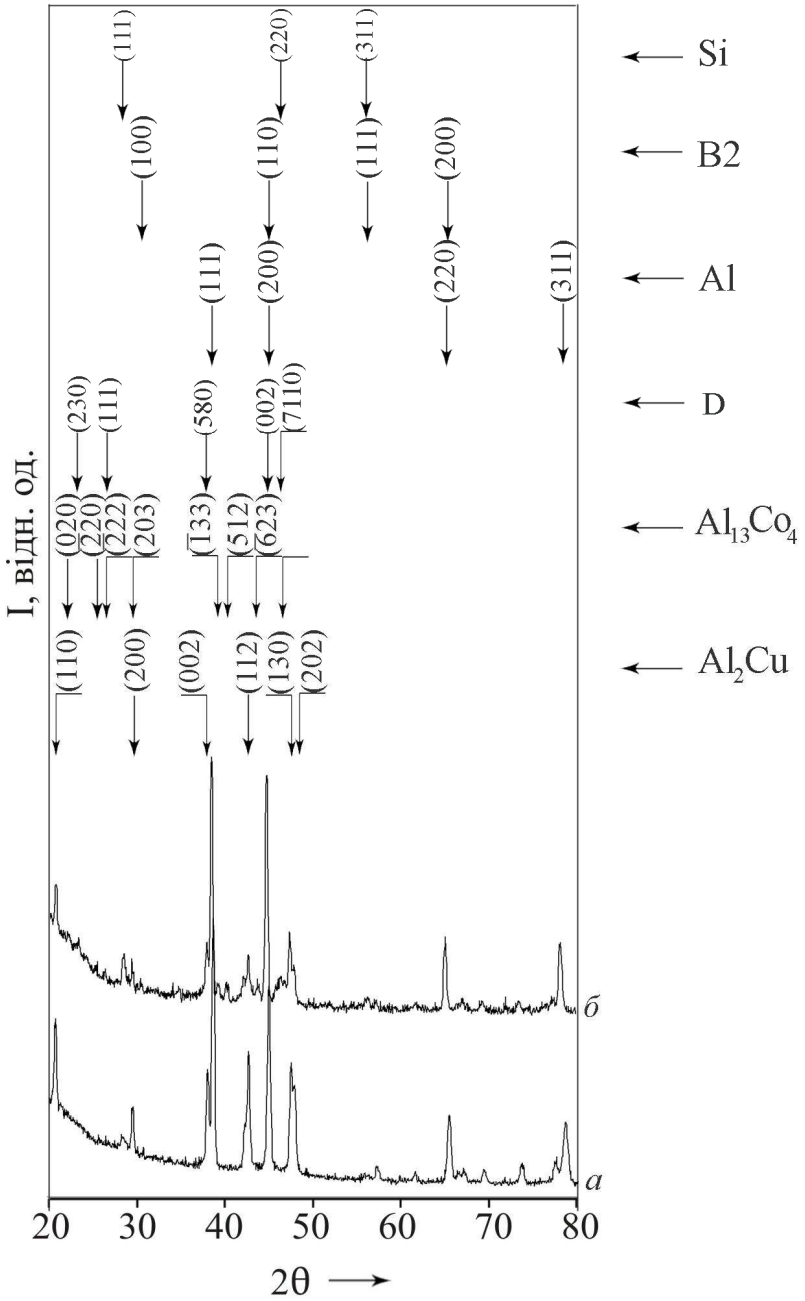


Рис. 5.23. Дифрактограми від поверхневих шарів зразків сплаву АК9 після лазерного легування чистою міддю (*а*) і сумішшю порошків міді та кобальту при співвідношенні 1,5:1, в ат. % (*б*) (Cu-K_α – випромінювання)

Аналізуючи рис. 5.24, можна прийти до такого ж висновку. Це означає, що при збільшенні кількості міді в легуючій суміші формування D-фази має здійснюватися більш інтенсивно. Дійсно, рентгенографічно встановлено (рис. 5.23, *б*), що при легуванні сумішшю порошків міді та кобальту у

співвідношенні 1,5:1 (ат.%) у поверхневих шарах ЗЛЛ формується гетерогенна структура, однією із складових якої є квазікристалічна D-фаза.

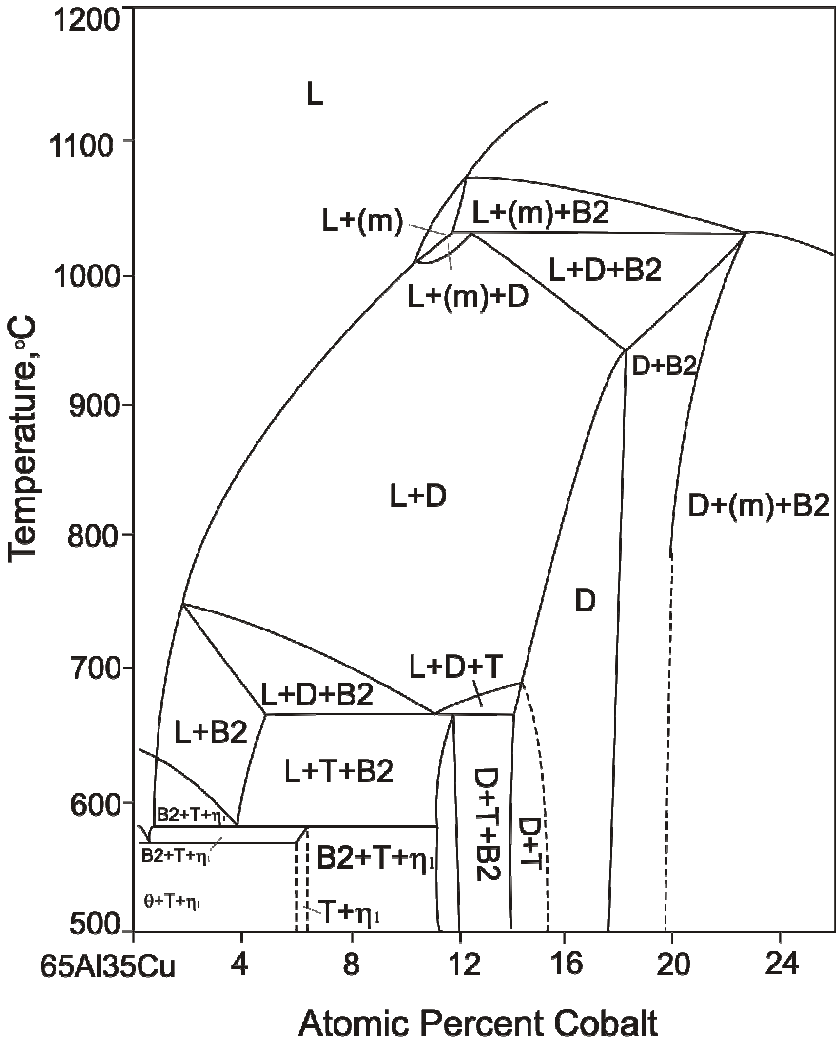


Рис. 5.24. Вертикальний переріз діаграми фазових рівноваг системи Al-Cu-Co, який відповідає вмісту алюмінію 65 ат. % [332]

Необхідно відзначити, що сумарна область можливого існування D-фази на ізотермічних перетинах діаграми стану не є постійною: при зниженні температури вона зміщується у бік збіднення міддю (рис. 5.22 і 5.25). Цей факт та отримані експериментальні дані дозволили дійти висновку: якщо при легуванні силуміну сумішшю порошків міді та кобальту зменшувати густину потужності лазерного випромінювання, тим самим підвищуючи швидкість

охолодження розплаву внаслідок зменшення його кількості, то для отримання QC-фази в ЗЛЛ необхідно склад легуючої суміші змінювати у бік збагачення її міддю.

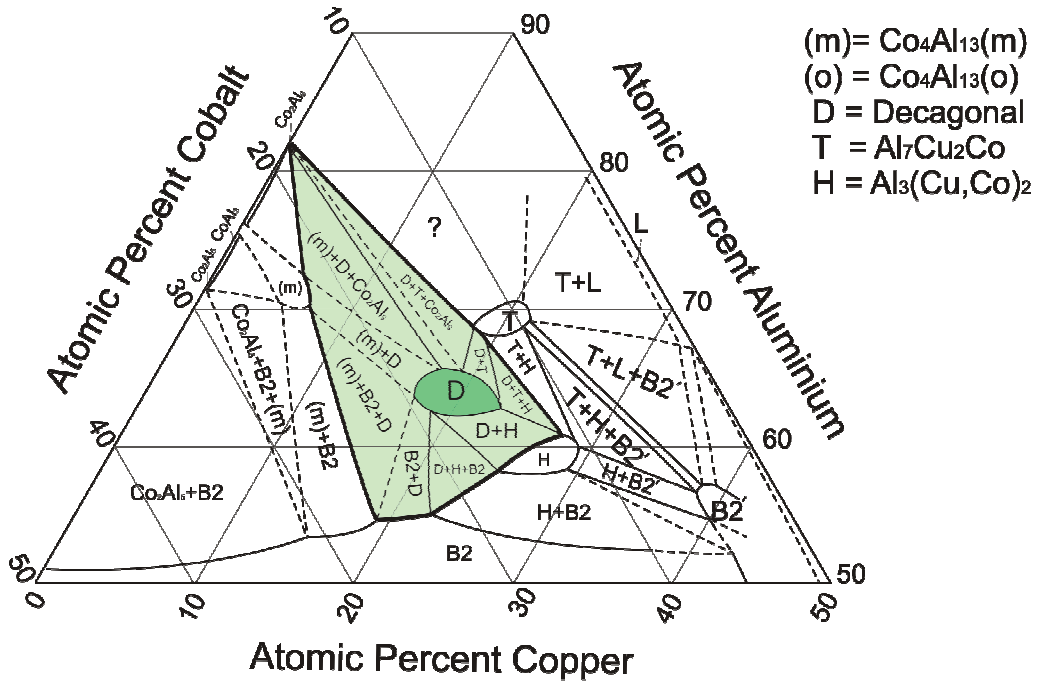


Рис. 5.25. Ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи Al-Cu-Co при 873 К [332]

Металографічні дослідження зразків безпосередньо після лазерного легування (співвідношення міді до кобальту 1:1) показали, що структура ЗЛЛ була неоднорідною та дисперсною, з розміром структурних складових близько 1-2 мкм. При цьому спостерігалася явно виражена двофазна структура (рис. 5.26, *а*). Однозначно стверджувати про наявність інтерметаліду $Al_{13}Co_4$ за отриманими даними досить складно внаслідок незначної кількості цієї фази та її дисперсності.

Після повторного лазерного оплавлення структура ЗЛЛ стала більш однорідною. Кількість структурних складових і дисперсність при цьому практично не змінилися (рис. 5.26, *б*).

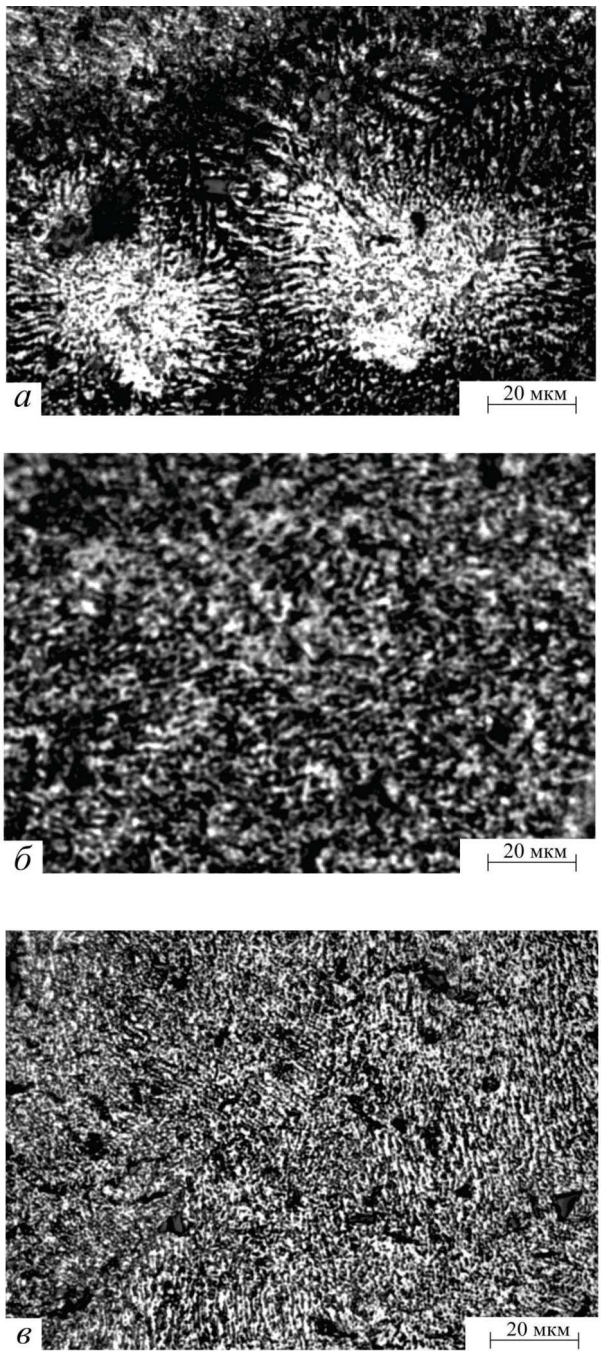


Рис. 5.26. Мікроструктура приповерхневих шарів ЗЛЛ безпосередньо після ЛЛ (*а*) і наступного оплавлення (*б*) з густиною потужності q = 1,4 ГВт/м^2 (співвідношення між Cu та Co 1:1, в ат. %) та після ЛЛ з густиною потужності q = 1,3 ГВт/м^2 (*в*) (співвідношення між Cu та Co 1,5 : 1, в ат. %)

Лазерне легування з високим ступенем перекриття лазерних плям і підвищеним вмістом міді в легуючій суміші спричинило формування ще більш дисперсної структури (рис. 5.26, *в*). При цьому однозначно ототожнити

фазовий склад при максимально можливому збільшені оптичного мікроскопа виявилося неможливим.

5.3. Формування декагональної фази при лазерному легуванні алюмінію сумішшю порошків кобальту та нікелю

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

Співвідношення між компонентами елементів у легуючій суміші вибиралося відповідно до стехіометрії декагональної фази $Al_{70}Co_{17}Ni_{13}$ [186, 225, 227], як 1,3 : 1 (ат. %). Легування здійснювалось за допомогою імпульсного лазера з тривалістю імпульсу 3 мс та густиною потужності випромінювання 850 МВт/м^2. Частота імпульсів змінювалась від 3 до 20 Гц, що забезпечувало різну ступінь перекриття плям при постійній швидкості переміщення променя. Товщина обмазки складала 100 мкм [346, 347].

На дифрактограмах від поверхневих шарів зразків після ЛЛ з частотою проходження імпульсів 3 Гц (рис. 5.27) фіксувалися інтенсивні відбиття від ґратки α-фази, малоінтенсивні відбиття від ґраток квазікристалічної D-фази та фази Al(Co, Ni) з ґраткою типу CsCl (B2-фаза [186]).

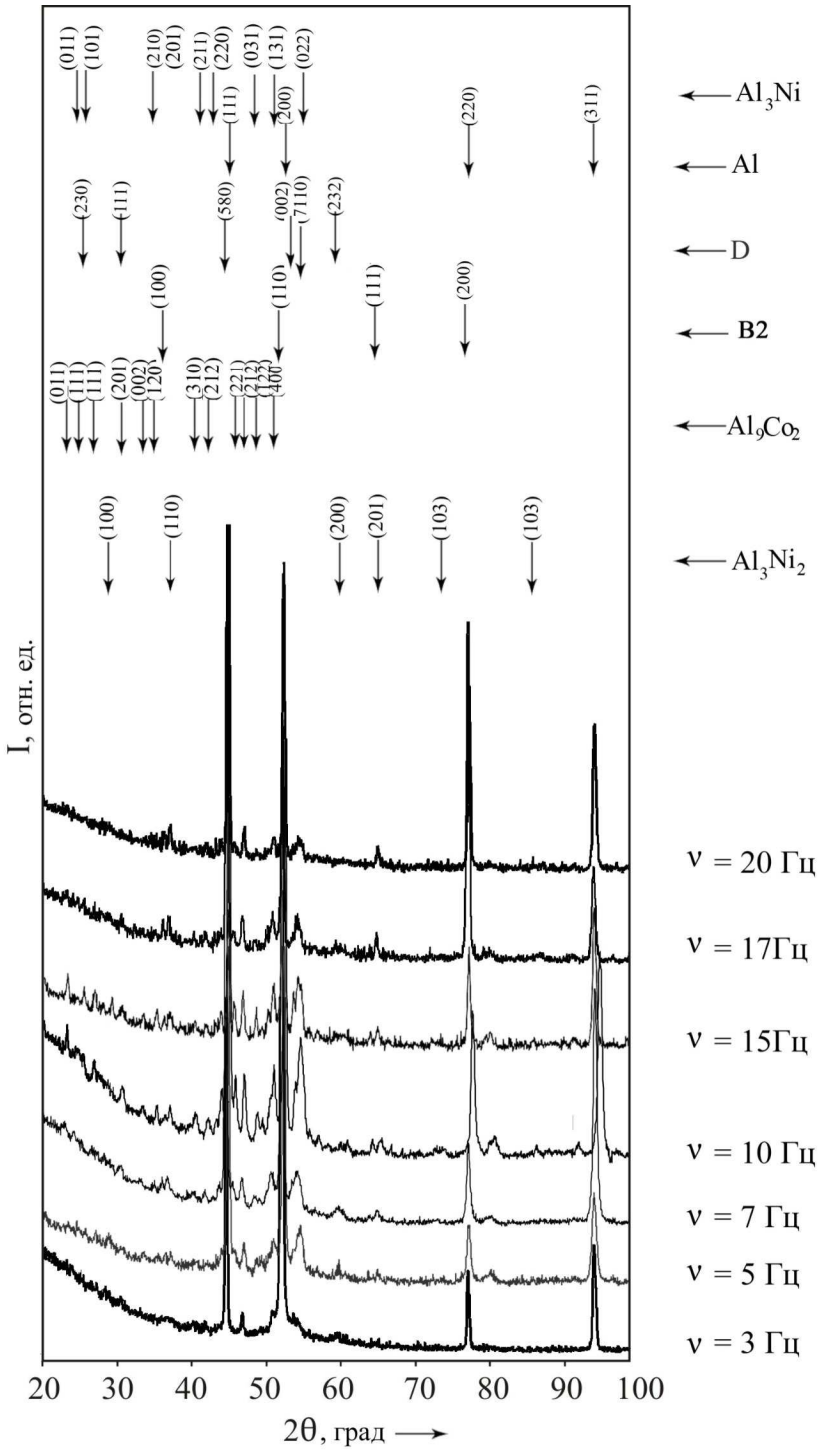


Рис. 5.27. Дифрактограми від поверхні зразків після імпульсного лазерного легування сумішшю порошків нікелю та кобальту при різній частоті проходження імпульсів (Co-K_α – випромінювання)

Підвищення частоти проходження імпульсів до 5 Гц викликало незначне зростання інтенсивності дифракційних максимумів, які відповідали

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

Подальше збільшення частоти проходження імпульсів призводило до поступового зменшення інтенсивності від зазначених вище інтерметалідних фаз. У результаті цього після ІЛЛ з частотою 20 Гц фіксувалися інтенсивні відображення лише від ґратки α-фази. Відбиття, що відповідали фазі Al_9Co_2 були слабкими, а відбиття від ґраток фаз D- і B2 фіксувалися тільки у вигляді слідів від найбільш інтенсивних максимумів.

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

Вимірювання середніх значень мікротвердості H_μ поверхневих шарів зразків після ІЛЛ з різним ступенем перекриття плям показали збільшення цих величин у порівнянні з мікротвердістю матриці (0,2 ГПа) приблизно в 5-6 разів (табл. 5.2).

Підвищення середніх значень H_μ до 1 ГПа вже після ЛЛ при $\nu = 3$ Гц може обумовлюватись диспергізацією структури в цілому, утворенням

Таблиця 5.2.

Зміна середніх значень мікротвердості поверхневих шарів зразків зі збільшенням частоти проходження імпульсів лазерного випромінювання

ν, Гц	3	5	7	10	15	17	20
*H_{μ}, ГПа	1	1,05	1,08	1,2	0,9	0,82	0,8

* похибка вимірювань не перевищувала 0,025 ГПа.

певної кількості інтерметалідних фаз, а також розчиненням легуючих елементів у ґратці алюмінію (твердорозчинним зміцненням). Підвищення частоти проходження імпульсів до ν = 5 Гц викликало незначне підвищення середніх значень H_{μ}.

Необхідно відзначити, що істотні структурні зміни в поверхневих шарах зразків після ІЛЛ ν = 5 Гц, які пов'язані з формуванням різних дисперсних інтерметалідів, забезпечувались декількома факторами. По-перше, внаслідок різних температур плавлення легуючих компонентів і матриці, нерівномірного розподілу енергії за перерізом лазерного променя, а також наявності термокапілярних ефектів [342], хімічний склад ЗЛЛ був дуже неоднорідним. По-друге, високі (~ 10^4 К/с) швидкості охолодження розплаву дозволяли фіксувати фазовий склад в областях зони легування з різними температурно-часовими умовами фазоутворення. А оскільки рентгенографічно фіксувався інтегральний фазовий склад ЗЛЛ глибиною близько 15...20 мкм, то на дифрактограмах спостерігалося декілька фаз одночасно.

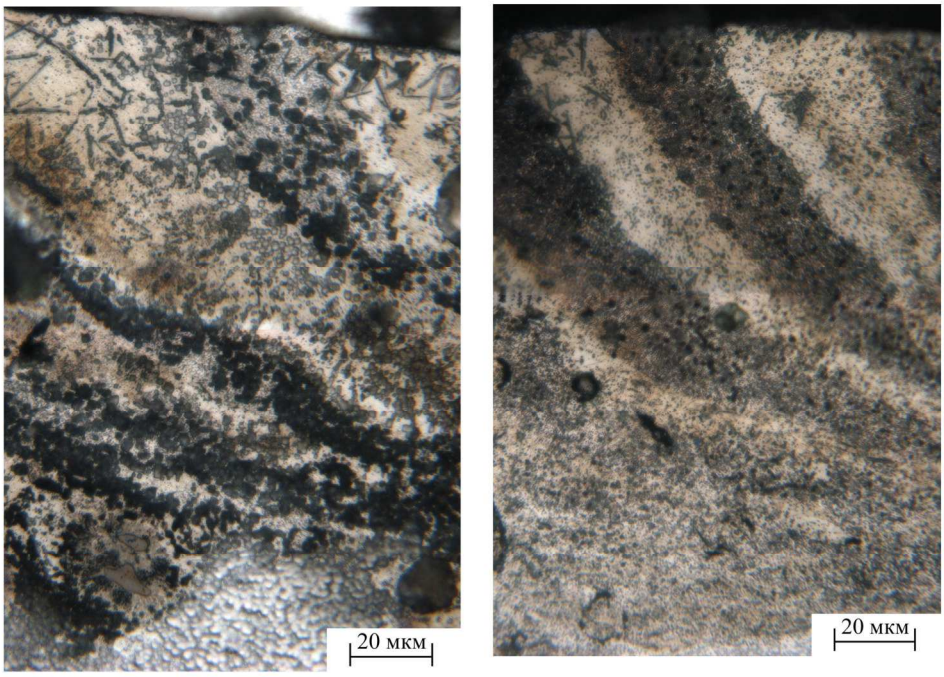
Збільшення частоти проходження імпульсів забезпечувало деяке «вирівнювання» хімічного складу в ЗЛЛ і збільшення її глибини. Це приводило до того, що зі зростанням частоти відбувалось не тільки підвищення однорідності ЗЛЛ, але й деяке зниження швидкості охолодження розплаву, обумовлене підвищенням кількості теплоти, що підводилася до

поверхні зразка за одиницю часу. Така тенденція привела до того, що при ν = 10 Гц створилися такі умови формування структури, що кількість твердих дисперсних інтерметалідних фаз, які включали D-фазу, виявилась максимальною. Це й забезпечило досягнення максимальних значень мікротвердості при такій обробці.

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

Металографічні дослідження показали, що ЗЛЛ являла собою неоднорідну багатофазну структуру з різною морфологією структурних складових (рис. 5.28). Однозначно ідентифікувати фазовий склад ЗЛЛ методами оптичної мікроскопії виявилось неможливим, зважаючи на високий ступінь дисперсності структури. Істотна відмінність між мікроструктурою різних ділянок ЗЛЛ може викликатися відпуском попередньо загартованих областей (при перекритті лазерних плям під час легування) і розпадом внаслідок цього деяких високотемпературних фаз.

Досить складний характер зміни фазового складу в ЗЛЛ обумовлювався як термодинамічними характеристиками фаз у системі Al-Ni-Co при різних температурах при формуванні їх в нерівноважних умовах, так і особливостями масопереносу при лазерному легуванні. Згідно з рівноважними діаграмами стану системи Al-Ni-Co (рис. 5.29, *а*) [186], при охолодженні розплаву декагональна D-фаза і фаза B2 повинні формуватися одними з перших, причому формування цих фаз є можливим у досить широких концентраційних інтервалах. При цьому співіснування зазначених фаз з твердим розчином алюмінію (α-фазою) в рівноважних умовах неможливе.



а) *б*)

Рис. 5.28. Мікроструктура зони лазерного легування при частоті проходження імпульсів 10 Гц (*а*) и 20 Гц (*б*)

Утворення збагаченої легуючими компонентами високотемпературної B2-фази та квазікристалічної D-фази, а також наявність конвективних потоків у ЗЛЛ [342] може перешкоджати гомогенізації зони за хімічним і фазовим складом при малому ступені перекриття плям. Безумовно формування зазначених фаз у поверхневих шарах, де досягалися максимальні температури, і подальший конвективний перенос зерен B2- і D-фаз вглиб ЗЛЛ сприяли збереженню цих фаз від розпаду при перекритті лазерних плям.

Запропонований механізм дозволяє пояснити наявність B2- і D-фаз у ЗЛЛ усіх зразків, отриманих при ЛЛ з різним ступенем перекриття плям. Крім того, він дає можливість якісно інтерпретувати слабку інтенсивність відбиттів від ґраток інтерметалідів після ЛЛ з малою (3 Гц) частотою проходження імпульсів – фази, збагачені легуючими компонентами, повинні переноситися вглиб ЗЛЛ. Для перевірки такого припущення було виконано рентгеноспектральний мікроаналіз поперечних шліфів зразків (рис. 5.30), в

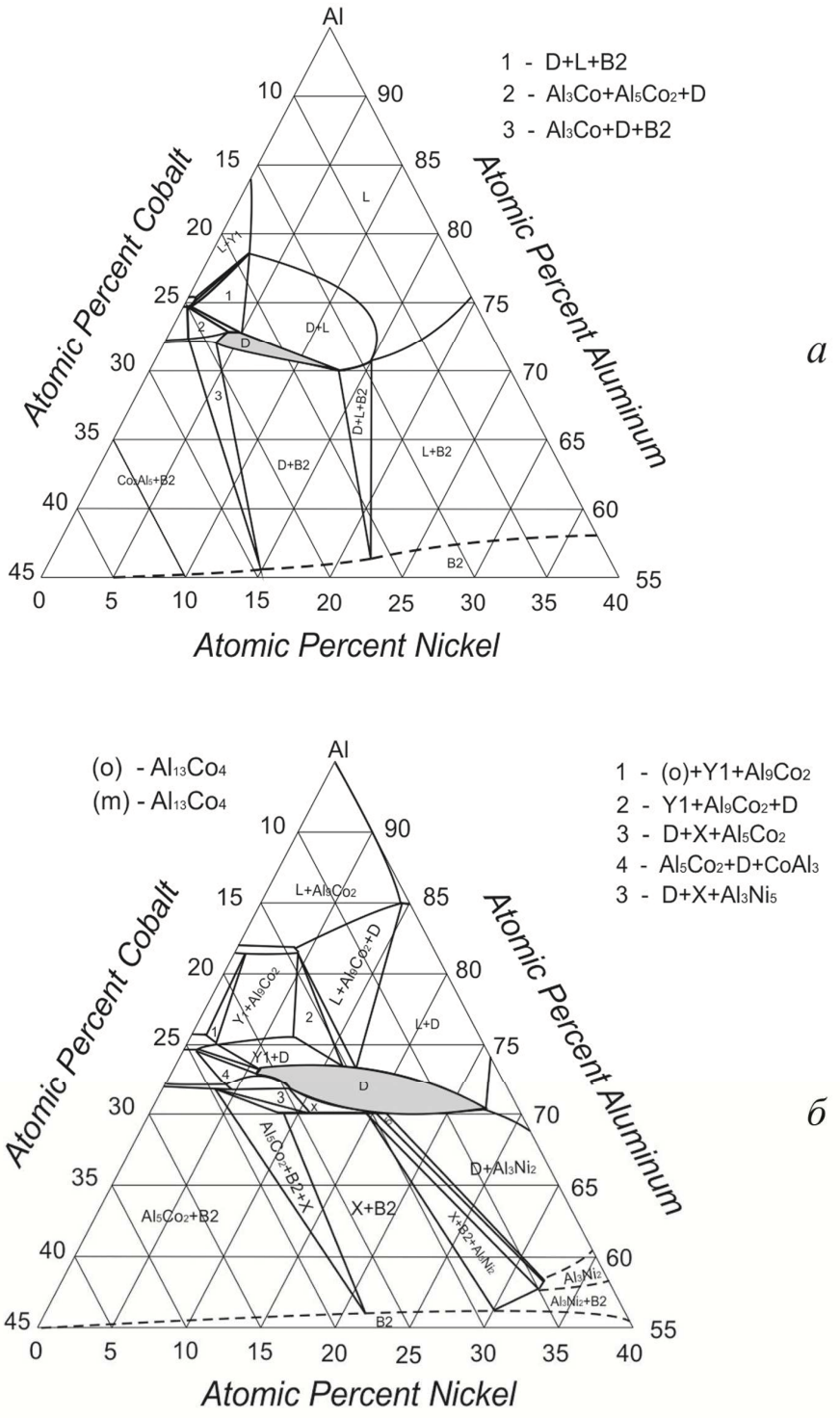


Рис. 5.29 Фрагменти ізотермічних перерізів діаграм фазової рівноваги системи сплавів Al-Ni-Co при температурах 1373 К (*а*) и 1173 К (*б*) [186]

результаті якого було зафіксовано наявність включень, збагачених кобальтом та нікелем, саме в придонних областях ЗЛЛ.

Підвищення ступеня перекриття плям при ЛЛ сприяло гомогенізації ЗЛЛ і збагаченню приповерхневих ділянок ЗЛЛ інтерметалідними фазами, що й спостерігалося рентгенографічно аж до ЛЛ з частотою проходження імпульсів 10 Гц.

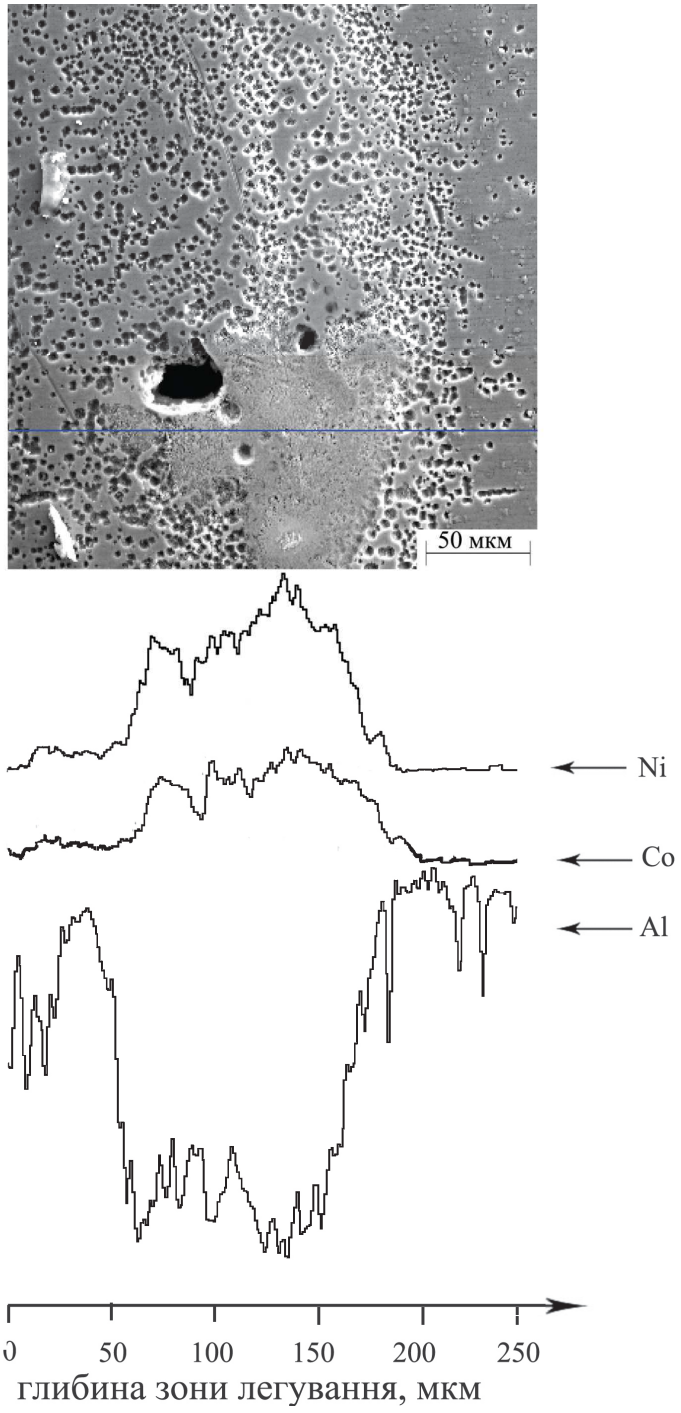


Рис. 5.30. Розподіл елементів за глибиною зони лазерного легування при частоті проходження імпульсів 10 Гц

Водночас, підвищення частоти проходження імпульсів обумовлювало зростання темпу підведення енергії в зону лазерної дії та приводило до деякого зниження швидкості охолодження розплаву. Це, зрештою, сприяло збільшенню об’єму ванни розплаву і збагаченню ЗЛЛ матричним матеріалом. Згідно з діаграмами стану таке збагачення могло приводити й до формування інтерметалідів Al_9Co_2 та Al_3Ni та до розпаду фази Al_3Ni_2 (рис. 5.29, *б*).

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

5.4. Фазоутворення в поверхневих шарах титану при лазерному легуванні перехідними металами групи заліза

Утворення QC-фаз є можливим не лише в сплавах на основі алюмінію. Так, методом спінінгування розплаву бінарних сплавів із стехіометричним співвідношенням між компонентами, що відповідає складу $Ti_2ПМ$ (ПМ – Fe, Co, Ni), в [317] були одержані зразки, які містять ікосаедричну QC-фазу. Тому були проведені дослідження щодо можливості отримання квазікристалічної фази в приповерхневих шарах титану шляхом використання методу лазерного легування. Результати досліджень висвітлено в роботах [348-354].

За об'єкт дослідження обирався промисловий сплав ВТ1-0. Легування здійснювалося методом обмазки (сполучна речовина – клей БФ-6) з 30%

перекриттям лазерних плям. Легуючими компонентами були порошки чистих елементів Fe, Co, Ni з розміром фракції, що не перевищувала 50 мкм. Товщина обмазки складала приблизно 150 мкм. Легування виконувалося в захисному середовищі аргону.

За допомогою рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що у вихідному стані зразок (матриця) був однофазним – на дифрактограмах спостерігалися відбиття тільки від гексагональної ґратки α-Ti (рис. 5.31, *a*).

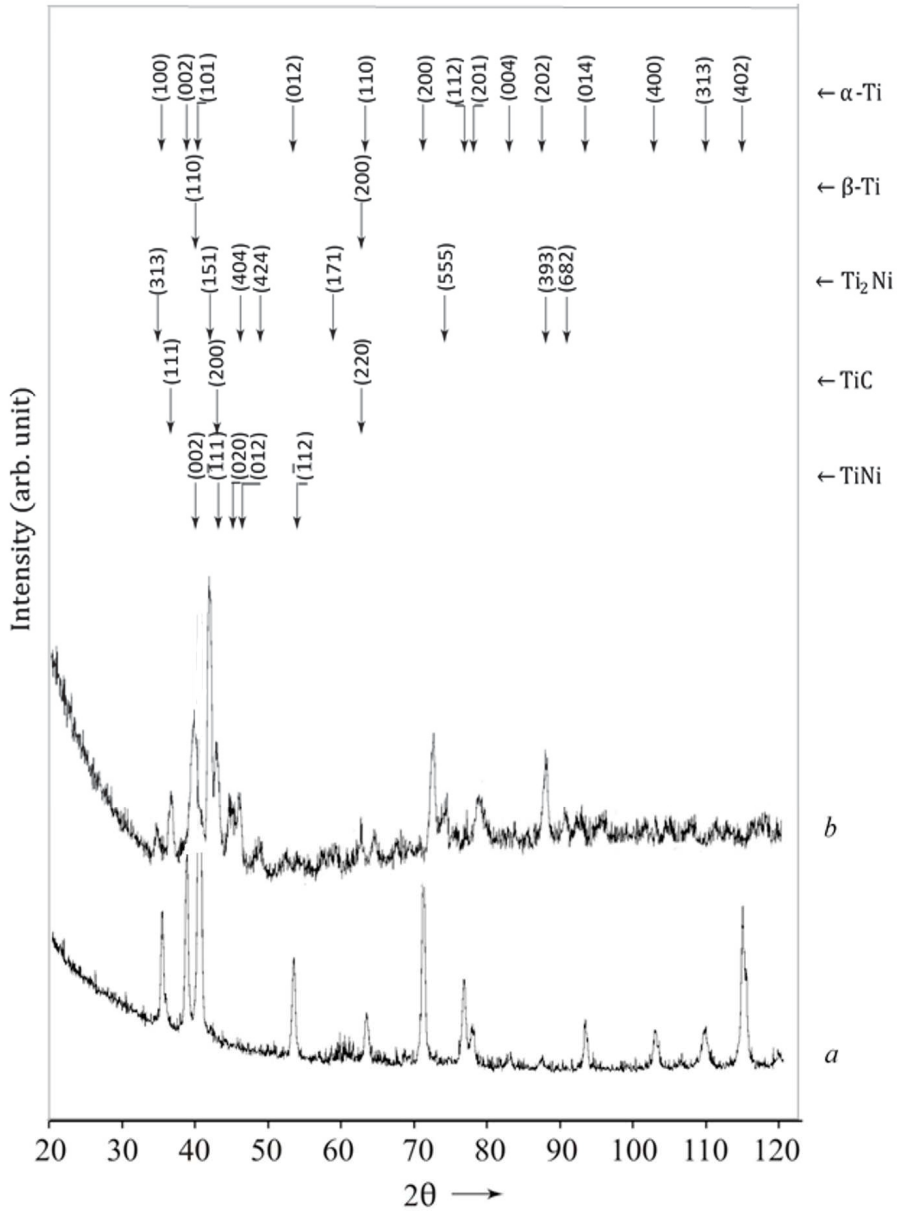


Рис. 5.31. Дифрактограми від сплава ВТ1-0 у вихідному стані (*a*) та після лазерного легування нікелем (*b*) (Cu-K_α – випромінювання)

Найбільш складною була дифракційна картина від поверхневих шарів зразків, легованих нікелем. Були виявлені відбиття від ґраток наступних фаз: твердого розчину на основі β-Ti, інтерметаліду TiNi з моноклінною ґраткою, інтерметаліду Ti_2Ni з ГЦК ґраткою та кубічного карбіду типу TiC (рис. 5.31, *b*).

Після легування зразків титану кобальтом фазовий склад був наступним: твердий розчин на основі β-Ti, карбід TiC і сліди кубічного інтерметаліду TiCo (рис. 5.32, *a*).

Легування залізом спричинило формування в ЗЛЛ лише двох фаз: твердого розчину на основі β-Ti та карбіду TiC (рис. 5.32, *b*).

Відсутність на всіх дифрактограмах відбиттів від ґратки α-Ti може бути обумовлено декількома факторами. По-перше, високі швидкості охолодження розплаву при імпульсному лазерному легуванні приводили до значних переохолоджень розплаву, що в умовах нерівноважної кристалізації може значно знижувати температуру поліморфного β → α-перетворення [355]. По-друге, перехідні метали групи заліза (Fe, Ni, Co) є досить сильними стабілізаторами β-фази титану [356]. Комплексний вплив зазначених чинників і призводив, на нашу думку, до того, що в ЗЛЛ фаза α-Ti була відсутньою.

Згідно з [357] найбільшу розчинність у β-Ti має залізо (22%), потім кобальт (14,5%) і нікель (8%). Тому, якщо припустити, що концентрація легуючих компонентів у ЗЛЛ у всіх випадках була приблизно однаковою і перевищувала 22%, а швидкість охолодження теж була однаково високою ($\sim 10^4$ К/с) [253], то такі умови фазоутворення повинні приводити до того, що в структурі ЗЛЛ вміст інтерметалідів повинен мати зворотну залежність від розчинності компонентів у β-фазі. Дійсно, при легуванні залізом на дифрактограмах не виявлялося навіть слідів інтерметалідів. При легуванні кобальтом внаслідок зазначеної причини разом з β-твердим розчином кобальту в титані були зафіксовані ще й сліди кубічного інтерметаліду TiCo. Вміст β-фази при легуванні нікелем був ще меншим. У зв'язку з цим при

легуванні титану нікелем сформувалася досить складна гетерофазна структура, до складу якої входили два інтерметаліди – з моноклінною (TiNi) та ГЦК (Ti_2Ni) ґратками.

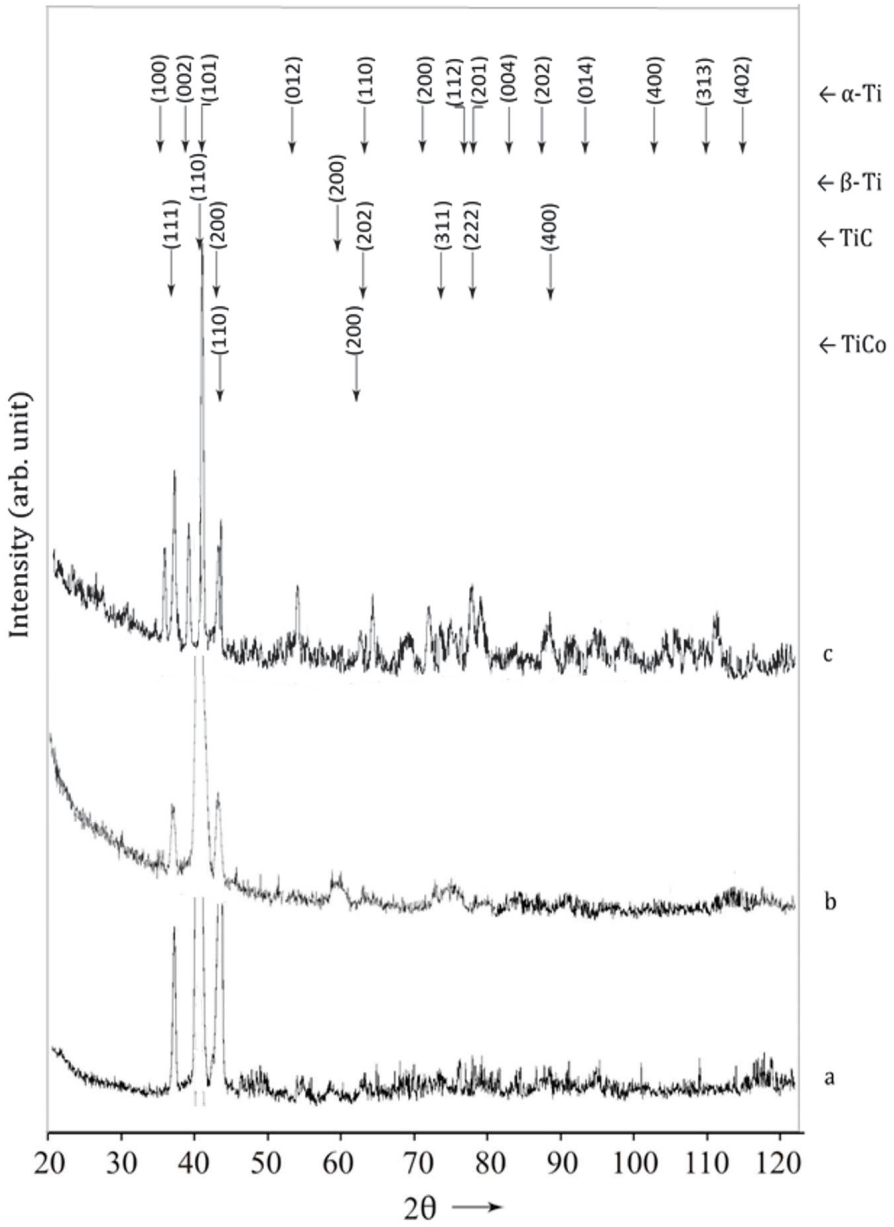


Рис. 5.32. Дифрактограми від сплаву ВТ1-0 після лазерного легування кобальтом (*a*), залізом (*b*) та після лазерної обробки зразків покритих клейовою обмазкою (*c*) (Cu-$К_\alpha$ – випромінювання)

Відомо [358], що ОЦК фаза TiNi при певній мірі деформації зазнає термопружного мартенситного перетворення з утворенням

низькосиметричної фази з тією ж стехіометрією. Лазерне легування внаслідок високих швидкостей охолодження розплаву призводить до виникнення досить значних гартівних напружень у ЗЛЛ [359], які можуть стимулювати вказане перетворення. Тому інтерметалід TiNi у ЗЛЛ титану нікелем мав моноклінну, а не кубічну ґратку (як при легуванні титану кобальтом).

Розглянемо причину утворення фази типу $Ti_2ПМ$, яка фіксувалася в ЗЛЛ тільки після легування титану нікелем. Для цього проаналізуємо діаграми стану трьох систем: Ti-Fe, Ti-Co і Ti-Ni [357]. На діаграмі Ti-Fe фази типу Ti_2Fe не існує взагалі. В системі Ti-Co фаза Ti_2Co утворюється за перитектичною реакцією в досить широкому концентраційному інтервалі. Крім того, фаза Ti_2Co практично не має області гомогенності. Тоді внаслідок високих швидкостей охолодження розплаву при гартуванні з рідкого стану в процесі лазерного легування ймовірність утворення такої фази буде дуже низькою. Фаза Ti_2Ni має більш вузький концентраційний інтервал формування за перитектичною реакцією і навіть деяку область гомогенності. Крім того, напруження, що виникають в процесі гартування, будуть частково релаксувати внаслідок реалізації мартенситного перетворення кубічного інтерметаліду TiNi в моноклінний, полегшуючи тим самим процес перитектичної реакції. Внаслідок цих причин і фіксувалася досить значна кількість інтерметаліду Ti_2Ni в ЗЛЛ.

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

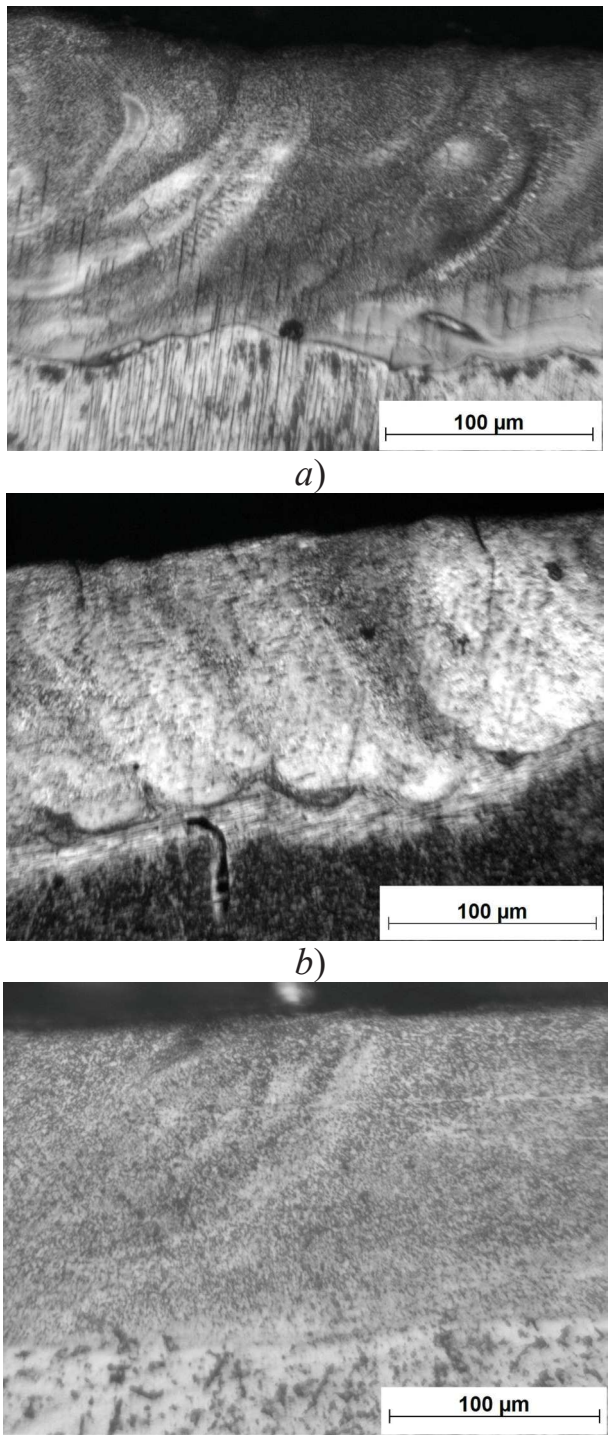
Формування карбіду TiC, присутнього у всіх ЗЛЛ, може бути пояснено розпадом при високих температурах органічної сполучної речовини (клей БФ-6), яка містить значну кількість вуглецю, з подальшим потраплянням його в розплав. Для підтвердження цього пояснення було проведено лазерне оплавлення поверхні титанових зразків, покритих лише шаром клею. Дійсно,

на дифрактограмах разом з відбиттями від ґратки α-Ti фіксувалися також відбиття від ґратки кубічного карбіду TiC (рис. 5.32, *с*) з періодом ґратки *а* = 0,430 нм, що є дещо меншим від табличних значень (*а* = 0,433 нм). Така відмінність може бути обумовленою формуванням не чисто карбіду титану, а твердого розчину типу Ti(C,N). Відбиття від ґратки β-фази не фіксувалися, що свідчило на користь того, що визначальним фактором при формуванні структури в ЗЛЛ була не швидкість охолодження розплаву, а його легування перехідними металами.

Методом металографії після всіх видів легування фіксувалася дисперсна структура (рис. 5.33). Розміри структурних складових не перевищували 2...3 мкм. Визначити фазовий склад цим методом виявилося практично неможливим як внаслідок неоднорідності зони легування за хімічним складом, так і внаслідок виникнення в ній капілярних ефектів типу Марангоні-Гіббса [342].

Значення мікротвердості в поверхневих шарах зразків виявилося максимальним після легування залізом і становило близько 14 ГПа. Після легування кобальтом мікротвердість становила 5 ... 6 ГПа, а нікелем – 7 ГПа. Мікротвердість поверхневих шарів зразків, покритих тільки шаром клею товщиною 60 мкм, після лазерної обробки змінювалася в межах від 7 до 9 ГПа. Очевидно, що значне підвищення мікротвердості при легуванні перехідними металами групи заліза в першу чергу було обумовлено формуванням карбіду титану, мікротвердість якого згідно з літературними даними складає ~ 30 ГПа [360]. Встановлення причини суттєвої різниці між мікротвердістю поверхневих шарів зразків, легованих кобальтом та нікелем, і зразків, легованих залізом, вимагає проведення подальших досліджень.

Необхідно зазначити, що незважаючи на формування в ЗЛЛ кристалічної фази типу $Ti_2ПМ$, зокрема, при легуванні титану нікелем, утворення метастабільної QC-фази зі стехіометрією типу $Ti_2ПМ$ при ЛЛ не



a)

b)

c)

Рис. 5.33. Структура поперечного перерізу зони лазерного легування зразків титану нікелем (*a*), залізом (*b*) та кобальтом (*c*)

було зафіксовано. Одним з пояснень такого результату може бути недостатня швидкістю охолодження розплаву при ЛЛ у порівнянні зі швидкістю охолодження при гартуванні з рідкого стану методом спінінгування.

Висновки до розділу 5

1. Імпульсне лазерне легування технічного алюмінію А8 сумішшю порошків міді та заліза внаслідок високих швидкостей кристалізації розплаву сприяє формуванню квазікристалічної фази в зоні лазерного легування, що приводить до значного зростання мікротвердості у поверхневих шарах зразків.

2. Підвищення температури підкладки при ІЛЛ приводить до формування покриття, що містить квазікристалічну фазу з більш однорідною структурою і, як наслідок, з більш рівномірним розподілом значень мікротвердості за глибиною зони.

3. Квазікристалічна ψ-фаза, що утворюється в ЗЛЛ, є термічно стійкою при ізотермічних відпалах до 773 К. Підвищення температури відпалів сприяє формуванню кристалічної ω-фази, близької за структурою і стехіометрією до квазікристалічної ψ-фазі.

4. Показано, що лазерне легування алюмінію сумішами порошків міді і кобальту з атомним співвідношенням 1 : 1 та кобальту і нікелю з атомним співвідношенням 1,3 : 1, може приводити до утворення дисперсної гетерогенної структури в ЗЛЛ, одним з компонентів якої є термічно стійка декагональна квазікристалічна фаза.

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

6. Зміна температурно-часових умов і ступеня гомогенності ЗЛЛ за хімічним складом внаслідок збільшення ступеня перекритті лазерних плям

при ІЛЛ сумішшю порошків кобальту та нікелю приводить до того, що кількість інтерметалідних фаз у поверхневих шарах зони змінюється немонотонно. Це викликає немонотонну зміну середніх значень мікротвердості по поверхні зразків.

7. Формування інтерметаліду типу $Ti_2ПМ$ при лазерному легуванні титану порошками кобальту і нікелю визначається ступенем розчинності компонентів в β-фазі, концентраційним інтервалом гомогенності інтерметаліду та високою швидкістю охолодження розплаву.

8. Висока хімічна активність титану при підвищених температурах викликає формування карбіду титану в поверхневих шарах зразків, отриманих методом лазерного легування методом обмазки, до складу якої входять органічні сполуки.

9. Багаторазове підвищення мікротвердості в поверхневих шарах титану після лазерного легування перехідними металами групи заліза обумовлюється одночасним дією декількох факторів: диспергізацією структури внаслідок високих швидкостей охолодження розплаву, твердорозчинним зміцненням, формуванням карбіду титану і відповідних інтерметалідних фаз.

РОЗДІЛ 6
МОДЕЛЮВАННЯ КВАЗІПЕРІОДИЧНИХ ҐРАТОК

Однією з актуальних завдань сучасної фізики твердого тіла є опис структури квазікристалічних матеріалів. Якщо для встановлення і опису структури кристалів добре розвинена і експериментальна і теоретична база, то формальна екстраполяція законів і методів класичної кристалографії на квазікристалічні структури призводить до суттєвих ускладнень. Наприклад, уведення для позначення атомних площин (вузлів оберненої квазіґратки) трьох індексів Міллера (HKL) призводить до того, що у більшості випадків ці індекси є ірраціональними і ніяк не зводяться до цілочислового вигляду. На практиці використання нецілочислових індексів є незручним. Тому для позначення площин квазікристалів із симетрією ікосаедра в роботі [258] запропонована заміна трьохіндексного позначення на шестиіндексне цілочислове у форматі $(h/h'\ k/k'\ l/l')$, де $H = h + h'\tau$, $K = k + k'\tau$, $L = l + l'\tau$; $\tau = 2\cos\left(\pi/5\right)$ – ірраціональне число, яке виражає так звану «золоту пропорцію» .

Ще один метод індексації атомних площин є наслідком методу моделювання структури ікосаедричних квазікристалів, який полягає у проеціюванні шестивимірної гіперкубічної ґратки на тривимірний простір [361, 362]. У цьому методі також запропоновано шестиіндексне позначення $\left(n_1\, n_2\, n_3\, n_4\, n_5\, n_6\right)$ як атомних площин, так і вузлів оберненої ґратки, оскільки симетрії квазікристалічної ґратки і відповідної оберненої ґратки збігаються [363, 364]. Крім того, для ікосаедричних квазікристалів часто використовується двохіндексне позначення типу (N, M) засноване на тому, що квадрат вектора оберненої ікосаедрічної квазіґратки можна представити у вигляді [258]:

$$Q^2 = N + M\tau\,. \tag{6.1}$$

Однією із відмінностей квазікристалів, що мають осі симетрії 8-го, 10-го або 12-го порядків, від квазікристалів із симетрією ікосаедра, є періодичність у напрямку осі вищого порядку. Відповідний індекс, пов'язаний з даним напрямком, завжди приймає цілочислове значення і немає необхідності його замінювати на комбінацію двох індексів з раціональною та ірраціональною частиною. Проблема полягає в неоднозначності вибору базисних векторів для плоскої квазіґратки, перпендикулярної до осі симетрії 8-го, 10-го або 12-го порядку. У багатьох роботах, що стосуються декагональних квазікристалів, наприклад [365-369], зустрічаються п’ятиіндексні позначення дифракційних рефлексів, причому чотири індекси відносяться до плоскої квазіґратки, а один індекс – до напрямку періодичності. У роботах [370, 371] використано шестиіндексне позначення для дифракційних рефлексів вказаних квазікристалів. У цьому випадку до плоскої квазіґратки відносяться п'ять індексів. Крім того, досить часто, наприклад у [372. 373], рефлекси просто позначаються як ті, що відносяться до QC-фази без вказівки відповідних індексів. Відмінність у кількості індексів обумовлена тим, що в якості базисних векторів плоскої оберненої квазіґратки використовуються п'ять векторів, спрямованих із центру до вершин правильного п'ятикутника $(\pm\mathbf{q}_1, \pm\mathbf{q}_2, \pm\mathbf{q}_3, \pm\mathbf{q}_4, \pm\mathbf{q}_5)$ (рис. 6.1). Але якщо врахувати, що $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4 + \mathbf{q}_5 = 0$, то, очевидно, що можна використовувати лише чотири базисних вектора. Однак спрощення індексації, яке полягає в зменшенні кількості використаних індексів, призводить до того, що еквівалентні вузли оберненої квазіґратки будуть позначатися неоднотипно (рис.6.2).

Крім неоднозначної індексації існує також проблема розрахунку інтенсивності дифракційних максимумів. Головна складність полягає в неможливості вибору елементарної комірки у квазікристалах, а, отже, і в

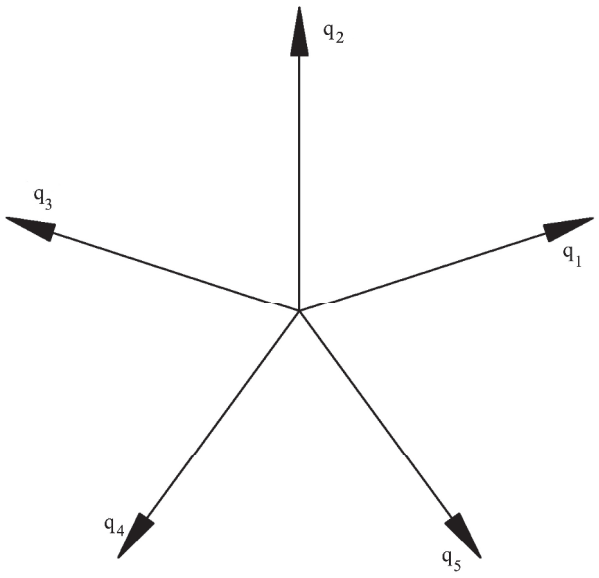


Рис. 6.1. Базисні вектори плоскої квазіґратки із декагональною симетрією

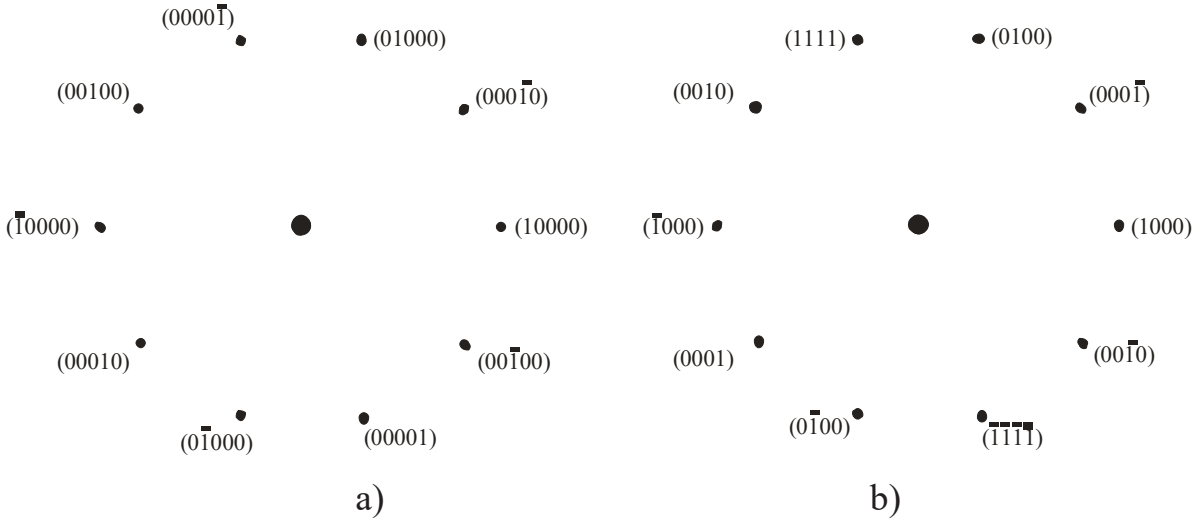


Рис 6.2. Неоднозначність індексації вузлів плоскої декагональної квазіґратки: a – п’ять індексів; b – чотири індекси

неможливості розрахунку структурного фактора. Один із способів вирішення цієї задачі є апроксимація квазікристалічної структури кубічною або іншими ґратками із великими параметрами [160, 374-376]. Але такий спосіб не зовсім зручний, оскільки для збільшення відповідності розрахункових результатів із реальними необхідно вибирати елементарні комірки апроксимантної

структури із максимально можливими параметрами ґратки. При цьому, природно, збільшується кількість елементів базису комірки.

Інший спосіб оцінки інтенсивності рефлексів ґрунтується на використанні періодичної ґратки у багатовимірному, зокрема шестивимірному [168], просторі.

Для більш коректного вирішення зазначених завдань було запропоновано оригінальний спосіб моделювання квазіперіодичних структур який висвітлений в роботах [377-386].

6.1. Моделювання декагональних квазіперіодичних ґраток

Оскільки поняття квазікристала тісно пов'язане з такими поняттями, як послідовність Фібоначчі, елементи якої визначаються формулою $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$ та «золотого перерізу», який виражається числом τ, для моделювання запропоновано свого роду геометричну інтерпретацію цієї послідовності. Ця інтерпретація полягає у «додаванні» двох послідовних груп вузлів для отримання наступної групи вузлів. Зокрема, для двовимірної декагональної квазіґратки процес моделювання можна продемонструвати таким чином: за першу групу D_1 обираються вузли, що задаються десятьма векторами $(\pm\mathbf{q}_1, \pm\mathbf{q}_2, \pm\mathbf{q}_3, \pm\mathbf{q}_4, \pm\mathbf{q}_5)$ (рис. 6.3, a). Для спрощення запису позначимо ці десять векторів як $\mathbf{q}_i$, де індекс i набуває значення від одиниці до десяти. Група D_2 одержується розміщенням центрів додаткових десяти груп D_1 у вузлах вихідної групи (рис. 6.3, b, c). Таким чином, група D_2 є множиною вузлів, які задаються сукупністю векторів попередньої групи $\{\mathbf{q}_i\}$, і векторів, одержаних додаванням, тобто $\{\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_j\}$. Схематично процедуру отримання групи можна записати у вигляді: $D_2 = D_1 + \{\mathbf{q}_i\} D_1$, де вираз $\{\mathbf{q}_i\} D_1$ позначає зсув центру групи D_1 на відповідні вектори. Далі, на векторах

$\left(\pm\tau\mathbf{q}_1,\pm\tau\mathbf{q}_2,\pm\tau\mathbf{q}_3,\pm\tau\mathbf{q}_4,\pm\tau\mathbf{q}_5\right)$, проведених від центру групи D_2, розміщуються центри групи D_1. У результаті одержуємо групу D_3 (рис 6.3, d).

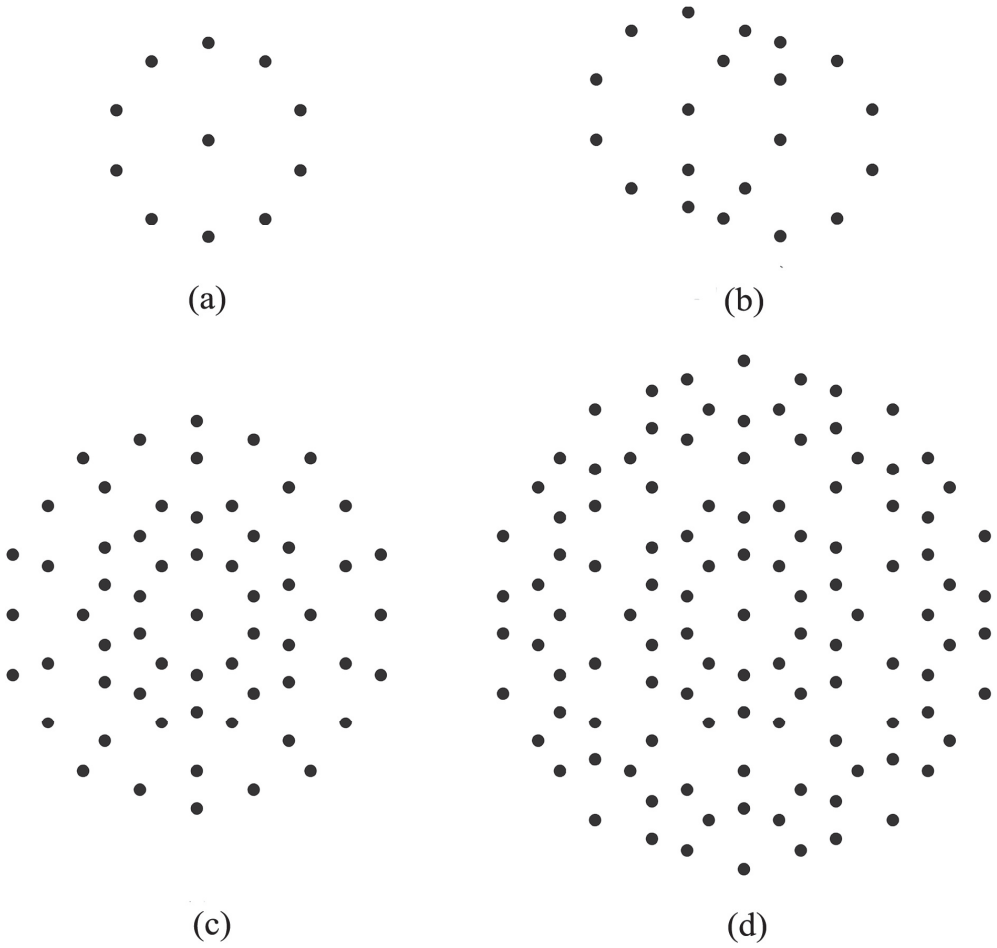


Рис. 6.3. Процес генерації вузлів декагональної квазіґратки: a – вихідна група вузлів; b – зміщення додаткової вихідної групи вузлів уздовж одного із базисних векторів; c – група вузлів D_2; d – група вузлів D_3

Для одержування групи D_4 на кінцях векторів $\left(\pm\tau^2\mathbf{q}_1,\pm\tau^2\mathbf{q}_2,\pm\tau^2\mathbf{q}_3\pm\tau^2\mathbf{q}_4,\pm\tau^2\mathbf{q}_5\right)$ від центру групи D_3 розміщуються десять груп D_2 (рис. 6.4). Для отримання групи D_n необхідно на векторах $\left(\pm\tau^{n-2}\mathbf{q}_1,\pm\tau^{n-2}\mathbf{q}_2,\pm\tau^{n-2}\mathbf{q}_3\pm\tau^{n-2}\mathbf{q}_4,\pm\tau^{n-2}\mathbf{q}_5\right)$, проведених від центру групи D_{n-2},

розмістити центри групи D_{n-1}. Даний алгоритм можна записати у вигляді рекурентного виразу: $D_n = D_{n-1} + \left\{\tau^{n-2}\mathbf{q}_i\right\} D_{n-2}$. Необхідно відзначити, що починаючи із третьої групи вузлів, можлива реалізація ще двох варіантів алгоритму: $D_n = D_{n-2} + \left\{\tau^{n-2}\mathbf{q}_i\right\} D_{n-1}$ і $D_n = D_{n-1} + \left\{\tau^{n-2}\mathbf{q}_i\right\} D_{n-1}$. Тому позначимо $D_n = D_{n-1} + \left\{\tau^{n-2}\mathbf{q}_i\right\} D_{n-2}$, як алгоритм № 1, формулу $D_n = D_{n-2} + \left\{\tau^{n-2}\mathbf{q}_i\right\} D_{n-1}$, як алгоритм № 2, а формулу $D_n = D_{n-1} + \left\{\tau^{n-2}\mathbf{q}_i\right\} D_{n-1}$, як алгоритм № 3.

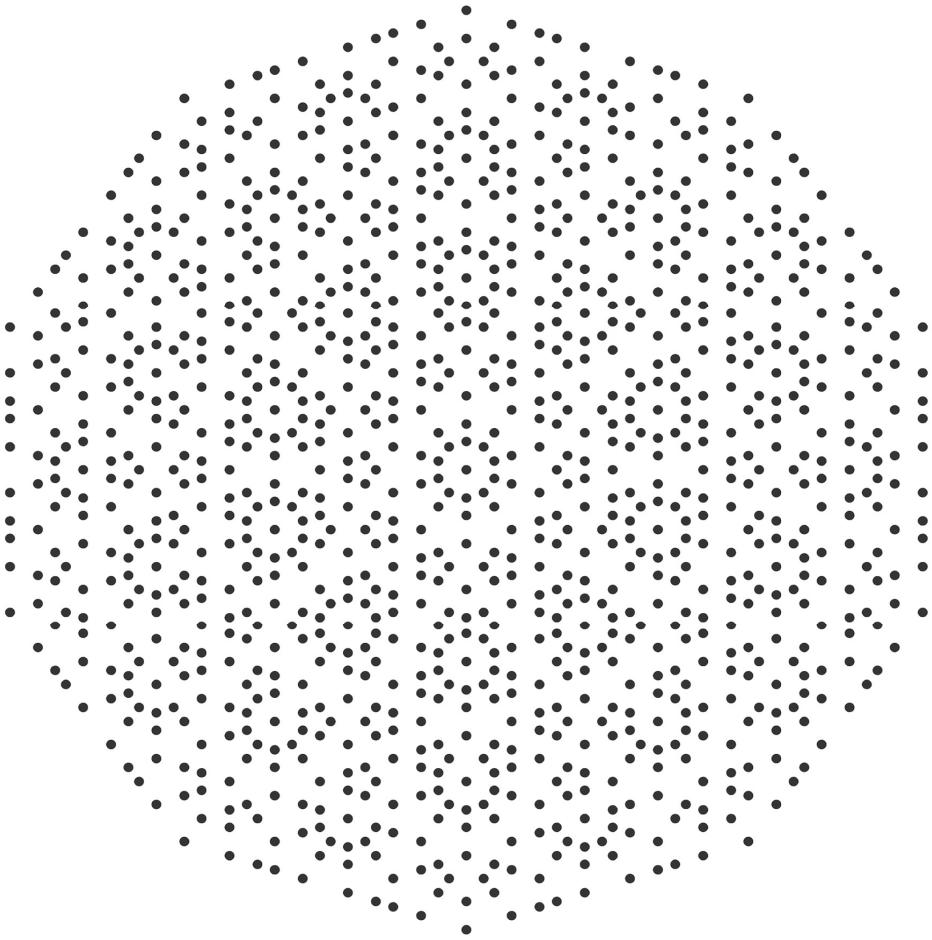
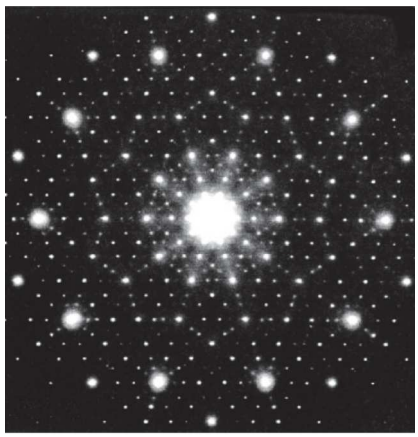
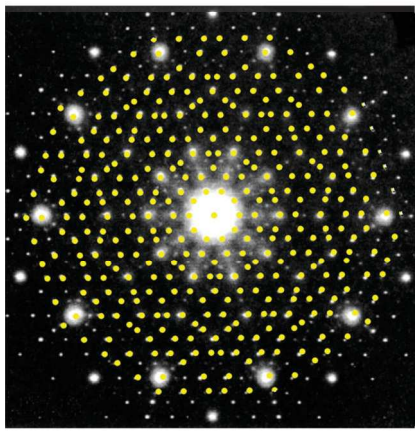


Рис 6.4. Група вузлів D_4, що побудована за алгоритмом № 1

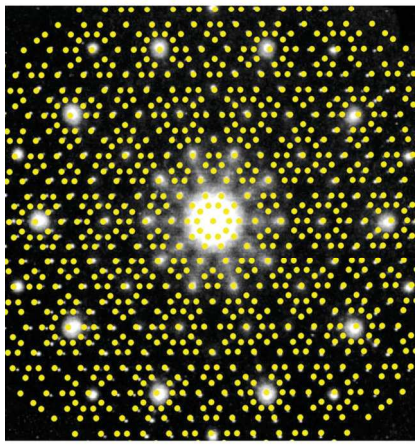
Побудована за першим алгоритмом модель оберненої квазіґратки досить добре узгоджується з електронограмою, одержаною у роботі [387] для сплаву системи Al-Ni-Co з декагональною структурою (рис. 6.5, a, b). Однак



(a)



(b)



(c)

Рис 6.5. Накладення модельних груп вузлів, побудованих за допомогою алгоритмів № 1 (b) та № 2 (c), на електронограму від декагонального квазікристалу Al-Ni-Co [387] (a)

співпадання спостерігається для рефлексів із великою та середньою інтенсивністю. Деякі ж малоінтенсивні рефлекси в зазначеному алгоритмі не генеруються. Використання алгоритму № 2 усуває цю проблему (рис. 6.5, c).

До аналогічного результату приводить також алгоритм №3. Деякі характеристики груп вузлів, побудованих за трьома зазначеними алгоритмами наведені в таблиці 6.1, з якої видно, що групи, побудовані за

Таблиця 6.1.

Характеристики груп D_n, побудованих за трьома алгоритмами

№	Алгоритм					
	1		2		3	
	$D_n = D_{n-1} + \{\tau^{n-2}\boldsymbol{q}_i\}D_{n-2}$		$D_n = D_{n-2} + \{\tau^{n-2}\boldsymbol{q}_i\}D_{n-1}$		$D_n = D_{n-1} + \{\tau^{n-2}\boldsymbol{q}_i\}D_{n-1}$	
Група	Вектори групи	Радіус групи	Вектори групи	Радіус групи	Вектори групи	Радіус групи
D_1	$\{\boldsymbol{q}_i\}$	1	$\{\boldsymbol{q}_i\}$	1	$\{\boldsymbol{q}_i\}$	1
D_2	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$	2	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$	2	$\{\boldsymbol{q}_i\}$,$\{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$	2
D_3	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$	τ+1	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$,	τ+2	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$	τ+2
D_4	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$	τ+3	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\tau\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k+\boldsymbol{q}_l\}$	2τ+3	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$ $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$	2τ+3
D_5	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\tau\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$	3τ+2	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\tau^2\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\tau^2\boldsymbol{q}_j+\tau\boldsymbol{q}_k+\boldsymbol{q}_l+\boldsymbol{q}_m\}$	4τ+4	$\{\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$ $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_i\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\tau\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^2\boldsymbol{q}_i+\tau\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k+\boldsymbol{q}_l\}$ $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\tau\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\tau\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k+\boldsymbol{q}_l\}$ $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\tau^2\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\tau^2\boldsymbol{q}_j+\boldsymbol{q}_k+\boldsymbol{q}_l\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\tau^2\boldsymbol{q}_j+\tau\boldsymbol{q}_k+\boldsymbol{q}_l\}$, $\{\tau^3\boldsymbol{q}_i+\tau^2\boldsymbol{q}_j+\tau\boldsymbol{q}_k+\boldsymbol{q}_l+\boldsymbol{q}_m\}$	4τ+4

алгоритмом $D_n = D_{n-1} + \left\{\tau^{n-2}\mathbf{q}_i\right\} D_{n-1}$, включають також і групи, побудовані за двома іншими алгоритмами.

Потрібно зазначити, що починаючи із групи D_3, остання підмножина векторів у алгоритмах № 2 і № 3 (табл. 6.1) містить всі інші, «вище розташовані» підмножини. Наприклад, підмножина векторів $\{\tau\mathbf{q}_i+\mathbf{q}_j+\mathbf{q}_k\}$ (група D_3) містить вектори $\{\mathbf{q}_i\}$, $\{\mathbf{q}_i+\mathbf{q}_j\}$, і $\{\tau\mathbf{q}_i+\mathbf{q}_j\}$. У цьому легко переконатися, якщо врахувати деякі властивості базисних векторів, зокрема те, що $\mathbf{q}_i+\mathbf{q}_{i+1}=-\tau\mathbf{q}_{i+3}$. У той же час, останній елемент в групах, побудованих за першим запропонованим алгоритмом, у загальному випадку не містить усіх підмножин. Наприклад, підмножина $\{\tau^3\mathbf{q}_i+\tau\mathbf{q}_j+\mathbf{q}_k\}$ у групі D_5 не містить векторів $\{\mathbf{q}_i\}$. Це випливає з того, що $|\tau^3\mathbf{q}_i-\tau\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_i|>|\mathbf{q}_i|$. Таким чином, квазіґратки, побудовані за другим і третім алгоритмом, є ідентичними між собою, а група D_n зводиться до множини вузлів, що задаються векторами $\{\mathbf{q}_{i1}+\mathbf{q}_{i2}+\tau\mathbf{q}_{i3}+\tau^2\mathbf{q}_{i4}+...+\tau^{n-2}\mathbf{q}_{in}\}$.

6.1.1. Зв'язок між декагональною та ікосаедричною квазіґратками та індиціювання дифракційних рефлексів

Записавши п'ять одиничних базисних векторів (рис. 6.1) у вигляді:

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

$$\mathbf{q}_4=\frac{1}{2\tau}\left(\frac{\bar{1}}{\gamma}\mathbf{i}+\bar{\tau}^2\mathbf{j}\right);\ \mathbf{q}_5=\frac{1}{2\tau}\left(\frac{1}{\gamma}\mathbf{i}+\bar{\tau}^2\mathbf{j}\right), \qquad (6.2)$$

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

$$\left|\mathbf{Q}\right|^2 = [(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 - n_1 n_2 - n_2 n_3 - n_3 n_4 - n_4 n_5 - n_5 n_1) + \\ +(n_1 n_2 + n_2 n_3 + n_3 n_4 + n_4 n_5 + n_5 n_1 - n_1 n_3 - n_2 n_4 - n_3 n_5 - n_4 n_1 - n_5 n_2)\tau] \quad (6.3)$$

Увівши позначення

$$N^* = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 - n_1 n_2 - n_2 n_3 - n_3 n_4 - n_4 n_5 - n_5 n_1,$$
$$M^* = n_1 n_2 + n_2 n_3 + n_3 n_4 + n_4 n_5 + n_5 n_1 - n_1 n_3 - n_2 n_4 - n_3 n_5 - n_4 n_1 - n_5 n_2, \quad (6.4)$$

приходимо до виразу, подібному до одержаного у роботі [258] для ікосаедрічних квазікристалів:

$$\left|\mathbf{Q}\right|^2 = N^* + M^*\tau. \quad (6.5)$$

Однаковий вигляд рівнянь (6.1) і (6.5) обумовлений зв'язком між ікосаедрною та декагональною ґратками. Щоб показати це, використаємо метод проеціювання та оберемо шість ортогональних векторів в оберненому шестивимірному просторі, загальний вигляд яких запропоновано у роботі [258]:

$$\begin{array}{l} \mathbf{u}_1 = [\tau\, 1\, 0\, 1\, \bar{\tau}\, 0] \\ \mathbf{u}_2 = [0\, \tau\, 1\, 0\, 1\, \bar{\tau}] \\ \mathbf{u}_3 = [\bar{1}\, 0\, \tau\, \tau\, 0\, 1] \\ \mathbf{u}_4 = [0\, \bar{\tau}\, 1\, 0\, \bar{1}\, \bar{\tau}] \\ \mathbf{u}_5 = [\tau\, \bar{1}\, 0\, 1\, \tau\, 0] \\ \mathbf{u}_6 = [1\, 0\, \tau\, \bar{\tau}\, 0\, 1] \end{array}. \quad (6.6)$$

Перші і другі трійки компонентів кожного з векторів будемо інтерпретувати як декартові координати обернених просторів: «фізичного» (XYZ) та «перпендикулярного» $(X'Y'Z')$. Як у фізичному, так і у перпендикулярному

просторі, вектори (6.6) задають шість вершин ікосаедра. Таким чином проекція шестивимірної періодичної ґратки, побудованої на основі векторів (6.6), задає обернену ікосаедричну ґратку.

За допомогою матриці повороту виду

$$\begin{pmatrix} \gamma\tau & 0 & \bar{\gamma} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma & 0 & \gamma\tau & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma & 0 & \gamma\tau \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{\gamma}\tau & 0 & \gamma \end{pmatrix} \tag{6.7}$$

перетворимо систему (6.6) так, що вектор $\mathbf{u}_6$ шестивимірного простору проеціюється тільки на осі Z та Z', а проекції решти п'яти векторів на площини XOY та $X'OY'$ задають вершини правильного п'ятикутника:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_1 &= [\gamma\tau^2 \quad 1 \quad \gamma\tau \quad \gamma \quad \bar{\tau} \quad \bar{\gamma}\tau] \\ \mathbf{u}_2 &= [\bar{\gamma} \quad \tau \quad \gamma\tau \quad \bar{\gamma}\tau^2 \quad 1 \quad \bar{\gamma}\tau] \\ \mathbf{u}_3 &= [2\bar{\gamma}\tau \quad 0 \quad \gamma\tau \quad 2\gamma\tau \quad 0 \quad \bar{\gamma}\tau] \\ \mathbf{u}_4 &= [\bar{\gamma} \quad \bar{\tau} \quad \gamma\tau \quad \bar{\gamma}\tau^2 \quad \bar{1} \quad \bar{\gamma}\tau] \\ \mathbf{u}_5 &= [\gamma\tau^2 \quad \bar{1} \quad \gamma\tau \quad \gamma \quad \tau \quad \bar{\gamma}\tau] \\ \mathbf{u}_6 &= [0 \quad 0 \quad 1/\gamma \quad 0 \quad 0 \quad 1/\gamma] \end{aligned} \tag{6.8}$$

При цьому система векторів (6.8) залишається ортогональною і

$$|\mathbf{u}_1| = |\mathbf{u}_2| = |\mathbf{u}_3| = |\mathbf{u}_4| = |\mathbf{u}_5| = |\mathbf{u}_6| = \sqrt{2(\tau+2)} \tag{6.9}$$

як для векторів (6.9), так і для (6.6).

Лінійна комбінація перших п'яти векторів (6.8)

$$\mathbf{q}_1^* = (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_3),\ \mathbf{q}_2^* = (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_4),\ \mathbf{q}_3^* = (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_5),\ \mathbf{q}_4^* = (\mathbf{u}_4 - \mathbf{u}_1),\ \mathbf{q}_5^* = (\mathbf{u}_5 - \mathbf{u}_2) \tag{6.10}$$

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

$$\begin{array}{l}
\mathbf{q}_1^* = [\tau/\gamma \quad 1 \quad 0 \quad \bar{1}/\gamma\tau \quad \bar{\tau} \quad 0] \\
\mathbf{q}_2^* = [0 \quad 2\tau \quad 0 \quad 0 \quad 2 \quad 0] \\
\mathbf{q}_3^* = [\bar{\tau}/\gamma \quad 1 \quad 0 \quad 1/\gamma\tau \quad \bar{\tau} \quad 0] \\
\mathbf{q}_4^* = [\bar{1}/\gamma \quad \bar{\tau}^2 \quad 0 \quad \bar{1}/\gamma \quad 1/\tau \quad 0] \\
\mathbf{q}_5^* = [1/\gamma \quad \bar{\tau}^2 \quad 0 \quad 1/\gamma \quad 1/\tau \quad 0]
\end{array}. \qquad (6.11)$$

Порівнюючи (6.2) та (6.11) можна записати:

$$\mathbf{q}_1 = \frac{1}{2\tau}\mathbf{q}_1^{*\|};\ \ \mathbf{q}_2 = \frac{1}{2\tau}\mathbf{q}_2^{*\|};\ \mathbf{q}_3 = \frac{1}{2\tau}\mathbf{q}_3^{*\|};\ \mathbf{q}_4 = \frac{1}{2\tau}\mathbf{q}_4^{*\|};\ \mathbf{q}_5 = \frac{1}{2\tau}\mathbf{q}_5^{*\|}; \qquad (6.12)$$

де $\mathbf{q}_i^{*\|}$ – проекції векторів $\mathbf{q}_i^*$ на обернений фізичний простір.

Таким чином, базисні вектори $\{\mathbf{q}_i\}$ оберненої декагональної квазіґратки у фізичному просторі виражаються через аналогічні базисні вектори оберненої ікосаедрічної ґратки. Із співвідношень (6.12) можна отримати рівняння, які пов'язують між собою величини (N^*, M^*) та (N, M), що входять у рівняння (6.1) та (6.5):

$$N^* + M^*\tau = \left(\frac{1}{2\tau}\right)^2 (N + M\tau) \ \Rightarrow$$

$$N = 4(N^* + M^*);\quad M = 4(N^* + 2M^*). \qquad (6.13)$$

Доповнимо систему (6.11) шостим вектором $\mathbf{q}_6^* = \lambda\sqrt{2}\,\mathbf{u}_6$ і розділимо всі вектори на 2τ:

$$
\begin{array}{rcccccc}
\mathbf{q}_1^6 & = & [1/2\gamma & 1/2\tau & 0 & \bar{1}/2\gamma\tau^2 & \bar{1}/2 & 0 \quad] \\
\mathbf{q}_2^6 & = & [0 & 1 & 0 & 0 & 1/\tau & 0 \quad] \\
\mathbf{q}_3^6 & = & [\bar{1}/2\gamma & 1/2\tau & 0 & 1/2\gamma\tau^2 & \bar{1}/2 & 0 \quad] \\
\mathbf{q}_4^6 & = & [\bar{1}/2\gamma\tau & \bar{\tau}/2 & 0 & \bar{1}/2\gamma\tau & 1/2\tau^2 & 0 \quad] \\
\mathbf{q}_5^6 & = & [1/2\gamma\tau & \bar{\tau}/2 & 0 & 1/2\gamma\tau & 1/2\tau^2 & 0 \quad] \\
\mathbf{q}_6^6 & = & [0 & 0 & \lambda/\sqrt{2}\gamma\tau & 0 & 0 & \lambda/\sqrt{2}\gamma\tau]
\end{array}. \qquad (6.14)
$$

Введення безрозмірного множника λ для вектора $\mathbf{u}_6$ еквівалентно заміні шестивимірної кубічної ґратки на ортогональну некубічну. Відзначимо, що:

$$
\left|\mathbf{q}_1^6\right| = \left|\mathbf{q}_2^6\right| = \left|\mathbf{q}_3^6\right| = \left|\mathbf{q}_4^6\right| = \left|\mathbf{q}_5^6\right| = \sqrt{3-\tau}
$$

$$
\left|\mathbf{q}_6^*\right| = \lambda\sqrt{3-\tau}\,. \qquad (6.15)
$$

Виходячи із (6.10) і (6.14), індекси довільного вузла оберненої декагональної ґратки $\left(n_1\, n_2\, n_3 n_4\, n_5\, n_6\right)$ можна виразити через індекси оберненої ікосаедрічної (некубічної) ґратки $\left(k_1\, k_2\, k_3\, k_4\, k_5\, k_6\right)$ за допомогою співвідношення:

$$
\begin{pmatrix}
1 & 0 & 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\
\bar{1} & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \bar{1} & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \bar{1} & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \\ k_4 \\ k_5 \\ k_6 \end{pmatrix}. \qquad (6.16)
$$

Легко показати, що сума перших п'яти індексів k_i, одержаних із співвідношення (6.16), дорівнює нулю.

Таким чином, обернену декагональну ґратку можна одержати за допомогою проекції шестивимірної ортогональної некубічної ґратки (яка відповідає спотвореній ікосаедричній ґратці) на фізичний простір. Додатково

необхідно ввести заборону на проектування вузлів, у яких сума перших п'яти індексів не дорівнює нулю.

З урахуванням системи (6.14) формули (6.3) і (6.5) набувають вигляду:

$$\begin{aligned}\left|\mathbf{Q}\right|^2 = [(n_1^2+n_2^2+n_3^2+n_4^2+n_5^2-n_1n_2-n_2n_3-n_3n_4-n_4n_5-n_5n_1)+\\ +(n_1n_2+n_2n_3+n_3n_4+n_4n_5+n_5n_1-n_1n_3-n_2n_4-n_3n_5-n_4n_1-n_5n_2)\tau]+\lambda^2 n\end{aligned}, \qquad (6.17)$$

$$\left|\mathbf{Q}\right|^2 = N^* + M^*\tau + \lambda^2 L^2, \qquad (6.18)$$

де $L = n_6$.

Виходячи із сказаного вище, можна запропонувати наступну квадратичну форму для декагональної ґратки:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{N^* + M^*\tau + \lambda^2 L^2}{a^2} = \frac{N^* + M^*\tau}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}; \quad \frac{c}{a} = \frac{1}{\lambda}, \qquad (6.19)$$

За допомогою рівнянь (6.4) та (6.18) можна перейти від шестиіндексного позначення $\left(n_1\, n_2\, n_3 n_4\, n_5\, n_6\right)$ до трьохіндексного позначення у вигляді (NML), яке може бути більш зручним при індиціюванні рентгенограм, одержаних від полікристалічних зразків. Значення N і M у порядку зростання $\left|\mathbf{Q}\right|$ для плоскої квазіґратки наведені в таблиці 6.2. Вираз (6.19) формально збігається з квадратичною формою для тетрагональної ґратки.

6.1.2. Інтенсивність дифракційних рефлексів

У роботі [258] показано, що для ікосаедрічних квазікристалів інтенсивність дифракційних рефлексів визначається величиною $\tau(\tau N - M)$, яка є відстанню від вузла гіперґратки до відповідної проекції у фізичному

просторі, причому інтенсивність зростає зі зменшенням зазначеної відстані. У нашому випадку двомірної сітки декагональної ґратки відстань від вузла шестивимірної ґратки до фізичного простору визначається величиною модуля вектора:

$$\mathbf{Q}_{\perp} = n_1\mathbf{q}_1^{\perp} + n_2\mathbf{q}_2^{\perp} + n_3\mathbf{q}_3^{\perp} + n_4\mathbf{q}_4^{\perp} + n_5\mathbf{q}_5^{\perp}, \qquad (6.20)$$

де $\mathbf{q}_i^{\perp}$ – проекції шестивимірних векторів (6.14) на перпендикулярний простір. Використовуючи систему (6.14) можна показати, що квадрат модуля $\mathbf{Q}_{\perp}$ виражається через ті ж числа N^* та M^*, що задають квадрат модуля вектора у фізичному просторі (рівняння (6.5)):

$$|\mathbf{Q}_{\perp}|^2 = \frac{1}{\tau^3}(N^*\tau - M^*). \qquad (6.21)$$

Квадрат модуля шестивимірного вектора при цьому дорівнює:

$$|\mathbf{Q}^6|^2 = |\mathbf{Q}|^2 + |\mathbf{Q}_{\perp}|^2 = (3-\tau)(N^* + M^*). \qquad (6.22)$$

У процесі моделювання двовимірної декагональної ґратки за запропонованим вище методом відбувається багаторазове взаємне перекривання одержуваних вузлів ґратки, оскільки різні комбінації базисних векторів можуть приводити до одного і того ж результату. Комп'ютерний аналіз побудованих ґраток дозволив виявити чітку кореляцію між величиною параметра $(N^*\tau - M^*)$, експериментальною інтенсивністю рефлексів та числом взаємних накладень вузлів (рис. 6.6, табл. 6.2). Така кореляція свідчить про коректність вибору базисних векторів шестивимірної ґратки (6.14), що узгоджується із результатами [258] для ікосаедрічної ґратки. Вибір іншого базис у, проекція якого на фізичний простір також буде

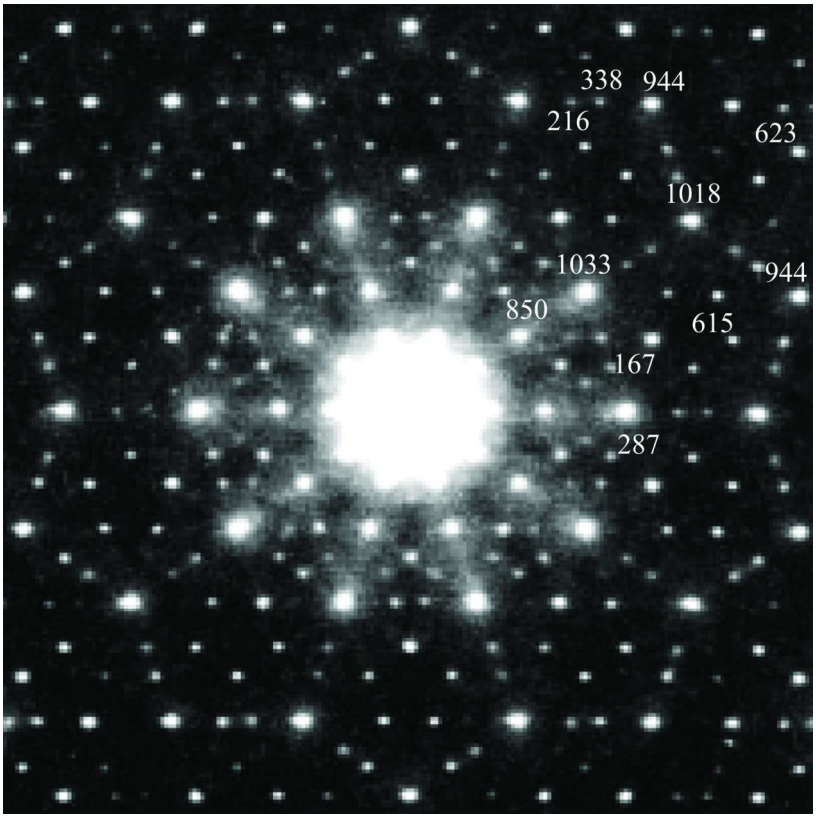


Рис 6.6. Кореляція між інтенсивністю рефлексів на електронограмі від декагонального квазіуриталу Al-Ni-Co [387] та кількістю самонакладень вузлів при побудові квазіґратки за алгоритмом № 3 (група вузлів D_6)

задавати вектори (6.2), може привести до відсутності зазначеної кореляції. Наприклад, у роботі [388] запропоновано ортогональний базис у п’ятивимірному просторі у вигляді:

$$\begin{aligned}
\mathbf{q}_1^5 &= [c_0 \quad s_0 \quad c_0 \quad s_0 \quad 1/\sqrt{2}] \\
\mathbf{q}_2^5 &= [c_1 \quad s_1 \quad c_3 \quad s_3 \quad 1/\sqrt{2}] \\
\mathbf{q}_3^5 &= [c_2 \quad s_2 \quad c_1 \quad s_1 \quad 1/\sqrt{2}]. \\
\mathbf{q}_4^5 &= [c_3 \quad s_3 \quad c_4 \quad s_4 \quad 1/\sqrt{2}] \\
\mathbf{q}_5^5 &= [c_4 \quad s_4 \quad c_2 \quad s_2 \quad 1/\sqrt{2}]
\end{aligned} \tag{6.23}$$

де $c_r = \cos(2r\pi/5)$, $s_r = \sin(2r\pi/5)$, і перші дві компоненти векторів відносяться до фізичного, а решта до перпендикулярному простору. В цьому випадку кореляція між відстанню від вузла п'ятивимірної ґратки до фізичного простору та інтенсивністю не спостерігається.

Таблиця 6.2.

Індекси вузлів плоскої декагональної квазіґратки на основі п'яти базисних векторів та відповідні індекси $N*$ і $M*$. Співвідношення між значенням параметра $\tau N* - M*$ та кількістю самонакладень у модельній групі D_6

№	$(n_1 n_2 n_3 n_4 n_5)$	$N*$	$M*$	$\lvert\mathbf{Q}\rvert$	$\tau N* - M*$	Кількість самонакладень вузлів
1	$1\bar{1}100$	5	-3	$2-\tau$	11,09	131
2	10100	2	-1	$\tau-1$	4,24	538
3	$1\bar{1}01\bar{1}$	7	-4	$\sqrt{7-4\tau}$	15,33	24
4	10000	1	0	1	1,62	850
5	$1\bar{1}000$	3	-1	$\sqrt{3-\tau}$	5,85	424
6	20200	8	-4	$2\tau-2$	16,94	5
7	20100	5	-2	$\sqrt{5-2\tau}$	10,09	167
8	20101	4	-1	$\sqrt{4-\tau}$	7,47	287
9	11000	1	1	τ	0,62	1033
10	$2\bar{1}101$	8	-3	$\sqrt{8-3\tau}$	15,94	14
11	$10\bar{1}00$	2	1	$\sqrt{2+\tau}$	2,24	764
12	$2\bar{1}000$	7	-2	$\sqrt{7-2\tau}$	13,33	57
13	20000	4	0	2	6,47	347
14	$11\bar{1}00$	3	1	$\sqrt{3+\tau}$	3,85	514
15	$11\bar{1}0\bar{1}$	5	0	$\sqrt{5}$	8,09	259
16	$20\bar{1}10$	7	-1	$\sqrt{7-\tau}$	12,33	76
17	21000	3	2	$\sqrt{3+2\tau}$	2,85	615
18	$20\bar{1}0\bar{1}$	8	-1	$\sqrt{8-\tau}$	13,94	41
19	$110\bar{1}0$	2	3	$\tau+1$	0,24	1018
20	$201\bar{1}\bar{1}$	9	-1	$\sqrt{9-\tau}$	15,56	15
21	$2100\bar{1}$	6	1	$\sqrt{6+\tau}$	8,71	216
22	$200\bar{1}0$	5	2	$\sqrt{5+2\tau}$	6,09	338
23	$2\bar{1}\bar{1}00$	7	1	$\sqrt{7+\tau}$	10,33	150
24	30000	9	0	3	14,56	27
25	$110\bar{1}\bar{1}$	3	4	$\sqrt{3+4\tau}$	0,85	944
26	$2\bar{1}0\bar{1}1$	8	1	$\sqrt{8+\tau}$	11,94	80
27	$21\bar{1}00$	5	3	$\sqrt{5+3\tau}$	5,09	405
28	22000	4	4	2τ	2,47	623

Порівнюючи системи (6.14) та (6.23) можна запропонувати наступний критерій вибору базисних векторів для плоскої декагональної ґратки у просторах із розмірністю більшою трьох: сума п'яти базисних векторів повинна дорівнює нулю.

Кореляція між інтенсивністю рефлексів і числом накладень вузлів у процесі моделювання можна пояснити наступним чином. Базисні вузли квазікристалічної ґратки одержуються проеціюванням «близько» (див. нижче) розташованих до фізичного простору вузлів гіперґратки. Крім того, згідно із співвідношенням (6.22) та таблиці 6.2, вузли типу (10100) та (10000) у шестивимірній ґратці знаходяться на однаковій мінімальній відстані від початку координат. Однак вузли (10000) знаходяться «ближче» до фізичного простору, що і обумовило їх вибір у якості базисних. Єдиний вузол шестивимірної гіперґратки, що знаходиться у реальному або фізичному просторі, – це початок координат. Даний факт є необхідною умовою неперіодичності проекції цієї гіперґратки у всіх напрямках. Фактично накладення зміщеної на певний вектор групи вузлів означає «паралельне перенесення» фізичного простору таким чином, що у реальний простір потрапляє інший, близько розташований до фізичного простору вузол гіперґратки (вузол відповідає вектору $\tau^{n-2}\mathbf{q}_i$). Оскільки інтенсивність дифракційних рефлексів визначається відстанню від вузла гіперґратки до фізичного простору [168], то виявлену кореляцію інтенсивності можна інтерпретувати з точки зору ймовірності попадання вузлів гіперґратки у проекційну область при «рухах» фізичного простору в процесі генерації груп вузлів. Таким чином, вузли, розташовані ближче до вихідного фізичного простору, в алгоритмі генеруються частіше, ніж більш віддалені вузли. Тому багаторазова генерація одних і тих же вузлів дозволяє отримати інформацію про інтенсивність відповідних дифракційних рефлексів.

На рис. 6.7 показана взаємна орієнтація проекцій базисних векторів на фізичний $\mathbf{q}_i$ та перпендикулярний простір $\mathbf{q}_i^{\perp}$ відповідно до системи (6.14).

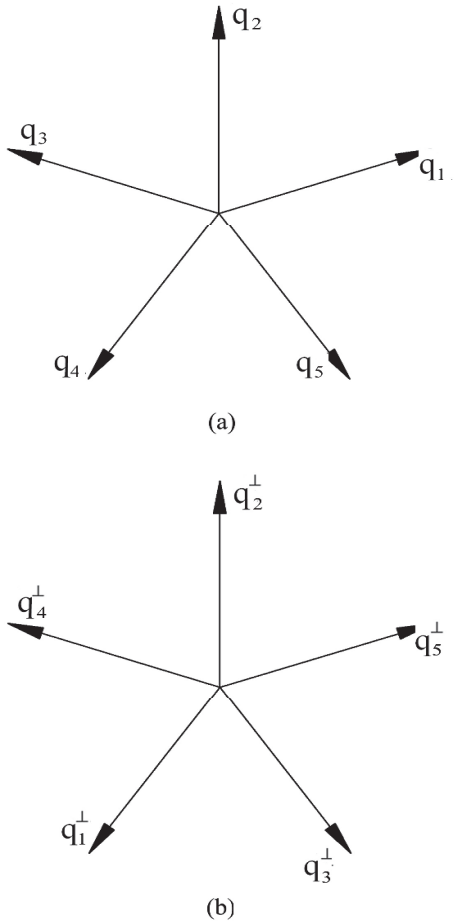


Рис 6.7. Взаємна орієнтація базисних векторів у фізичному (a) та перпендикулярному (b) просторах

Величина типу $\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2=-\tau\mathbf{q}_4$, що задає один із зсувів груп вузлів при моделюванні, відповідає в перпендикулярному просторі зміщенню на вектор $\mathbf{q}_1^{\perp}+\mathbf{q}_2^{\perp}=-\mathbf{q}_4^{\perp}/\tau$. Звідси випливає, що радіус модельної групи вузлів (алгоритми № 2 і 3) у фізичному та перпендикулярному просторі визначається, відповідно, співвідношеннями:

$$r_n=1+1+\tau+\ldots+\tau^{n-2} \text{ та } r_n^{\perp}=1+1+\frac{1}{\tau}+\ldots+\frac{1}{\tau^{n-2}} \tag{6.24}$$

Друге співвідношення показує, що радіус групи вузлів у перпендикулярному просторі є обмеженим:

$$r_{n\to\infty}^{\perp}=1+\frac{1}{1-1/\tau}=1+\tau^2=\tau+2\,. \qquad (6.25)$$

З цього випливає, що у запропонованій моделі на фізичний простір проеціюються ті вузли шестивимірної ґратки, які знаходяться на відстані не більшій за $\tau+2$ від нього. Внаслідок кінцевих розмірів області проеціювання при побудові груп вузлів високих порядків густина їх розташування буде величиною обмеженою.

6.2. Моделювання квазіперіодичних ґраток із октагональною симетрією

Покажемо, що алгоритм $D_n=D_{n-1}+\left\{\tau^{n-2}\mathbf{q}_i\right\}D_{n-1}$, запропонований для декагональних квазікристалів, можна застосовувати для квазікристалічних ґраток з октагональною симетрією. У цьому випадку система базисних векторів може бути обрана двома способами, що відрізняються взаємною орієнтацією (рис. 6.8):

$$\mathbf{q}_1=(1\mathbf{i}+0\mathbf{j});\ \ \mathbf{q}_2=\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{i}+\frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{j}\right);\ \ \mathbf{q}_3=(0\mathbf{i}+1\mathbf{j});\ \ \mathbf{q}_4=\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{i}+\frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{j}\right) \qquad (6.26)$$

або

$$\mathbf{q}_1=(1\mathbf{i}+0\mathbf{j});\ \ \mathbf{q}_2=\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{i}+\frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{j}\right);\ \ \mathbf{q}_3=\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{i}+\frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{j}\right);\ \ \mathbf{q}_4=(0\mathbf{i}-1\mathbf{j})\,. \qquad (6.27)$$

Отже, існує певна неоднозначність у виборі базису. Відповідно, якщо вважати $\mathbf{q}_i$ – векторами оберненої ґратки, то існує неоднозначність в індексації дифракційних рефлексів від октагонального квазікристалу. Будемо розглядати систему (6.26) як базис.

Обравши за вихідну групу вузлів O_1 вузли, що задаються системою векторів $\mathbf{q}_i - \left(\pm\mathbf{q}_1, \pm\mathbf{q}_2, \pm\mathbf{q}_3, \pm\mathbf{q}_4\right)$, запишемо алгоритм побудови ґратки у вигляді:

$$O_n = O_{n-1} + \left\{\delta_s^{\,n-2}\mathbf{q}_i\right\} O_{n-1} \tag{6.28}$$

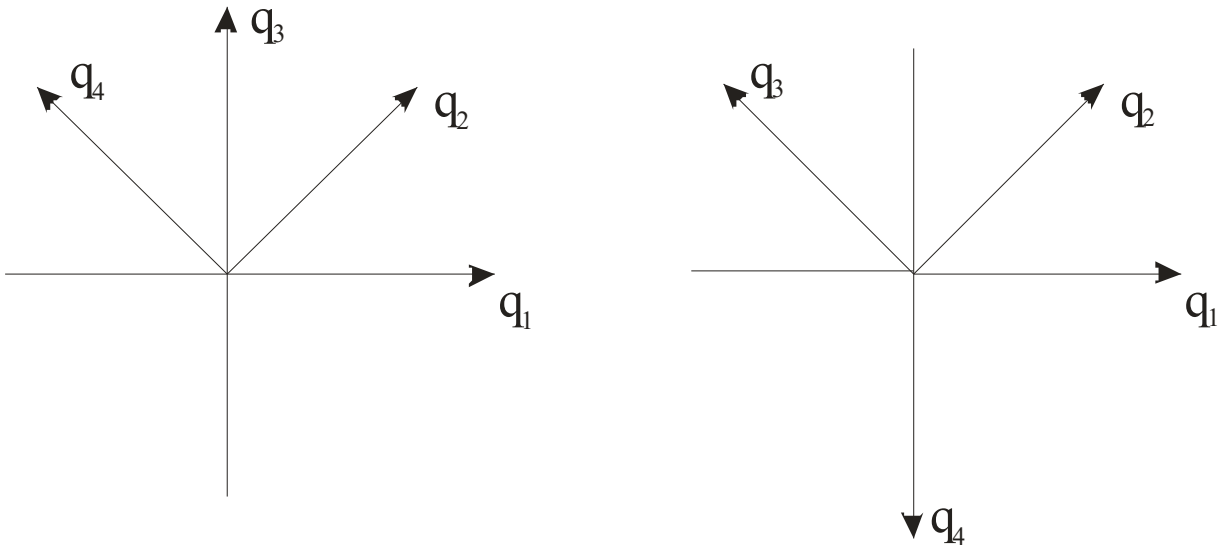


Рис 6.8. Варіанти вибору базисних векторів для квазіґратки із октагональною симетрією

За параметр аналогічній «золотому перерізу» τ, будемо використовувати «срібний переріз» $\delta_s = 1+\sqrt{2}$ [389]. Одна із властивостей числа δ_s та, що ступені цього числа можна представити у вигляді:

$$\delta_s^n = K_n\delta_s + K_{n-1} \tag{6.29}$$

де K_n – числа Пелля (0, 1; 2; 5; 12; 29; 70; 169; 408…), які задовольняють співвідношенню $K_n = 2K_{n-1} + K_{n-2}$ [390].

Необхідно зазначити, що між базисними векторами (6.28) існують зв’язки типу

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = \delta_s \mathbf{q}_2 . \qquad (6.30)$$

Виходячи із співвідношень (6.29) та (6.30) можна записати:

$$\begin{aligned}
\delta_s{}^2 \mathbf{q}_2 &= 2(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) + \mathbf{q}_2 = 2(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3) + 3\mathbf{q}_2 ; \\
\delta_s{}^3 \mathbf{q}_2 &= 5(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) + 2\mathbf{q}_2 = 5(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3) + 7\mathbf{q}_2 ; \\
\delta_s{}^4 \mathbf{q}_2 &= 12(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) + 5\mathbf{q}_2 = 12(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3) + 17\mathbf{q}_2 \ldots ; \qquad (6.31) \\
\delta_s{}^n \mathbf{q}_2 &= K_n(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) + K_{n-1}\mathbf{q}_2 = K_{\mathrm{n}}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3) + (K_n + K_{\mathrm{n-1}})\mathbf{q}_2
\end{aligned}$$

Таким чином, очевидно, що будь-який вузол із групи $O_n = O_{n-1} + \left\{ \delta_s{}^{n-2} \mathbf{q}_i \right\} O_{n-1}$ може бути представленим лінійною комбінацією базисних векторів у вигляді $\mathbf{Q} = n_1 \mathbf{q}_1 + n_2 \mathbf{q}_2 + n_3 \mathbf{q}_3 + n_4 \mathbf{q}_4$. Приклад реалізації зазначеного алгоритму для групи вузлів O_4 наведено на рисунку 6.9.

Зауважимо, що алгоритм (6.28) побудови квазиперіодичної ґратки із віссю симетрії восьмого порядку може бути модифікований за допомогою заміни одного або декількох числових коефіцієнтів (рис. 6.10). При цьому важливою є умова, щоб зазначені коефіцієнти виражалися через співвідношення між базисними векторами, аналогічними до рівняння (6.30).

На відміну від відомих методів моделювання [161, 177, 391, 392], запропонований метод розмноження груп вузлів дозволяє класифікувати квазікристалічні структури. Наприклад, на (рис. 6.11). наведено двовимірну квазіперіодичну структуру [393]. Очевидно, що ця структура відповідає моделі, наведеній на рис. 6.10, d. Таку структуру, згідно із числовими коефіцієнтам які входять в алгоритм, можна позначити як структуру типу $O(\delta_s - 1, \delta_s{}^{n-2})$.

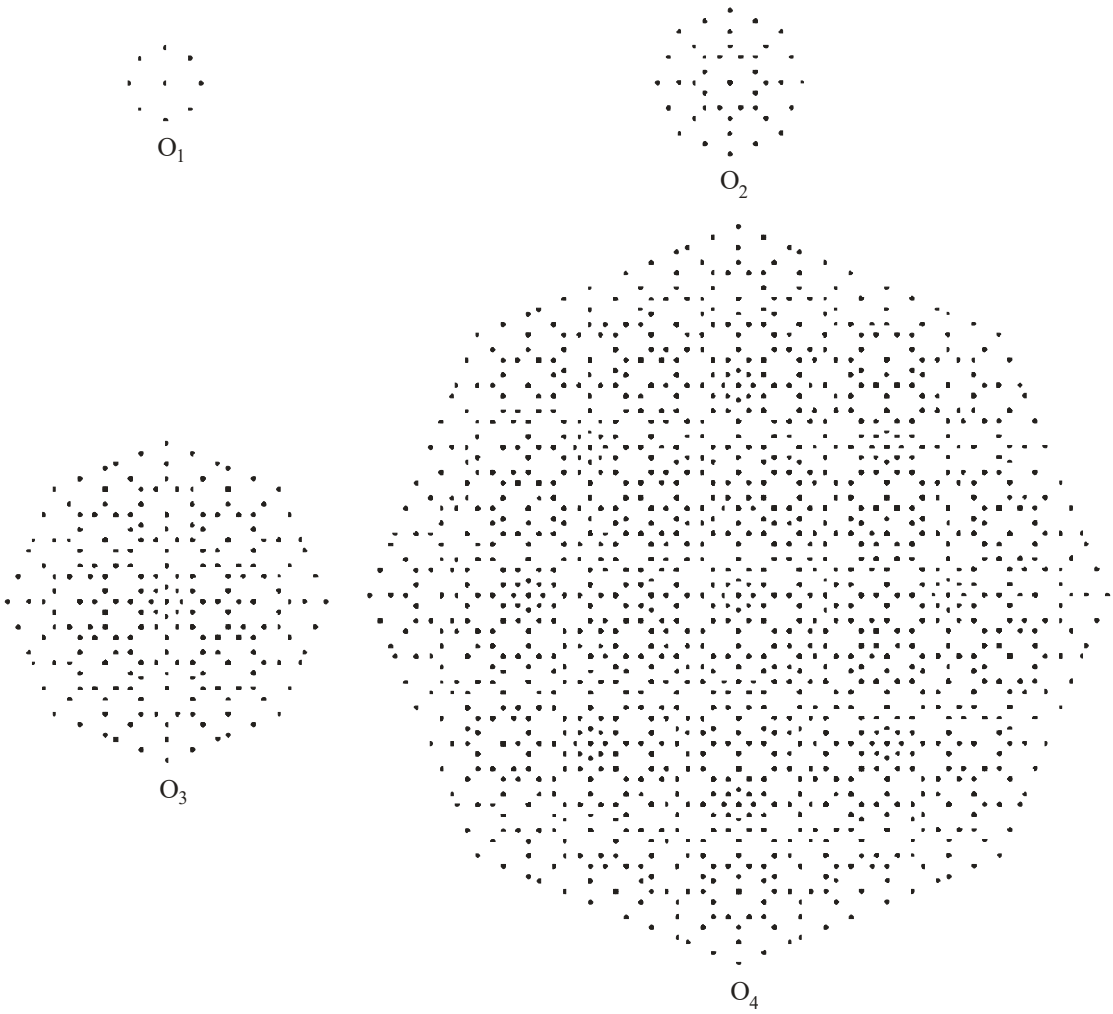


Рис. 6.9. Побудова октагональної квазіґратки

Отримані за іншими алгоритмами структури (рис. 6.10, a, b, c) можна позначити як $O(1,\delta_s^{n-2})$, $O(1,2,\delta_s^{n-3})$ та $O(1,\delta_s-1,\delta_s^{n-2})$, відповідно. Легко показати, що зміна алгоритму, яка полягає в перестановці коефіцієнтів при $\mathbf{q}_i$, наприклад у вигляді $O_2=O_1+\{\delta_s\mathbf{q}_i\}O_1$; $O_3=O_2+\{\mathbf{q}_i\}O_2$; $O_4=O_3+\{\mathbf{2q}_i\}O_3$; $O_n=O_{n-1}+\{\delta_s^{n-3}\mathbf{q}_i\}O_{n-1}$, приводить до побудови такої ж структури, що й $O_2=O_1+\{\mathbf{q}_i\}O_1$; $O_3=O_2+\{\mathbf{2q}_i\}O_2$; та $O_n=O_{n-1}+\{\delta_s^{n-3}\mathbf{q}_i\}O_{n-1}$. Тому коефіцієнти в позначенні структурного класу доцільно записувати у порядку зростання.

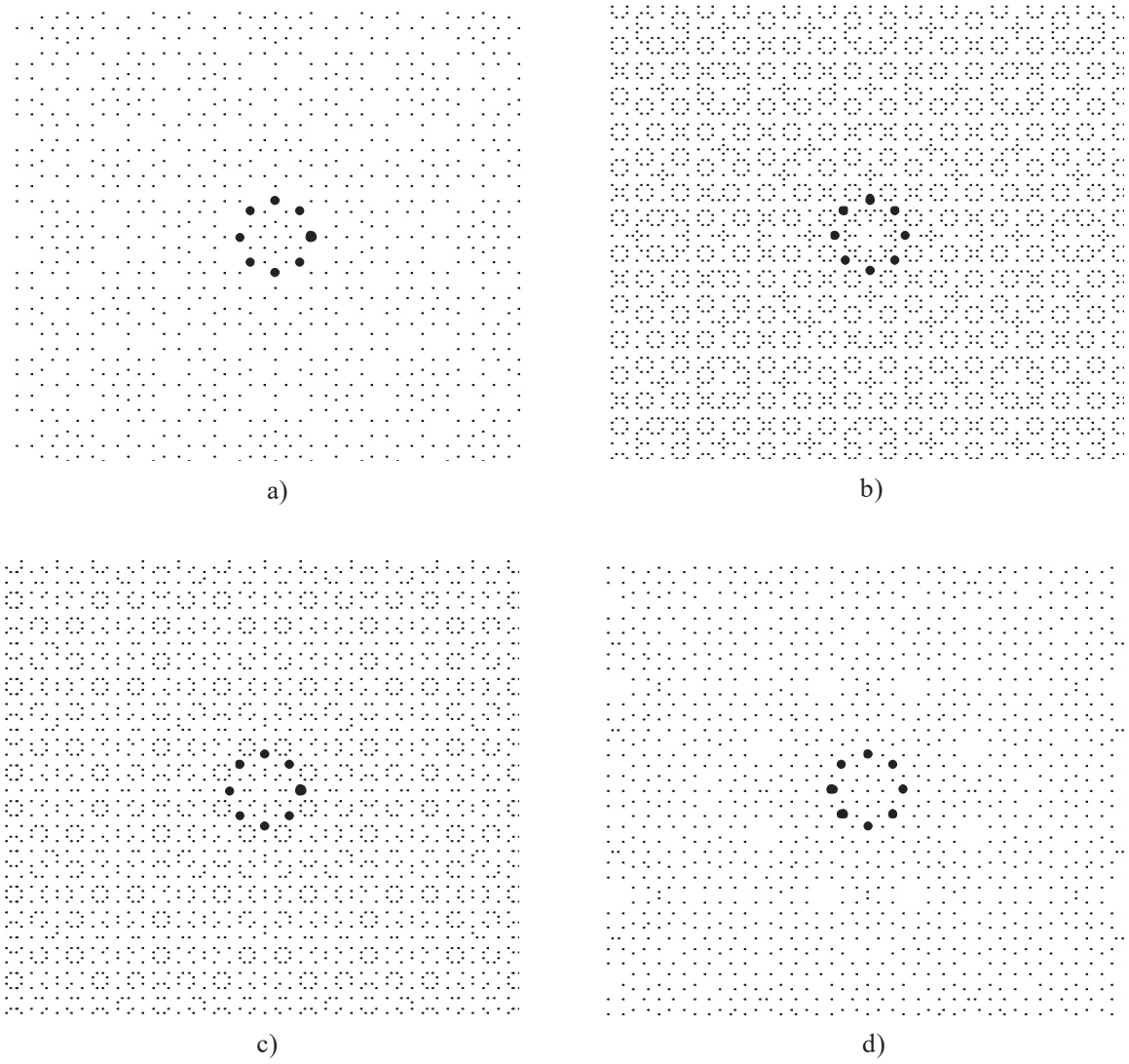


Рис. 6.10. Фрагменти октагональних ґраток для різних алгоритмів (виділено групу O_1):

a – $O_2 = O_1 + \{\mathbf{q}_i\} O_1,\ O_n = O_{n-1} + \{\delta_s^{\,n-2}\mathbf{q}_i\} O_{n-1}$;

b – $O_2 = O_1 + \{\mathbf{q}_i\} O_1,\ O_3 = O_2 + \{\mathbf{2q}_i\} O_2,\ O_n = O_{n-1} + \{\delta_s^{\,n-3}\mathbf{q}_i\} O_{n-1}$;

c – $O_2 = O_1 + \{\mathbf{q}_i\} O_1,\ O_3 = O_2 + \{\sqrt{\mathbf{2}}\mathbf{q}_i\} O_2,\ O_n = O_{n-1} + \{\delta_s^{\,n-3}\mathbf{q}_i\} O_{n-1}$;

d – $O_2 = O_1 + \{\sqrt{\mathbf{2}}\mathbf{q}_i\} O_1,\ O_n = O_{n-1} + \{\delta_s^{\,n-2}\mathbf{q}_i\} O_{n-1}$

Відомо [177, 363], що квазікристалічна ґратка може бути представлена у вигляді проекції періодичної ґратки у просторі із розмірністю R на простір з меншою розмірністю d. Для октагональної плоскої квазіґратки можна запропонувати проеціювання чотиривимірної гіперкубічної ґратки на

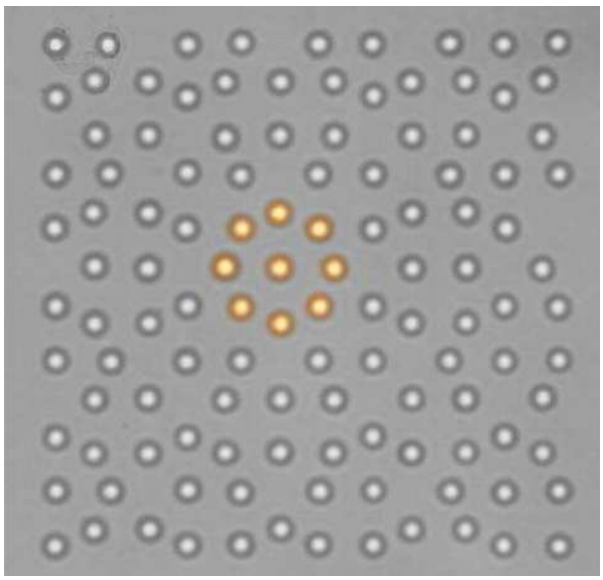


Рис. 6.11. Двовимірний колоїдний квазікристал [393]

площину. Якщо представити базис чотиривимірної ґратки у вигляді ортогональних векторів

$$\mathbf{u}_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix},\ \mathbf{u}_2 = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix},\ \mathbf{u}_3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 \end{bmatrix},$$
$$\mathbf{u}_4 = \begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix}, \qquad (6.32)$$

тоді перші дві координати кожного вектора будуть відповідати базисним векторам (6.26). Дві координати, що залишилися, будуть відповідати векторам

$$\mathbf{q}_1^{\perp} = \left(1\mathbf{i} + 0\mathbf{j}\right),\ \mathbf{q}_2^{\perp} = \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{i} + \frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{j}\right),\ \mathbf{q}_3^{\perp} = \left(0\mathbf{i} - 1\mathbf{j}\right),\ \mathbf{q}_4^{\perp} = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{i} + \frac{\sqrt{2}}{2}\mathbf{j}\right), \qquad (6.33)$$

які є проекцією систем (6.32) на перпендикулярний простір. Взаємна орієнтація основних векторів у перпендикулярному просторі при заданому базисі у фізичному просторі (6.26) наведена на рисунку 6.12. Видно, що вектор фізичного простору $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3$ відповідає вектору

перпендикулярного простору $\mathbf{q}_1^{\perp}+\mathbf{q}_2^{\perp}+\mathbf{q}_2^{\perp}$, модуль якого є мінімальним для будь-якої комбінації із трьох основних векторів.

Покажемо, що алгоритм (6.28) відповідає проекції близьких до фізичного простору вузлів чотиривимірної гіперкубічної ґратки. Цим самим буде доведено еквівалентність запропонованого методу та методу проеціювання. Для доведення достатньо показати, що «радіус» групи вузлів у перпендикулярному просторі (максимальна відстань від вузлів чотиривимірної ґратки до фізичного простору), є обмеженою величиною. Із рисунка 6.12. видно, що при виконанні співвідношення (6.30) виконується рівність

$$\mathbf{q_1}^{\perp}+\mathbf{q_2}^{\perp}+\mathbf{q_3}^{\perp}=-\left(\sqrt{2}-1\right)\mathbf{q_2}^{\perp}=-\frac{1}{\delta_s}\mathbf{q_2}^{\perp}. \qquad (6.34)$$

Виходячи з рівнянь (6.31) та (6.34), можна показати, що граничні радіуси груп вузлів $r_{n\to\infty}$ та $r_{n\to\infty}^{\perp}$ дорівнюють:

$$r_{n\to\infty}=1+\sum_{n=2}^{\infty}\delta_s^{n-2}=\infty,\quad r_{n\to\infty}^{\perp}=1+\sum_{n=2}^{\infty}\delta_s^{2-n}=1+\frac{1}{1-\delta_s^{-1}}=1+\frac{\delta_s+1}{2}=2+\frac{\sqrt{2}}{2}.$$

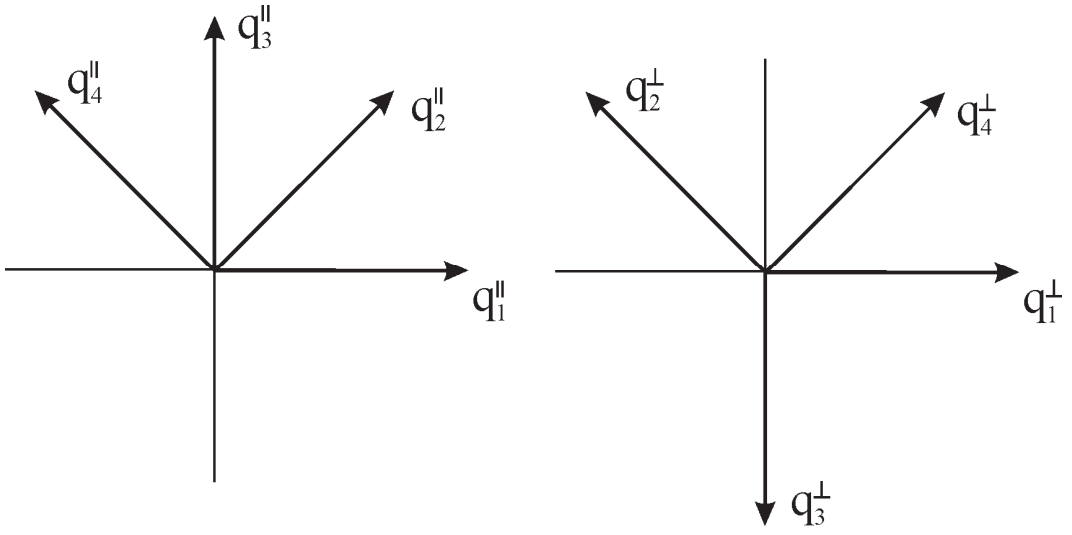


Рис. 6.12. Взаємна орієнтація проекцій базисних векторів (6.32) на фізичний та перпендикулярний простір

Таким чином, відстань від вузлів чотиривимірної ґратки, що проеціюються, до фізичного простору не перевищує $2+\sqrt{2}/2$, тобто запропонований алгоритм є коректним.

6.2.1. Моделювання оберненої октагональної ґратки

Проаналізуємо застосування запропонованої моделі для оберненої ґратки октагональних квазікристалів.

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

$$\begin{gathered}\left|\mathbf{Q}_{||}\right|^2=(n_1^2+n_2^2+n_3^2+n_4^2)+(n_1n_2+n_2n_3+n_3n_4-n_1n_4)\sqrt{2}\,,\\ \left|\mathbf{Q}_{\perp}\right|^2=(n_1^2+n_2^2+n_3^2+n_4^2)-(n_1n_2+n_2n_3+n_3n_4-n_1n_4)\sqrt{2}\,,\\ \left|\mathbf{Q}\right|^2=\left|\mathbf{Q}_{||}\right|^2+\left|\mathbf{Q}_{\perp}\right|^2=2(n_1^2+n_2^2+n_3^2+n_4^2)\,.\end{gathered}\tag{6.35}$$

Увівши позначення

$$\begin{gathered}N=(n_1^2+n_2^2+n_3^2+n_4^2)-(n_1n_2+n_2n_3+n_3n_4-n_1n_4),\\ M=(n_1n_2+n_2n_3+n_3n_4-n_1n_4)\end{gathered}\tag{6.36}$$

приходимо до виразу:

$$\left|\mathbf{Q}_{||}\right|^2=N+M\delta_s,\tag{6.37}$$

який співпадає за виглядом із виразами як для ікосаедричних квазікристалів (6.1) [258], так і плоскої ґратки декагональних квазікристалів

(6.5). У той же час, квадрат відстані від вузла чотиривимірної ґратки до відповідної проекції у фізичному просторі визначається величиною $N\delta_s - M$:

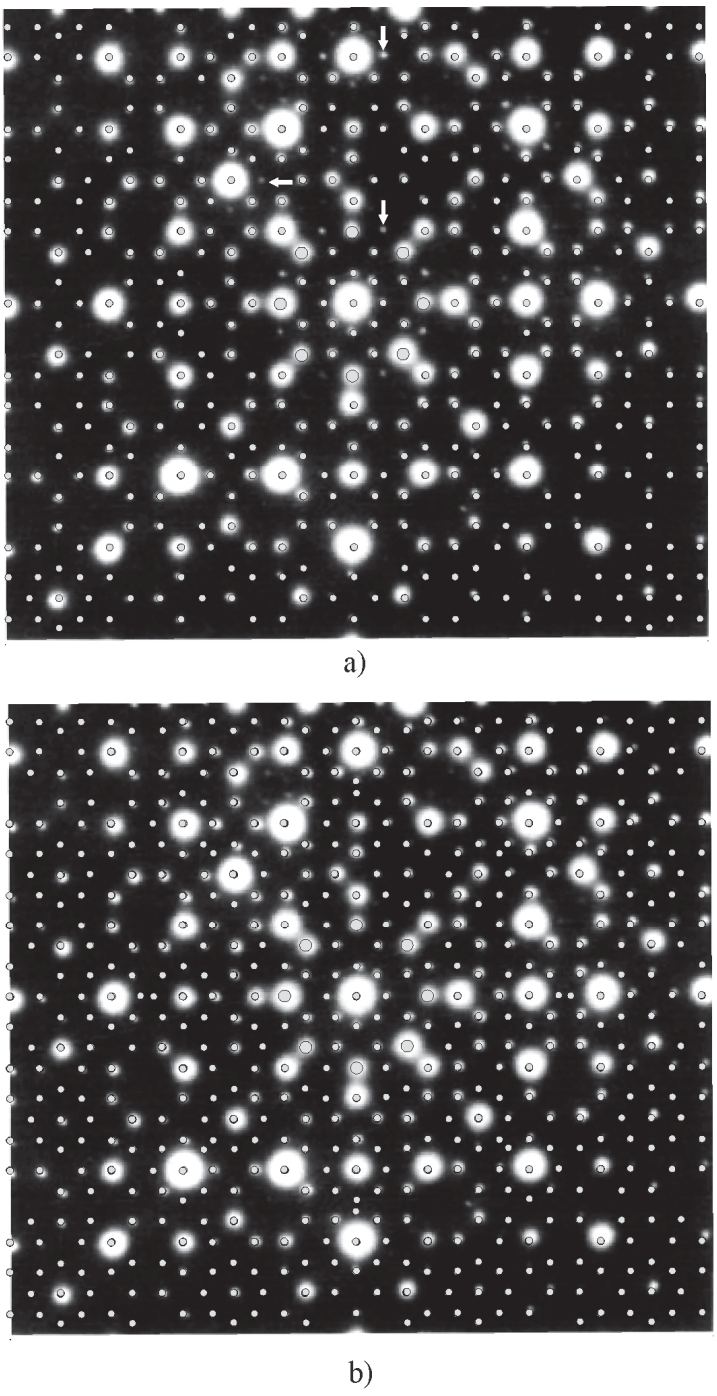
$$\left|\mathbf{Q}_\perp\right|^2 = \frac{1}{\delta_s}(N\delta_s - M). \qquad (6.38)$$

Згідно з [160, 168, 177], для оберненої ґратки величина $\left|\mathbf{Q}_\perp\right|^2$ визначає інтенсивність дифракційних рефлексів. Зауважимо, що для ікосаедрічних та декагональних ґраток $\left|\mathbf{Q}_\perp\right|^2 \sim (N\tau - M)$.

Трансляція груп вузлів O_{n-1} на величину $\delta_s^{\,n-2}\mathbf{q}_i$ відповідає, згідно (6.29) та (6.30) зміщенню їх центрів у вузли $(n_1 n_2 n_3 n_4)$ типу (1110), (2320), (5750), $(12\,17\,12\,0)$, ... $(K_n; K_n + K_{n-1}; K_n; 0)$. Підстановка даних індексів у рівняння (6.36) дає пари значень $N = K_n^2 + K_{n-1}^2$ та $M = 2(K_n^2 + K_n K_{n-1})$: (1, 2); (5, 12); (29, 70); (169, 408)… Таким чином, квадрати модулів векторів зсуву груп вузлів виражаються через пари чисел N та M, які є сусідніми елементами послідовності Пелля. Відповідні пари чисел задовольняють умові $M/N < \delta_s$, яка є необхідною відповідно до рівняння (6.38). Можна переконатися, що згідно з (6.38) величина $\left|\mathbf{Q}_\perp\right|^2$ для вказаних пар чисел досягає досить малих значень.

Накладення модельної групи вузлів на електронограму від октагонального квазікристалу системи $Mn_4(Al,Si)$ наведено на рисунку 6.13,а.

Видно, що вузли модельної ґратки повністю збігаються з дифракційними рефлексами, але є малоінтенсивні рефлекси, для яких відповідні вузли відсутні (деякі з них на рис. 6.13 відзначені стрілкою).



a)

b)

Рис. 6.13. Накладення груп вузлів O_4 на електронограму від октагонального квазікристалу системи $Mn_4(Al,Si)$ орієнтованого віссю симетрії восьмого порядку вздовж електронного пучка. (Електронограму взято із роботи [394])

Зміна алгоритму побудови $O_2 = O_1 + \{\mathbf{q}_i\} O_1$ на $O_2 = O_1 + \{\sqrt{2}\,\mathbf{q}_i\} O_1$, при незмінному алгоритмі для наступних груп, приводить до появи додаткових вузлів, які збігаються із відзначеними рефлексами (рис. 6.13, b).

Таким чином, геометрично, дифракційна картина від октагонального квазікристалу $Mn_4(Al,Si)$ відноситься до класу $O(\delta_s - 1, \delta_s^{n-2})$. Така зміна алгоритму відповідає розширенню області проеціювання у чотиривимірному просторі, оскільки у цьому випадку $r_{n\to\infty}^{\perp} = 2 + \sqrt{2}/2 + (\sqrt{2} - 1)$.

У таблиці 6.3 наведені характеристики деяких найближчих до початку координат вузлів оберненої ґратки, що генеруються в алгоритмах (6.28) та

$$O_2 = O_1 + \left\{\sqrt{\mathbf{2}}\mathbf{q}_i\right\} O_1,\ O_n = O_{n-1} + \left\{\delta_s^{n-3}\mathbf{q}_i\right\} O_{n-1}. \qquad (6.39)$$

У результаті побудови октагональних квазіґраток за допомогою зазначених алгоритмів, як і для декагональних квазіґраток, відбувається багаторазове взаємне накладення вузлів. Кількість таких накладень для різніх алгоритмів приведено в останніх двох колонках таблиці 6.3. Видно, що як і для декагональної квазіґратки (таблиця 6.2), спостерігається кореляція між числом самонакладень і величиною $\left|\mathbf{Q}_{\perp}\right|^2$ для всіх наведених алгоритмів.

На рисунку 6.14 показані індекси і кількість самонакладень вузлів (алгоритм (6.28)) для відповідних рефлексів електронограми від октагонального квазікристалу системи $Mn_4(Al,Si)$. Як видно, спостерігається досить чітке узгодження між кількістю самонакладень та інтенсивністю дифракційних рефлексів.

Виходячи з отриманих результатів, досить високу інтенсивність повинні мати рефлекси з індексами (N, M):

$$(1,0);\ (2,0);\ (1,1);\ (1,2);\ (2,4);\ (3,4);\ (3,6);\ (3,7);\ (4,8);\ (5,12)\ldots \qquad (6.40)$$

Таблиця 6.3.

Характеристики деяких вузлів груп O_7, побудованих за алгоритмами (6.28) та (6.39)

№	$n_1n_2n_3n_4$	N	M	$\|Q_\perp\|^2$	Кількість самонакладень (6.28)	Кількість самонакладень (6.39)
1	1-110	5	-2	5.828	5	78
2	-12-10	10	-4	11.657	-	11
3	001-1	3	-1	3.414	12	108
4	1000	1	0	1	43	223
5	11-11	6	-2	6.828	-	48
6	-111-2	11	-4	12.657	-	12
7	2-110	9	-3	10.243	-	22
8	02-10	7	-2	7.828	-	46
9	002-2	12	-4	13.657	-	6
10	1010	2	0	2	26	170
11	101-1	3	0	3	25	150
12	1100	1	1	0.586	48	224
13	2000	4	0	4	14	119
14	011-2	7	-1	7.414	-	54
15	2010	5	0	5	10	96
16	1110	1	2	0.172	73	257
17	2101	6	0	6	4	78
18	111-1	2	2	1.172	52	236
19	021-1	5	1	4.586	16	112
20	2100	3	2	2.172	28	162
21	112-1	5	2	4.172	15	110
22	2110	3	3	1.756	42	222
23	1210	2	4	0.343	78	286
24	22-10	7	2	6.172	-	61
25	121-1	3	4	1.343	44	196
26	2200	4	4	2.343	32	202
27	1300	7	3	5.757	8	96
28	2120	5	4	3.343	17	131
29	212-1	6	4	4.343	20	131
30	3110	7	4	5.343	5	81
31	122-1	5	5	2.929	32	192
32	2210	3	6	0.515	48	213

З урахуванням тривимірності октагональних квазікристалів та періодичності вздовж осі симетрії восьмого порядку, можна записати вираз для розрахунку міжплощинних відстаней, який за формою збігається з

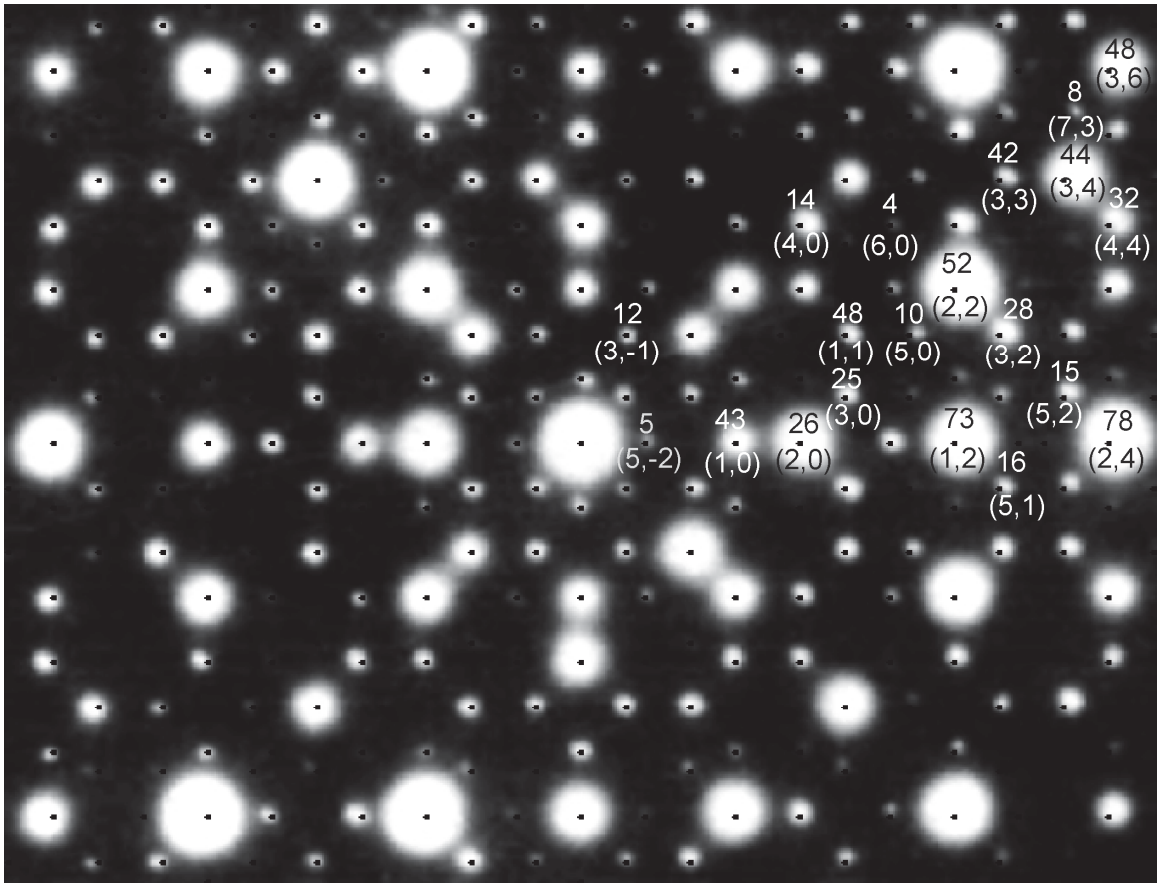


Рис. 6.14. Індекси (N, M) та кількість самонакладень вузлів (алгоритм (6.28), група O_7) для відповідного рефлексу на електронограмі

виразом для декагональних квазікристалів (6.19):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{N + M\delta_s}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}, \tag{6.41}$$

де a – параметр плоскої квазіґратки; c – параметр уздовж осі симетрії восьмого порядку.

На практиці, при індексації рентгенограм, індекс L не перевищує значення більше 2, тому кількість можливих комбінацій трьох індексів (N, M, L) порівняно невелика. Необхідно відзначити, що крім відбивань типу (N, M, L) (індекси N та M відповідають значенням (6.40)), на дифракційній

картині можливі відбивання типу $(0,0,L)$. Виходячи із сказаного вище, можна стверджувати, що ідентифікація рентгенограм від октагональних квазікристалів не відрізняється від такої для кристалічних матеріалів із ґратками, які належать до середніх сингоній.

6.3. Моделювання додекагональних квазіперіодичних ґраток

Формування конденсованої речовини із квазіперіодичним дальнім порядком і ротаційною віссю симетрії 12-го порядку встановлено не тільки в металевих системах (наприклад, Ni-V [395], Cr-Ni [396], Bi-Mn [397], Ta-Te [398], Mn-Si-V [399]), але й у рідких кристалах [400], колоїдних розчинах [401] та полімерних системах [402].

Інтерпретація картин дифракції як від додекагональних, так і від усіх інших типів квазікристалів є неоднозначною, що обумовлено невизначеністю індексації дифракційних рефлексів. Така невизначеність є наслідком інфляційно-дефляційної симетрії, QC-фазам, в результаті чого співвідношення між абсолютними значеннями векторів оберненої ґратки виражаються через так званий масштабний фактор, [177, 364, 403]. При електронографічних дослідженнях квазікристалів досить часто у відповідність базисним векторам ставляться найближчі до сліду первинного пучка рефлекси, які, як правило, мають дуже малу інтенсивність. Внаслідок цього мінімальні (базисні) вектори оберненої ґратки, що визначаються у дифракційному експерименті, виявляються залежними від умов експерименту.

Застосуємо алгоритм у вигляді рекурентного співвідношення:

$$D_n = D_{n-1} + \left\{ k^{n-2} \mathbf{q}_i \right\} D_{n-1}, \tag{6.42}$$

для побудови двовимірної оберненої додекагональной квазіґратки. У цьому випадку параметр k (для додекагональної ґратки позначимо його через t) вибирався виходячи з геометричної інтерпретації чисел τ и δ_s, а також з умови належності даних чисел до множини чисел Пізо [177, 364, 403] ($\tau = 2\cos(2\pi/10)$ і $\delta_s = 1 + 2\cos(2\pi/8)$) наступним чином:

$$k = t = 1 + 2\cos\frac{2\pi}{12}, \tag{6.43}$$

$$k = t_1 = 2 + 2\cos\frac{2\pi}{12}. \tag{6.44}$$

На застосування параметрів (6.43) і (6.44), як масштабних факторів для додекагональної ґратки, уже вказувалося в роботах [177, 364, 404].

Як показано вище, реалізація алгоритму типу (6.42) як для октагональних так і декагональних квазікристалів приводила до відповідності отриманих квазіґраток з експериментальними електронограмами. Реалізація алгоритму (6.42) з параметром (6.43) наведена на рисунку 6.15. Співставлення одержаної ґратки із взятою з роботи [405] електронограмою додекагонального квазікристалу (рис. 6.16) показує лише якісну відповідність між ними. Використання параметра (6.44) для реалізації алгоритму (6.42) приводить до розривів суцільності ґратки.

Відповідність модельної квазіґратки із вказаною вище електронограмою спостерігається при зміні алгоритму (6.42) на алгоритм, що записується у вигляді наступних рекурентних співвідношень (рис. 6.17):

$$D_2 = D_1 + \{\mathbf{q}_i\} D_1;\ D_3 = D_2 + \{2\mathbf{q}_i\} D_2;\ D_4 = D_3 + \{\mathrm{t}_1\mathbf{q}_i\} D_3;$$
$$D_5 = D_4 + \{2\mathrm{t}_1\mathbf{q}_i\} D_4;\ D_6 = D_5 + \{\mathrm{t}_1^2\mathbf{q}_i\} D_5;\ D_7 = D_6 + \{2t_1{}^2\mathbf{q}_i\} D_6; \ldots \tag{6.45}$$

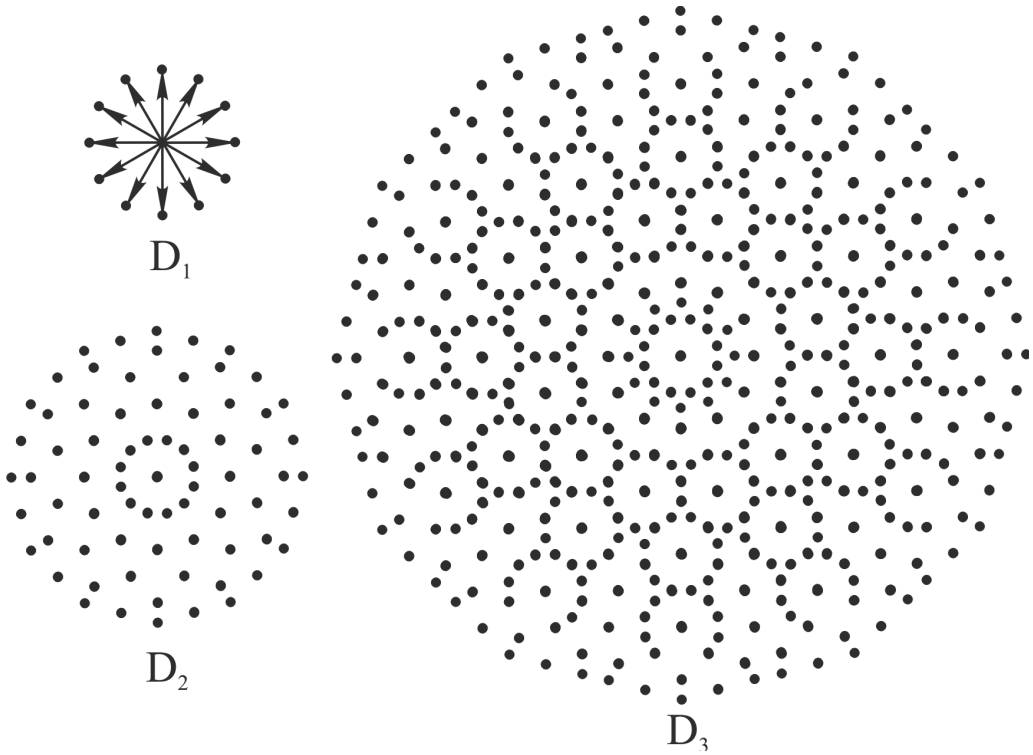
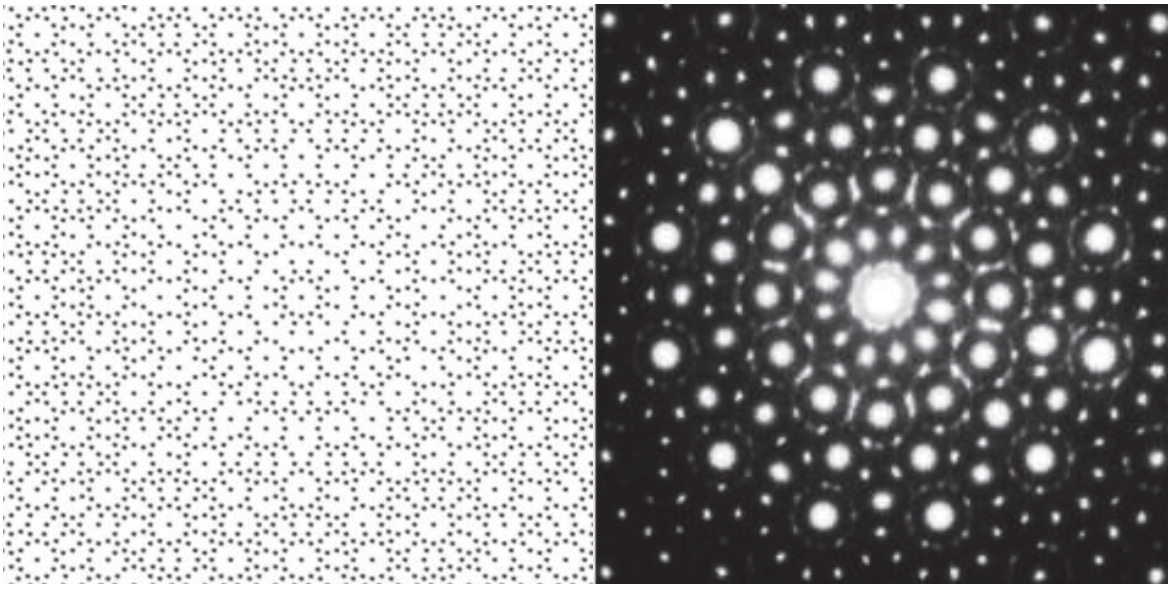


Рис. 6.15. Групи вузлів, що одержані за алгоритмом (6.42) та параметром (6.43) (D_1 – вихідна група вузлів)

Числа t та t_1 є розв'язком квадратних рівнянь $x^2 = 2x + 2$ і $x^2 = 4x - 1$, відповідно. Звідси випливає, що будь-яка ступінь t та t_1 може бути виражена через самі ці числа (наприклад: $t^3 = 6t + 4$, $t^4 = 16t + 12$, ...; $t_1^3 = 15t - 4$, $t_1^4 = 56t - 15$,...). Враховуючи, що між базисними векторами $\mathbf{q}_i$ додекагональної квазіґратки існують співвідношення типу $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = t\mathbf{q}_2$ і $\mathbf{q}_1 + 2\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = t_1\mathbf{q}_2$, легко бачити, що положення всіх вузлів, які з'являються при реалізації вище наведених алгоритмів, може виражатися через лінійну комбінацію векторів $\mathbf{q}_i$. Отже, кожен вузол модельних квазіґраток може бути проіндексованим.



a) b)

Рис. 6.16. Порівняння фрагмента групи вузлів D_5 (a) (алгоритм (6.42) із параметром (6.44)) з електронограмою від додекагонального квазикристалу (b) системи Ta-Te одержаною в роботі [405]

Порівняємо метод рекурентного розмноження груп вузлів із методом проеціювання. Оскільки у плоскій додекагональній ґратці використовується шість базисних векторів, то логічно використовувати шестивимірну гіперкубічну ґратку. Зажадаємо, щоб перші дві компоненти координат базисних шестивимірних векторів виражали координати базису двовимірної додекагональної квазіґратки. Тоді можна використати одиничні ортогональні вектори, запропоновані в роботі [177]:

$$\mathbf{u}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(1,0,1,0,\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{1}{\sqrt{2}}\right);\ \mathbf{u}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{1}{\sqrt{2}}\right);$$

$$\mathbf{u}_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(-\frac{1}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2},-\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{1}{\sqrt{2}}\right);\ \mathbf{u}_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(0,-1,0,-1,-\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{1}{\sqrt{2}}\right); \quad (6.46)$$

$$\mathbf{u}_5 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(-\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},-\frac{1}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{1}{\sqrt{2}}\right);\ \mathbf{u}_6 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{1}{\sqrt{2}}\right),$$

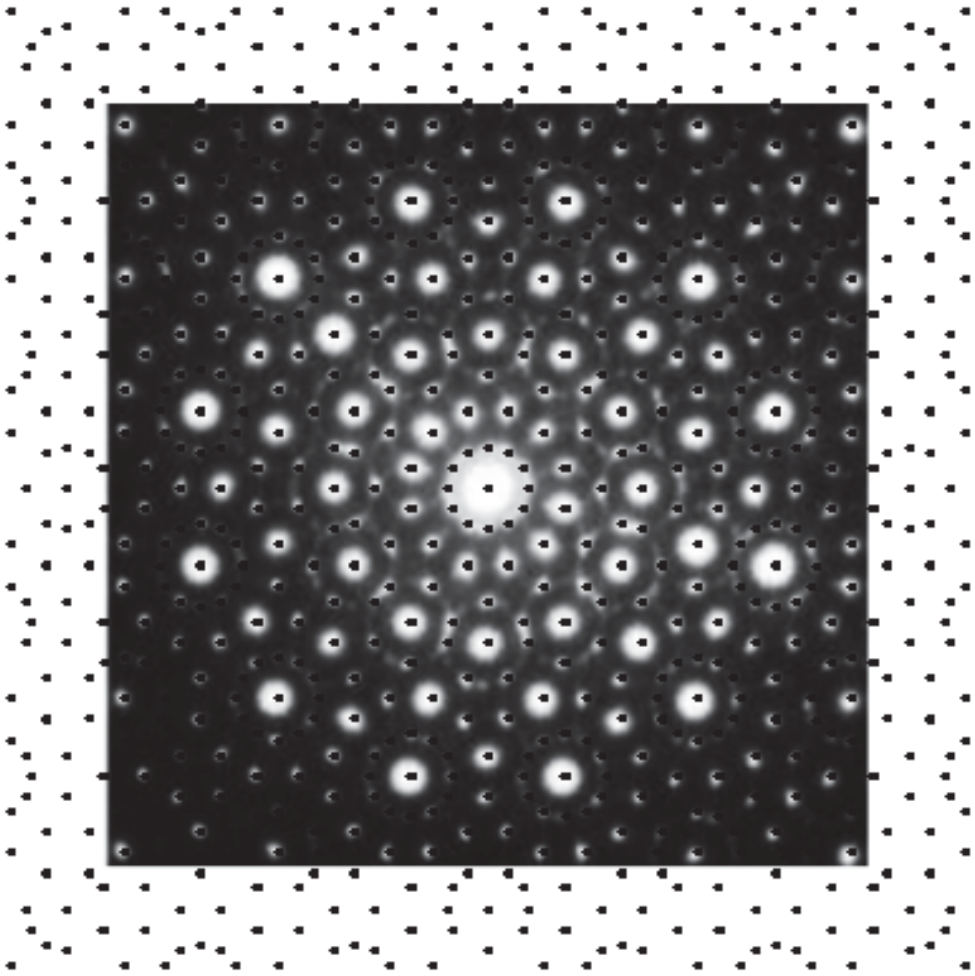


Рис. 6.17. Накладення групи D_5 (алгоритм (6.45)) на електронограму [405] від квазікристалу системи Ta-Te

або можна запропонувати іншу множину векторів:

$$\mathbf{u}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(1,0,1,0,1,0);\ \mathbf{u}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2},-\frac{1}{2},0,1\right);$$

$$\mathbf{u}_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},-1,0\right);\ \mathbf{u}_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}(0,1,0,-1,0,-1); \qquad (6.47)$$

$$\mathbf{u}_5 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(-\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},-\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},1,0\right);\ \mathbf{u}_6 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},-\frac{1}{2},0,1\right).$$

Кожен з векторів (6.46) або (6.47) має дві компоненти, що відповідають двовимірному фізичному простору, і чотири компоненти, що відповідають перпендикулярному простору. Тому ці вектори можна записати у вигляді $\mathbf{u}_i = (\mathbf{q}_i^{\square}; \mathbf{q}_i^{\perp})$. Для того, щоб кожному вузлу у фізичному просторі однозначно відповідав вектор у перпендикулярному просторі, необхідно щоб для лінійної комбінації векторів $\mathbf{q}_i^{\square}$, що дає нульовий вектор (наприклад, для наведених нижче векторів (6.48): $\mathbf{q}_1^{\square} - \mathbf{q}_3^{\square} + \mathbf{q}_5^{\square} = 0$; $\mathbf{q}_2^{\square} - \mathbf{q}_4^{\square} + \mathbf{q}_6^{\square} = 0$), відповідна комбінація $\mathbf{q}_i^{\perp}$ також дорівнювала нулю. Виявилося, що вектори (6.46) та (6.47) не відповідають цій умові. Тоді в якості базисних векторів можна обрати вектори, отримані із системи (6.47), таким чином:

$$\mathbf{u}_1^* = (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_6) = (1,0,-1,0,0,0);\ \mathbf{u}_2^* = (\mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_3) = \left(\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},0,0\right);$$

$$\mathbf{u}_3^* = (\mathbf{u}_2 + \mathbf{u}_4) = \left(\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},-\frac{1}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2},0,0\right);\ \mathbf{u}_4^* = (\mathbf{u}_3 + \mathbf{u}_5) = (0,1,0,1,0,0); \quad (6.48)$$

$$\mathbf{u}_5^* = (\mathbf{u}_4 + \mathbf{u}_6) = \left(-\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2},0,0\right);\ \mathbf{u}_6^* = (\mathbf{u}_5 - \mathbf{u}_1) = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},0,0\right).$$

Відкинувши у виразах (6.48) дві останні координати, приходимо до чотиривимірного неортогонального базису ґратки, який є аналогічним базису, запропонованому у роботі [177]. Можна переконатися, що взаємні кути між трійками чотиривимірних векторів ($\mathbf{u}_1^*$, $\mathbf{u}_3^*$, $\mathbf{u}_5^*$) і ($\mathbf{u}_2^*$, $\mathbf{u}_4^*$, $\mathbf{u}_6^*$) становлять 60^o і 120^o градусів. У той же час кожен вектор з однієї трійки ортогональний векторам із іншого набору. Звідси випливає, що дану чотиривимірну ґратку можна розглядати як комбінацію двох двовимірних гексагональних підґраток, причому простори цих підґраток взаємно ортогональні. Згідно з [406] така ґратка відноситься до ді-ізогексагональної ортогональної сингонії. В даному базисі лінійно незалежними є тільки

чотири вектори. Тому два вектори, наприклад, $\mathbf{u}_5^*$ і $\mathbf{u}_6^*$ можна відкинути, записавши базис чотиривимірної ґратки у вигляді:

$$\mathbf{q}_1^* = (1,0,-1,0);\ \mathbf{q}_2^* = \left(\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2}\right);\ \mathbf{q}_3^* = \left(\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},-\frac{1}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2}\right);\ \mathbf{q}_4^* = (0,1,0,1). \quad (6.49)$$

Очевидно, що якщо базисній групі вузлів у запропонованій моделі поставити у відповідність вектори (6.49), то вузли, які генеруються за алгоритмом (6.45) будуть проекціями певних вузлів зазначеної чотиривимірної ґратки.

Було встановлено, що як для декагональних так і для октагональних ґраток, при розмноженні вузлів додекагональной ґратки за алгоритмом (6.45) також спостерігається кореляція між числом самонакладень вузлів та інтенсивністю відповідних дифракційних рефлексів (рис. 6.18, табл. 6.4).

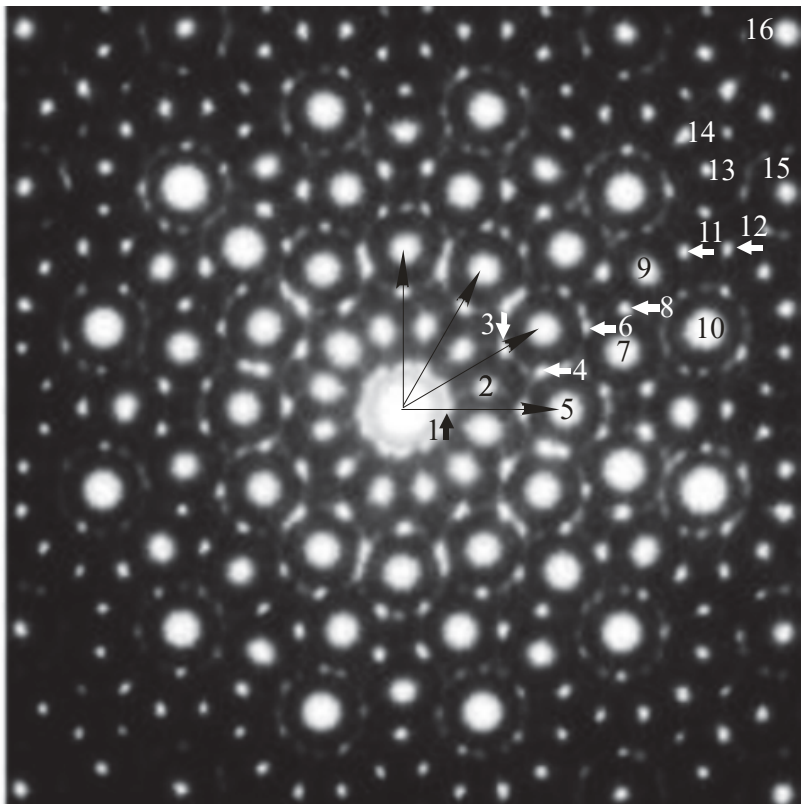


Рис. 6.18. Рефлекси електронограми [405], що відповідають базисним векторам згідно з алгоритмом (6.45)

Таблиця 6.4

Індекси та характеристики вузлів, які пронумеровані на рисунку 6.18

№	$(n_1\, n_2\, n_3\, n_4)$	$N^*,\ M^*$	$N,\ M$	N_1, M_1	$\left\|\mathbf{Q}^{\parallel}\right\|^2$	$\left\|\mathbf{Q}^{\perp}\right\|^2$	Кількість само накладень вузлів
1	(2 -2 0 1)	7, -4	11, -4	15, -4	0,072	13,928	37
2	(1 0 -1 1)	2, -1	3, -1	4, -1	0,268	3,732	182
3	(1 -1 1 0)	4, -2	6, -2	8, -2	0,536	7,464	118
4	(-1 1 2 -2)	6, -3	9, -3	12, -3	0,804	11,196	76
5	(1 0 0 0)	1, 0	1, 0	1, 0	1	1	245
6	(2 -1 0 1)	5, -2	7, -2	9, -2	1,536	8,464	144
7	(0 1 1 -1)	2, 0	2, 0	2, 0	2	2	266
8	(1 1 -1 1)	4, -1	5,- 1	6, -1	2,268	5,732	194
9	(1 0 1 0)	3, 0	3, 0	3, 0	3	3	350
10	(1 1 0 0)	2, 1	1, 1	0, 1	3,732	0,268	326
11	(0 2 0 0)	4, 0	4, 0	4, 0	4	4	335
12	(2 0 0 1)	5, 0	5, 0	5, 0	5	5	328
13	(1 1 0 1)	4, 1	3, 1	2, 1	5,732	2,268	346
14	(-1 2 2 -1)	6, 0	6, 0	6, 0	6	6	292
15	(1 1 1 0)	4, 2	3, 2	1, 2	7,464	0,536	387
16	(1 1 1 1)	6, 3	3, 3	0, 3	11,196	0,804	440

Порівняємо інтенсивності рефлексів із відстанню від вузлів чотиривимірної ґратки до фізичного простору. Кожен вузол цієї ґратки може бути представленим у вигляді $\mathbf{Q} = \left(\mathbf{Q}^{\parallel}; \mathbf{Q}^{\perp}\right)$, де:

$$\mathbf{Q}^{\parallel} = \sum_1^4 n_i \mathbf{q}_i^{\parallel} \text{ та } \mathbf{Q}^{\perp} = \sum_1^4 n_i \mathbf{q}_i^{\perp}. \tag{6.50}$$

Квадрати модулів векторів $\mathbf{Q}^{\parallel}$ та $\mathbf{Q}^{\perp}$ можна записати так:

$$\left|\mathbf{Q}^{\parallel}\right|^2 = \left(\sum_1^4 n_i^2 + n_1 n_3 + n_2 n_4\right) + \left(n_1 n_2 + n_2 n_3 + n_3 n_4\right)\sqrt{3} = N^* + M^*\sqrt{3} \tag{6.51}$$

$$\left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2 = \left(\sum_1^4 n_i^2 + n_1 n_3 + n_2 n_4\right) - \left(n_1 n_2 + n_2 n_3 + n_3 n_4\right)\sqrt{3} = N^* - M^*\sqrt{3} \tag{6.52}$$

Розрахунок $\left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2$ з використанням (6.52) для рефлексів на рисунку 6.18 показав, що й у даному випадку спостерігається зв'язок між $\left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2$, кількістю самонакладень вузлів при моделюванні та інтенсивністю рефлексів (табл. 6.4).

Вираз для $\left|\mathbf{Q}^{\parallel}\right|^2$, як з використанням параметра t, так і з використанням параметра t_1, можна звести до схожого на рівняння (6.5) та (6.37) виду:

$$\left|\mathbf{Q}^{\parallel}\right|^2 = N + M t, \qquad \left|\mathbf{Q}^{\parallel}\right|^2 = N_1 + M_1 t_1, \tag{6.53}$$

де $N = N^* - M^*$, $M = M^*$, $N_1 = N^* - 2M^*$, $M_1 = M^*$. При цьому величина $\left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2$ (на відміну від ікосаедрічної, декагональної та октагональної квазіґраток) до виразу типу $\left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2 \sim \left(Nk - M\right)$ не зводиться:

$$\left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2 = N - M\frac{2}{t}, \quad \left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2 = N_1 + M_1\frac{1}{t_1}. \tag{6.54}$$

У роботі [404] базисні вектори оберненої ґратки приписуються малоінтенсивним рефлексам, які розташовуються ближче всього до сліду первинного пучка. Для цього випадку індекси рефлексів і величини відповідних векторів перераховуються за формулами:

$$N_{Ch} = 7N^* + 12M^*; \quad M_{Ch} = 4N^* + 7M^*;$$

$$\left|\mathbf{Q}^{\parallel}_{Ch}\right|^2 = \frac{\left|\mathbf{Q}^{\parallel}\right|^2}{7-4\sqrt{3}} = \left|\mathbf{Q}^{\parallel}\right|^2\left(7+4\sqrt{3}\right); \ \left|\mathbf{Q}^{\perp}_{Ch}\right|^2 = \frac{\left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2}{7+4\sqrt{3}} = \left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2\left(7-4\sqrt{3}\right). \tag{6.55}$$

Результати розрахунків характеристик рефлексів (рис. 6.18), одержані за формулами (6.55), наведені в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5.

Індекси вузлів (рис. 6.18) із базисными векторами, що відповідають рефлексам розташованим поблизу центральної плями

№	$(n_1\, n_2\, n_3\, n_4)_{Ch}$	N_{Ch}, M_{Ch}	$\left\|\mathbf{Q}_{Ch}^{\parallel}\right\|^2$	$\left\|\mathbf{Q}_{Ch}^{\perp}\right\|^2$
1	(1 0 0 0)	1, 0	1	1
2	(1 1 0 0)	2, 1	3,732	0,268
3	(1 1 1 0)	4, 2	7,464	0,536
4	(1 2 1 -1)	6, 3	11,196	0,804
5	(2 2 0 -1)	7, 4	13,928	0,072
6	(2 2 1 0)	11, 6	21,392	0,608
7	(2 3 1 -1)	14, 8	27,856	0,144
8	(2 3 1 0)	16, 9	31,588	0,412
9	(2 3 2 0)	21, 12	41,785	0,215
10	(3 4 1 -1)	26, 15	51,981	0,019
11	(2 4 2 0)	28, 16	55,713	0,287
12	(3 4 2 0)	35, 20	69,641	0,359
13	(2 4 3 1)	40, 23	79,837	0,163
14	(1 4 4 1)	42, 24	83,569	0,431
15	(3 5 3 0)	52, 30	103,96	0,038
16	(2 5 5 2)	78, 45	155,94	0,058

Слід зазначити, що при такій індексації для інтенсивних рефлексів округлення до більшого цілого числа величини $M_{Ch}\sqrt{3}$ дає значення N_{Ch}, а величини $\left|\mathbf{Q}_{Ch}^{\parallel}\right|^2$ і $\left|\mathbf{Q}_{Ch}^{\perp}\right|^2$ також визначаються лише числом M_{Ch}, тобто

$$
\begin{aligned}
N_{Ch} &= [M_{Ch}\sqrt{3}+1]; \\
\left|\mathbf{Q}_{Ch}^{\parallel}\right|^2 &= [M_{Ch}\sqrt{3}+1]+M_{Ch}\sqrt{3}; \\
\left|\mathbf{Q}_{Ch}^{\perp}\right|^2 &= [M_{Ch}\sqrt{3}+1]-M_{Ch}\sqrt{3}.
\end{aligned}
\qquad (6.56)
$$

Згідно з роботами [407, 408], малоінтенсивні рефлекси поблизу центральної плями на електронограмах є результатом багаторазової дифракції, характерної для квазікристалів. У той же час багато авторів обирають ці рефлекси за ті, що відповідають базисним векторам [404, 405]. У запропонованій моделі рекурентного розмноження груп вузлів базисні вектори оберненої ґратки відповідають рефлексам типу 5 (див. рис. 6.18), що узгоджується із результатами робіт [407, 408]. Таким чином, запропонована модель рекурентного розмноження груп вузлів враховує явище багаторазової дифракції і в той же час коректно відображає базисні вектори на дифракційній картині. Існування кореляції між кількістю самонакладень вузлів та інтенсивністю дифракційних рефлексів говорить про те, що процедура рекурентної побудови груп вузлів являється деяким аналогом процесів багаторазової дифракції.

Для переходу від оберненого простору до прямого вектори (6.49) перепишемо у вигляді: $\mathbf{a}_i^* = \frac{a_{4D}^*}{\sqrt{2}}\mathbf{q}_i^*$, де a_{4D}^* – період чотиривимірної оберненої ґратки. З умови $\mathbf{a}_i^*\mathbf{a}_j = \delta_{ij}$ визначимо базисні вектори прямої ґратки у вигляді:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_{4D}}{\sqrt{2}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right);\ \mathbf{a}_2 = \frac{a_{4D}}{\sqrt{2}}(1,0,1,0);\ \mathbf{a}_3 = \frac{a_{4D}}{\sqrt{2}}(0,1,0,-1);$$

$$\mathbf{a}_4 = \frac{a_{4D}}{\sqrt{2}}\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \qquad (6.57)$$

де період ґратки $a_{4D} = \frac{2}{\sqrt{3}\,a_{4D}^*}$. Позначивши міжплощинну відстань, що відповідне базисному вектору оберненої ґратки, через d_q, і враховуючи, що $\frac{a_{4D}^*}{\sqrt{2}} = \frac{1}{d_q}$, знаходимо вирази для періоду чотиривимірної ґратки і квазіпараметра a двовимірної квазіґратки:

$$a_{4D} = d_q\sqrt{\frac{2}{3}};\;\; a = \frac{a_{4D}}{\sqrt{2}} = \frac{d_q}{\sqrt{3}}. \tag{6.58}$$

Тоді розрахунок міжплощинних відстаней може бути виконано за виразом:

$$d_{(N^*,M^*)} = \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{N^* + M^*\sqrt{3}}} \tag{6.59}$$

Якщо ж у відповідність базисним векторам приписати рефлекси, що розташовані найближче до сліду первинного пучка, то вираз залишається таким же як і (6.59):

$$d_{(N_{Ch},M_{Ch})} = \frac{a_{Ch}\sqrt{3}}{\sqrt{N_{Ch} + M_{Ch}\sqrt{3}}} \tag{6.60}$$

причому $a_{Ch} = a\sqrt{7+4\sqrt{3}} = a\,t_1$.

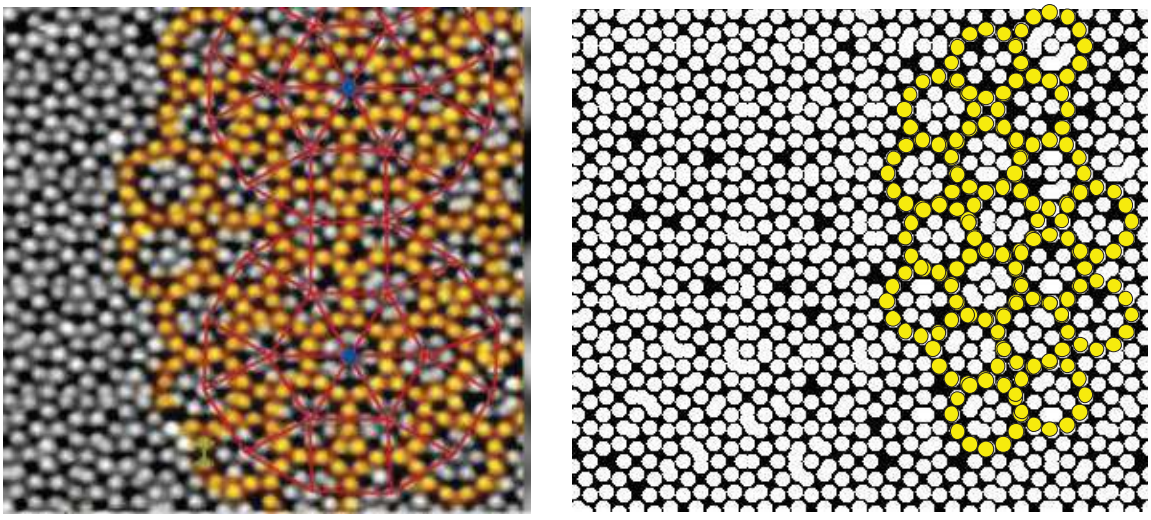
Індекси (N^*, M^*) з фізичної точки зору є більш коректними, оскільки пов'язані з фундаментальними векторами оберненої квазікристалічної ґратки. Проте, більш зручними є індекси (N_{Ch}, M_{Ch}) оскільки, знання лише одного індексу з цієї пари дозволяє досить просто визначити другий індекс і оцінити інтенсивність відповідного рефлексу (див. формули (6.56)).

Таким чином, додекагональна система «випадає» із загального закономірного зв'язку $\left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2 \sim \left(Nk - M\right)$, який спостерігається для інших існуючих типів квазікристалів, проте можливість індексації дифракційних рефлексів за допомогою цілих чисел зберігається. З урахуванням періодичності додекагональних квазікристалів уздовж осі симетрії 12-го порядку всі дифракційні максимуми на порошкових рентгенограмах можна

проіндексувати за допомогою трьох індексів, як і для октагональних і декагональних квазікристалів.

Крім аналізу дифракційної картини від квазікристалічних матеріалів, досить складним завданням є опис і класифікація реальних квазікристалічних структур. Вище було запропоновано спосіб класифікації октагональних квазіґраток, який грунтується на алгоритмі моделювання груп вузлів. Така можливість класифікації обумовлена тим, що в початковому алгоритмі (6.42) можна змінювати коефіцієнти при векторах. Так, зміна навіть одного коефіцієнта буде приводити до зміни квазіґратки без зміни її симетрії. Наприклад, в роботі [409] отримано зображення атомарної структури тонкого шару $BaTiO_3$ на платиновій підкладинці. Практично така ж геометрія розташування вузлів (рис. 6.19) одержана при використанні алгоритму:

$$D_2 = D_1 + \left\{2t^{-1}\mathbf{q}_i\right\} D_1;\ D_3 = D_2 + \left\{2\mathbf{q}_i\right\} D_2;$$
$$D_4 = D_3 + \left\{\mathrm{t}\mathbf{q}_i\right\} D_3;\ D_5 = D_4 + \left\{2\mathrm{t}\mathbf{q}_i\right\} D_4. \qquad (6.61)$$



a) b)

Рис. 6.19. Порівняння атомарної структури тонкого шару $BaTiO_3$ на платиновій підкладинці (a) [409] та фрагменту групи D_5 (b) (алгоритм (6.61))

Використовуючи раніше запропоноване позначення класів квазікристалічних структур, наведену на рисунку 6.19 структуру, можна позначити як $D(2t^{-1}, 2, t, 2t)$.

6.4. Моделювання квазіперіодичної ґратки з віссю симетрії четвертого порядку

У ряді робіт [162, 177, 410] встановлені можливі кристалографічні просторові групи QC. У більшості випадків головною ознакою квазікристалів є наявність «заборонених» у класичній кристалографії осей симетрії. Однак в роботах [157, 177] зазначено, що наявність лише осей симетрії, які характерні для звичайних кристалів, не суперечить можливості існування квазіперіодичної структури речовини. Речовини з такою структурою отримали назву аперіодичних кристалів [410]. Тому проблема описання таких структур також потребує розгляду.

Застосуємо запропонований у роботах [377-379] метод моделювання двовимірних октагональних, декагональних та додекагональних структур для моделювання квазіґратки з віссю симетрії четвертого порядку. Алгоритм побудови квазіґратки має однаковий запис як для октагональних, декагональних, так і для додекагональних квазікристалів і може бути представлений у вигляді рекурентних співвідношень типу (6.42). Параметр k будемо використовувати такий самий, як і для декагональних квазікристалів: $k = \tau = (1+\sqrt{5})/2$. У цьому випадку базисні вектори $\pm\mathbf{q}_i$ задають вершини квадрату. Реалізація алгоритму (6.42) при таких умовах наведена на рисунку 6.20. Необхідно зазначити, що використання довільного параметра k, замість чисел τ або $\delta_s = 1+\sqrt{2}$, в загальному випадку призводить до появи «розривів» у структурі або до випадку, коли відстань між вузлами прямує до нуля. При моделюванні встановлено, що алгоритм (6.42) можна змінювати таким чином, щоб коефіцієнти при базисних векторах були виражені через лінійну комбінацію чисел вказаних вище та цілих чисел.

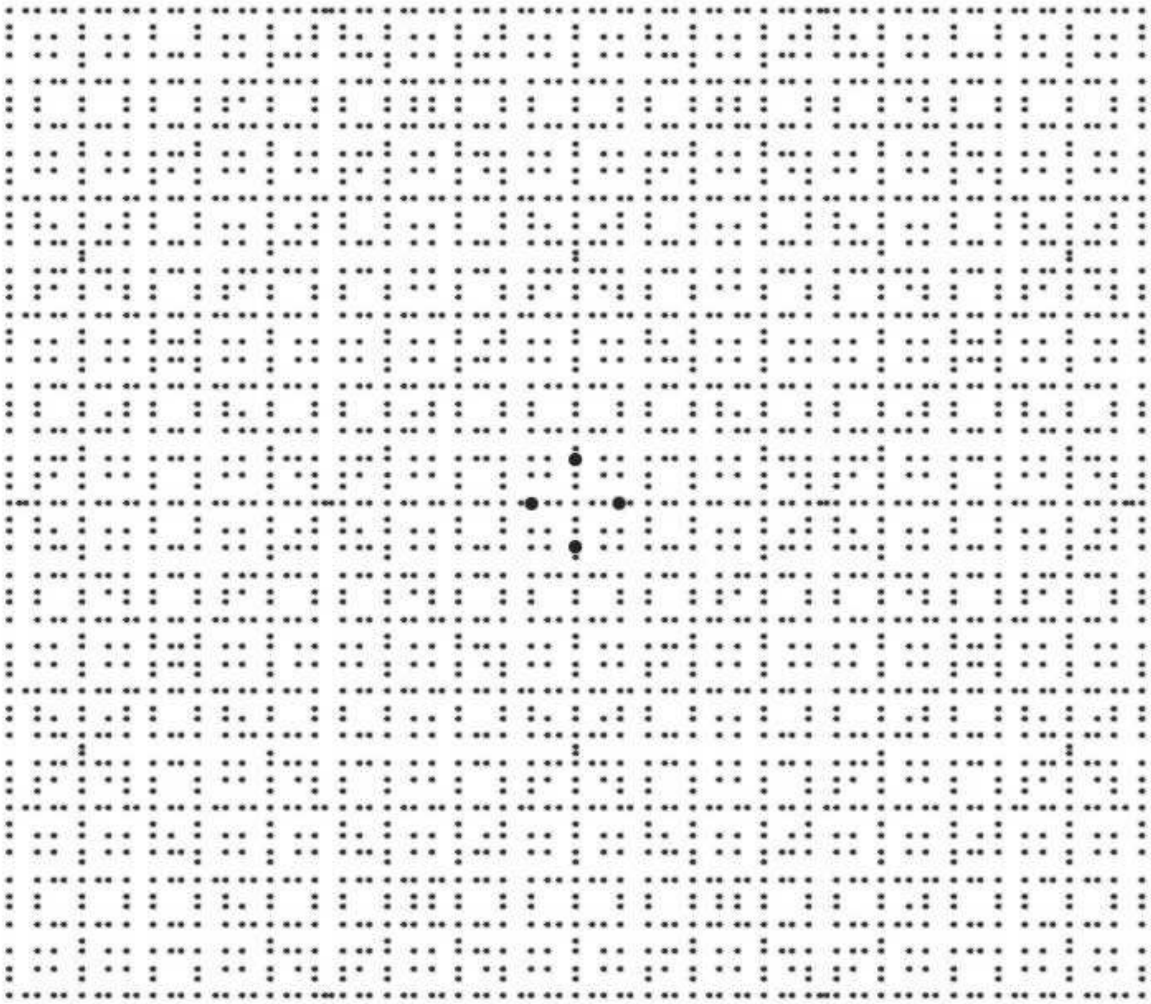


Рис. 6.20. Фрагмент квазіперіодичної ґратки з віссю симетрії четвертого порядку (вихідна група вузлів відзначена жирними точками)

Співставимо метод рекурентного розмноження груп вузлів та метод проеціювання. Для цього можна використати чотиривимірну гіперкубічну ґратку з базисними векторами, які записані у вигляді:

$$\mathbf{q}_1 = (1,0,\tau,0);\ \ \mathbf{q}_2 = (0,1,0,\tau);\ \ \mathbf{q}_3 = (\tau,0,-1,0);\ \ \mathbf{q}_4 = (0,\tau,0,-1). \quad (6.62)$$

Кожний з векторів (6.62) має дві компоненти, які відповідають двовимірному «фізичному» простору та дві компоненти, що характеризують «перпендикулярний» простір. Тому ці вектори можна записати у вигляді

$\mathbf{q}_i = (\mathbf{q}_i^{\parallel}; \mathbf{q}_i^{\perp})$. Вектори (6.62) та властивості числа τ забезпечують те, що кожний вузол, отриманий за алгоритмом (6.42) може бути представлений у вигляді лінійної комбінації векторів $\mathbf{q}_i^{\parallel}$:

$$\mathbf{Q}^{\parallel} = \sum_{1}^{4} n_i \mathbf{q}_i^{\parallel} \qquad (6.63).$$

Кожному вузлу у фізичному просторі відповідає вектор у перпендикулярному просторі:

$$\mathbf{Q}^{\perp} = \sum_{1}^{4} n_i \mathbf{q}_i^{\perp} \qquad (6.64).$$

Можна показати, що вирази для квадратів модулів векторів $\mathbf{Q}^{\parallel}$ та $\mathbf{Q}^{\perp}$ мають вигляд:

$$\left|\mathbf{Q}^{\parallel}\right|^2 = \left(\sum_{1}^{4} n_i^2\right) + \left(2n_1n_3 + n_3^2 + 2n_2n_4 + n_4^2\right)\tau = N + M\tau;$$

$$\left|\mathbf{Q}^{\perp}\right|^2 = \left(\sum_{1}^{4} n_i^2\right) + \left(n_1^2 - 2n_1n_3 + n_2^2 - 2n_2n_4\right)\tau = \tau(N\tau - M). \qquad (6.65)$$

Вирази (6.65) за формою правої частини співпадають із виразами, які отриманими в [258] для індексування дифракційних картин від ікосаедричних квазікристалів за допомогою двох цілих чисел (N, M). Подібні результати були отримані в роботах [377-379] для обернених ґраток октагональних, декагональних та додекагональних QC. Зазначені квазікристали є періодичними вздовж вісі симетрії вищого порядку, тому для індексування дифракційних рефлексів на порошкових рентгенограмах можна використовувати три цілочислових індекси (N, M, L). Очевидно, що таку ж індексацію можна застосовувати і для квазіперіодичних структур із

симетрією четвертого порядку, при умові їхньої періодичності вздовж осі симетрії четвертого порядку.

Слід зазначити, що запропонований спосіб побудови плоскої квазіперіодичної ґратки з віссю симетрії четвертого порядка може бути екстрапольований на тривимірний простір (базисні вектори задають вершини куба). У такому випадку структура буде квазіперіодичною у трьох вимірах, але при цьому не буде характеризуватися «забороненими» осями симетрії.

Висновки до розділу 6

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

2. Показано зв'язок між оберненими ґратками декагональних та ікосаедрічних квазікристалів. Встановлено, що шестивимірну обернену ґратку для декагонального квазікристалу можна отримати з ортогональної шестивимірної ґратки для ікосаедричного квазікристалу за допомогою зміни масштабу вздовж одного з базисних векторів і заборони на проеціювання вузлів, у яких сума п'яти індексів (відповідних іншим базисних векторам) не дорівнює нулю.

3. Показана достатність використання тільки трьох індексів (N,M,L) для опису дифрактограм від квазікристалів з осями симетрії 10-го, 8-го та 12-го порядку. При цьому лінійна комбінація двох перших індексів типу

$(\tau N - M)$ дає інформацію про інтенсивність відповідних дифракційних максимумів.

4. Встановлено, що запропонований алгоритм побудови оберненої ґратки дає можливість безпосередньо отримувати інформацію про інтенсивність дифракційних рефлексів за кількістю самонакладень вузлів у процесі побудови оберненої ґратки квазікристалів.

5. Показано, що метод рекурентного розмноження груп вузлів дає можливість визначити дифракційні рефлекси на електронограмах, які відповідають основним векторам оберненого простору.

6. Запропонований метод моделювання може бути використаний для аналізу атомної структури QC. Варіювання цифрових параметрів в алгоритмах моделювання відкриває можливість для опису різновидів квазікристалічних структур.

7. Показано, що метод моделювання квазіґраток за допомогою рекурентного розмноження груп вузлів може бути застосований не лише до «класичних» квазікристалів, але й для структур з осями симетрії, характерними для звичайних кристалічних структур.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

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

2. Вперше встановлено, що при імпульсному лазерному нагріві аморфних стекол типу Fe-B може відбуватись кристалізація за вибуховим механізмом. Запропоновано емпіричний критерій перебігу кристалізації за цим механізмом. Показано, що кристалізація аморфних металевих стрічок при імпульсних лазерних обробках мілісекундними лазерами відбувається не на стадії нагріву, а на стадії охолодження. При цьому тривалість кристалізаційних процесів значно перевищує тривалість дії імпульсного нагріву.

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

4. Встановлено що під дією лазерних нагрівів АМС системи Fe-Si-B відбувається зміна його кластерної будови, яка полягає в перерозподілі об'ємних часток між двома видами кластерів зі структурою, близькою до структури кристалічних фаз α-Fe та Fe_2B, що проявляється в немонотонній зміні магнітних властивостей сплаву в залежності від режимів ІЛН.

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

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

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

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

9. Встановлено, що при імпульсному лазерному легуванні титану перехідними металами групи заліза утворення метастабільних квазікристалічних фаз зі стехіометрією типу Ti_2ПМ не відбувається. Формування ж кристалічних фаз типу Ti_2ПМ у ЗЛЛ є можливим і залежить від розчинності ПМ у титані та концентраційного інтервалу гомогенності. Одним з пояснень такого результату може бути недостатня швидкістю охолодження розплаву при ІЛЛ у порівнянні зі швидкістю охолодження при гартуванні з рідкого стану методом спінінгування.

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

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

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

Автор вдячний науковому консультатнту д.ф.-м.н., проф. Гіржону В.В. за постійну увагу до роботи та цінні зауваження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Судзуки К. Аморфные металлы. / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – Москва: Металлургия, – 1987. – 328 с.

2. Металлические стекла: ионная структура, электронный перенос и кристаллизация / под ред. Г. Гюнтеродт, Г. Бек, [пер. с англ. В.А. Алексеев, Е. Г. Максимов]. – Москва: Мир, – 1983. – 376 с.

3. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – Москва: Металлургия, – 1982. – 168 с.

4. Металлические стекла / под ред. Дж. Дж. Гилмана, Х. Дж. Лими, [пер с англ. М.А. Дроздовой, В.В. Федорова]. – Москва: Металлургия,–1984.– 264 с.

5. Sinha A.K. Metastable Phases Produced by Rapid Quenching from the Vapor and the Liquid / A.K. Sinha, B.C. Giessen, D.E. Polk // Treatise on Solid State Chemistry. – 1976. – Vol. 3. – P. 1-88.

6. Tisone T.C. Step coverage in the vacuum deposition of thin metal films / T. C. Tisone, J. B. Bindel // Journal of Vacuum Science and Technology. A. – 1974. – Vol. 11, № 72. – P. 519-527.

7. Tisone T.C. Low – voltage triode sputtering with a confined plasma. Part II: Plasma characteristics and energy transport / T.C. Tisone, P.D. Cruzan // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1975. – Vol. 12, № 5. – P. 1058-1066.

8. Nevis B.E. Low-voltage triode sputtering and backsputtering with a confined plasma: Part IV. Heat transfer characteristics / B.E. Nevis, T.C. Tisone // Journal of Vacuum Science and Technology. A. – 1974. – Vol. 11, № 6. – P. 1177-1185.

9. Dahlgren S.D. Materials production by high rate sputter deposition / S.D. Dahlgren // Treatise Materials Science and Technology. A. – 1980. – Vol.19. – P. 213-251.

10. Brenner B.A. Electrodeposition of Alloys of Phosphorus with Nickel or Cobalt / B.A. Brenner, D.E. Couch, C K. Williams // Journal of Research of the National Bureau of Standard. – 1950. – Vol. 44. – P. 109-122.

11. Goldenstein A.W. Structure of Chemically Deposited Nickel / A.W. Goldenstein, W. Rostocer, F. Schossberger // Journal of The Electrochemical Society. – 1957. – Vol. 104. – P. 104-110.

12. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И.В. Золотухин. – Москва: Металлургия, – 1986. – 176 с.

13. Breinan E.M. Superalloys: metallurgy and manufacture / E.M. Breinan, B.H. Kear, C.M. Baras, L.E. Greenwald // Proc. Internat. Symposium on Superalloys: proceedings of the 3 international symposium. (Seven Soring, 12-15 September 1976) Seven Springs, – 1976. – C. 394-420.

14. Скрипов В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – Москва: Наука, – 1984. – 232 с.

15. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses / X.H. Du, J.C. Huang, C.T. Liu, Z.P. Lu // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 101. – P. 086108

16. Харьков Е.И. Термодинамика и кинетика аморфизации металлических расплавов / Е.И. Харьков, В.И. Лысов, А.М. Ищенко // Металлофизика. – 1987. – Т. 9, № 3. – С. 55-62.

17. Davies H. A., Luborsky F. E. Amorphous metallic alloys. / H.A. Davies, F.E. Luborsky. – London: Butterworths, – 1983. – P. 8-25 p.

18. Uhlman D.R. A kinetic treatment of glass formation / D.R. Uhlman // Journal of Non–Crystalline Solids. – 1978. – Vol. 7, № 2. – P. 337-348.

19. Аморфные металлические сплавы / В. В. Немошкаленко, А. В. Романова, А. Г. Ильинский [и др.]. – Киев: Наук. думка, – 1987. – 248 с.

20. Куницкий Ю.А. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике / Ю.А. Куницкий, В.Н. Коржик, Ю.С. Борисов. – Киев: Техника, – 1988. – 198 с.

21. Ковнеристий Ю.К. Физико-химические основи создания аморфних металлических сплавов / Ю.К. Ковнеристий, Э.К. Осипов, Е.А. Трофимова. – Москва: Наука, – 1983. – 144 с.

22. Structural relaxation in metallic glasses / G.P. Tiwari, R.V. Ramanujan, M.R. Gonal [et. al] // Materials Science and Engineering. – 2001 –Vol. A304-306. – P. 499-504.

23. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом: курс лекций / Н.Б. Делоне. – Москва: Наука, – 1989. – 280 с.

24. Коваленко В.С. Упрочнение деталей лучом лазера / В.С. Коваленко, Л.Ф. Головко, Г.В. Меркулов, А.И. Стрижак. – Киев: Техника, – 1981. –131 с.

25. Григорьянц А.Г. Технологические процессы лазерной обработки / А.Г. Григорьянц, И.Н. Шиганов, А.И. Мисюров. – Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, – 2006. – 292 с.

26. Кадыржанов К.К. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк. – Москва: МГУ. – 2005. – 640 с.

27. Григорьянц А.Г. Методы поверхностной лазерной обработки / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов. – Москва: Высшая школа, – 1987. – 191 с.

28. Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция / И.Б. Кекало. – Москва: Высшая школа, – 2006. – 340 с.

29. Rhyne J.J. Anomalous magnetization of amorphous $TbFe_2$, $GdFe_2$, and YFe_2 / J.J. Rhyne, J.H. Schelleng, N.C. Koon // Physical Review. B. – 1974. – Vol. 10, N. 11. – P. 4672-4681.

30. Chaudhari P. Amorphous Metallic Films for Bubble Domain Applications / P. Chaudhari, J.J. Cuomo, R.J. Gambino // IBM Journal of Research and Development. – 1973. – Vol. 17, N. 1. – P. 66-68.

31. Наблюдение гигантской магнитострикции в аморфных тербий-кобальтовых сплавах / С.А. Никитин, И.В. Золотухин, А.С. Соловьев [и др.] // Физика твердого тела. – 1987. – Т. 29, № 5. – С. 1526-1529.

32. Золотухин И.В. Аморфные металлические сплавы / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин // Успехи физических наук. – 1990. – Т. 160, № 9. – С. 75-110.

33. Hysteresis loop shift behavior of CoFeSiB amorphous ribbons / J. He, L. Zhou, D.L Zhao, X.L.Wang // Journal of Materials Research. – 2009. – Vol.24. – P. 1607-1610.

34. Андреенко А.С. Магнитные свойства аморфных сплавов редкоземельных металлов с переходными 3d-металлам / А.С. Андреенко, С.А. Никитин // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 5. – С. 605-622.

35. Schuh C.A. Mechanical behavior of amorphous alloys / C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty // Acta Materialia. – 2007 –Vol. 55, N. 12 – P. 4067 - 4109.

36. Cheng Y.Q. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses / Y.Q. Cheng, E. Ma // Progress in Materials Science. – 2011. – Vol. 56. – P. 379-473.

37. Local strain behavior of bulk metallic glasses under tension studied by in situ x-ray diffraction / X.D. Wang, J. Bednarcik, H. Franz H., Lou // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 94 – P. 011911.

38. Глезер А.М. Механические свойства аморфных сплавов /А.М. Глезер, Б.В. Молотилов, О.Л. Утевская // Металлофизика. – 1983. – Т.5, № 1. – С. 29-45.

39. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. Структура и механические свойства / А.М. Глезер М.Р. Плотникова, А.В. Шалимова, С.В. Добаткин // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2009, Т. 73, № 9 – С. 1302-1309.

40. He G. Microstructure and Mechanical Properties of the $Zr_{66.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_8Ti_{6.4}$ / G. He, W., Löser, J. Eckert // Scripta Materialia. – 2003.–Vol. 48. –P.1531–1536.

42. Nanoscale elastic inhomogeneity of a Pd-based metallic glass: sound velocity from ultrasonic and inelastic X-ray scattering experiments / T. Ichitsubo, S Hosokawa, K Matsuda, E Matsubara // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76. – P. 140201.

43. Iron-boron glasses density, mechanical and thermal behoviour / P. Ray, R. Hasegawa, C.D. Chon, L. Davis //Scripta Metallurgica. – 1977. – Vol. 11.– P. 973- 978.

44. Golding B. Soft transverse phonon in a metallic glass / B. Golding, B.G. Baglei, S.L. Hsu // Physical Review Letters.–1972. – Vol. 29, N. 1.–P.68-70.

45. Wuhl H. Effective phonon spectrum and lattice specific heat of superconducting amorphous thallium films / H. Wuhl, A. Comberg, S. Eurent // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. – 1980. – Vol. 38, N. 1. – P.83-87.

46. Лариков Л.Н. Электрические и тепловые свойства аморфного сплава на основе кобальта / Л.Н. Лариков, Ю.В. Усов, О.А. Шматко // Металлофизика. – 1982. – Т. 4, № 4. – С. 93-95.

47. Uichiro M. Lattice specific heat of amorphous Pd-Si alloys sudjected to various heat treatment / M. Uichiro, T. B. Massalski // Journal of Physics F. – 1980. –Vol. 10, N. 6. – P.1093-1100.

48. McHenry M.E. Amorphous and anocrystalline materials for applications as soft magnets / M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin // Progress in Materials Science – 1999. – Vol. 44, – P. 91-443.

49. Yoshizawa Y. New Fe-Based Soft Magnetic Alloys Composed of Ultrafine Grain Structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64. – P. 6044-6046.

50. Production of nanocrystalline b.c.c. $Fe_{84}Nb_7B_9$ bulk alloys by warm extrusion and their magnetic properties / A. Kojima, H. Horikiri, Y. Kawamura [et al] // Materials Science and Engineering. – 1994. – Vol. A179–A180. – P. 311-314.

51. Iwanabe H. Thermal stability of the nanocrystalline Fe-Co-Hf-B-Cu alloy / H. Iwanabe, B. Lu, M. E. McHenry, D. E. Laughlin // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 85, – P. 4424-4426.

52. Magnetic properties of HITPERM $(Fe, Co)_{88}Zr_7B_4Cu_1$ magnets / M.A. Willard, M.Q. Huang, D.E. Laughlin [et al] // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 85. –P. 4421-4423.

53. Structure and magnetic properties of $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{88}Zr_7B_4Cu_1$ nanocrystalline alloys / M.A. Willard, D.E. Laughlin, M.E. McHenry [et al] // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 84. – P. 6773-6777.

54. Kulik T. Nanocrystallization of metallic glasses / T. Kulik // Journal of Non–Crystalline Solids. – 2001. – Vol. 287. – P. 145-161.

55. Naohara T. Ageing-induced soft magnetic properties of an amorphous Fe-Si-B-Nb alloy / T. Naohara // Philosophical Magazine Letters. – 1998. – Vol. 78. – P. 229-234.

56. Magnetic permeability enhancement effect in the $Fe_{86-x}Nb_xB_{14}$ (x = 5, 6) amorphous alloys / G. Haneczok, J.E. Frackowiak, A.Chrobak [et al] // Physica Status Solidi A. – 2005. – Vol. 202. – P. 2574-2581.

57. Magnetic properties of $Fe_{74}Cu_1Cr_xZr_3$-$xSi_{13}B_9$ amorphous alloys / P. Kwapulinski, J. Rasek, Z. Stokłosa, G. Haneczok // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2003. – Vol. 254–255. – P. 413-415.

58. Optimization of soft magnetic properties in nanoperm type alloys / P. Kwapulinski, A. Chrobak, G. Haneczok [et al] // Materials Science and Engineering C. – 2003. – Vol. 23. – P. 71-75.

59. Herzer G. Exchange softening in nanocrystalline alloys / G. Herzer, L.K. Varga // Jour. of Magnet. and Magnet. Materials. – 2000. – Vol. 215–216. – P. 506-512.

60. Herzer G. Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys / G. Herzer // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – Vol. 294. – P. 99-106.

61. Особенности структуры и магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа и кобальта в зависимости от условий нанокристаллизации / Н.И. Носкова, В.В. Шулика, А.Г. Лаврентьев [и др] // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75, № 9. –С. 63-68.

62. Особенности структуры и параметров эффекта Баркгаузена аморфных сплавов после различных термических обработок / Н.И. Носкова, В.В. Шулика, А. Г. Лаврентьев [и др] // Дефектоскопия. – 2002. – № 9. – С. 63–68.

63. Crystallization and optimization of magnetic properties in amorphous alloys based on iron / Z. Stokłosa, J. Rasek, P. Kwapulitski [et al] // Proceedings of

International Conference on Soft Magnetic Materials. Verlag Stahleisen GmbH. – 2004. – P. 687-692.

64. Haneczok G. Free Volume Diffusion and Optimization of Soft Magnetic Properties in Amorphous Alloys Based on Iron / G. Haneczok, J. Rasek // Defects and Diffusion Forum. – 2004. – Vol. 224. – P. 13-26.

65. Slawska-Waniewska A. Interface magnetism in Fe-based nanocrystalline alloys / A. Slawska-Waniewska // Journal of Physics. IV. – 1998. – Vol. 8. – P. 11-18.

66. Магнитомягкие аморфные сплавы на основе кобальта с высокой линейностью петли гистерезиса и высокой индукцией насыщения / В.В. Кирильчук, В.К. Носенко, А.П. Кочкубей, В.З. Балан // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – Т. 23, № 2. – С. 40-52.

67. Влияние отжига на избыточный свободный объем и прочность аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, Е.Л. Гюлиханданов, А.Г. Кадомцев [и др] // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 8. – С. 1420-1424.

68. An investigation into the effect of isothermal annealing on the structure (XRD), microstructure (SEM, TEM) and magnetic properties of amorphous ribbons and bulk amorphous plates / M. Nabiałeka, P. Pietrusiewicza, K. Błoch, M. Szota // International Journal of Materials Research. – 2015. – Vol. 106. – P. 682-688.

69. Effect of the Current Annealing (without and with Tensile Stress) on the Soft Magnetic Behaviour of $Fe_{73,5-x}(Co_{0,5}Ni_{0,5})_xSi_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ Alloy Ribbons (x = 25, 5 and 10) / N. Iturriza, M. Nazmunnahar, L. Dominguez [et al] // Journal of Nanoscience and Nanotechnology – 2012. – Vol. 12. – P. 5071-5075.

70. Бетехтин В.И. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, А.М. Глезер // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 1. – С. 85-89.

71. Anomalous eddy current loss and amorphous magnetic materials with low core loss / H. Fujimori, H. Yoshimoto, T. Masumoto, T. Mitera // Journal of Applied Physics. – 1981. – Vol. 52. – P. 1893-1898.

72. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А. Ф. Скрышевский. – Москва: Высшая школа, – 1980. – 328 с.

73. Немошкаленко В.В. Аморфные металлические сплавы / В.В. Немошкаленко, А.В. Романова, А.Г. Ильинский. – Киев: Наук. думка, – 1987. – 248 с.

74. Nucleation of fractal nanocrystallites upon annealing of Fe-based metallic glass / J. Diao, B. Chen, Q. Luo [et al] // Journal of Materials Research. – 2017. – Vol. 32, N. 10. – P. 1880-1887.

75. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – Москва: МИСИС, – 1994. – 328 с.

76. Романова А.В. Некоторые вопросы исследования структуры жидких металлов и сплавов / А.В. Романова. – Москва: Высш. шк. – 1971. – С. 3–14.

77. Романова А.В. Структура металлических расплавов // Структура реальных металлов. – Киев: Наук. думка, – 1988. – С. 204-235.

78. Polyamorphism in a metallic glass / H.W. Sheng, H.Z. Liu, Y.Q. Cheng [et al] // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6.– P. 192-197.

79. Hirata A. Local Atomic Structures of Amorphous $Fe_{80}B_{20}$ and $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$ Alloys Studied by Electron Diffraction / A. Hirata, Y. Hirotsu, E. Matsubara // Materials Transactions. – 2005. – Vol. 46, N. 12. – P. 2781-2784.

80. Белащенко Д. К. Структура жидких и аморфных металлов / Д.К. Белащенко. – Москва: Металлургия, – 1985. – 192 с.

81. Short range order of $Zr_{62-x}Ti_xAl_{10}Cu_{20}Ni_8$ balk metallic glasses / N. Mattern, U. Kühn, H. Hermann [et. al] // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – P. 305–314.

82. Atomic packing in multicomponent aluminum-based metallic glasses / H.W.Shenga, Y.Q.Chenga, P.L.Leeb, S.D.Shastrib, E.Maa // Acta Materialia. – 2008. – Vol. 56(20). – P. 6264-6272.

83. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф. Е. Люборского. – Москва: Металлургия, – 1987. – 584 с.

84. Rehr J.J. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure / J.J. Rehr, R.C. Albers // Reviews of Modern Physics. – 2000. – Vol. 72. – P. 621–654.

85. Filipponi A. X-ray absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter / A. Filipponi, A. Di Cicco, C. R. Natoli // Physical Review B. – 1995. Vol. 52. – P. 15122-15148.

86. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ./ Г.В. Фетисов. – Москва: Физматлит, – 2007. – 672 с.

87. Gonser U. Mössbauer spectroscopy of amorphous metglass $Fe_{80}B_{20}$ / U. Gonser, M. Ghafari, H.-G. Wagner // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1978. – Vol. 8, N. 2. – P. 175-177.

88. Oshima R. Mössbauer Spectroscopy of Amorphous Fe-B Alloys / R. Oshima, F. E. Fujita // Japanese Journal Applied Physic. – 1981. – Vol.20, № 1. – P. 1–10.

89. Lin M. C. Mössbauer spectroscopy study of amorphous $Fe_{87}B_{11}Au_2$ ribbon and its crystallization products / M.C. Lin, R.G. Barnes // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55, N. 6. – P.1826-1828.

90. Mössbauer effect and positron-lifetime study of $Fe_{76}Mo_8Cu_1B_{15}$ alloy in amorphous and nanocrystalline state / M. Miglierini, T. Kanˇuch, M. Pavu´k, V. Slugen // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 304, N. 2. – P. e666-e668.

91. Pareja R. Positron lifetime study in electrodeposited amorphous Co-P alloys / R. Pareja, J. M. Riveiro, M.A. Pedrosa // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1984. – Vol. 14, N. 4. – P. 1021-1028.

92. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах / В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон. – Москва: Наука, – 1977. – 256 с.

93. Speapen F. Chemical ordering in concentrated binary amorphous metals / F. Speapen, G.S. Cargill // Proc. of the Fifth Intern. Conf. RQM, Elsevier Publ. – 1985. – Vol. 1. – P. 581-584.

94. Hafner J. Short-range oder in metallic glasses / J. Hafner // Proc. of the Fifth Intern. Conf. RQM, Elsevier Publ. – 1985. – Vol. 1. – P. 421-425.

95. Miracle D.B. The efficient cluster packing model – an atomic structural model for metallic glasses / D.B. Miracle // Acta Materialia. – 2006. – Vol. 54(16). – P. 4317-4336.

96. Enhanced mechanical properties in a Zr-based metallic glass caused by deformation-induced nanocrystallization / J. Fornell, E. Rossinyol, S.H. Surinach [et al] // Scripta Materialia. – 2010. – Vol. 62, N. 1. – P. 13-16.

97. Lohwongwatana B. Strain rate induced crystallization in bulk metallic glass-forming liquid / B. Lohwongwatana, J. Schroers, W.L. Johnson // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96, N. 7. – P. 075503-1-075503-4.

98. Deformation-induced structural transformation leading to compressive plasticity in $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu1_{2.5}M_5$ (M = Nb, Pd) glassy alloys / A.D. Setyawan, J. Saida, H. Kato [et al] // Journal of Materials Research. – 2010. – Vol. 25, N. 6. – P. 1149-1158.

99. Pressure effect on crystallization of metallic glass $Fe_{72}P_{11}C_6Al_5B_4Ga_2$ alloy with wide supercooled liquid region / J.Z. Jiang, J.S.Olsen, L. Gerward [et al] // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 87, N. 5. – P. 2664-2666.

100. Jiang J.Z. Pressure effect on crystallization kinetics in $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk glass / J.Z. Jiang, L. Gerward, Y.S. Xu // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 81, N. 23. – P. 4347-4349.

101. Crystallization of $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ metallic glass with and without pressure / J. Z. Jiang, B. Yang, K. Saksl [et al] // Journal of Materials Research. – 2003. – Vol. 18, N 4. – P. 895-898.

102. Crystallization and irradiation effects of amorphous $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ alloy / N. Azam, L. Lenaour, C. Rivera [et al] // Journal of Nuclear Materials. – 1979. – Vol. 83, N. 2. – P. 298-304.

103. First X-ray scattering studies on electrostatically levitated metallic liquids: demonstrated influence of local icosahedral order on the nucleation barrier / K.F. Kelton, G.W. Lee, A.K. Gangopadhyay [et al] // Physical Review Letters. – 2003. – Vol. 90. – P. 195504-195509.

104. Icosahedral order, frustration, and the glass transition: evidence from time-dependent nucleation and supercooled liquid structure studies / Y.T. Shen, T.H. Kim, A.K. Gangopadhyay, K.F. Kelton // Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 102. – P. 057801-057805.

105. Precipitation of icosahedral phase from a supercooled liquid region in $Zr_{65}Cu_{7.5}Al_{7.5}Ni_{10}Ag_{10}$ metallic glass / J. Saida, M. Matsushita, T. Zhang, A. Inoue // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 75. – P. 3497-3499.

106. Zhang L. Crystallization behavior and control of amorphous alloys/ L. Zhang // Advances in Crystallization Processes. – 2012. – Vol. 8. – P. 185–216.

107. Spassov T. Grain-growth in nanocrystalline zirconium-based alloys / T. Spassov, U. Koster // Journal of Materials Science. – 1993. – Vol. 28, N. 10. – P. 2789-2794.

108. Lu K. Synthesis of the $NiZr_2$ intermetallic compound nanophase materials / K. Lu, X. D. Liu, F. H. Yuan // Physica B. – 1996. – Vol. 217, N. 1–2. – P. 153-159.

109. Nicolaus M.M. Crystallization behavior and generation of a nanocrystalline state from amorphous $Co_{33}Zr_{67}$ / M.M. Nicolaus, H.R. Sinning, F. Haessner // Materials Science and Engineering A. – 1992. – Vol. 150, N. 1. – P. 101-112.

110. Köster U. Crystallization of highly undercooled metallic melts and metallic glasses around the glass-transition temperature / U. Köster, J. Meinhardt // Materials Science and Engineering A. – 1994. – Vol. 178, N. 1–2. – P. 271-278.

111. Dong Z.F. Crystallization process and thermal stabilities of the melt-spun amorphous $Ni_{100-x}P_x$ (x=16.0-20.0 at-percent) alloys / Z.F. Dong, Y.H. Ma, K. Lu // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1994. – Vol. 31, N. 1. – P. 81-86.

112. Primary Crystallization of an $Al_{88}Gd_6Er_2Ni_4$ / N. Tian, M. Ohnuma, T. Ohkubo, K. Hono // Metallic Glass Trans. J I M. – 2005. – Vol. 46. – P. 2880.

113. The microstructure evolution of a $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ nanocrystalline soft magnetic material / K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang [et al]. // Acta Metallurgica et Materialia. – 1992. – Vol. 40, N. 9. – P. 2137-2147.

114. Mechanisms for nanocrystal formations in metallic glasses / K.F. Kelton, T.K. Croat, A.K. Gangopadhyay [et al]. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – Vol. 317, N. 1-2. – P. 71-77.

115. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах / Дж. Кристиан. – Москва: Мир, – 1978. – 767 с.

116. In situ X-ray-scattering studies of polymorphic crystallization of metal-boron glasses / S. Brauer, H. E. Ficsher J. O. Strom-Olsen [et al]. // Physical Review. B. – 1993. – Vol. 47, N. 18. – P. 11757-11766.

117. Louzguine D.V. Crystallization behaviour of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature / D.V. Louzguine, A. Inoue // Journal of Non–Crystalline Solids. – 2002. – Vol. 311. – P. 281- 293.

118. Fine M.E. Phase Transformation in Condensed Systems / M.E. Fine // MacMillan. New York, – 1964. – Vol. 53, N. 4. – P. 214-219.

119. Herold U. Crystallization of Metallic Glasses, in: Glassy Metals / U. Herold, U. Koster // Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, ed. B.Cantor. The Charmeleon Press. – 1978. – Vol. 1. – P. 281-290.

120. Freed R.L. The metallic glass $Cu_{56}Zr_{44}$: Devitrification and the effects of devitrification on mechanical properties / R.L. Freed, B. Vader, J. Sande // Acta Metallurgika. – 1980. – Vol. 28, Iss. 1. – P. 103-121.

121. Koster U. Nucleation of crystallization in (Fe,Ni,Co)-B metallic glasses / U. Koster, U. Herold // Proc. 4th Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals. (Sendai, 1981). Sendai, – 1982. – P. 717-721.

122. Rapid crystallization of amorphous Co-Zr and Fe-B close eutectic compositions / H. Ficsher, S. Brauer, A. Zaluska, M. Sutton // Materials Science and Engineering A. – 1994. – Vol. 180. – P. 396-400.

123. Скаков Ю.А. Аморфные металлические сплавы / Ю.А. Скаков. – Москва: Металлургия, – 1983. – 194 с.

124. Гольдер Ю.Г. Металлические стекла / Ю.Г. Гольдер // Технология легких сплавов. – 1978. – № 6. – С. 74-79.

125. Morris D.G. Crystallisation of the metglass 2826 amorphous alloy / D.G. Morris // Acta Metallurgika. – 1981. – Vol. 29, N. 7. – P. 1213-1220.

126. Сарипов В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Сарипов, В.П. Коверда. – Москва: Наука, – 1984. – 230 с.

127. Bergmann H.W. Kinetics and morphology in rapid solidification / H.W. Bergmann, H.U. Fritsch // Materials Research Society. – 1984. – Vol. 28, N. 3. – P. 3-13.

128. Davies H.A. Metallic glass formation. In Amorphous metallic alloys / H.A. Davies ed. by F. E. Luborsky. – London: Betterworths, – 1983. – P. 8-25.

129. Tkatch V.I. Studies of crystallization kinetics of $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ and $Fe_{80}B_{20}$ metallic glasses under non-isothermal conditions / V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva // Journal of Materials Science. – 1997. – Vol. 32. – P. 5669-5677.

130. Термическая устойчивость, кинетика и механизмы распада нанокомпозитных структур в сплавах на основе Al / С.Г. Рассолов, Е.А. Свиридова, В.В. Максимов [и др.]. // Металлофиз. новейшие технологии. – 2015. – Т. 37, № 8. – С. 1089-1111.

131. Analytical description of isothermal primary crystallization of glasses: $Fe_{85}B_{15}$ amorphous alloy / V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov // Journal of Non–Crystalline Solids – 2005. – Vol. 351. – P. 1658-1664.

132. Crystallization of the $Fe_{84}B_{16}$ amorphous alloy upon heating at a constant rate / V.I. Tkach, T.N. Moiseeva, S.G. Rassolov, V.Yu. Kameneva // The Physics of Metals and Metallography. – 2003. – Vol. 95, N. 3. – P. 52-58.

133. Rassolov S.G. Diffusion-limited crystal growth in metallic glasses under continuous heating / S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, N.I. Selyakova // Applied Physics. – 2002. – Vol. 92, N 10. – P. 6340-6342.

134. Structural changes and physical properties of Fe-Ni-based metallic glasses rapidly heated by pulsed electrical currents / L. Zaluski, A. Zaluska,

M. Kopcewicz, R. Schulz // Journal of Materials Research. – 1991. – Vol. 6, N. 5. – P.1028-1034.

135. Kopcewicz M. Crystallization of the amorphous $Fe_{45}Ni_{35}Si_{10}B_{10}$ alloy due to pulse heating / M. Kopcewicz, A. Zaluska, L. Zaluski // Hyperfine Interactions. – 1990. – Vol. 55. – P. 1009-1012.

136. Crystallization and structural relaxation of amorphous FeNiSiB alloys due to rapid heating / M. Kopcewicz, E. Jackiewicz, L. Zaluski, A. Zaluska // Journal of Applied Physics. – 1992. – Vol. 71, N. 8. – P. 3997-4008.

137. Zaluska A. Crystallization of rapidly heated metallic glasses / A. Zaluska, L. Zaluski, R. Ptryk // Rapidly Quenched Metals. 1985. – Vol. 61, N. 4. – P. 235-238.

138. Matyja H. Rapid heating of metallic glasses / H. Matyja, A. Zaluska // Philosophical Magazine B. – 1990. – Vol. 61, N. 4. – P. 701–713.

139. Experimental Studies and Analytical Description of Two-Stage Crystallization of the $Fe_{85}B_{15}$ Amorphous Alloy / V.I. Tkach, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov // The Physics of Metals and Metallography. – 2007. – Vol. 104, N. 5. – P. 478-485.

140. Ищенко А. М. Кристаллизация аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ полученного с различной скоростью охлаждения / А. М. Ищенко, Е. И. Харьков // Расплавы. – 1989. – № 4. – С. 76-82.

141. Herold U. Metastabile phasen in extrem scnell eestarrten Eisen - Bor - Legierungen / U. Herold, U. Köster // Zeitschrift fur. Metallkunde. – 1978. – Vol. 69, N. 5. –P. 326-332.

142. Köster U. Diffusion in Metal-Metalloid Glasses / U. Köster, U. Herold, A. Becker // Proc. 4th Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals. (Sendai, 1981). Sendai, – 1982. – P. 587-590.

143. Steinbring G. Oberflächen kristallisation in Metall – Metalloid Gläsern: diss. doctor phys.-mat. der wissenschaft / Gertrud Steinbring. – Dortmund: Dortmunder Universitäts, – 1992. – 92 p.

144. Saltykov S.A. Stereometriche Metallographic / S.A. Saltykov. – Leipzig: VEB Deutcher Verlag für Grundstaffindustrie, – 1974. – 366 p.

145. Cheng Y.Q. Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass / Y.Q. Cheng, E. Ma, H.W. Sheng // Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 102, N 24. – P. 245501-1–24501-4.

146. First X-ray scattering studies on electrostatically levitated metallic liquids: demonstrated influence of local icosahedral order on the nucleation barrier / K.F. Kelton, G.W. Lee, A.K. Gangopadhyay [et al]. // Physical Review Letters. – 2003. – Vol. 90, N. 19. – P. 195504-1–195504-4.

147. Icosahedral order, frustration, and the glass transition: evidence from time-dependent nucleation and supercooled liquid structure studies / Y.T. Shen, T.H. Kim, A.K. Gangopadhyay, K.F. Kelton // Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 102, N. 5. – P. 057801-1–057801-5.

148. Precipitation of icosahedral phase from a supercooled liquid region in $Zr_{65}Cu_{7.5}Al_{7.5}Ni_{10}Ag_{10}$ metallic glass / J. Saida, M. Matsushita, T. Zhang [et al]. // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 75, N. 22. – P. 3497-3499.

149. Precipitation of icosahedral quasicrystalline phase in $Hf_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Cu_{12,5}Pd_5$ metallic glass / C.F. Li, J. Saida, M. Matsushita, A. Inoue // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 77, N. 4. – P. 528-530.

150. Cheng Y.Q. Correlation between the elastic modulus and the intrinsic plastic behavior ofmetallic glasses: the roles of atomic configuration and alloy composition / Y.Q. Cheng, A.J. Cao, E. Ma // Acta Materialia. – 2009. – Vol. 57, N. 11. – P. 3135-3430.

151. Saida J. Icosahedral quasicrystalline phase formation in Zr-Al-Ni-Cu glassy alloys by addition of Nb, Ta and V elements / J. Saida, A. Inoue // Journal of Physics Condensed Matter – 2001. – Vol. 13. – P. L73-L78.

152. Grushko B. Formation of quasicrystals and related structures in systems of aluminum with transition metals / B. Grushko, Ya. Velikanova // Powder Metallurgy and Ceramics. – 2004. – Vol. 43, N. 1–2. – P. 72-86.

153. Kuo K.H. Octagonal Quasicrystal and Eightfold Twins in a Rapidly Solidified Cr-Ni-Si Alloy / K.H. Kuo // Materials Science Forum. – 1987. – Vol. 22–24. – P. 141-150.

154. Ishihara K.N. Quasicrystals formed by rapid quenching / K.N. Ishihara, S. R. Nishitani, P. H. Shingu // Transactions Israel Steel Institute Journal. – 1988.– Vol. 28. – P. 1-6.

155. Векилов Ю.Х. Что такое квазикристаллы / Ю.Х. Векилов // Соровский образовательный журнал. – 1997. – № 1. – С. 87-91.

156. Мильман Ю.В. Квазикристаллы – новый класс твердых тел с уникальными физическими свойствами / Ю.В. Мильман, Н.А. Ефимов, И.В. Гончарова // Актуальные проблемы прочности. (Харьков, 16-20 мая 2011). Харьков, – 2011. – P. 438-446.

157. Мадисон А.Е. Симметрия квазикристаллов / А.Е. Мадисон // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 4. – С. 784-796.

158. Носкова Н.И. Квазикристаллы в аморфных металлических сплавах / Н.И. Носкова, Н.Ф. Вильданова // Физика и механика новых материалов. – 1992. – С. 98-103.

159. Yadav T. P. Quasicrystal. Discovery to nobel prize / T. P. Yadav, S. K. Pandey, O.N. Srivastava // Journal of Scientific Research. – 2012. – Vol. 56. – P. 103-108.

160. Векилов Ю.Х. Квазикристаллы / Ю.Х. Векилов, М.А. Черников // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180, № 6. – С. 561-586.

161. Burkov S.E. Structure model of the Al-Cu-Co decagonal quasicrystal / S. E. Burkov // Physical Review Letters. – 1991. – Vol. 67. – P. 614-617.

162. Yamamoto A. Crystallography of Quasiperiodic Crystals / A. Yamamoto // Acta Crystallographica. A. – 1996. – Vol. 52. – P. 509-560.

163. Levine D. Quasicrystals. A new class of ordered structures / D. Levine, P. Steinhardt // Physical Review Letters. – 1984. – Vol. 53. – P. 2477-2480.

164. Kalugin P.A. 6-dimensional properties of $Al_{0.86}Mn_{0.14}$ alloy / P.A. Kalugin, A.Yu. Kitaev, L.S. Levitov // Physics Letters. – 1985. – Vol. 46, N. 13. – P. 601-607.

165. Калугин П.А. $Al_{0,86}Mn_{0,14}$ - шестимерный кристалл / П. А. Калугин, А.Ю. Китаев, Л.С. Левитов // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т. 41, № 3. – С. 119-121.

166. Kramer P. On periodic and non-periodic space fillings of E^m obtained by projection / P. Kramer, R. Neri // Acta Crystallographica. A. – 1984. – Vol. 40, N. 5. – P. 580-587.

167. Janner A. Symmetry of periodically distorted crystals / A. Janner, T. Janssen // Physical Review. B. – 1977. – Vol. 15, N. 3. – P. 643-658.

168. Elser V. Indexing problems in quasicrystal diffraction / V. Elser // Physical Review. B. – 1985. – Vol. 32, N. 8. – P. 4892-4898.

169. Henley C.L. Sphere packings and local environments in Penrose tilings / C.L. Henley // Physical Review. B. – 1986. – Vol. 34, N. 2. – P. 797-816.

170. Elser V. The diffraction pattern of projected structures / V. Elser // Acta Crystallographica A. – 1986. – Vol. 42, N. 1. – P. 36-43.

171. Корепин В.Е. Квазипериодические покрытия и квазикристаллы / В.Е. Корепин // Записки научных семинаров. – 1986. – Т. 155. – С. 116-135.

172. Aragón J.L. A multigrid approach to the average lattices of quasicrystals / J.L. Aragón, G.G. Naumis, M.A. Torres // Acta Crystallographica. A. – 2002. – Vol. 58, N. 4. – P. 352-360.

173. Yamamoto A. Crystallography of Quasiperiodic Crystals / A. Yamamoto // Acta Crystallographica. A. – 1996. – Vol. 52. – P. 509-560.

174. Robertson J.L. Atomic decoration of a random-cluster model for icosahedral-phase Al-Mn-Si / J.L. Robertson, S.C. Moss // Physical Review Letters. – 1991. – Vol. 66, N. 3. – P. 353-356.

175. Goldman A.I. Anisotropic packing and diffraction-peak shifts in icosahedral glasses / A.I. Goldman, P. W. Stephens // Physical Review. B. – 1988. – Vol. 37, N. 6. – P. 2826-2828.

176. Goldman A.I. Quasicrystals and crystalline approximants / A.I. Goldman, R.F. Kelton // Review Modern Phys. – 1993. – Vol. 65. – P. 213-230.

177. Steurer W. Crystallography of quasicrystals. Concepts, methods and structures / W. Steurer, S. Deloudi. – New York: Springer, – 2009. – 384 p.

178. Large Al-Cu-Li single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology / B. Dubost, J.-M. Lang, M. Tanaka [et al]. // Nature. – 1986. – Vol. 324. – P. 48-50.

179. Chen H.S. Thermodynamic properties and phase diagram of icosahedral Al_xLi / H.S. Chen, A.R. Kortan, J.M. Parsey // Physical Review. B. – 1987. – Vol. 36, N 36. – P. 7681-7684.

180. Tsai A.P. Stable decagonal Al-Co-Ni and Al-Co-Cu quasicrystals / A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // Journal of Alloys and Compounds. – 1989. – Vol. 30. – P. 463-473.

181. Can C. Growth of large single-grain quasicrystals in the Ag-In-Yb system by Bridgman method / C. Can, A. P. Tsai // Crystal Grown. – 2009. – Vol. 312, N. 1. – P. 131-135.

182. Canfiel P.C. High-temperature solution growth of intermetallic single crystals an quasicrystals / P.C. Canfiel, I.R. Fisher // Crystal Growth. – 2001. – Vol. 225. – P. 155-161.

183. Michot G. Production of icosahedral Al-Cu-Fe powders by centrifugal atomization method / G. Michot, C. Janot, R. Mosseri // Proc. of the 5th Internat. conf. on Quasicrystals. (Singapore, 1996). Singapore, – 1996. – P. 794-797.

184. Sordelet D.J. Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma-sprayed coatings / D. J. Sordelet, M. J. Kramer, O. Unal // Thermal Spray Techn. – 1995. – Vol. 4, N. 3. – P. 235-244.

185. Адєєва Л.І. Квазікристалічні сплави як новий перспективний матеріал для захисних покриттів / Л.І. Адєєва, А.Л. Борисова // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 3. – С. 454-465.

186. Raghavan V. Al-Co-Ni (Aluminim-Cobalt-Nickel) / V. Raghavan // Journal of phase equilibria and diffusion. – 2006. – Vol. 27, N 4. – P. 372-379.

187. Векилов Ю.Х. Квазикристаллы. Структура и свойства / Ю.Х. Векилов, Э.И. Исаев // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 966-972.

188. The Science of Complex Alloy Phases / edited by P. Turchi, T. Massalski. – Pittsburgh: TMS Publ, – 2005. – 224 p.

189. Ґратиа Д. Квазикристаллы / Д. Ґратиа // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 156, № 2. – С. 347-364.

190. Особенности структуры и свойств Ti-Zr-Ni-квазикристаллов / В.М. Ажажа, С.В. Малыхин, Б.А. Мерисов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 6. – С. 115-126.

191. Синтез и стабильность Ti-Zr-Ni-квазикристаллов / В.М. Ажажа, А.М. Бовда, С.Д. Лавриненко [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2007. – № 4. – С. 82-87.

192. Jono M. X-ray diffraction study of phason strain in an Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal / M. Jono, Y. Matsuo, K. Yamamoto // Philosophical Magazine. – 2001. – Vol. 81, N. 11. – P. 2577-2590.

193. Dolinšek J. Electrical and thermal transport properties of icosahedral and decagonal quasicrystals / J. Dolinšek // Chemical Society Reviews. – 2012. – Vol. 41. – P. 6730-6744.

194. Conductivity of icosahedral Al-Pd-Re at ultralow temperatures / M. Rodmar, F. Zavaliche, S.J. Poon, Ö. Rapp // Physical Review. B. – 1999. – Vol. 60, N. 15. – P. 10807-10810.

195. Stadnik Z.M. Physical properties of the icosahedral quasicrystal $Al_{60}Cr_{19,9}Fe_{0,1}Ge_{20}$ / Z.M. Stadnik, P. Wang // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 18, N. 35. – P. 8383-8394.

196. Rapp Ö. Critical exponents at the metal-insulator transition in Al-Pd-Re quasicrystals / Ö. Rapp, V. Srinivas, S.J. Poon // Physical Review. B. – 2005. – Vol. 71, N. 1. – P. 012202-1-012202-4.

197. Transport and superconducting properties of the $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ - type quasicrystalline and crystalline phases / K.M. Wong, E. Lopdrup, J.L. Wagner [et al] // Physical Review. B. – 1987. – Vol. 35, N 5. – P. 2494-2497.

198. Graebner J.E. Specific Heat of an Icosahedral Superconductor, $Mg_3Zn_3Al_2$ / J.E. Graebner, H.S. Chen // Physical Review Letters. – 1987. – Vol. 58, N. 19. – P. 1945-1948.

199. Mössbauer and transport studies of amorphous and icosahedral Zr-Ni-Cu-Ag-Al alloys / Z. M. Stadnik, Ö. Rapp, V. Srinivas [et al] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 14, N. 27. – P. 6883-6896.

200. Magnetic properties and the electronic structure of a stable Al-Cu-Fe icosahedral phase / S. Matsuo, H. Nakano, T. Ishimasa, Y. Fukano // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1989. – Vol. 1, N. 38. – P. 6893-6899.

201. Luck R. Magnetothermal analysis of the decagonal phases $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ and $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$ / R. Luck, S. Kek // Journal of Non–Crystalline Solids. – 1993. – Vol. 153-154. – P. 329-333.

202. Любутин И.С. Магнитное упорядочение атомов Fe в икосаэдрических квазикристаллах $Al_{70-x}B_xPd_{30-y}Fe_y$ / И.С. Любутин, Ч.Р. Линь, С.Т. Линь // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1997. – Т. 111, № 4. – С. 1449-1464.

203. Magnetic and transport properties of single-grain R−Mg−Zn icosahedral quasicrystals [R=Y, $(Y_{1-x}Gd_x)$, $(Y_{1-x}Tb_x)$, Tb, Dy, Ho, and Er] / R. Fisher, K.O. Cheon, A. F. Panchula [et al] // Physical Review. B. – 1999. – Vol. 59, N 1. – P. 308–321.

204. Matsuo S. High-temperature magnetic properties of a stable $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ icosahedral phase / S. Matsuo, T. Ishimasa, H. Nakano // Journal of physics. F: metal physics. – 1988. – Vol. 18, N. 9. – P. L175-L180.

205. Low-temperature magnetism in icosahedral $Al_{70}Mn_9Pd_{21}$ / M.A. Chernikov, A. Bernasconi, C. Beeli [et al] // Physical Review. B. – 1993. – Vol. 48, N. 5. – P. 3058-3065.

206. Magnetic and calorimetric study of a single grain of quasicrystalline Al-Pd-Mn / J.C. Lasjaunias, A. Sulpice, N. Keller [et al] // Physical Review. B. – 1995. – Vol. 52, N. 2. – P. 886-893.

207. Spin freezing in the decagonal phase of the Al-Mn-Pd alloy system / M.A. Chernikov, C. Beeli, E. Felder [et al] // Physical Review. B. – 2003. – Vol. 68, N. 9. – P. 094202-1-094202-6.

208. Bobnar M. Intrinsic anisotropic magnetic, electrical, and thermal transport properties of d-Al-Co-Ni decagonal quasicrystals / M. Bobnar, P. Jeglič, M. Klanjšek // Physical Review. B. – 2012. – Vol. 85, N. 2. – P. (024205)1-(024205)11.

209. Takeuchi T. Thermal conductivity of the Al-based quasicrystals and approximants / T. Takeuchi // Crystalline materials. – 2009. – Vol. 224. – P. 35-38.

210. Transport properties of icosahedral $Al_{70}Pd_{22.5}Re_{7.5}$ quasicrystals / Y.K. Kuo, R. Lai, C. H. Huang [et al] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 15. – P. 7555-7561.

211. Huttunen-Saarivirta E. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review / E. Huttunen-Saarivirta // Journal of Alloys and Compounds. –2004. – Vol. 363. – P. 154-178.

212. Шулятев Д.А. Рост монокристаллов квазикристаллических фаз / Д.А. Шулятев // Кристаллография. –2007. – Т. 52, N. 6. – С. 973-980.

213. Корчагин М.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез квазикристаллов / М.А. Корчагин, Б.Б. Бохонов // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 40, № 4. – С. 74-81.

214. Газотермічні покриття, що містять квазікристалічну фазу, властивості і застосування / Ю.С. Борисов, А.Л. Борисова, Л.І. Адеєва [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 1. – С. 124-136.

215. Устинов А.И. Получение квазикристаллических покрытий из сплава Al-Cu-Fe электронно-лучевым осаждением в вакууме / А.И. Устинов, Б.А. Мовчан, С.С. Полищук // Металлофизика и новейшие технологии. – 2002. – Т. 24, № 3. – С. 365-374.

216. Структура и свойства механоактивированных композиционных материалов Al (квазикристалл Al-Cu-Fe) / В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин, И.А. Томилин [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 104, № 5. – С. 517-524.

217. Калошкин С.Д. Механоактивационное получение квазикристаллических порошковых сплавов системы Al-Cu-Fe и материалов на их основе / С. Д. Калошкин, В. В. Чердынцев, В. Д. Данилов // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 989-1001.

218. Jaszczak J. Quasicrystals: novel forms of solid matter / J. Jaszczak // The Min. Rec. – 1994. – Vol. 25, N. 2. – P. 85-93.

219. Formation and thermal stability of the quasicrystalline phase in Ti-Zr-Ni alloys / J.- K. Jeon, S.- H. Lee, J.- G. Kim [et al] // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – Vol. 5, N. 5. – P. 2587-2590.

220. Duboi J.-M. Useful quasicrystals: ecole des Mines de Nancy. France, 2005. – 482 p.

221. Krajci M. Semiconducting aluminum transition-metal quasicrystals / M. Krajci, J. Hafner // Quasicrystals 2003: preparation, properties and applications. – 1-3 December, Boston, USA. – P. 90-94.

222. He L.-X. Twinned one-dimensional quasicrystals in Bridgman-grown Al-Si-Cu-Co alloys / L.-X. He, T. A. Lograsso, A. I. Goldman // Physical Review. B. – 1992. – Vol. 46, N. 1. – P. 115-119.

223. Krawczyk J. Solidification rate influence on microstructure of composites with quasicrystal phase fraction / J. Krawczyk // Solid state phenomena. – 2013. – Vol. 203-204. – P. 48-51.

224. Growth of a decagonal $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$ single quasicrystal by the Czochralski method / H.T. Jeong, S.H. Kim, W.T. Kim [et al] // Journal of crystal growth. – 2000. – Vol. 217. – P. 217-221.

225. Meisterernst G. Czochralski growth of decagonal Al-Co-Ni quasicrystals from Al-rich solution / G. Meisterernst, P. Gille // Acta Physica Polonica A. – 2013. – Vol. 124, N. 2. – P. 344-348.

226. Ecken I. Quasicrystals / I. Ecken, L. Schulta, K. Urban // Acta metals materials. – 1991. – Vol. 39, N. 9. – P. 1197-1200.

227. Large single-grain Al-Co-Ni quasicrystals grown by the Czochralski method / P. Gille, P. Dreier, M. Gräber [et al] // Journal of crystal growth. –1999. – Vol. 207, N. 1. – P. 95-101.

228. Sato T.J. Single-crystal growth of the decagonal Al-Ni-Co quasicrystal / T.J. Sato, T. Hirano, A.P. Tsai // Journal of crystal growth. – 1998. – Vol. 191, Iss. 3. – P. 545-552.

229. Борисов Ю.С. Получение порошков системы Al-Cu-Fe для газотермического напыления покритий с квазикристаллической структурой / Ю.С. Борисов, М.Т. Панько, Л.И. Адеева // Автоматическая сварка. – 2001. – Т. 1. – С. 45-50.

230. Divinski S.V. Intermetallic coatings with nano- and quasicrystalline structures on Al-based substrates / S.V. Divinski, N.V. Dubovitskaya, V.I. Franchouk // Advanced light alloys and composites. – 1998. – Vol. 59. – P. 495-500.

231. Ларіков Л.Н. Сучасні тверді покриття з нетрадиційною структурою / Л. Н. Ларіков // Металознавство та обробка металів. – 2000. – Т. 1-2. – С. 42-46.

232. Rivier N. Non-stick quasicrystalline coatings / N. Rivier // Journal of Non–Crystalline Solids. – 1993. – Vol. 153-154. – P. 458-462.

233. Microstructure and wear behavior of quasicrystalline thermal sprayed coatings / D. J. Sordelet, P. D. Krotz, R. L. Daniel [et al] //. Proceedings of the 8-th

International thermal spray conference. – 11-15 September 1995, Houston, USA. – P. 627-632.

234. Шайтура Д.С. Получение квазикристаллических покрытий / Д.С. Шайтура, А.А. Еналеева // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 981-988.

235. Теплов А.А. Получение и исследование квазикристалических тонких пленок Al-Cu-Fe / А.А. Теплов, М.Н. Михеева, Д.И. Долгий // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 70, № 3. – С. 345-347.

236. Рогозин В.Д. Взрывная обработка порошковых материалов / В.Д. Рогозин. – Винница: Политехник, 2002. – 136 с.

237. Hofsajer I. Cold spray technology for high performance frequency selective conductive structures / I. Hofsajer, I. Botef // South African institute of electrical engineers. – 2013. – Vol. 104, N. 3. – P. 115-122.

238. Целуйкин В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В.Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 287-301.

239. Gurrappa I. Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization (review) / I. Gurrappa, L. Binder // Science and technology of advanced materials. – 2008. – Vol. 9. – P. 1-11.

239. Александров В.Д. Поверхностное упрочнение алюминиевых сплавов / В.Д. Александров. – Москва: МГТУ, 2002. – 337 с.

241. Волчок И.П. Повышение прочности и твердости сплавов Al-Si с помощью лазерной обработки / И.П. Волчок, В.В. Гиржон, И.В. Танцюра // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – Т. 33, № 8. – С. 1111-1118.

242. Коган Я.Д. Исследование антифрикционных свойств покрытий на алюминиевых сплавах после лазерного легирования / Я.Д. Коган, З.С. Сазонова, В.Д. Александров // Электронная обработка материалов. – 1990. – № 4. – С. 73-74.

243. Боголюбова И.В. Лазерное поверхностное легирование сплава АЛ25 / Боголюбова И.В., Дериглазова И.Ф., Мульченко Б.Ф. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1988. – № 5. – С. 24-25.

244. Коваленко В.С. Упрочнение и легирование деталей машин лучом лазера / В.С. Коваленко, Л.Ф. Головко, В.С. Черненко. – Киев: Техника, 1990. – 191 с.

245. Веденов А.А. Физические процессы при лазерной обработке материалов / А.А. Веденов, Г.Г. Гладуш. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 208 с.

246. Csele M. Fundamental of light sources and lasers / M. Csele. – Danvers: Wiley-Interscience, 2004. – 349 p.

247. Тарасова Т.В. Разработка научных основ процессов лазерного модифицирования поверхности сталей и сплавов / Т.В. Тарасова, К.В. Сайдумаров, О.А. Кривушина // Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. – Калуга, 2008. – С. 371-382.

248. Всеволодов Б.А. Лазерное упрочнение алюминиевого сплава АК-4 на установке ЛТ1-2 / Б.А. Всеволодов // Применение лазеров в народном хозяйстве. – Звенигород, 1985. – С. 95-96.

249. Структура и свойства алюминиевых сплавов после обработки концентрированными потоками энергии / А.Д. Погребняк, М.К. Кылышканов, Д.Л. Алонцева [и др.] // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 34-49.

250. De Hosson J.Th.M. Mechanical properties and microstructure of laser treated Al-Cu-Mg alloys / J. Th. M. De Hosson, J. Noordhuis // Journal de Physique. – 1993. – Vol. 3, Iss. C7. – P. 927-932.

251. Sušnik J. Influence of laser surface remelting on Al-Si alloy properties / J. Sušnik, R. Šturm, J. Grum // Journal of mechanical engineering. – 2012. – Vol. 58, Iss. 10. – P. 614-620.

252. Teatment of ultrafine aluminum alloys with pulsed laser radiation / P. Yu. Kikin, V. N. Perevezentsev, [et al] // Journal of machinery manufacture and reliability. – 2007. – Vol. 36, N. 5. – P. 467-470.

253. Surface treatment of aluminum alloy with laser irradition to increase wear resistance / T. Chandra, K. Tsuzaki, M. Militzer [et al] // Materials science forum. – 2007. – Vol. 539-543. – P. 404-411.

254. Анпілогов Д.І. Вплив факторів часу імпульсного лазерного випромінення на температурне поле в зоні теплової дії / Д.І. Анпілогов, В.В. Гіржон // Український фізичний журнал. – 1997. – Т. 42, № 3. – С. 301-304.

255. Godecke T. Phase equilibria in the Al-rich portion of the ternary system Co-Ni-Al at 75 and 78 at. % Al / T. Godecke, M. Ellner // Zeitschrift fur Metallkunde. – 1997. – Vol. 88, Iss. 5. – P. 382-389.

256. Исследование упругих и неупругих свойств Al после введения в поверхностный слой дисперсных частиц Ti и Al-Cu-Fe при помощи УЗУО / Т.В. Голуб, О.Н. Кашевская, Б.Н. Мордюк [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – Т. 27, № 3. – С. 349-356.

257. Temperature dependence of the tribological properties of laser re-melted Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma sprayed coatings / L.P. Feng, T.M. Shao, Y.J. Jin [et al] // Journal of non-crystalline solids. – 2005. – Vol. 351, Iss. 3. – P. 280 -287.

258. Cahn J.W. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals / J.W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias // Journal of materials research. – 1986. – Vol. 1, Iss. 1. – P. 30-35.

259. Song G.S. Fracture mode for self-fragmentation of carbon contaminated icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystalline phase / G.S. Song, S.H. Kim, W.T. Kim // Journal of materials science letters. – 2001. – Vol. 20, Iss. 14. – P. 1231-1284.

260. Growth of decagonal quasicrystal phase in laser resolidified $Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$ / L. Yongchang, Y. Gencang, L. Xinbao [et al] // Chinese science bulletin. – 2000. – Vol. 45, N 14. – P. 1315-1319.

261. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев]. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.

262. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ / [М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин и др.]. – Москва: Техносфера, 2009. – 207 с.

263. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов / М.В. Мальцев. – Москва: Металлургия, 1970. – 364 с.

264. Металловедение алюминия и его сплавов / [А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др.]. – Москва: Металлургия, 1983. – 280 с.

265. Паршев С.Н. Микротвердость материалов / С.Н. Паршев, Н.Ю. Полозенко. – Волгоград: ВолгГТУ, 2004. – 15 с.

266. Мальков О.В. Измерение твердости металлов / О.В. Мальков, А.В. Литвиненко. – Москва: МГТУ им. Баумана, 2011. – 19 с.

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

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

269. Елсуков Е.П. О стабильных фазах, образующихся при кристаллизации металлического стекла $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ / Е.П. Елсуков, В.П. Галахов, Е.Е. Юрчиков // Металлофизика. – 1980. – Т. 2, № 2. – С. 212-214.

270. Шабанова И.Н. Рентгеновское исследование электронной структуры системы Fe-Si / И.Н. Шабанова, Н.С. Теребова, В.И. Кормилец // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 7. – С. 1161-1164.

271. Королев Д.А. Влияние сорта металлоида на формирование электронной структуры неупорядоченных сплавов переходной металл-металлоид / Д.А. Королев, В.Я. Баянкин, Е.П. Елсуков // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 12. – С. 2120-2123.

272. Барабаш О.М. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. / О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. – Киев: Наукова думка, 1986. – 320 с.

273. Структурные изменения в аморфных сплавах системы Fe-B после импульсных лазерных нагревов / Г.П. Брехаря, В.В. Гиржон, А.В. Смоляков [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии.. – 2000. – Т. 22, № 3. – С. 3-10.

274. Елсуков Е.П. Некоторые особенности изотермической кристаллизации аморфного сплава / Е.П. Елсуков, А.М. Глезер, В.П. Галахов // Физика металлов и металловедение. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 580-583.

275. Власова Е.Н. Исследование процессов композиционного расслоения в аморфных сплавах и их влияние на магнитные свойства / Е.Н. Власова, Б.В. Молотилов, М.А. Арцишевский // Физика металлов и металловедение. – 1987. – Т. 63, № 3. – С. 490-495.

276. Crystallization of metal-metaloid glasses under laser heating / V.V. Girzhon, Yu.V. Rudnev, D.I. Anpilogov, A.V. Smolyakov // Scripta materialia. – 1998. – Vol. 39, Iss. 6. P. – 815-823.

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

278. Банных О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочное издание / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова. Москва: Металлургия, 1986. – 440 с.

279. Коверда В.П. Кинетика взрывной кристаллизации аморфных веществ. Термодинамические исследования метастастабильных жидкостей. / В.П. Коверда, Н.М. Богданов, В.П. Скрипов. Свердловск, 1986. – С. 3-13.

280. Лысенко А.Б. Кинетика кристаллизации объёмно-аморфизирующегося сплава $Cu_{47}Ni_8Ti_{34}Zr_{11}$ в условиях кокильного литья / А.Б. Лысенко, О.Л. Косинская, С.В. Губарев // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, № 10. – С. 1411-1425.

281. Условия аморфизации металлических расплавов / А.Б. Лысенко, И.В. Загорулько, Т.В. Калинина [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2018. – Т. 40, № 1. – С. 1-21.

282. Thomson C.V. On the approximation of the free energy change on crystallization / C.V. Thomson, F. Spaepen // Acta Mataurgica. – 1979. – Vol. 27, Iss. 12. – P. 1855-1859.

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

284. Кристаллизация аморфной ленты $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ в условиях изотермических отжигов и лазерных нагревов / Д.И. Анпилогов, В.В. Гиржон, Ю.В. Руднев, А.В. Смоляков // Физика металлов и металловедение. – 1996. – Т. 82, № 3. – С. 110-116.

285. Girzhon V.V. Crystallization peculiarities of $Fe_{57}Co_{28}Si_1B_{14}$ amorphous alloy produced by pulse laser heatings and isothermal annealing / V.V. Girzhon, A.V. Smolyakov // Clusters and nanostructured matersals (CNM' 2006): Proc. Int. Conf., 9-12 October 2006, Uzhgorod. – P. 15-19.

286. Гіржон В.В. Релаксаційні процеси в аморфному сплаві $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ у докристалізаційному інтервалі температур / В.В. Гіржон, О.В. Смоляков, А.В. Вахлаєв-Висоцький // Український фізичний журнал. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 478-482.

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

288. Гіржон В.В. Вплав параметрів імпульсного лазерного нагріву поверхні на процеси кристалізації аморфної стрічки $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ / В.В. Гіржон,

О.В. Смоляков // Взаємодія атомних часток і кластерів з поверхнею твердого тіла: тези Міжнародного семінару, 27 вересня-1 жовтня 2010 року. – С. 12-13.

289. Влияние термоциклической обработки на структурное состояние аморфных сплавов системы Fe-B / Г.П. Брехаря, В.В. Гиржон, А.В. Смоляков [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 1997. – Т. 19, № 12. – С. 69 - 74.

290. Нанокристаллизация в сплавах типа FINEMET / В.В. Маслов, В.К. Носенко, Л.Е. Тараненко, А.П. Бровко // Физика металлов и металловедение. – 2001. – Т. 91, № 5. – С. 47-55.

291. Калошкин С.Д. Последовательность выделения фаз при кристаллизации аморфных сплавов Fe-Cr-B / С.Д. Калошкин, К.Л. Богуславская, А.К. Зайцев // Известия высших учебных заведений: черная металлургия. – 1986. – № 3. – С. 152-153.

292. Conditions of crystal nucleation processes suppression at the quenching from a liquid state / A.B. Lysenko, I.V. Zagorulko, T.V. Kalinina [et al] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, № 4. – С. 886-890.

293. Кравец О.Л. Особенности формирования структуры сплава $Fe_{80}B_{20}$ при закалке из жидкого состояния и последующем нагреве аморфных лент / О.Л. Кравец, А.Б. Лысенко, Т.В. Калинина // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2010. – Т. 8, № 3. – С. 53-545.

294. Poletti M.G. Assessment of the ternary Fe–Si–B phase diagram / M.G. Poletti, L. Battezzati // CALPHAD: Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry. – 2013. – Vol. 43. – P. 40-47.

295. Гиржон В.В. Особенности коисталлизации аморфного сплава $Fe_{61}Co_{20}Si_5B_{14}$ под действием изотермических и лазерных отжигов / В.В. Гиржон, Ю.В. Руднев // Физика металлов и металловедение. – 1994. – Т. 77, № 1. – С. 142-145.

296. Chrissafis M.I. Polychroniadis detailed study of the crystallization behaviour of the metallic glass $Fe_{75}Si_9B_{16}$ / M.I. Chrissafis, K.G. Maragakis, E.K. Efthimiadis // Journal of alloys and compounds. – 2005. – Vol. 386. – P. 165-173.

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

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

299. Пат. на винахід № 78903, Україна, МПК (2006), C21D 1/04, C21D 9/52, C22C 45/00, H01F 1/12. Спосіб термомагнітної обробки аморфної стрічки / Гіржон В.В., Смоляков О.В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. – № a2005 07383; заявл. 25.07.05; опубл. 25.04.07; Бюл. № 5, 2007 р.

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

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

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

303. Свойства аморфных лент на основе железа и кобальта после низкоэнергетических импульсных лазерных нагревов / В.В. Гиржон, А.В. Смоляков, Н.Г. Бабич, М.П. Семенько // Наноструктурные материалы –

2008: Беларусь-Россия-Украина «НАНО-2008»: материалы Международной конференции, 22-25 апреля 2008, Минск, Беларусь. – С. 518.

304. Бозорт Р. Ферромагнетизм / Р. Бозорт. – Москва: ИИЛ, 1956. – 784 с.

305. Singhal R. Magnetic scattering in the amorphous ferromagnets $Fe_{80}B_{20-x}Si_x$. ($0 \leq x \leq 12$) / R. Singhal, A.X. Majurndar // Physical Review. B. – 1991. – Vol. 44, N 6. – P. 2673-2680.

306. Smit J. Magnetoresistance of ferromagnetic metals and alloys at low temperatures / J. Smit // Physica. – 1951. – Vol. 17, N. 6. – P. 612-627.

307. Malozemoff A.P. Anisotropic magnetoresistance of amorphous and concentrated polycrystalline iron alloys / A.P. Malozemoff // Physical Review. B. – 1985. – Vol. 32, № 9. – P. 6080-6082.

308. Jen S.U. Field annealing effect on magnetoresistance of metallic glasses / S.U. Jen, S.M. Yang // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 62, Iss. 8. – P. 3323-3327.

309. A study of anisotropic magnetoresistance in α-Fe-Ni-Mn-B-Si alloys / N. Sharma, S. Prasad, A.K. Nigam [et al] // Journal of Physics Condensed Matter. – 1994. – Vol. 6. – P. 5493-5506.

310. Влияние лазерной обработки на магнитные свойства аморфного сплава Fe-B-Si-C / Н.А. Скулкина, М.А. Горланова, О.А. Иванов [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 83, № 5. – С. 54-63.

311. Влияние низкотемпературной обработки на термомагнитное поведение аморфных сплавов на основе железа и кобальта / С. Г. Зайченко, Н.И. Захаренко, А. М. Глезер [и др.] // Вестн. Моск. ун-та: Сер. 3. Физ. Астрон. – 2006. – № 5. – С. 44-47.

312. Расчет электронной структуры и сверхтонких полей в соединениях $Fe_{1-x}Co_xB$, $(Fe_{1-x}Co_x)_2B$ методом Корринга-Кона-Ростокера / Н.А. Клиндухов, В.С. Касперович, М.Г. Шеляпина [и др.] // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 2. – С. 292-297.

313. Влияние индуцированной анизотропии на динамические магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта / А.А. Глазер, А.П. Потапов,

И.Е. Старцева [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 66, № 3. – С. 497- 503.

314. Абросимова Г.Е. Изменение структуры и магнитных свойств аморфных сплавов металл-металлоид на основе железа при термообработке / Г.Е. Абросимова, А.В. Серебряков, Ж.Д. Соколовская // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 66, № 4. – С. 727-730.

315. Механическое поведение Ti–Zr–Ni-квазикристаллов при наноиндентировании / В.М. Ажажа, С.С. Борисова, С.Н. Дуб [и др.] // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 12. – С. 2170-2175.

316. Панова Г.Х. Теплоемкость и сопротивление икосаэдрического сплава $Zr_{70}Pd_{30}$ и его аморфного и кристаллического аналогов / Г.Х. Панова, Н. А. Черноплеков, А. А. Шиков // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1165-1169.

317. Dong C. A new icosahedral quasicrystal in rapidly solidified $FeTi_2$ / C. Dong, Z.K. Hei, L.B. Wang [et al] // Scripta Metallurgica. – 1986. – Vol. 20. – P. 1155-1158.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

329. Гайворонський І.В. Структурний стан поверхневих шарів алюмінію, легованого міддю та залізом, в умовах тривалих ізотермічних нагрівів / І.В. Гайворонський, В.В. Гіржон, О.В. Смоляков // ІІІ Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», 10-13 жовтня 2012, Київ: Збірник тез. – С. 176-178.

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

331. Garcıa-Garcıa R. On the anisotropy in the HRTEM images of a decagonal quasicrystalline phase of the Al-Cu-Co-Si system / R. Garcıa-Garcıa, M. M. Martinez, J. Reyes-Gasga // Journal of physics. – 2007. – Vol. 53, Iss. 1. – P. 21-24.

332. Raghavan V. Al-Cu-Co (Aluminim-Copper-Cobalt) / V. Raghavan // Journal of phase equilibria and diffusion. – 2008. – Vol. 29, N 3. – P. 267-269.

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

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

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

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

337. Stability investigation of a decagonal Al-Cu-Co quasicrystal / Y. He, H. Chen, X. F. Meng [et al] // Philosophical magazine letters. – 1991. – Vol. 63, Iss. 4. – P. 211-216.

338. Луц А.Р. Алюминий и его сплавы: учебное пособие для студентов вузов / А.Р. Луц, А.А. Суслина. – Самара: СГТУ, 2013. – 81 с.

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

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

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

342. Зейтунян Р.Х. Проблема термокапиллярной неустойчивости Бенара-Марангони / Р. Х. Зейтунян // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 259-286.

343. Строганов Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. – Москва: Металлургия, 1977. – 272 с.

344. Белов Н.А. Фазовый состав и структура силуминов / Н.А. Белов. – Москва: МИСиС, 2008. – 282 с.

345. Абрамович В.Р. Сварка плавлением меди и сплавов на медной основе / В.Р. Абрамович, В.П. Демянцевич, Л.А. Ефимов. Ленинград: Машиностроение, 1988. – 215 с.

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

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

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

349. Пат. на винахід №114036, Україна, МПК (2017.01) C07F 7/28 (2006.01) B23K 26/00 (2006.01). Спосіб лазерного зміцнення поверхні титанових сплавів / Гіржон В.В, Смоляков О.В., Гайворонський І.В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. — № а 201511274 ; заявл. 16.112015; опубл. 10.04.2017, Бюл. № 7, 2017 р.

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

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

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

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

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

355. Морозова Е.А. Физико-математическая модель расчета температурных полей и формы ванны расплава при воздействии лазерного излучения на поверхность титана / Е.А. Морозова // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 1. – С. 9-15.

356. Болховитинов Н.Ф. Металловедение и термическая обработка / Н.Ф. Болховитинов. – Москва: Машиностроение, 1965. – 503 с.

357. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

358. Лободюк В.А. Мартенситные превращения / В.А. Лободюк, Э.И. Эстрин. – Москва: Физматлит, 2009. – 352 с.

359. Структура конвективных потоков в условиях глубокого плавления металлов импульсным лазерным излучением миллисекундной длительности / С.В. Каюков, А.А. Гусев, Г.В. Гусева [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 6. – С. 5-11.

360. Кипарисов С.С. Карбид титана: получение, свойства, применение / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров. – Москва: Металлургия, 1987. – 216 с.

361. Katz A. Quasiperiodic tilings obtained by projection / A. Katz, M. Duneau // Scripta Metallurgica. – 1986. – Vol. 20, Iss. 9. – P. 1211-1216.

362. Levine D. Quasicrystals. I. Definition and structure / D. Levine, P.J. Steinhardt // Physical Review B. – 1986. – Vol. 34, N. 2. – P. 596-616.

363. Ebalard S. The body-centered-cubic-type icosahedral reciprocal lattice of the Al-Cu-Fe quasi-periodic crystal / S. Ebalard, F. Spaepen // Journal of materials research. – 1989. – Vol. 4, Iss. 1. – P. 39-43.

364. Socolar J. Simple octagonal and dodecagonal quasicrystals / J. Socolar // Physical Review B. – 1989. – Vol. 39, N. 15. – P. 10519-10551.

365. Bogdanowicz W. Deformation of decagonal Al-Cu-Co single quasicrystals / W. Bogdanowicz // Crystal research and technology. – 2003. – Vol. 38, Iss. 3-5. – P. 307-312.

366. Bogdanowicz W. Study of Al-Cu-Co single quasicrystals by X-ray topography / W. Bogdanowicz // Crystal research and technology. – 2005. Vol. 40, Iss. 4-5. – P. 488-491.

367. Shulyatev D.A. Growth of single crystals of quasicrystalline phases / D.A. Shulyatev // Crystallography reports. – 2007. – Vol. 52, Iss. 6. – P. 938-944.

368. Steurer W. The structure of decagonal $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$ / W. Steurer, T. Haibach, B. Zhang // Acta Crystallographica B. – 1993. – Vol. 49. – P. 661-675.

369. Yamamoto A. Penrose patterns and related structures. Part II: Decagonal quasicrystals / A. Yamamoto, K.N. Ishihara // Acta Crystallographica. A. – 1988. – Vol. 44. – P. 707-714.

370. Schall P. Dislocations and dislocation reactions in decagonal Al-Ni-Co quasicrystals / P. Schall, M. Feuerbacher, K. Urban // Physical review. B. 2004. – Vol. 69, N 13. – P. 134105-1-10.

371. Kikuchi patterns, index system and inflation properties of an $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$ decagonal quasicrystal / Y. Yan, R. Wang, J. Gui [et al] // Acta Crystallographica. B. – 1993. – Vol. 49. – P. 435-443.

372. Decagonal quasicrystal formed directly from the rapidly solidified $Al_{66}Cu_{17}Co_{17}$ alloy / X.B. Liu, G.C. Yang, J.F. Fan [et al] // Journal of materials science letters. – 2003. – Vol. 22, Iss. 2. – P. 103-105.

373. Liu X.B. Solidification behavior of decagonal quasicrystal in the undercooled $Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$ alloy melt / X.B. Liu // Journal of materials science. B. – 2003. – Vol. 38, Iss. 5. – P. 885-889.

374. Boström M. Preparation and crystal structure of the pseudo decagonal approximant Ga_5Mn_3 / M. Boström, S. Hovmöller // Solid state chemistry. – 2000. – Vol. 153. – P. 398-403.

375. Mo Z.M. A family of hexagonal approximants of decagonal quasicrystals / Z.M. Mo, K.H. Kuo // Materials science and engineering. A. – 2000. – Vol. 294-296. – P. 242-245.

376. Wu J.S. Decagonal quasicrystal and related crystalline phases in Mn-Ga alloys with 52 to 63 a. o. Ga / J.S. Wu, K.H. Kuo // Metallurgical and materials transactions. A. – 1997. – Vol. 28, N 3. – P. 729-742.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

387. Ritsch S. Highly perfect decagonal Al-Co-Ni quasicrystals / S. Ritsch // Philosophical magazine letters. – 1996. – Vol. 74, Iss. 2. – P. 99-106.

388. A symmetrical indexing scheme for decagonal quasicrystals analogous to Miller–Bravais indexing of hexagonal crystals / S.A. Ranganathan, E.A. Lord, N.K. Mukhopadhyay [et al] // Acta Crystallographica A. – 2007. – Vol. 63, Iss. 1. – P. 1-10.

389. Dubois J. Useful Quasicrystals / J. Dubois. – London: World Scientific, 2005. – 481 p.

390. Bicknell M. A primer on the Pell sequence and related sequences / M. Bicknell // The Fibonacci quart. – 1975. – Vol. 13, N. 4. – P. 345-349.

391. Amman R. Aperiodic tiles / R. Amman, B. Grünbaum, G. Shephard // Discrete and computational geometry. – 1992. – Vol. 8, Iss. 1. – P. 1-25.

392. Beenker F. P. N. Algebraic theory of non-periodic tilings of the plane by two simple building blocks: a square and a rhombus / F. P. N. Beenker // Dept. of mathematics and computing science. – 1982. – Vol. 82-WSK04. – P. 64.

393. Roichman Y. Holographic assembly of quasicrystalline photonic heterostructures / Y. Roichman, D. Grier // Department of physics and center for soft matter research. – 2005. – N. 13. – P. 1-3.

394. Kuo K. Octagonal and decagonal quasicrystals / K. Kuo // Journal of non-crystalline solids. – 1990. – Vol. 117-118. – P. 756-764.

395. Chen H. New type of two-dimensional quasicrystal with twelvefold rotational symmetry / H. Chen, D. X. Li, K. H. Kuo // Physical review letters. – 1988. – Vol. 60, Iss. 16. – P. 1645-1648.

396. Ishimasa T. New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles / T. Ishimasa, H.-U. Nissen, Y. Fukano // Physical review letters. – 1985. – Vol. 55, N. 5. – P. 511-513.

397. Yoshida K. Long-period tetragonal lattice formation by solid-state alloying at the interfaces of Bi-Mn double-layer thin films / K. Yoshida, T. Yamada, Y. Taniguchi // Acta crystallographica B. – 1989. – Vol. 45. – P. 40-45.

398. Uchida M. Modulated-crystal model for the twelvefold quasicrystal $Ta_{62}Te_{38}$ / M. Uchida, S. Horiuchi // Journal of applied crystallography. – 1998. – Vol. 31. – P. 634-637.

399. Iga H. Approximant of dodecagonal quasicrystal formed in Mn-Si-V alloy / H. Iga, M. Mihalkovic, T. Ishimasa // Philosophical magazine. – 2011. – Vol. 91, Iss. 19-21. – P. 2624-2633.

400. Supramolecular dendritic liquid quasicrystals / X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu [et al] // Nature. – 2004. – Vol. 428 (6979). – P. 157-160.

401. Colloidal quasicrystals with 12-fold and 18-fold diffraction symmetry / S. Fischer, A. Exner, K. Zielske [et al] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2011. – Vol. 108, N. 5. – P. 1810-1814.

402. Polymeric quasicrystal: mesoscopic quasicrystalline tiling in ABC star polymers / K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano [et al] // Physical review letters. – 2007. – Vol. 98, Iss. 19. – P. 195502-1-195502-4.

403. Madison A.E. Symmetry of icosahedral quasicrystals / A.E. Madison // Structural chemistry. – 2015. – Vol. 26, N. 4. – P. 923-942.

404. Iwami S. Dodecagonal quasicrystal in Mn-based quaternary alloys containing Cr, Ni and Si / S. Iwami, T. Ishimasa // Philosophical magazine letters. – 2015. – Vol. 95, Iss. 4. – P. 229-236.

405. Conrad M. Dodecagonal quasicrystalline chalcogenide / M. Conrad, F.B. Krumeich A. Harbrecht // Angewandte chemie international edition. – 1998. – Vol. 37, N. 10. – P. 1383-1386.

406. Souvignier B. Enantiomorphism of crystallographic groups in higher dimensions with results in dimensions up to 6 / B. Souvignier // Acta Crystallographica A. – 2003. – Vol. 59. – P. 210-220.

407. Bancel P.A. Structure of rapidly quenched Al-Mn / P.A. Bancel, P.A. Heiney, P.W. Stephens // Physical review letters. – 1985. – Vol. 54, Iss. 22. – P. 2422-2425.

408. Gähler F. Crystallography of dodecagonal quasicrystals / F. Gähler. – Singapore : World Scientific, 1988. – 284 p.

409. Quasicrystalline structure formation in a classical crystalline thin-film system / S. Förster, K. Meinel, R. Hammer [et al] // Nature. – 2013. – Vol. 502. – P. 215-218.

410. Grimm U. Aperiodic crystals and beyond / U. Grimm // Acta Crystallographica. B. – 2015. – Vol. 71, N. 3. – P. 258-274.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача

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

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

3. Гіржон В.В. Релаксаційні процеси в аморфному сплаві $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ у докристалізаційному інтервалі температур / В.В. Гіржон, О.В. Смоляков, А.В. Вахлаєв-Висоцький // Український фізичний журнал. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 478-482.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

21. Пат. на винахід № 78903, Україна, МПК (2006), C21D 1/04, C21D 9/52, C22C 45/00, H01F 1/12. Спосіб термомагнітної обробки аморфної стрічки / Гіржон В.В., Смоляков О.В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. – № a2005 07383; заявл. 25.07.05; опубл. 25.04.07; Бюл. № 5, 2007 р.

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

23. Пат. на корисну модель №80699, Україна, МПК G09B 23/26 (2006.01) G09B 23/06 (2006.01). Спосіб моделювання структури додекагональних квазікристалів / Гіржон В.В, Смоляков О.В., Гайворонський І.В.; заявник

Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України. – № u201214080 ; заявл. 10.12.2012; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 11, 2013 р.

24. Пат. на винахід №114036, Україна, МПК (2017.01) C07F 7/28 (2006.01) B23K 26/00 (2006.01). Спосіб лазерного зміцнення поверхні титанових сплавів / Гіржон В.В, Смоляков О.В., Гайворонський І.В.; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. – № a 201511274; заявл. 16.112015; опубл. 10.04.2017, Бюл. № 7, 2017 р.

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

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

Апробація результатів дисертації

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

28. Гіржон В.В. Процеси релаксації в аморфному сплаві системи метал-металоїд на основі кобальту в докристалізаційному інтервалі температур / В.В. Гіржон, О.В. Смоляков // Структурна релаксація у твердих тілах: Праці

міжнародної науково-практичної конференції, 23-25 травня 2006 року, Вінниця. – С. 161-162.

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

30. Girzhon V.V. Crystallization peculiarities of $Fe_{57}Co_{28}Si_1B_{14}$ amorphous alloy produced by pulse laser heatings and isothermal annealing. / V.V. Girzhon, O.V. Smolyakov // Clusters and nanostructured matersals (CNM' 2006): Proc. Int. Conf., 9-12 October 2006, Uzhgorod. – P.19.

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

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

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

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

35. Tantsiura I.V. Quasicrystal phase formation in aluminium surface layers during laser alloying / I.V. Tantsiura, V.V. Girzhon, O.V. Smolyakov // ICAA – 11: 11-th

International conference on aluminium alloys, 22-26 Sept. 2008, Aachen, Germany. – P. L-519.

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

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

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

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

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

41. Гіржон В.В. Формування квазікристалічних фаз при лазерному легуванні алюмінію міддю та залізом (кобальтом) / В.В. Гіржон, В.М. Ковальова, О.В. Смоляков // «Лазерні технології. Лазери та їх застосування»: матеріали

Всеукраїнської науково-технічної конференції з Міжнародною участю. 21-24 червня 2011, Трускавець. – С. 55-56.

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

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

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

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

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

47. Гиржон В.В. Упрочнение поверхностных слоев алюминия методом лазерного легирования порошками переходных металлов / В.В. Гиржон, В.Н. Ковалева, А.В. Смоляков // Прогрессивные технологии жизненного цикла авиационных двигателей и энергетических установок: тезисы докладов

X Международной научно-технической конференции. – 23-28 сентября 2013, Алушта-Запорожье. – С. 157-159.

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

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

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

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

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

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