

УДК 669.178:620.192.41:539.213
DOI: 10.30838/P.CMM.2415.200418.180.27

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПАРАМЕТРЫ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, ПОЛУЧЕННОГО ЗАКАЛКОЙ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

ЛЫСЕНКО А.Б.¹, д.ф.-м.н., проф.,
ЗАГОРУЛЬКО И.В.², к.ф.-м.н.
КАЛИНИНА Т.В.³, к.ф.-м.н., доц.,
ГУБАРЕВ С.В.⁴, к.т.н.

¹ кафедра физики конденсированного состояния, Днепровский государственный технический университет, ул. Днепропетровская, 2, 51916, Каменское, Украина, тел. +38 (098) 614-17-78, e-mail: ablysenko@ukr.net, ORCID ID: 0000-0002-2299-2405

² кафедра физики конденсированного состояния, Днепровский государственный технический университет, ул. Днепропетровская, 2, 51916, Каменское, Украина, тел. +38 (096) 672-58-65, e-mail: zagorylko@ukr.net, ORCID ID: 0000-0001-8523-7936

³ кафедра физики конденсированного состояния, Днепровский государственный технический университет, ул. Днепропетровская, 2, 51916, Каменское, Украина, тел. +38 (097) 437-72-21, e-mail: kalinina_tv@ukr.net, ORCID ID: 0000-0002-6806-3425

⁴ кафедра физики конденсированного состояния, Днепровский государственный технический университет, ул. Днепропетровская, 2, 51916, Каменское, Украина, тел. +380 (067) 377-24-61, e-mail: gubarev-sv@yandex.ru, ORCID ID: 0000-0001-8607-9394

Аннотация. Цель. Расчетный анализ взаимосвязей термического режима закалки из жидкого состояния с кинетикой кристаллизации и параметрами микроструктуры сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$. **Методика.** Согласованное численное решение уравнений теплопроводности и кинетики массовой кристаллизации для слоев расплава толщиной от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-2}$ м, затвердевающих в контакте с полубесконечной теплопроводящей подложкой или стенками металлической изложницы. **Результаты.** Показано, что в продуктах быстрой закалки разной толщины l фиксируется широкий набор структурных состояний: от поликристаллического до истинно аморфного, включая промежуточные композиционные структуры, отличающиеся значениями доли закристаллизовавшегося объема x_c , объемной плотности N_v и размеров \bar{R}_v кристаллов. Определены интервалы значений l и скорости охлаждения расплава v_m , в пределах которых фиксируются выявленные расчетами разновидности структур. Установлено, что основной причиной, обеспечивающей предрасположенность сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ к полному подавлению кристаллизации, является существенное замедление процесса зарождения кристаллов с ростом скорости охлаждения расплава, обусловленное эффектом нестационарного распределения гетерофазных флуктуаций по размерам. **Научная новизна.** Обобщением массива полученных расчетных данных впервые построена классификационная шкала структурных состояний, которые фиксируются при охлаждении слоев расплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ со скоростями от 6 до $3 \cdot 10^8$ К/с. Получены доказательства принципиальной возможности полного подавления кристаллизации исследуемого сплава и определены соответствующие значения толщины и скорости охлаждения слоев расплава. **Практическая значимость.** Предложенный в работе алгоритм расчетного анализа термических режимов и кинетики кристаллизации будет полезным как инструмент прогнозирования структуры материалов разных классов, производство которых связано с использованием технологий ускоренного охлаждения расплава.

Ключевые слова: закалка из расплава, термический режим, кинетика кристаллизации, параметры микроструктуры, склонность к аморфизации

КИНЕТИКА КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА ПАРАМЕТРИ МІКРОСТРУКТУРИ СПЛАВУ $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, ОТРИМАНОГО ГАРТУВАННЯМ З РІДКОГО СТАНУ

ЛИСЕНКО О.Б.¹, д.ф.-м.н., проф.,
ЗАГОРУЛЬКО І.В.², к.ф.-м.н.
КАЛІНІНА Т.В.³, к.ф.-м.н., доц.,
ГУБАРЕВ С.В.⁴, к.т.н.

¹ кафедра фізики конденсованого стану, Дніпровський державний технічний університет, вул. Дніпробудівська, 2, 51916, Кам'янське, Україна, тел. +38 (098) 614-17-78, e-mail: ablysenko@ukr.net, ORCID ID: 0000-0002-2299-2405

² кафедра фізики конденсованого стану, Дніпровський державний технічний університет, вул. Дніпробудівська, 2, 51916, Кам'янське, Україна, тел. +38 (096) 672-58-65, e-mail: zagorylko@ukr.net, ORCID ID: 0000-0001-8523-7936

³ кафедра фізики конденсованого стану, Дніпровський державний технічний університет, вул. Дніпробудівська, 2, 51916, Кам'янське, Україна, тел. +38 (097) 437-72-21, e-mail: kalina_tv@ukr.net, ORCID ID: 0000-0002-6806-3425

⁴ кафедра фізики конденсованого стану, Дніпровський державний технічний університет, вул. Дніпробудівська, 2, 51916, Кам'янське, Україна, тел. +380 (067) 377-24-61, e-mail: gubarev-sv@yandex.ru, ORCID ID: 0000-0001-8607-9394

Анотація. Мета. Розрахунковий аналіз взаємозв'язків термічного режиму гартування з рідкого стану з кінетикою кристалізації і параметрами мікроструктури сплаву $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$. **Методика.** Узгоджене чисельне розв'язання рівнянь теплопровідності та кінетики масової кристалізації для шарів розплаву товщиною від 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-2}$ м, що тверднуть у контакт з напівнескінченною теплопровідною підкладкою або стінками металевої виливниці. **Результати.** Показано, що в продуктах швидкого гартування різної товщини l фіксується широкий набір структурних станів: від полікристалічного до істинно аморфного, включаючи проміжні композиційні структури, які відрізняються значеннями частки закристалізованого об'єму x_e , об'ємної щільності N_e і розмірів \bar{R}_e кристалів. Визначено інтервали значень l і швидкості охолодження розплаву v_m , у межах яких фіксуються виявлені розрахунками різновиди структур. Встановлено, що основною причиною, яка забезпечує схильність сплаву $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ до повного пригнічення кристалізації, є значне уповільнення процесу зародження кристалів із зростанням швидкості охолодження розплаву, обумовлене ефектом нестационарного розподілу гетерофазних флуктуацій за розмірами. **Наукова новизна.** Узагальненням масиву отриманих розрахункових даних вперше побудовано класифікаційну шкалу структурних станів, які фіксуються при охолодженні шарів розплаву $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ зі швидкостями від 6 до $3 \cdot 10^8$ К/с. Отримано докази принципової можливості повного пригнічення кристалізації досліджуваного сплаву та визначено відповідні значення товщини і швидкості охолодження шарів розплаву. **Практична значимість.** Запропонований в роботі алгоритм розрахункового аналізу теплових режимів та кінетики кристалізації буде корисним як інструмент прогнозування структури матеріалів різних класів, виробництво яких пов'язане з використанням технологій прискореного охолодження розплаву.

Ключові слова: гартування з розплаву, термічний режим, кінетика кристалізації, параметри мікроструктури, схильність до аморфізації

CRYSTALLIZATION KINETICS AND MICROSTRUCTURE PARAMETERS OF $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ ALLOY, OBTAINED BY QUENCHING FROM THE LIQUID STATE

LYSENKO A.B.¹ Dr. Sc. (Phys.-Math.), Prof.,
ZAGORULKO I.V.², Ph. D. (Phys.-Math.),
KALININA T.V.³, Ph. D. (Phys.-Math.), Assos. prof.,
GUBAREV S.V.⁴, Ph. D. (Tech.)

Annotation. Purpose. Calculation analysis of the interrelationships of the thermal regime of the quenching from the liquid state with the crystallization kinetics and the microstructure parameters of the $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ alloy. **Methodology.** The concerted numerical solution of the heat conduction equations and mass crystallization kinetics for melt layers with a thickness from 10^{-6} to $2 \cdot 10^{-2}$ m, solidifying in contact with a semi-infinite heat-conducting substrate or walls of a metal ingot. **Findings.** It is shown that a wide range of structural states are fixed in products of rapid quenching of different thickness l : from polycrystalline to truly amorphous, including intermediate composite structures, which differ in the fraction of crystallized volume x_e , bulk density N_e and crystal sizes \bar{R}_e . The intervals of values of l and melt cooling rates v_m are determined. Within this intervals the types of structures identified by calculations are fixed. It has been established that the main reason for the predisposition of the $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ alloy to complete suppression of crystallization is a substantial slowdown of the crystal nucleation with increasing of the melt cooling rate due to the effect of a nonstationary distribution of heterophase fluctuations in sizes. **Originality.** A classification scale of the structural states that are fixed by cooling the layers of the $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ melt at rates from 6 to $3 \cdot 10^8$ K/s is constructed for the first time by a generalization of the obtained calculated data array. The proofs of the principle possibility of complete suppression of the crystallization of the investigated alloy are obtained and the corresponding values of the thickness and cooling rate of the melt layers are determined. **Practical value.** The proposed algorithm of calculating analysis of thermal regimes and crystallization kinetics will be useful as a tool for predicting the structure of materials of different classes, the production of which is associated with using of accelerated melt cooling technologies.

Keywords: quenching from the melt; thermal mode; crystallization kinetics; microstructure parameters; tendency to amorphization

Введение

Закалка из жидкого состояния (ЗЖС) сопровождается образованием в металлических

материалах широкого спектра метастабильных структурных состояний, которые являются результатом неравновесной кристаллизации сильно переохлажденных расплавов либо продуктом

частичного или полного подавления кристаллизационных процессов. Детальное изучение этих процессов представляет актуальную материаловедческую задачу, решение которой способствует развитию теоретических представлений о закономерностях неравновесных фазовых превращений, а также совершенствованию технологий производства быстрозакаленных сплавов с прогнозируемыми структурами и свойствами.

Анализ современного состояния проблемы

К числу метастабильных структурных состояний, которые фиксируются в продуктах ЗЖС, относятся структуры без дальнего порядка в расположении атомов, дающие диффузные картины рентгеновской дифракции. Сплавы с подобным строением называют аморфными или металлическими стеклами (МС). Согласно результатам экспериментальных и теоретических исследований, быстрозакаленные аморфные сплавы в действительности имеют композиционную структуру, состоящую из стекловидной матрицы и наноразмерных включений кристаллической фазы [1]. Максимальная объемная доля этих включений («закалочных зародышей») не превышает уровня чувствительности рентгенофазового анализа ($\sim 10^{-2}$). Однако их общее количество в единице объема достигает достаточно высоких ($\sim 10^{17} - 10^{18}$) значений. Отсюда следует, что в типичных условиях производства МС процессы роста кристаллов подавляются, тогда как действие механизма зародышеобразования не прекращается [2].

Логично ожидать, что эффект полного подавления кристаллизации с фиксацией истинно аморфного состояния может быть достигнут в случае использования более высокоскоростных режимов ЗЖС. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты работы [3], в которой выполнен сравнительный анализ структуры сплава $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{30}$, приготовленного литьем в медную изложницу в виде прутков диаметром 2,5 мм, которые соответствуют скорости охлаждения $\nu \approx 10^3$ К/с [4], а также методом спиннингования расплава в виде лент толщиной 30 мкм ($\nu \approx 10^6$ К/с [4]). Было показано, что в обоих вариантах ЗЖС сплав имеет аморфно-нанокристаллическую структуру, однако, объемная доля и размеры нанокристаллов в лентах меньше, чем в прутках. Основываясь на этом результате, авторы [3] делают вывод, что при $\nu > 10^6$ К/с в исследуемом сплаве может быть получено однофазное аморфное состояние, хотя какие-либо подтверждения последнего заключения в работе отсутствуют. Следовательно, вопрос о принципиальной возможности полного подавления процессов кристаллизации в условиях ЗЖС остается открытым.

Цель, материал и метод исследования

Целью настоящей работы являлся расчетный анализ процессов формирования структуры объемно-аморфизирующегося сплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ при закалке из жидкого состояния со скоростями от 10^0 до 10^{10} К/с. Для ее достижения использован алгоритм согласованного численного решения уравнений теплопроводности [5] и кинетики массовой кристаллизации для слоев расплава толщиной l , охлаждающихся путем передачи тепла в полубесконечную металлическую подложку [6] или стенки изложницы конечной толщины [7]. Условия теплообмена между расплавом и теплоприемником задавали величиной коэффициента теплоотдачи α , которую оценивали по методике работы [4]. Тепловую задачу решали с учетом эффекта выделения в затвердевающих слоях скрытой теплоты кристаллизации. Кинетику затвердевания анализируемых слоев моделировали в предположении, что кристаллизация происходит путем гомогенного зарождения и последующего изотропного роста сферических кристаллов по нормальному механизму. Долю объема x , закристаллизовавшегося на любой заданный момент времени t , рассчитывали с помощью интегрального уравнения, полученного в приближении эффективных скоростей зарождения и роста кристаллов [8]:

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

где I – частота зародышеобразования; R_c – радиус критического зародыша, u – скорость роста кристаллов; t_m – момент достижения расплавом температуры плавления T_m ; t , t' , t'' – текущие моменты времени $t_m \leq t' \leq t'' \leq t \leq t_e$; t_e – время окончания кристаллизации ($x(t_e) \approx 0,99$).

Параметры I , R_c , u , входящие в уравнение (1), определяли в рамках формализма классической теории кристаллизации [9, 10], используя экспериментальные температурные зависимости вязкости переохлажденного расплава $\eta(T)$, а также разности свободных энергий Гиббса между жидкой и кристаллической фазами $\Delta G(T)$ из работы [11]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{D^* \cdot T_0}{T - T_0}\right), \quad (2)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H_m \cdot \frac{\Delta T}{T_m} + \int_{T_m}^T \Delta C_p(T') dT' - T \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p(T')}{T'} dT', \quad (3)$$

где $\eta_0 = 3 \cdot 10^5$ Па·с, $D^* = 22,1$; $T_0 = 260$ К;
 $\Delta H_m = 8,65 \cdot 10^3$ Дж/моль; $T_m = 730$ К;
 $\Delta C_p(T) = 0,01752 \cdot T + 1,8 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-2} - 1,02 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$;
 $\Delta T = T_m - T$.

При расчетах частоты образования кристаллических зародышей в условиях быстрого охлаждения расплава вводили поправку, учитывающую нестационарный характер распределения гетерофазных флуктуаций по размерам [10, 12]. Величину удельной свободной энергии границы кристалл-расплав σ оценивали по методике работы [13]. Соответствующее значение σ составляло $68 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Результаты модельных расчетов и их анализ

Результаты согласованного решения тепловой и кинетической задач получали в виде зависимостей от времени t температуры $T(t)$, доли превращенного объема $x(t)$, числа кристаллов в единице объема $N(t)$ и их средних размеров $\bar{R}(t)$ для слоев расплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ толщиной от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-2}$ м. Помимо этого определяли скорость охлаждения v_m при температуре плавления сплава T_m , общую длительность процесса t_e , соответствующие этому моменту значения x_e , N_e , \bar{R}_e , а также критические значения параметра l , которые задают условия формирования полностью закристаллизованных структур l_C ($x_e \approx 0,99$), условно аморфных структур, характерных для металлических стекол l_{MG} ($x_e \approx 10^{-2}$), и истинно аморфных состояний, лишенных включений «закалочных зародышей» l_A ($N_e < 1$).

Согласно полученным расчетным данным, которые выборочно представлены на рис. 1, в зависимости от величины l , затвердевание исследуемых слоев осуществляется под влиянием различных температурных режимов, которые предопределяют вариации конечного структурного состояния сплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$.

Если толщина слоев превышает критический уровень $l_C = 9 \cdot 10^{-3}$ м, то расчетами фиксируются кривые $T(t)$, состоящие из двух участков: протяженного начального участка охлаждения расплава и участка резкого подъема температуры (рис. 1, c). Это означает, что в слоях толщиной $l \geq l_C$ поток скрытой теплоты превращения на заключительном этапе кристаллизации превышает тепловой поток, отводимый в стенки изложницы. В свою очередь, изменение температурного режима процесса от охлаждения до нагрева сопровождается резким уменьшением частоты зарождения и ускорением роста кристаллов.

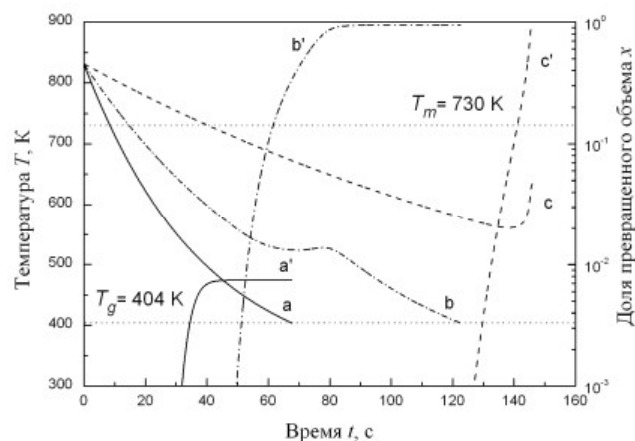


Рис. 1. Расчетные зависимости от времени температуры (a, b, c) и доли закристаллизованного объема (a', b', c') для слоев сплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ толщиной 6 мм (a, a'), 8,8 мм (b, b') и 20 мм (c, c') / The calculated time dependences of the temperature (a, b, c) and the fraction of the crystallized volume (a', b', c') for the layers of the $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ alloy with thickness 6 mm (a, a'), 8.8 mm (b, b') and 20 mm (c, c')

В частности, в слое толщиной $l = 2 \cdot 10^{-2}$ м (рис. 1, c) на рекалесцентном участке зависимости $T(t)$ значения параметров l и u изменяются в пределах от $\sim 7 \cdot 10^{13}$ м³·с⁻¹ практически до 0 и от $\sim 6 \cdot 10^{-7}$ м/с до $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ м/с, соответственно. Следствием подобного изменения кинетических параметров кристаллизации является ускорение процесса и формирование поликристаллического строения со средними размерами кристаллов \bar{R}_e от 3,5 мкм (при $l = 2 \cdot 10^{-2}$ м) до 20 мкм (при $l = 9 \cdot 10^{-3}$ м). Таким образом, критическое значение l_C варьируемого параметра модели имеет смысл минимальной толщины отливок исследуемого сплава, которые затвердевают с образованием микрокристаллической структуры (рис. 2).

При уменьшении толщины слоев расплава относительно критического уровня l_C соотношение конкурирующих тепловых потоков изменяется в пользу потока, отводимого в стенки изложницы или массивную подложку. В результате на зависимостях $T(t)$ исчезают рекалесцентные участки, и они демонстрируют ступенчатое (рис. 1, b) или непрерывное (рис. 1, a) снижение температуры вплоть до температуры стеклования T_g сплава, что свидетельствует о создании условий для формирования в продуктах ЗЖС аморфной структурной составляющей. В слоях различной толщины ее относительное количество изменяется в зависимости от доли объема x_e , кристаллизующегося за время охлаждения от T_m до T_g . От толщины слоев зависят также объемная плотность N_e и средние размеры \bar{R}_e кристаллов. Анализ численных значений x_e , N_e и \bar{R}_e позволяет

определить интервалы изменения толщины слоев, в пределах которых формируются структуры следующих типов: аморфно-кристаллические, условно аморфные с включениями «закалочных зародышей» и истинно аморфные.

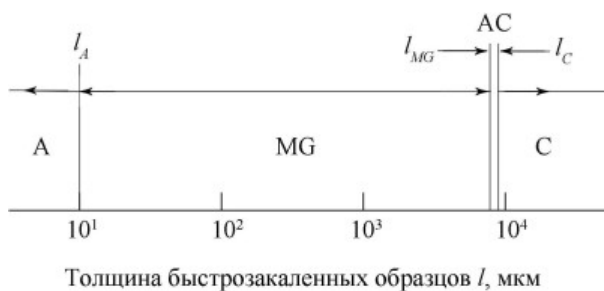


Рис. 2. Классификационная шкала структурных состояний, фиксируемых в быстроохлажденных образцах сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$: A – истинно аморфное; MG – металлическое стекло; AC – аморфно-кристаллическое; C – поликристаллическое /
The classification scale of the structural states fixed in the rapidly quenched samples of the $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ alloy: A – truly amorphous; MG – metal glass; AC – amorphous-crystalline; C – polycrystalline

Аморфно-кристаллические структуры фиксируются в относительно узком диапазоне значений $l_{MG} < l < l_C$, где $l_{MG} = 7,35 \cdot 10^{-3}$ м (рис. 2). В структурах данного типа доля превращенного объема x_e изменяется в пределах $10^{-2} - 0,99$, т.е. наличие кристаллической составляющей в быстроохлажденных образцах находит отражение в картинах дифракции рентгеновских лучей. Согласно результатам расчетного анализа, с ростом толщины слоев объемная плотность кристаллов N_e возрастает от $\sim 4,4 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-3}$ до $\sim 3,0 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-3}$, а их средние размеры \bar{R}_e увеличиваются от 8 до 24 мкм.

Слои расплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ толщиной $l_A < l \leq l_{MG}$ затвердевают с образованием условно аморфных структур, являющихся общепринятой моделью строения металлических стекол (рис. 2). Они содержат ничтожно малую ($\leq 10^{-2}$) долю превращенного объема в виде включений «закалочных зародышей», которые не выявляются рентгенографически. При уменьшении l в указанных пределах число кристаллов N_e , образующихся за время охлаждения в единичном объеме, уменьшается от $\sim 4,4 \cdot 10^{12}$ до значений, меньших 1, а их средние размеры \bar{R}_e снижаются от ~ 8 до 0,04 мкм. Отсюда следует, что нижняя граница интервала расчетного выявления условно аморфных структур l_A имеет смысл максимальной толщины слоев расплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, в которой процессы кристаллизации полностью подавляются и, следовательно, фиксируется истинно аморфное состояние. Полученное расчетами значение $l_A = 10$ мкм (рис 2),

по данным [4] соответствует скорости охлаждения $v_m \approx 1,3 \cdot 10^7 \text{ К/с}$.

Вывод о принципиальной возможности и условиях полного подавления кристаллизации при закалке из жидкого состояния сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ является новым научным результатом, который требует специального обоснования. В соответствии с предложенной моделью процессов формирования структуры металлических сплавов в условиях закалки из жидкого состояния, возможными вариантами строения быстроохлажденных фольг или отливок являются микрокристаллические, частично закристаллизованные (аморфно-кристаллические), условно и истинно аморфные структуры. Для идентификации названных структурных состояний используются численные значения доли закристаллизованного объема x_e , объемной плотности N_e и средних размеров кристаллов \bar{R}_e , которые соответствуют моменту t_e окончания кристаллизации или достижения расплавом температуры стеклования T_g . Критериями, характеризующими условия получения того или иного состояния, служат критические значения толщины слоя расплава l и соответствующие скорости охлаждения v_m .

В частности, полностью и частично кристаллизующиеся слои различаются величиной параметра x_e , который, соответственно, составляет 0,99 либо изменяется в пределах 0,01 – 0,99. Переход от аморфно-кристаллических к условно аморфным структурам знаменует снижение параметра x_e относительно уровня 10^{-2} . Согласно данным работы [2], выполнение условия $x_e \leq 10^{-2}$ означает подавление процессов роста кристаллов при сохранении действия механизма зародышеобразования. Отсюда следует, что основной количественной характеристикой структуры продуктов ЗЖС, в которых объемная доля кристаллической составляющей не превышает 10^{-2} , является число кристаллов N_e , образующихся в единичном объеме за все время охлаждения расплава. Очевидно, что истинно аморфное состояние фиксируется, если $N_e < 1$. Поскольку параметр N_e определяется частотой зародышеобразования, то для объяснения выявленной расчетами склонности сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ к полному подавлению кристаллизации на рис. 3 сравниваются зависимости частоты зарождения от приведенного переохлаждения $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ для исследуемого сплава и чистого Al, который кристаллизуется при любых значениях v_m .

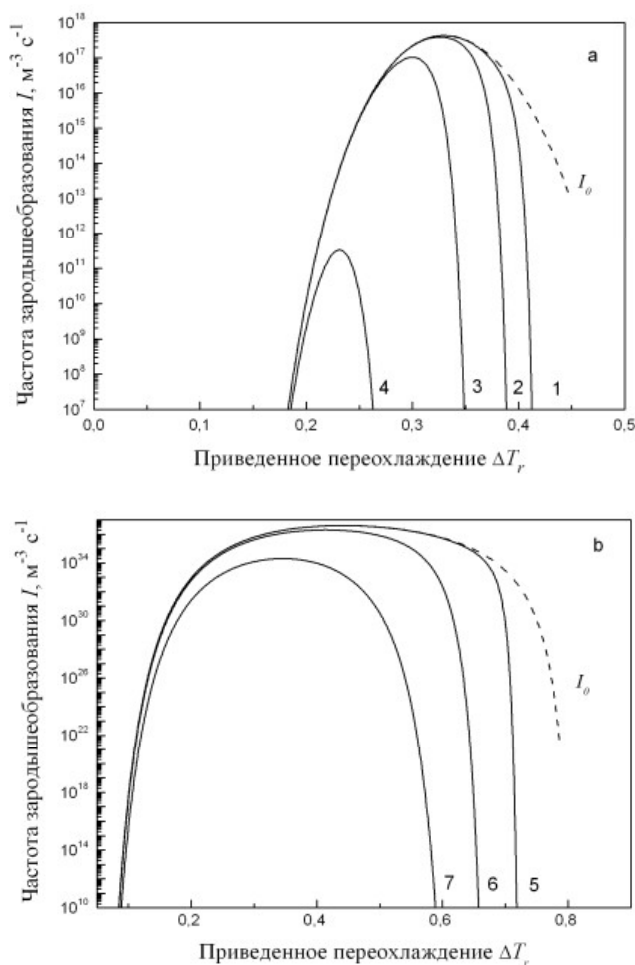


Рис. 3. Зависимости частоты стационарного (пунктир) и нестационарного (сплошные линии) зарождения от приведенного переохлаждения для сплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ (а) и Al (б), закаленных из жидкого состояния со скоростями охлаждения (K/c): 1 – 34; 2 – 977; 3 – $4,7 \cdot 10^4$; 4 – $1,3 \cdot 10^7$; 5 – 10^{10} ; 6 – 10^{12} ; 7 – 10^{13}

Dependences of the stationary (dashed) and nonstationary (solid lines) nucleation frequencies on the reduced supercooling for the $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ alloy (a) and Al (b) quenched from the liquid state with the cooling rates (K/s): 1 – 34; 2 – 977; 3 – $4,7 \cdot 10^4$; 4 – $1,3 \cdot 10^7$; 5 – 10^{10} ; 6 – 10^{12} ; 7 – 10^{13}

Как видно из рис. 3, исследуемый сплав на основе Mg отличается от чистого металла – Al, выбранного для сравнения, несоизмеримо меньшими максимальными значениями стационарной частоты зарождения I_0 , которые, к тому же располагаются при меньших значениях ΔT_r . Обе отмеченные особенности зависимостей $I_0(\Delta T_r)$ способствуют уменьшению параметра N_e . Тем не менее, названные параметры не являются достаточными для выполнения условия $N_e < 1$.

Дополнительно к зависимостям $I_0(\Delta T_r)$ рассчитывали аналогичные графики для частоты нестационарного зарождения I . В расчетах данной серии учитывали эффект замедления процессов образования центров кристаллизации, обусловленный тем, что при больших скоростях охлаждения в объеме слоев расплава не успевает устанавливаться стационарное распределение гетерофазных флуктуаций по размерам. Анализ полученных зависимостей $I(\Delta T_r)$ для сплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ (рис. 3, а) свидетельствует, что с ростом скорости охлаждения от ~ 34 K/c (кривая 1) до $\sim 1,3 \cdot 10^7$ K/c (кривая 4) максимальные значения параметра I снижаются от $\sim 10^{18} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ до $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при согласованном смещении максимумов в сторону меньших значений ΔT_r (от 0,33 до 0,23). В результате подобной трансформации зависимостей $I(\Delta T_r)$ при скорости охлаждения $1,3 \cdot 10^7$ K/c процессы зарождения кристаллов подавляются ($N_e < 1$) и фиксируется истинно аморфное состояние. Следовательно, основной причиной, обеспечивающей возможность некристаллического затвердевания сплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, является высокая чувствительность зависимостей $I(\Delta T_r)$ к режиму закалки из жидкого состояния.

В отличие от сплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, процессы нестационарного зарождения в слоях Al начинают ощутимо замедляться только при скоростях охлаждения $\sim 10^{13}$ K/c (кривая 7 на рис. 3б), которые превышают максимальные значения v_m для всех известных методов ЗЖС. Поэтому Al, как и большинство других чистых металлов, относится к материалам с предельно низкой стеклообразующей способностью.

Выводы.

1. Методом согласованного численного решения уравнений теплопроводности и кинетики кристаллизации показано, что при быстром охлаждении слоев расплава $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ толщиной от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-2}$ м создаются условия для формирования широкого набора структурных состояний, включающего поликристаллические, частично закристаллизованные, условно и истинно аморфные структуры.

2. Определены критические значения толщины и скорости охлаждения слоев расплава, которые обеспечивают формирование выявленных расчетами структур разных типов.

3. Установлено, что основным фактором, повышающим склонность расплавов к полному подавлению кристаллизации, является замедление процесса зародышеобразования с ростом скорости охлаждения, которое обусловлено эффектом нестационарного распределения гетерофазных флуктуаций по размерам.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Глезер А.М. Нанокристаллы, закаленные из расплава / [А.М. Глезер, Е.И. Пермякова]. – М.: Физматлит, 2012. – 360 с.
2. Лысенко А.Б. Кинетический критерий склонности металлических расплавов к аморфизации / А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко // Металлофиз. новейшие технол. – 2009. – Т. 31, №10. – С. 1311 – 1320.
3. Is $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{30}$ a bulk glass-forming alloy? / J.Z. Jianga, J. Saida, H. Kato, T. Ohsuna, A. Inoue // J. Appl. Phys. Letters. – 2003. – Vol. 82, No 23. – P. 4041 – 4043.
4. Лысенко А.Б. Расчет скорости охлаждения при закалке сплавов из жидкого состояния / А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец // Физика и техника высоких давлений. – 2004. – Т. 14, №1. – С. 44 – 53.
5. Лыков А.В. Теория теплопроводности / [А.В. Лыков]. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.
6. Solidification of metals under melt quenching conditions / A.B. Lysenko, G.V. Borisova, O.L. Kravets, A.A. Lysenko // Phys. Met. Metallogr. – 2008. – Vol. 106, No 5. – P. 435 – 443.
7. Кинетика кристаллизации объемно-аморфизирующегося сплава $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$ в условиях кокильного литья / А.Б. Лысенко, О.Л. Косинская, С.В. Губарев, Т.В. Калинина // Металлофиз. новейшие технол. – 2014. – Т. 36, № 10. – С. 1411 – 1425.
8. Лысенко А.Б. Кинетическая модель массовой кристаллизации в приближении эффективных скоростей зарождения и роста кристаллов / А.Б. Лысенко // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. Вип. 18. – 2011. – Т.10, №2. – С. 3 – 11.
9. Овсиенко Д.Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава / Д.Е. Овсиенко. – Киев: Наукова думка, 1994. – 254 с.
10. Скрипов В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / [В.П. Скрипов, В.П. Коверда]. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
11. Busch R. Thermodynamiks and kinetics of the $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ bulk metallic glass forming liquid / R. Busch, W. Lin, W.L. Johnson // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 83, No 8. – P. 4134 – 4141.
12. Conditions of crystal nucleation processes suppression at the quenching from a liquid state / A.B. Lysenko, I.V. Zagorulko, T.V. Kalinina, A.A. Kazantseva / Physics and Chemistry of Solid State. – 2013. – Vol. 14, No 4. – P. 886 – 890.
13. Mondal K. On prediction of solid-liquid interfacial energy of glass forming from homogeneous nucleation theory / K. Mondal, B.S. Murty // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – Vols. 454 – 455. – P. 654 – 661.

REFERENCES

1. Glezer A.M. and Permyakova E.I. *Nanokristally, zakalennyye iz rasplava* [Nanocrystals hardened from a melt]. Moscow: Fizmatlit, 2012, 360 p. (in Russian).
2. Lysenko A.B., Kravets O.L. and Lysenko A.A. *Kineticheskiy kriteriy sklonnosti metallicheskih rasplavov k amorfizatsii* [Kinetic criterion of the propensity of metal melts to amorphization]. *Metallofiz. noveyskiye tekhnol.* [Metallophysics and the newest technologies]. 2009, Vol. 31, no 10, pp. 1311 – 1320. (in Russian).
3. Jianga J.Z., Saida J., Kato H., Ohsuna T. and Inoue A. *Is $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{30}$ a bulk glass-forming alloy?* J. Appl. Phys. Letters., 2003, Vol. 82, no 23, pp. 4041 – 4043.
4. Lysenko A.B., Borisova G.V. and Kravets O.L. *Raschet skorosti okhlazhdeniya pri zakalke spлавov iz zhidkogo sostoyaniya* [Calculation of the cooling rate during quenching of alloys from the liquid state], *Fizika i tekhnika vysokiy davleniy* [High-pressure physics and technology]. 2004, Vol. 14, no 1, pp. 44 – 53. (in Russian).
5. Lykov A.V. *Teoriya teploprovodnosti* [Theory of heat conductivity]. M.: Vysshaya shkola, 1967, 600 p. (in Russian).
6. Lysenko A.B., Borisova G.V., Kravets O.L. and Lysenko A.A. *Solidification of metals under melt quenching conditions*. Phys. Met. Metallogr., 2008, Vol. 106, no 5, pp. 435 – 443.
7. Lysenko A.B., Kosinskaya O.L., Gubarev S.V. and Kalinina T.V. *Kinetika kristallizatsii ob"yemno-amorfiziruyushchegosya splava $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$ v usloviyakh kokil'nogo lit'ya* [Kinetics of crystallization of the volume-amorphized alloy $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$ under the conditions of forging casting]. *Metallofiz. noveyskiye tekhnol.* [Metallophysics and the newest technologies]. 2014, Vol. 36, n 10, pp. 1411 – 1425. (in Russian).
8. Lysenko A.B. *Kineticheskaya model' massovoy kristallizatsii v priblizhenii effektivnykh skorostey zarozhdeniya i rosta kristallov* [Kinetic model of mass crystallization in the approximation of effective rates of nucleation and growth of crystal]. *Visnik Dnipropetrovskogo universitetu. Fizika. Radioelektronika* – [Bulletin of Dnepropetrovsk University. Physics. Radioelectronics]. 2011, Vol.10, no. 2, pp. 3 – 11. (in Russian).
9. Ovsienko D.Ye. *Zarozhdeniye i rost kristallov iz rasplava* [Nucleation and growth of crystals from a melt]. Kiev: Naukova Dumka, 1994, 254 p.
10. Skripov V.P. and Koverda V.P. *Spontannaya kristallizatsiya pereokhlazhdennykh zhidkostey* [Spontaneous crystallization of supercooled liquids]. M.: Nauka, 1984, 232 p. (in Russian).

11. Busch R., Lin W. and Johnson W.L. *Thermodynamiks and kinetics of the $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ bulk metallic glass forming liquid*. J. Appl. Phys., 1998, Vol. 83, no 8, pp. 4134 – 4141.
12. Lysenko A.B., Zagorulko I.V., Kalinina T.V. and Kazantseva A.A. *Conditions of crystal nucleation processes suppression at the quenching from a liquid state.* / Physics and Chemistry of Solid State, 2013, Vol. 14, no 4, pp. 886 – 890.
13. Mondal K. and Murty B.S. *On prediction of solid-liquid interfacial energy of glass forming from homogeneous nucleation theory*. Mater. Sci. Eng. A., 2007, Vols. 454 – 455, pp. 654 – 661.

Стаття рекомендована до публікації д-ром. фіз.-мат. наук, проф. В.Ф. Башевим (Україна)