

PACS: 64.60.Mu, 81.30.Hd

А.Б. Лысенко¹, О.Л. Кравец¹, А.А. Лысенко²

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ НЕОДИМА В УСЛОВИЯХ ЗАКАЛКИ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

¹Днепродзержинский государственный технический университет
ул. Днепростроевская, 2, г. Днепродзержинск, 51918, Украина
E-mail: ablysenko@ukr.net

²Днепропетровский национальный университет
ул. Научная 13, г. Днепропетровск, 49050, Украина

Исследованы структура, механизм и кинетика формирования метастабильной μ -модификации неодима, которая фиксируется в быстрозакаленных фольгах толщиной менее 60 μm . Установлено, что μ -Nd имеет семислойную гексагональную (7R) решетку с чередованием плотноупакованных атомных слоев ABCABAC... и образуется вследствие частичного политипного превращения равновесной α -модификации, ведущей кристаллизацию при глубоких переохлаждениях расплава. С использованием предложенной в работе модели выполнен численный анализ кинетики кристаллизации двух равновесных (α , β) модификаций Nd, участвующих в процессе зарождения, и метастабильной μ -модификации, которая конкурирует с α -Nd на стадии роста кристаллов в условиях закалки из жидкого состояния. Достигнуто хорошее согласие результатов моделирования с экспериментальными данными при физически разумном значении разности термодинамических потенциалов между α - и μ -фазами неодима.

Введение

Для изучения закономерностей образования метастабильных кристаллических фаз при быстром охлаждении (закалке) расплавов удобными объектами являются полиморфные металлы с относительно узкими интервалами устойчивости высокотемпературных модификаций. К их числу, в частности, относятся редкоземельные элементы цериевой группы (La, Ce, Pr, Nd), которые кристаллизуются в модификации с ОЦК-структурой, а при температурах на 60–160 К ниже точки плавления испытывают полиморфные превращения в фазы с плотнейшей атомной упаковкой [1]. При закалке из жидкого состояния достигаются глубокие (200–400 К) переохлаждения расплава [2] и, следовательно, кристаллизация рассматриваемых металлов происходит в

условиях конкуренции двух равновесных модификаций, результатом которой может быть формирование метастабильных фаз.

Действительно, как показано в [3], в структуре быстрозакаленных фольг La, Ce и Pr наряду с ГЦК-модификациями были обнаружены метастабильные фазы, имеющие $7R$ -решетку с чередованием атомных слоев $ABACABC...$. Образование семислойных модификаций La, Ce и Pr было объяснено накоплением периодически расположенных дефектов упаковки внедрения в процессе роста кристаллов ГЦК-фазы.

В отличие от трех первых лантаноидов низкотемпературная α -модификация Nd имеет не трехслойную ГЦК-структуру, а четырехслойную, хотя во всех иных отношениях он аналогичен перечисленным выше элементам. В связи с этим представлялось интересным экспериментально изучить влияние скорости охлаждения на структуру неодима и проанализировать механизм и кинетику структурообразования, что и являлось целью настоящей работы.

2. Методика экспериментов

Исследуемые образцы готовили методом впрыскивания сжатым аргоном небольших (~ 50 – 100 mg) капель жидкого металла, перегретого на 100 K выше точки плавления, на внутреннюю поверхность вращающегося (3000 – 8000 rpm) бронзового цилиндра. Варьируя скорость вращения цилиндра и давление эжекции, получали фольги толщиной l от 150 до 30 μm , а также отдельные нитевидные фрагменты («усы»), толщина которых не превышала 10 μm . Скорости охлаждения ν быстрозакаленных образцов, оцененные по их толщине [4], лежали в пределах $2.4 \cdot 10^4$ – $1.3 \cdot 10^7$ K/s.

Структурные исследования фольг были проведены на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении, рентгенограммы «усов» снимали в цилиндрической камере РКУ-114М в фильтрованном $\text{Cr } K_\alpha$ -излучении. Фазовый состав образцов определяли сравнением их рентгеновских дифракционных спектров с данными картотеки ASTM и с теоретически рассчитанными рентгенограммами равновесных и предполагаемых метастабильных фаз. Для оценки термической устойчивости неравновесных структур быстроохлажденные фольги подвергали изохрональным (0.5 h) отжигам в вакууме при температурах от 323 до 600 K.

3. Результаты экспериментальных исследований и их анализ

Как следует из представленных на рис. 1 экспериментальных и расчетных рентгеновских дифракционных спектров, образцы Nd, вырезанные из слитка, имеют структуру равновесной α -модификации с двойной гексагональной компактной (ДГК) решеткой типа α -La (рис. 1, а, б). Аналогичный вид имеют и дифрактограммы фольг, закристаллизованных при скоростях охлаждения $\leq 10^5$ K/s (толщиной ≥ 70 μm). Однако на дифрактограммах более тонких фольг наряду с линиями α -Nd появляются дополнительные максимумы, от-

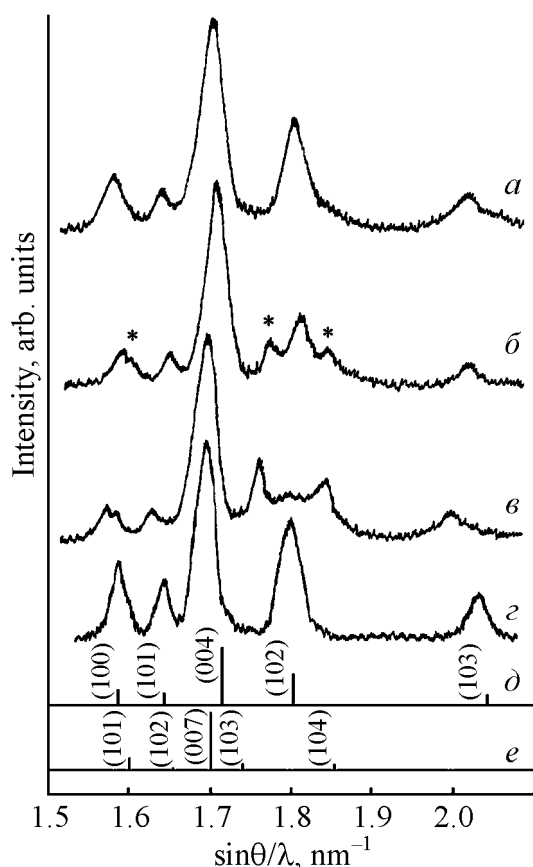


Рис. 1. Экспериментальные (а–г) и расчетные (д, е) рентгеновские дифракционные спектры неодима: а – образец, вырезанный из слитка; б, в – закалка из жидкого состояния со скоростями охлаждения $\sim 5 \cdot 10^5$ K/s (б) и $\sim 3 \cdot 10^6$ K/s (в); г – нагрев быстроохлажденных ($v \approx 3 \cdot 10^6$ K/s) фольг до 523 K; д – α -Nd; е – μ -Nd

рис. 2. Как видно из представленных зависимостей, рентгенографически μ -фаза обнаруживается в структуре фольг, закристаллизованных при скорости охлаждения $\sim 2 \cdot 10^5$ K/s. Далее в относительно узком $((2-6) \cdot 10^5$ K/s) интервале значений v ее доля x_μ быстро возрастает, после чего темп прироста величины x_μ снижается. Однако даже в образцах, охлажденных с максимальной скоростью $\sim 1.3 \cdot 10^7$ K/s, однофазная структура μ -Nd получена не была. В условиях изохрональных отжигов относительное количество μ -фазы начинает уменьшаться при температуре 373 K, и в структуре образцов, отожженных при 523 K, присутствует только α -модификация.

Сходство дифракционных картин α - и μ -Nd (рис. 1,а,в), а также результаты анализа структуры быстроохлажденных образцов La, Ce и Pr [3] позволили предположить, что структура μ -Nd имеет политипную природу [5] и отличается от структуры равновесной α -модификации последовательностью чередования

меченные на рис. 1,б звездочками, которые не принадлежат равновесной β (ОЦК)-модификации. При дальнейшем увеличении скорости охлаждения относительная интенсивность дополнительных линий возрастает (рис. 1,в). С другой стороны, последующий отжиг быстроохлажденных фольг приводит к уменьшению интенсивности дополнительных дифракционных максимумов, и дифрактограмма образца, отожженного при 523 K, приобретает вид, характерный для однофазного (α) равновесного состояния (рис.1,г,д).

Результаты выполненных исследований свидетельствуют, что закалка из жидкого состояния со скоростями охлаждения более 10^5 K/s приводит к формированию метастабильной модификации неодима (μ -Nd), которая при последующем нагреве превращается в равновесную α -модификацию. В обобщенном виде результаты количественного рентгеновского анализа образцов Nd в зависимости от скорости закалки и температуры последующих отжигов изображены на

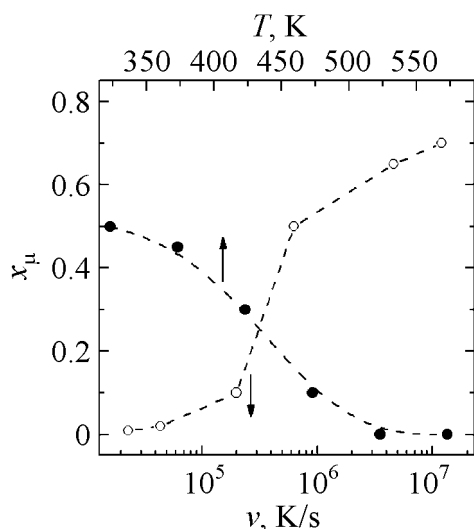


Рис. 2. Зависимости относительного количества x_μ метастабильной модификации Nd в структуре быстро закаленных фольг от скорости охлаждения ν (—○—) и температуры T изохрональных отжигов фольг толщины $l = 40 \text{ мкм}$ (—●—)

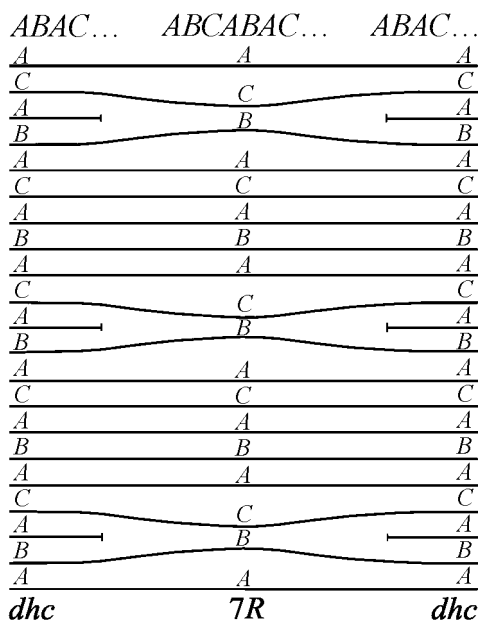


Рис. 3. Схема перестройки ДГК-решетки α -Nd в $7R$ -решетку метастабильной μ -модификации

(ДУ₋). Этот эффект эквивалентен удалению из ДГК-решетки одной из атомных плоскостей, в результате чего в месте залегания ДУ₋ изменяется порядок чередования плотноупакованных слоев. В частности, как показано на рис. 3, экспе-

плотнупакованных слоев. Поэтому для расшифровки структуры μ -Nd были проведены расчеты дифракционных картин гексагональных плотноупакованных структур с числом слоев N , большим, чем в решетке α -Nd, а именно от 5 до 12. Координаты базисных атомов и периоды элементарных ячеек моделируемых N -слойных структур (NR) задавали по методике, изложенной в работе [3]. Расчеты показали, что наиболее вероятной является модель $7R$ -решетки с чередованием плотноупакованных атомных слоев *ABACABAC...* и периодами $a_\mu = 0.3650 \text{ nm}$, $c_\mu = 2.0629 \text{ nm}$. Как видно из рис. 1, все детали дифракционных картин быстро закаленных фольг Nd хорошо описываются суперпозицией расчетных рентгенограмм α - и μ -модификаций.

Анализ вероятных механизмов формирования метастабильной модификации Nd показал, что ДГК-решетка базовой α -фазы не может быть преобразована в $7R$ -решетку путем накопления и упорядочения дефектов упаковки внедрения, как это было установлено применительно к La, Ce и Pr [3], у которых структурообразующие фазы имеют ГЦК-решетку. Поэтому было высказано предположение, что наиболее вероятной причиной превращения ДГК $\rightarrow 7R$ может служить увеличение концентрации вакансий, которые возникают при больших скоростях роста кристаллов [6] и скапливаются в плотноупакованных плоскостях в виде дисков. По достижению дисками определенных критических размеров они схлопываются с образованием в решетке материнской фазы дефектов упаковки вычитания

риментально наблюдаемая решетка с упаковкой $7R$ формируется, если дефекты упаковки вычитания располагаются через 7 атомных слоев. При этом в участках, смежных с $7R$ -решеткой, сохраняется четырехслойная упаковка, характерная для равновесной α -модификации Nd, т.е. приведенная на рис. 3 схема предсказывает возможность получения кристаллов неодима с двумя типами упаковки – равновесной (четырёхслойной) и метастабильной (семи-слойной), относительные количества которых зависят от концентрации ДУ...

4. Кинетический анализ процессов формирования μ -Nd

Согласно описанному выше механизму формирования μ -Nd при больших скоростях охлаждения расплава роль фазы, ведущей кристаллизацию, переходит от высокотемпературной β -модификации с ОЦК-решеткой к плотноупакованной (ДГК) α -модификации. В процессе роста кристаллов α -фазы в них образуются дефекты упаковки, что вызывает локальные политипные превращения ДГК $\rightarrow 7R$ в тех участках α -фазы, где достигается необходимая для подобной перестройки концентрация ДУ... В результате действия описанного механизма образуются комбинированные $\alpha\mu$ -кристаллы, состоящие из чередующихся фрагментов с упаковками ДГК и $7R$. Основываясь на этих представлениях, построим кинетическую модель процесса.

С этой целью используем кинетическое уравнение массовой кристаллизации [7], модифицированное с учетом рассмотренных особенностей процесса структурообразования. Очевидно, что в переохлажденном расплаве на стадии зародышеобразования конкурируют равновесные α - и β -модификации Nd. Возникающие центры кристаллизации β -Nd при последующем росте формируют долю превращенного объема x_β , которая может быть найдена с помощью уравнения вида [7]:

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

где t_m – время перехода расплава в переохлажденное состояние; x_L – объемная доля расплава; I_β , R_c^β , u_β – частота зарождения, радиус критического зародыша и скорость роста кристаллов β -фазы; t , t' , t'' – текущие моменты времени $t_m \leq t' \leq t'' \leq t$.

Далее предположим, что образовавшиеся на стадии зарождения центры кристаллизации α -фазы со временем превращаются в комбинированные $\alpha\mu$ -кристаллы, эффективная скорость роста которых зависит как от величины x_L , так и от вероятности q_μ трансформации кристаллической решетки ДГК $\rightarrow 7R$:

$$u_{\text{eff}}^{\alpha\mu} = x_L [(1 - q_\mu) u_\alpha + q_\mu u_\mu] = u_{\text{eff}}^\alpha + u_{\text{eff}}^\mu, \quad (2)$$

где u_α , u_μ и u_{eff}^α , u_{eff}^μ – соответственно физические и эффективные скорости роста α - и μ -политипов.

В таком случае доля объема, закристаллизовавшегося на момент t путем комбинированного роста плотноупакованных центров, составляет:

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

где $t_{L\alpha}$ – время возникновения термодинамического стимула для образования центров кристаллизации α -фазы из расплава.

Для оценки вероятности q_{μ} превращения ДГК $\rightarrow 7R$ предположим, что она пропорциональна концентрации ДУ $_{-}$, которая, в свою очередь, зависит от скорости охлаждения, а следовательно, и от толщины исследуемых слоев l . Зависимость $q_{\mu}(l)$ задавали в виде

$$q_{\mu} = \exp(-l/l_c), \quad (4)$$

где l_c – критическая толщина фольг, в которых может формироваться μ -фаза. Поскольку согласно результатам рентгеноструктурного анализа дифракционные признаки μ -Nd исчезают в фольгах толщиной более 60 μm , в модельных расчетах использовали именно это значение l_c .

Разность свободных энергий $\Delta G_{L\beta}$ между расплавом и кристаллами β -Nd, входящую в выражения для $I_{\beta}(t)$, $R_c^{\beta}(t)$ и $u_{\beta}(t)$ [8], рассчитывали с помощью общего уравнения, записанного в предположении линейной температурной зависимости разности теплоемкостей жидкой и твердой фаз:

$$\Delta G_{L\beta} = \Delta H_m \frac{\Delta T_-}{T_m} - \Delta a \left(\Delta T_- - T \ln \frac{T_m}{T} \right) - \frac{\Delta b}{2} (\Delta T_-)^2, \quad (5)$$

где T_m и ΔH_m – соответственно температура и теплота плавления Nd; $\Delta T_- = T_m - T$ – переохлаждение расплава; $\Delta a = a_L - a_S$, $\Delta b = b_L - b_S$ (a_L , b_L , a_S , b_S – постоянные, определяющие температурные зависимости удельной теплоемкости металла в жидком (L) и твердом (S) состояниях).

Для расчета термодинамического стимула кристаллизации α -Nd ($\Delta G_{L\alpha}$) использовали соотношение

$$\Delta G_{L\alpha} = \Delta G_{L\beta} - \Delta G_{\alpha\beta}, \quad (6)$$

где $\Delta G_{\alpha\beta}$ – разность свободных энергий α - и β -модификаций Nd.

В свою очередь, величину $\Delta G_{\alpha\beta}$ рассчитывали с помощью выражения, подобного (5), через значения температуры $T_{\alpha\beta}$ и теплоты $\Delta H_{\alpha\beta}$ полиморфного превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$, а также коэффициентов a_{α} , b_{α} , a_{β} , b_{β} температурных зависимостей удельных теплоемкостей α - и β -Nd.

Ввиду отсутствия соответствующих констант для μ -Nd термодинамический стимул для роста кристаллов метастабильного политипа рассчитывали в предположении, что свободные энергии α - и μ -фаз отличаются на некоторую постоянную величину $\Delta G_{\mu\alpha}$, которая является параметром модели.

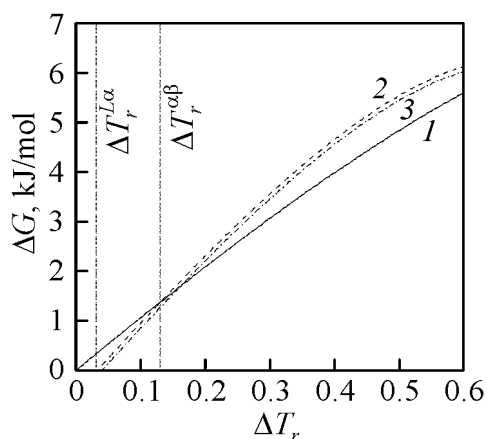


Рис. 4. Зависимости термодинамического стимула кристаллизации различных модификаций Nd от приведенного переохлаждения $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ при $\Delta G_{\mu\alpha} = 100 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$: 1 – β -Nd; 2 – α -Nd; 3 – μ -Nd

Расчеты с использованием констант, приведенных в таблице, показали (рис. 4), что в области переохлаждений, меньших $\Delta T_r^{\alpha\beta} = (T_m - T_{\alpha\beta})/T_m$, в которой термодинамически наиболее выгодным процессом является кристаллизация высокотемпературной β -модификации, начиная с некоторой температуры ($\Delta T_r^{L\alpha}$), возникает термодинамическая движущая сила для зарождения и роста кристаллов α -Nd. Реализация этой возможности определяется соотношением скоростей зарождения I и роста u для α - и β -фаз, значения которых согласно классической теории кристаллизации [8] помимо величины ΔG определяются значениями удельной свободной энергии границы расплав–зародыш σ и вязкости переохлажденного сплава.

Таблица

Значения параметров Nd, использованных в расчетах

Параметр	Источник	Численное значение		Параметр	Источник	Численное значение
		S	L			
$C_p, \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[11]	309	328	$T_m, \text{ K}$	[11]	1297
$k, \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		16.6	20	$T_{\alpha\beta}, \text{ K}$	[14]	1128
$\rho, \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		6908	6688	$T_g, \text{ K}$		311
$a, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[13]	44.6 (β) 30.2 (α)	48.6	$\Delta H_m, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	[11]	10842
$b, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$		$10.4\cdot 10^{-3}$ (α)	$-1.05\cdot 10^{-3}$	$\Delta H_{\alpha\beta}, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	[14]	2987
$\sigma, \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$	[9]	$57\cdot 10^{-3}$ (β) $44\cdot 10^{-3}$ (α)		$A, \text{ Pa}\cdot\text{s}$		$8\cdot 10^{-4}$
$d, \text{ m}$	[11]	$3.64\cdot 10^{-10}$		$B, \text{ K}$		1104.6
				$T_0, \text{ K}$		279.6

Примечание. C_p – удельная теплоемкость, k – теплопроводность, ρ – плотность, d – атомный диаметр.

Значения σ на границе расплава с кристаллами β - и α -фаз рассчитывали по формулам [9] для металлов с различными типами кристаллических решеток: ОЦК (β) и ГК (α). Температурную зависимость вязкости переохлажденного расплава аппроксимировали уравнением Фогеля–Фулчера [10]. Значения постоянных A , B , T_0 , входящих в это уравнение, определяли по двум

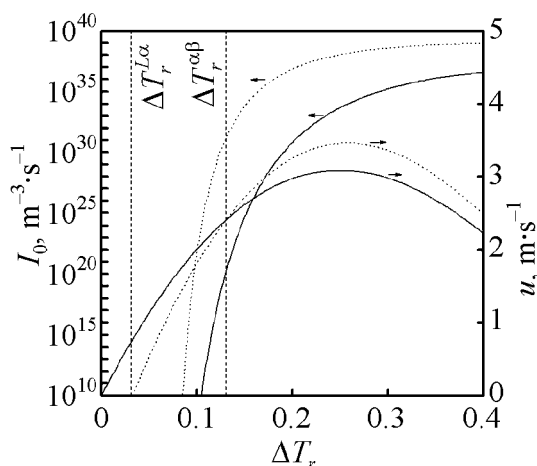


Рис. 5. Зависимости скоростей зарождения I_0 и роста u кристаллов равновесных β - (—) и α -модификаций (····) Nd от приведенного переохлаждения

разования ($I_\alpha > I_\beta$), что повышает ее конкурентоспособность в сравнении с β -Nd. Поэтому даже при сравнительно небольших переохлаждениях расплава роль структурообразующей фазы играет α -Nd, в то время как высокотемпературная β -модификация не оказывает заметного влияния на ход кристаллизации. В частности, расчеты показали, что в диапазоне скоростей охлаждения $2.4 \cdot 10^4$ – $1.3 \cdot 10^7$ K/s фиксируется пренебрежимо малая (от 10^{-20} до 10^{-24}) объемная доля β -фазы, что свидетельствует о доминирующей роли кристаллов α -модификации и политипных $\alpha \rightarrow \mu$ превращений в формировании структуры фольг.

Соотношение равновесной и метастабильной составляющих в объеме комбинированных $\alpha\mu$ -кристаллов зависит от эффективных скоростей роста α - и μ -политипов. В свою очередь, значения u_{eff}^α и u_{eff}^μ определяются относительной толщиной l/l_c затвердевающих слоев (уравнения (2) и (4)) и разностью свободных энергий $\Delta G_{\mu\alpha}$ конкурирующих модификаций.

С целью оценки этого параметра были рассчитаны зависимости от времени эффективных скоростей роста α - и μ -модификаций Nd в слоях толщиной от 1 до 150 μm и значений $\Delta G_{\mu\alpha}$, изменяющихся в пределах от 5 до 200 J·mol $^{-1}$. Расчеты выполняли на временном отрезке от момента $t_{L\alpha}$ возникновения термодинамического стимула кристаллизации α -Nd из расплава до момента t_e окончания превращения ($x_e \approx 0.99$). Для удобства сравнения в качестве аргумента использовали относительное время процесса кристаллизации $t_r = (t - t_{L\alpha}) / (t_e - t_{L\alpha})$. Как видно из рис. 6,а, в слоях малой (1 μm) толщины модель предсказывает более быстрый рост фрагментов с 7R-решеткой μ -Nd. При кристаллизации относительно толстых слоев (100 μm), напротив, создаются условия для преобладающего роста кристаллов α -Nd с ДГК-структурой (рис. 6,б).

значениям вязкости жидких лантаноидов в области температур $T > T_m$ [11] и значению 10^{12} Pa·s при температуре стеклования неодима $T_g = 311$ K, которую оценивали с помощью корреляционной зависимости T_g от теплоты сублимации [12].

Как видно из температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов равновесных модификаций Nd (рис. 5), в интервале переохлаждений $\Delta T_r \leq \Delta T_r^{\alpha\beta}$ имеет место соотношение $u_\beta > u_\alpha$.

Однако плотноупакованная α -фаза характеризуется более высокими значениями частоты зародышеоб-

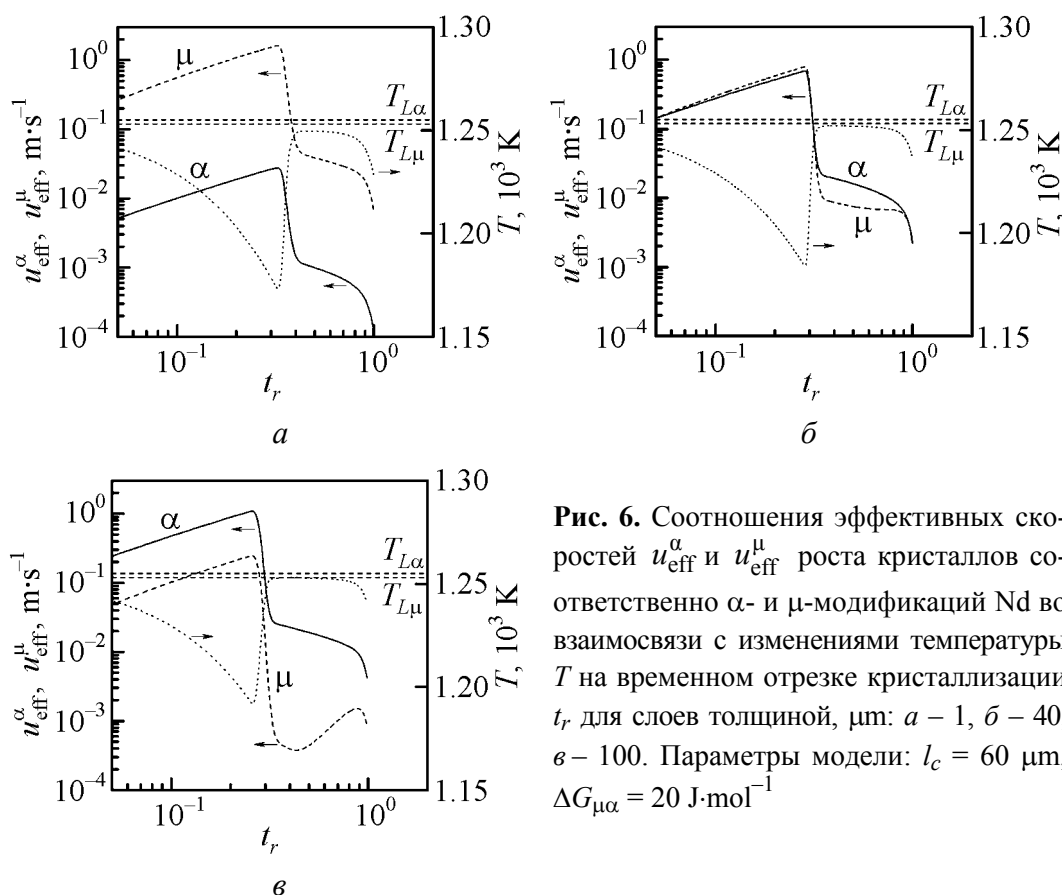


Рис. 6. Соотношения эффективных скоростей u_{eff}^{α} и u_{eff}^{μ} роста кристаллов соответственно α - и μ -модификаций Nd во взаимосвязи с изменениями температуры T на временном отрезке кристаллизации t_r для слоев толщиной, μm : а – 1, б – 40, в – 100. Параметры модели: $l_c = 60 \mu\text{m}$, $\Delta G_{\mu\alpha} = 20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

Как следует из экспериментальных данных (см. рис. 2), равенство долей равновесного и метастабильного политипов Nd в структуре быстроохлажденных образцов достигается при скорости закалки $6.3 \cdot 10^5 \text{ K/s}$ (в фольгах толщиной примерно $37 \mu\text{m}$ [4]). Расчеты эффективных скоростей роста равновесного и метастабильного политипов Nd и долей этих фаз в объеме быстрозакаленных фольг при различных значениях $\Delta G_{\mu\alpha}$ показали, что расчетные данные совпадают с экспериментом при $\Delta G_{\mu\alpha} = 20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (рис. 6,б). Оцененное таким образом значение $\Delta G_{\mu\alpha}$ качественно согласуется с данными [5] относительно малых различий свободных энергий разных политипов металлов. Это позволяет сделать вывод о корректности проведенного в работе анализа механизма и кинетики формирования метастабильной модификации Nd.

5. Выводы

1. Методом рентгеноструктурного анализа в быстрозакаленных фольгах неодима толщиной менее $60 \mu\text{m}$ обнаружена метастабильная модификация (μ -Nd), имеющая $7R$ -решетку с последовательностью укладки плотноупакованных атомных слоев $ABCABAC\dots$.

2. Вероятной причиной образования μ -Nd является политипное превращение, которое происходит вследствие возникновения и упорядоченного

расположения дефектов упаковки вычитания в решетке равновесной α -модификации, ведущей кристаллизацию в условиях закалки из расплава.

3. Предложена оригинальная модель кинетики кристаллизации Nd, согласно которой при закалке из расплава в процессах зарождения конкурируют две равновесные (α и β) модификации металла, а на стадии роста центры кристаллизации α -фазы трансформируются в комбинированные $\alpha\mu$ -кристаллы, состоящие из фрагментов с упаковками ДГК и 7R. Показано, что при значении свободного параметра модели $\Delta G_{\mu\alpha} = 20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ приблизительное равенство относительных количеств α - и μ -фаз достигается в объеме быстрозакаленных фольг толщиной 40 μm , что согласуется с экспериментальными данными.

1. C.J. Altstetter, Metal. Trans. **4**, 2723 (1973).
2. И.С. Мирошниченко, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
3. А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец, ФТВД **15**, № 2, 96 (2005).
4. А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец, ФТВД **14**, № 1, 44 (2004).
5. Б.И. Николлин, Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах, Наукова думка, Киев (1982).
6. H. Jones, Mater. Sci. Eng. **65**, 145 (1984).
7. А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, Г.В. Борисова, ФТВД **17**, № 3, 52 (2007).
8. В.В. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
9. М.П. Дохов, С.Н. Задумкин, в кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел, Наукова думка, Киев (1972), с. 13–20.
10. L. Battezzati, A.L. Greer, Acta metall. **37**, 1791 (1989).
11. К. Дж. Смитлз, Металлы: Справочник, Металлургия, Москва (1980).
12. И.С. Мирошниченко, в сб. научн. трудов: Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов, Днепропетровск (1982), с. 119–128.
13. И.П. Мардыкин, В.И. Кашин, А.А. Вертман, Изв. АН СССР. Металлы № 6, 96 (1972).
14. Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, Металловедение редкоземельных металлов, Наука, Москва (1975).

А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко

МЕХАНІЗМ ТА КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНОЇ МОДИФІКАЦІЇ НЕОДИМУ В УМОВАХ ГАРТУВАННЯ З ЖИДКОГО СТАНУ

Досліджено структуру, механізм і кінетику формування метастабільної μ -модифікації неодиму, яка фіксується у швидкозагартуваних фольгах завтовшки менше 60 μm . Встановлено, що μ -Nd має семишарову гексагональну (7R) решітку з чергуванням щільноупакованих атомних шарів ABCABAC... і утворюється внаслідок часткового політипного перетворення рівноважної α -модифікації, що

проводить кристалізацію при глибоких переохолодженнях розплаву. З використанням запропонованої в роботі моделі виконано чисельний аналіз кінетики кристалізації двох рівноважних (α , β) модифікацій Nd, які беруть участь в процесі зародження, і метастабільної μ -модифікації, яка конкурує з α -Nd на стадії зростання кристалів в умовах гартування із рідкого стану. Досягнуто хорошу згоду результатів моделювання з експериментальними даними при фізично розумному значенні різниці термодинамічних потенціалів між α - і μ -фазами неодиму.

A.B. Lysenko, O.L. Kravets, A.A. Lysenko

THE MECHANISM AND KINETICS OF FORMATION OF NEODYMIUM METASTABLE MODIFICATION IN CONDITIONS OF QUENCHING FROM A LIQUID STATE

Structure, mechanism and kinetics of neodymium metastable μ -modification formation, which is fixed in rapidly quenched foils with thickness less than 60 μm , have been investigated. It has been shown that μ -Nd has seven-layer hexagonal ($7R$) lattice with $ABCABAC...$ close packing sequence of the layers, and it is formed owing to the partial polytype transformation of the equilibrium α -modification, which crystallizes at deep supercoolings of the melt. With use of the proposed model the numerical analysis of crystallization kinetics for two equilibrium (α , β) Nd modifications, participating in the process of nucleation, and metastable μ -modification, which competes with α -Nd at the stage of crystal growth in conditions of quenching from liquid state, has been performed. The good agreement of modeling results with the experimental data has been obtained for the physically reasonable value of difference in the thermodynamic potentials between α - and μ -phases of Nd.

Fig. 1. Experimental (a – z) and calculated (∂ , e) X-ray diffraction spectra of neodymium: a – the specimen cut from an ingot; ∂ , e – the foils quenched from liquid state with cooling rates of $\sim 5 \cdot 10^5$ K/s (∂) and $\sim 3 \cdot 10^6$ K/s (e); z – the foil (e) annealed for 0.5 h at 523 K; ∂ – μ -Nd; e – α -Nd

Fig. 2. Dependences of the relative amount x_μ of metastable μ -Nd in structure of rapidly quenched foils on cooling rate v (–○–) and on temperature T of isochronal annealing of 40 μm -thick foils (–●–)

Fig. 3. Scheme of the crystal lattice rearrangements of the dhc-modification into the $7R$ lattice of metastable μ -modification

Fig. 4. Dependences of thermodynamic driving force for crystallization of various modifications of Nd on reduced supercooling $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ for $\Delta G_{\mu\alpha} = 100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$: 1 – β -Nd; 2 – α -Nd; 3 – μ -Nd

Fig. 5. Dependences of crystal nucleation I_0 and growth u rates of β - (—) and α -Nd (....) versus the reduced supercooling

Fig. 6. Correlation between effective growth rates u_{eff}^α and u_{eff}^μ of crystals of α - and β -modifications of Nd, respectively, and the changes of temperature T versus normalized crystallization time t_r of layers with thickness, μm : a – 1, ∂ – 40, e – 100. Model parameters: $l_c = 60 \text{ } \mu\text{m}$, $\Delta G_{\mu\alpha} = 20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$