

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО–ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

Корнієць Анатолій Васильович



УДК 538.91: 539.32; 539.67

**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ АКУСТИЧНІ ТА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ
ЧИСТОГО ГАФНІЮ, ЦИРКОНІЮ І АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ
ЦИРКОНІЮ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеню
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» Національної академії наук України.

Науковий керівник: кандидат фізико–математичних наук, старший науковий співробітник
Булатов Олександр Сергійович,
Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій Національного наукового центру «Харківський фізико–технічний інститут» НАН України, провідний науковий співробітник.

Офіційні опоненти: доктор фізико–математичних наук, професор
Малихін Сергій Володимирович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізики металів і напівпровідників.

доктор фізико–математичних наук, старший науковий співробітник
Паль-Валь Павло Павлович,
Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, завідувач відділом фізики реальних кристалів.

Захист дисертації відбудеться «___» _____ 2018 р. о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01 Національного наукового центру «Харківський фізико–технічний інститут» НАН України за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1, конференц–зал.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного наукового центру «Харківський фізико–технічний інститут» НАН України за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

Автореферат розісланий «___» _____ 2018 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01



Мануйленко О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Серед проблем сучасної фізики твердого тіла вагоме місце займає питання про акустичні та пружні властивості чистих металів і багатокомпонентних сплавів. В силу того, що модулі пружності відносяться до найважливіших характеристик твердого тіла, що містить пряму інформацію про міжатомну взаємодію, а акустичні властивості виявляють фундаментальний зв'язок (через внутрішнє тертя) між його мікроскопічними та макроскопічними характеристиками, тому дослідження акустичних та пружних властивостей чистих металів і перспективних багатокомпонентних аморфних і кристалічних сплавів є актуальним і далеко не вирішеним завданням. Аналіз в широкому діапазоні температур акустичних та пружних характеристик дає можливість з одного боку досліджувати динамічні властивості цих матеріалів, з іншого – отримати прецизійні дані, необхідні для використання в інженерній практиці.

Метали технічного рівня чистоти, які отримують при промисловому виробництві, не завжди задовольняють вимогам, що пред'являються новітніми технологіями до матеріалів. Необхідне поєднання властивостей матеріалів при їх використанні в сучасній електроніці (електронна кераміка), радіотехніці (рентгенівські і телевізійні трубки, резистори та ін.), а також при виробництві суперсплавів, вимагає високої чистоти щодо хімічних домішок. Дослідження, що проводяться з використанням чистих зразків, надають можливість більш правильно оцінити фізико-механічні властивості, які пов'язані з власною природою металів. Особливий інтерес до дослідження таких матеріалів обумовлений, перш за все, можливістю виявлення раніше невідомих властивостей, які належать тільки чистим матеріалам.

Необхідність створення конструкційних матеріалів з високими технологічними та експлуатаційними характеристиками є одним із актуальних завдань сучасної фізики твердого тіла. На даний час вдалося отримати матеріали з комплексом сприятливих для конструкційних матеріалів властивостей. Сюди можна віднести високоміцні матеріали, які мають ультрадрібнорозподілену або нанорозмірну структуру, отриману шляхом інтенсивних пластичних деформацій. Ці матеріали поряд з високою міцністю мають прийнятну для технологічних обробок пластичність. Перспективи розповсюдженого використання таких матеріалів залежить від особливостей їх поведінки в широкому інтервалі температур.

Останнім часом інтенсивно розвиваються технології отримання масивних багатокомпонентних аморфних сплавів (об'ємного металевого скла (ОМС)), що мають низьку критичну швидкість охолодження розплаву без кристалізації. Інтерес до подібних матеріалів викликаний їх унікальними фізико-механічними та хімічними властивостями, які включають в себе поєднання високої міцності, твердості і пружності, підвищеної зносо- і корозійної стійкості, супермагнітних характеристик. Оскільки природа аморфного стану недостатньо вивчена, це викликає величезний інтерес дослідників до вивчення властивостей цих матеріалів різними методами.

Вимоги високої термічної стабільності в поєднанні з високою міцністю, пластичністю, корозійною стійкістю сприяло створенню нового класу матеріалів –

багатокомпонентних високоентропійних сплавів. Ці матеріали поряд з характеристиками, які належать типовим металевим сплавам, мають властивості, притаманні тільки металокерамікам. Оскільки технологія отримання високоентропійних сплавів все ще в процесі розвитку, це також вимагає необхідного дослідження їх властивостей.

У зв'язку з цим є актуальним комплексне дослідження низькотемпературних акустичних і пружних властивостей чистих металів Hf, Zr в різних структурних станах, аморфних сплавів на основі цирконію $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ (ат.%) та, як доповнення для порівняння з аморфними сплавами, високоентропійного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$. Отримані результати дозволяють розширити можливості функціонального використання досліджуваних матеріалів, які наразі знайшли своє місце в таких важливих напрямках, як атомна енергетика, аерокосмічна галузь, електроніка, медицина.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких наведено в даній дисертаційній роботі, виконані в лабораторії фізики кристалів Інституту фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України. Результати, наведені в дисертації, отримані в рамках виконання планових бюджетних науково-дослідних робіт:

а) «Дослідження взаємозв'язку структури, сформованої із застосуванням інтенсивних пластичних деформацій і конденсації при криогенних температурах, ультразвукових, термічних і магнітних дій, і фізико-механічних властивостей металів, сплавів і сполук, перспективних для використання в атомній енергетиці» (2008 р., номер держреєстрації 080901UP0009);

б) «Експериментальні та теоретичні дослідження впливу різних фізичних полів (температурно-силових, радіаційних, магнітних, електричних) на формування структури і фізичних властивостей матеріалів атомної енергетики» (2015 р., номер держреєстрації 011U008994).

Дисертант у зазначених роботах виступав в якості виконавця.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є з'ясування фізичних механізмів, що визначають зміну параметрів, які характеризують основні акустичні (швидкість та поглинання ультразвукових хвиль) та пружні властивості матеріалів в інтервалі температур 78-300 К на прикладі чистих металів гафнію і цирконію в різних структурних станах та аморфних сплавів на основі цирконію – $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити **наступні задачі**:

– в інтервалі температур 78-300 К провести комплексне дослідження швидкості поширення та зміни поглинання ультразвукових хвиль мегагерцового (20-150 МГц) діапазону частот для чистих металів Hf, Zr в різних структурних станах;

– за експериментальними даними температурної залежності швидкості поширення ультразвуку частотою 50 МГц визначити пружні характеристики чистого Hf: незалежні сталі тензора пружності та тензора пружної піддатливості, лінійну та об'ємну стисливість, коефіцієнт Пуассона, лінійні та ізотропні модулі

Юнга і зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення; визначити температурну залежність характеристичної температури Дебая, акустичного та термодинамічного параметрів Грюнайзена;

- вивчити вплив структурної досконалості, чистоти та деформації на температурну залежність досліджуваних акустичних і пружних характеристик чистого Hf;

- вивчити вплив інтенсивної пластичної деформації на температурну залежність швидкості поширення і зміни поглинання поздовжнього ультразвуку мегагерцового (20-50 МГц) діапазону частот в чистому Zr;

- в інтервалі температур 78-300 К провести дослідження швидкості поширення та зміни поглинання ультразвукових хвиль мегагерцового (20-150 МГц) діапазону частот для аморфних сплавів $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_{15}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ та $(Zr_{55}Al_{10}Ni_{5}Cu_{30})_{99}Y_1$;

- за експериментальними даними отриманої температурної залежності швидкості поширення ультразвуку частотою 50 МГц визначити пружні характеристики досліджуваних аморфних сплавів: незалежні сталі тензора пружності, коефіцієнт Пуассона, модулі Юнга і зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення; визначити температурну залежність характеристичної температури Дебая та акустичного параметра Грюнайзена;

- на основі аналізу структурних, теплофізичних та активаційних характеристик з'ясувати фізичні механізми, що визначають в інтервалі температур 78-300 К зміну параметрів, які характеризують досліджувані акустичні та пружні властивості чистих металів Hf, Zr і аморфних сплавів на основі Zr.

Об'єктом дослідження є фізичні механізми і процеси, що визначають низькотемпературні акустичні та пружні властивості матеріалів в різних структурних станах.

Предметом дослідження є амплітудно-незалежні резонансні та релаксаційні механізми внутрішнього тертя та їх взаємозв'язок з досконалістю кристалічної структури в гафнії і цирконії, процеси динамічного повернення в інтенсивно деформованому цирконії в умовах мікронапружень термічної анізотропії; механізми поглинання ультразвукових хвиль в багатокомпонентних аморфних сплавах при низьких температурах, вплив щільності атомного впорядкування та мікролегування аморфного сплаву на його пружні і основні (швидкість і поглинання звуку) акустичні характеристики.

Методи дослідження. Розрахункові дослідження роботи проводилися в рамках добре апробованих відомих моделей фізики твердого тіла і базувалися на фундаментальних основах фізики твердого тіла. При експериментальних дослідженнях використовувався комплекс добре апробованих, взаємодоповнюючих експериментальних методів фізики твердого тіла:

- метод імпульсної ультразвукової спектроскопії;
- метод електронної та оптичної мікроскопії;
- метод лазерної маспектрометрії;
- рентгенографічні дослідження;
- металографія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що в ній:

1) **вперше** для чистого (99,7 %) Hf в інтервалі температур 78-300 К одержано весь спектр величин, які характеризують пружні властивості матеріалу: незалежні сталі тензора пружності та тензора пружної піддатливості, лінійна та об'ємна стисливість, коефіцієнт Пуассона, лінійні та ізотропні модулі Юнга і зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення; вперше визначена температурна залежність характеристичної температури Дебая, акустичного та термодинамічного параметрів Грюнайзена; виявлено зростання (~ 60 %) величини температури Дебая для 99,7% Hf в порівнянні з 98% Hf; в інтервалі температур 4,2-300 К для чистого 99,7% Hf **вперше** отримані дані лінійних і об'ємного коефіцієнтів теплового розширення;

2) встановлено, що зниження концентрації домішок в монокристалічному Hf(0,3% Zr) призводить до зростання (8–12 %) величин сталих тензора пружності в порівнянні з Hf(4,1% Zr) внаслідок підвищення структурної досконалості кристалу; у мегагерцовому діапазоні частот в чистому Hf **вперше** виявлено релаксаційне (типу Бордоні) і резонансне дислокаційне тертя, обумовлене підвищенням рухливості дислокацій внаслідок зменшення їх стопорів (домішкових атомів);

3) **вперше** для чистого (99,98%) ультрадрібнозернистого Zr встановлено, що наявність максимуму внутрішнього тертя на температурній залежності (78-300 К) поглинання поздовжнього ультразвуку при частотах 20 та 50 МГц обумовлено внеском коливань дислокацій нерівноважної зернограничної області; показано, що зниження максимуму після термоцикування викликано зменшенням нерівноважності границь внаслідок «динамічного повернення» в умовах мікронапружень термічної анізотропії;

4) **вперше** в інтервалі температур 78-300 К в аморфних сплавах на основі цирконію виявлені нові механізми поглинання ультразвукових хвиль мегагерцового (20-150 МГц) діапазону частот пов'язані з термоактивованими релаксаційними процесами, зумовленими «міграцією» кластернограничних атомів в полі знакомінних ультразвукових напружень; в рамках феноменологічної моделі Дебая визначена енергія міграції ($E_m \sim 0,3$ eV) атомів; встановлено, що така «міграція» є причиною високих значень (~0,35-0,37) коефіцієнта Пуассона і параметра Грюнайзена (~2,1-2,3) досліджуваних аморфних сплавів;

5) проведено аналіз пружних властивостей аморфних сплавів на основі фізичної моделі ефективної об'ємної упаковки кластерів з ікосаедричною симетрією атомного впорядкування; **вперше** показано, що, завдяки ефективному топологічному і композиційному впорядкуванню кластерів і наявності ковалентно-подібного хімічного зв'язку, величини пружних параметрів аморфних сплавів добре відповідають (~ 96%) «правилу суміші»; встановлено, що легування сплаву $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ на 1% Y призводить до зниження пружності (модуля Юнга ~ 5 %), в порівнянні з матрицею, та підвищенню його пластичності;

6) в рамках моделі ефективної об'ємної упаковки кластерів **вперше** визначений розмір області середнього впорядкування, який склав для сплавів $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}V_{22,5}$ і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, відповідно, 0,98 і 1,05 нм.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати є цінним довідковим матеріалом для технологів і матеріалознавців. Вони можуть успішно

використовуватися для оптимізації вибору матеріалів з метою використання їх в техніці, для прогнозування поведінки даних металів і сплавів в умовах експлуатації при низьких температурах, а також для подальшого розвитку теорії пружності з урахуванням структурних особливостей чистих металів і багатокомпонентних аморфних сплавів.

Особистий внесок здобувача представлений в роботах [1-22] і полягає у розв'язанні поставлених науковим керівником завдань, а саме: аналізі літературних джерел, формулюванні мети, постановці завдань для дослідження, плануванні, підготовці та проведенні експериментів, аналізі отриманих експериментальних даних, порівнянні експериментальних даних з результатами інших робіт за тематикою досліджень, написанні статей і тез доповідей на конференції по темі дисертації. Здобувач брав участь у підготовці зразків, вивченні структури, акустичних, пружних, теплофізичних властивостей; виконував ультразвукові та рентгенівські вимірювання; самостійно обробив основну частину експериментальних результатів. Здобувачем самостійно виконані основні розрахунки в рамках використовуваних моделей. Усі висновки, наведені в дисертаційній роботі, сформульовані здобувачем самостійно.

У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить **наступне:**

1) орієнтація на рентгенівському дифрактометрі монокристалів гафнію, їх огранка за допомогою електроерозійного різання, механічне та хімічне полірування контактних поверхонь монокристалів, дослідження рентгенівським методом структурної досконалості (блочність, щільність дислокацій) отриманих монокристалів [2,6-8,11,15,17,18];

2) проведення низькотемпературних (4,2-300 К) рентгеноструктурних досліджень монокристалів йодидного гафнію вздовж головних кристалічних осей, визначення температурної залежності рентгенівської щільності і об'єму елементарної комірки монокристалів; обчислення та дослідження температурних коефіцієнтів лінійного та об'ємного розширення монокристалів йодидного гафнію[11,18];

3) огранка за допомогою електроерозійного різання, механічне та хімічне полірування контактних поверхонь полікристалічних зразків гафнію [10,16,17], цирконію [1,19,20], об'ємного металевого скла на основі цирконію [3-5,9,12-14], зразків високоентропійного сплаву [21,22];

4) дослідження структури (розмір зерна, наявність переважної орієнтації кристалітів) полікристалічних зразків цирконію [1,19,20], полікристалічних зразків зонноплавленого гафнію [10,16,17], зразків високоентропійного сплаву [21,22], контроль аморфного стану зразків об'ємного металевого скла [3-5,9,12-14];

5) проведення низькотемпературних (78-300 К) акустичних досліджень задіяних в дисертаційній роботі зразків чистих металів і сплавів [1-22]; визначення температурної залежності їх пружних характеристик [2,4-6,10-14,15,18,21], характеристичної температури Дебая [4,5,11,18], термодинамічного та акустичного параметрів Грюнайзена [4,5,10,14,18]; визначення енергії активації утворення релаксаційного дислокаційного тертя (по типу Бордоні) в чистому гафнії [16,17];

б) з'ясування фізичних механізмів відповідальних за зміну (в інтервалі температур 78-300 К) параметрів, які характеризують основні акустичні (швидкість та поглинання звуку), пружні та теплофізичні властивості досліджуваних матеріалів [1-22].

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і отримали позитивний відгук на 12 міжнародних конференціях:

1) IX та XI Міжнародних конференціях «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 2009, 2013 рр.) [9-10];

2) 35-а Нарада з фізики низьких температур (Черноголовка, Росія, 2009 р.) [11];

3) 36-а Нарада з фізики низьких температур (С.-Петербург, Росія, 2012 р.) [12];

4) XX Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства (Алушта, Україна, 2012 р.) [18];

5) I, III та IV Міжнародних конференціях «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (Харків, Україна, 2011, 2015, 2017 рр.) [15-17];

6) LI, LV Міжнародних конференціях «Актуальні проблеми міцності» (Харків, Україна, 2011, 2014 рр.) [13,14];

7) 12-а Міжнародна конференція «Високі тиски – 2012, фундаментальні і прикладні аспекти» (Судак, Україна, 2012 р.) [19];

8) II Міжнародна конференція «HighMatTech» (Київ, Україна, 2009 р.) [20].

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 8 статей у спеціалізованих фахових наукових виданнях та 14 матеріалах і тезах доповідей на наукових конференціях. З 8 статей – 7 статей [2-8] опубліковано у спеціалізованих фахових наукових виданнях, що включено до міжнародної наукометричної бази Scopus та Web of Science; 3 статті [3,6,7] опубліковано у закордонних виданнях (AIP Publishing, Springer); 6 статей [1,3-7] задовольняють вимогам ДАК МОН України до публікацій, на яких ґрунтується дисертація.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, чотирьох розділів основного тексту висновків, списку використаних джерел із 149 найменувань і двох додатків. Об'єм дисертації становить 202 сторінки, з яких 15 сторінок займає список використаних джерел, 16 сторінок займають додатки. В роботі наведено 96 рисунків і 6 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено об'єкт, предмет, мета і завдання дослідження, показана наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, наведено дані апробації результатів досліджень.

У першому розділі «Основні закономірності фізичної акустики і теорії пружності. Літературний огляд» розглянуті питання, пов'язані з аналізом основних закономірностей акустичних та пружних властивостей металів і сплавів. Відмічені особливості в поведінці параметрів, що характеризують ці властивості при низьких

температурах.

Наведено огляд наукових публікацій, присвячений кількісній теорії дислокаційного поглинання ультразвукових хвиль. Розглянуто гістерезисний, резонансний і релаксаційний механізми дислокаційного поглинання звуку. На прикладі ОЦК металів показаний релаксаційний спектр внутрішнього тертя, обумовлений утворенням подвійних перегинів на дислокаційних сегментах (релаксація по типу Бордоні). Відмічені особливості релаксаційного дислокаційного поглинання пов'язані з орієнтацією лінії дислокації і вектора Бюргера.

Розглянуто питання, пов'язане з релаксаційним поглинанням ультразвуку в кристалах, викликане фонон-фононою взаємодією, спираючись на квантомеханічну теорію Ахієзера.

Описано структуру досліджуваних матеріалів, відзначені особливості формування багатокомпонентних аморфних сплавів (об'ємного металевого скла (ОМС)) та високоентропійного кристалічного сплаву (ВЕС) (для порівняння з ОМС).

Проаналізовано експериментальні роботи, присвячені вивченню низькотемпературних акустичних та пружних властивостей матеріалів, які розглядаються в дисертаційній роботі. Звернено увагу на відсутність робіт, пов'язаних з вивченням цих властивостей в чистих металах Hf і Zr. Відзначений недолік робіт по вивченню дисипативних властивостей ОМС. Вказано на відсутність низькотемпературних досліджень поглинання ультразвуку в області температур, де в кристалічних матеріалах переважають втрати Ахієзера.

Для порівняння з ОМС наведені дані щодо високоентропійних кристалічних сплавів. Показано, що сплав системи $Al_xCoCrFeNiCu$ є одним з найбільш вивчених сплавів, відзначаючи наявність лише одиничних низькотемпературних даних дослідження його акустичних та пружних властивостей. Звернено увагу на відсутність низькотемпературних даних дослідження цих властивостей в мегагерцовому діапазоні частот.

У другому розділі «Експериментальні методики і матеріали дослідження» докладно описано пристрій та принцип роботи використовуваної в роботі установки для одночасного вимірювання швидкості і поглинання ультразвукових хвиль, побудованої за принципом акустичного містка, компенсованого частотою. Представлена конструкція низькотемпературної частини установки.

Показано, що в дисертаційній роботі досліджувалися чисті метали Hf та Zr в різних структурних станах, об'ємне металеве скло $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ та $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ (ат.%). Для порівняння з ОМС, як доповнення, були представлені початкові дослідження високоентропійного кристалічного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ (мол.ч.).

Дослідження проводилося на зразках монокристалічного йодидного та зонноплавленого Hf чистотою, відповідно, 99,7% і 99,86%, полікристалічного зонноплавленого Hf чистотою 99,86% і 99,88% та розміром зерна $\sim 1-3$ мм, полікристалічного Zr чистотою 99,98% з розміром зерна $\sim 1-3$ мм та ~ 270 нм. Ультрадрібнозернистий стан Zr досягався за допомогою інтенсивної пластичної деформації «осаду-видавлювання» спочатку при температурі 500-550°C (величина

істинної теплової деформації $\varepsilon = \ln\left(\frac{S_{in}}{S_{fin}}\right) \sim 1,2$, а потім при кімнатній температурі

(величина істинної холодної деформації була $\sim 3,7$). Деформуванню одноосьовим стисненням (до $\sim 4,6\%$) піддавався і полікристалічний зонноплавлений гафній.

Наведені методи структурних досліджень зразків. Представлена конструкція низькотемпературної частини установки для рентгеноструктурних досліджень зразків.

Показано, що методом рентгенографії на серійних дифрактометрах ДРОН виконувалася орієнтація монокристалів гафнію; в інтервалі температур 4,2-300 К проводилися вимірювання параметрів решітки вздовж головних кристалографічних напрямків; розраховувалася щільність дислокацій; визначалась досконалість досліджуваних кристалічних зразків, проводився контроль аморфного стану ОМС, виконувався рентгеноструктурний та рентгенофазний аналіз високоентропійного сплаву. За допомогою оптичної та електронної мікроскопії вивчалася мікроструктура металів.

Матеріали цього розділу були опубліковані в роботах [1-8] і представлені в матеріалах конференцій [9-22].

У третьому розділі «Дослідження низькотемпературних (78-300 К) акустичних та пружних властивостей чистого Hf і Zr в різних структурних станах» представлені результати експериментальних досліджень температурної залежності швидкості поширення (V) та зміни поглинання ($\Delta\alpha$) ультразвукових хвиль при частотах мегагерцового діапазону в монокристалах та крупнозернистих полікристалах Hf різної чистоти, в полікристалічному крупнозернистому та ультрадрібнозернистому Zr чистотою 99,98 %.

Показано, що зі зниженням температури величина швидкості поширення ультразвукових хвиль зростає внаслідок підвищення жорсткості кристалу обумовленого проявом теплового руху. Виявлена анізотропія швидкості ультразвуку пов'язана з відносно низькою щільністю упаковки атомів базисної площини гексагональної решітки Hf.

Встановлено, що зниження концентрації хімічних домішок в монокристалічному 99,86% Hf призводить до ($\sim 2\%$) зростання величини швидкості ультразвуку в порівнянні з 99,7% Hf. Показано, що це відбувається в результаті підвищення рівня досконалості (зменшення щільності дислокацій) кристалічної структури. Разом з тим, зниження щільності дислокацій призводить до зменшення вкладу дислокаційного тертя в поглинання ультразвуку (рис. 1), сприяє формуванню особливостей температурної залежності швидкості та коефіцієнту поглинання ультразвуку, обумовлених резонансним та релаксаційним дислокаційним тертям. Ці особливості в чистому Hf виникають внаслідок збільшення довжини дислокаційних петель, обмежених перетином інших дислокацій, з одного боку, з іншого – зменшенням кількості «м'яких» стопорів дислокацій, в якості яких виступають атоми домішок. Дислокаційне тертя сприяє пом'якшенню фоновому спектру внаслідок утворення «м'яких» фонових мод. Це призводить до утворення прогину на температурній залежності швидкості звуку, коефіцієнту поглинання при цьому демонструє екстремальну залежність, яка досить розмита в зв'язку з наявністю

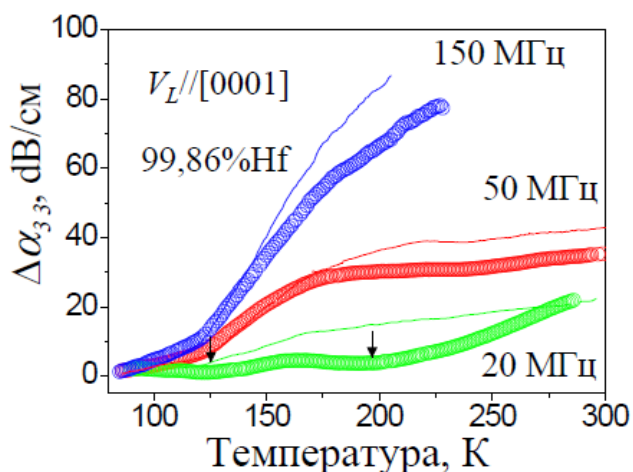


Рис. 1. Вплив концентрації домішок на зміну поглинання поздовжнього ультразвуку в монокристалі гафнію. Стрілками виділений резонансний максимум. Суцільна лінія – 99,7% Hf.

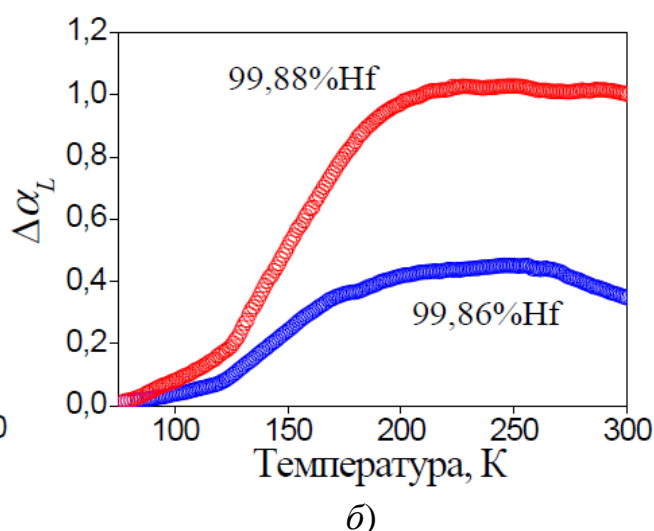
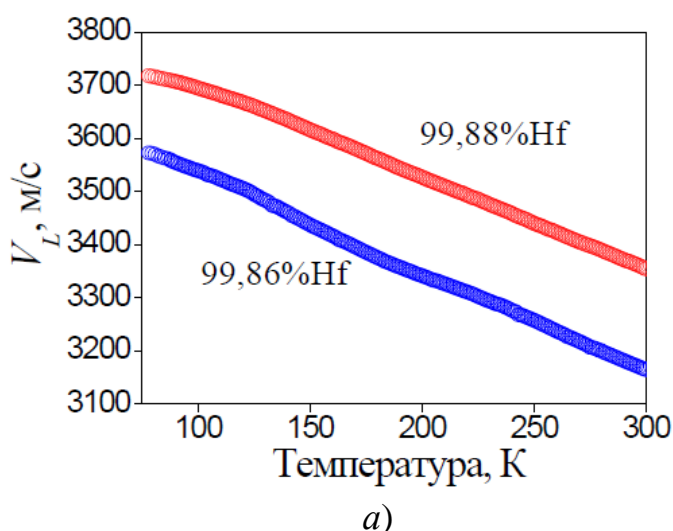


Рис. 2. Температурна залежність швидкості поширення (а) та зміни поглинання (б) (нормованого на максимальну величину $\Delta\alpha_L$) поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в полікристалічному зонноплавленому гафнії різної чистоти.

на температурну залежність його поглинання. Встановлено, що зростання ($\sim 2\%$) величини швидкості ультразвуку в деформованому зразку обумовлене зміною орієнтації кристалітів, що сталося в полікристалі внаслідок двійникування. Показано, що наявність максимуму на температурній залежності поглинання ультразвуку в деформованому Hf, викликано інтенсифікацією релаксаційних процесів, обумовлених утворенням подвійних перегинів на дислокаційних сегментах в умовах знакозмінних напружень ультразвукових коливань (релаксація по типу Бордоні). Проведений термоактиваційний аналіз вказує на те, що виникнення подвійних перегинів відбувається на крайових ($E_a \sim 0,12$ eV) та негвинтових (71°) ($E_a \sim 0,08$ eV) дислокаціях. Відзначено одночасне утворення

складного релаксаційного спектра.

Відзначено, що більш наочно ці особливості проявляються в зонноплавленому полікристалі Hf (рис. 2). Разом з тим, в зонноплавленому полікристалічному гафнії при незначній відміні в концентрації домішок спостерігається помітна різниця величини акустичних характеристик, обумовлена відсутністю ізотропного розподілу кристалітів в зразках.

Розглянуто вплив деформації одноосьовим стисненням (до 4,6%) на досліджувані акустичні характеристики в полікристалічному зонноплавленому гафнії (рис. 3). Показано незначний вплив деформації на величину швидкості поздовжнього звуку в зразку і помітний –

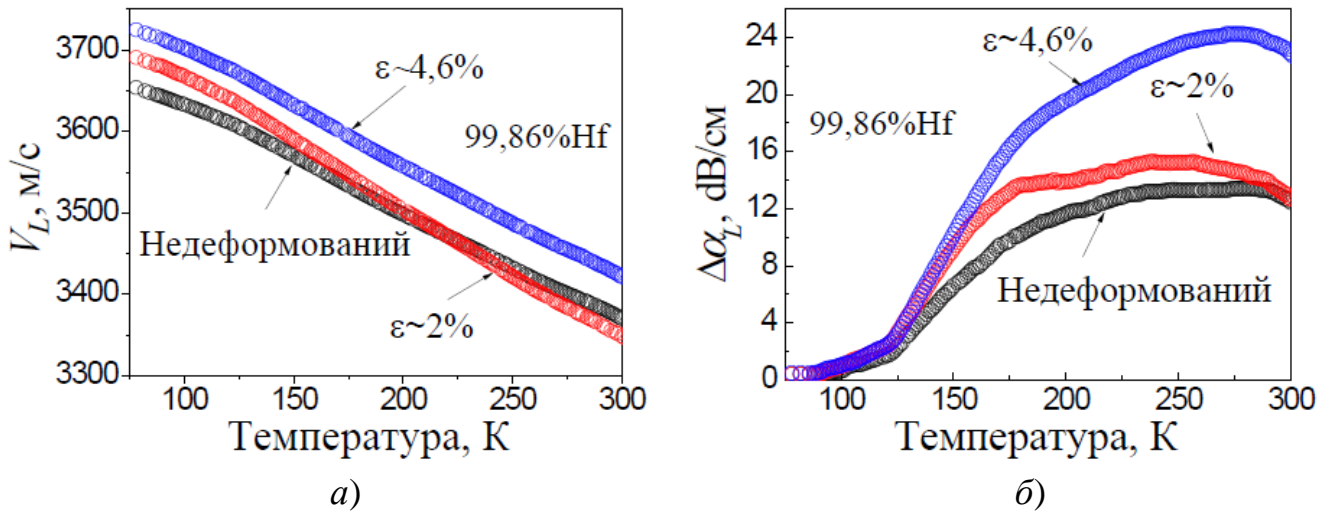


Рис. 3. Вплив деформації на температурну залежність швидкості поширення (а) та зміни поглинання (б) поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в зонноплавленому гафнії.

перегинів в різних системах ковзання, що визначає складний релаксаційний спектр.

Використовуючи дослідні дані швидкості поширення поздовжніх і зсувних хвиль, були визначені незалежні адиабатичні сталі тензора пружності монокристалічного Hf. Показано, що у більш чистому і структурно досконалому зонноплавленому монокристалі Hf(0,08% Zr) сталі тензора пружності в середньому на $\sim 3\%$ вище в порівнянні з їх величиною для йодидного Hf(0,3% Zr) (рис. 4), яка на $\sim 8-12\%$ була вища в порівнянні з даними для Hf(4,1% Zr). Встановлено, що пружні сталі задовільно узгоджуються з відомим теоретичним співвідношенням Варшні, яке

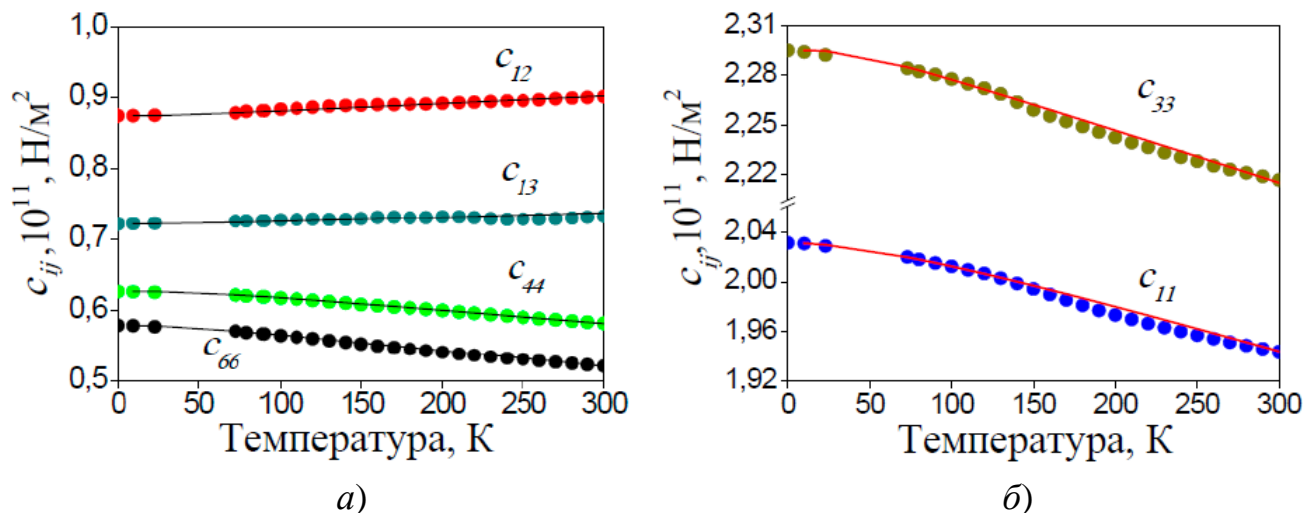


Рис. 4. Залежність адиабатичних сталей тензора пружності монокристалу йодидного Hf від температури. Суцільні лінії – розрахункові дані відповідно до рівняння Варшні.

визначає температурну залежність коефіцієнтів пружності кристалів.

Визначені коефіцієнти стабільності йодидного Hf до пружної деформації ($\sim 5-10$), обчислені показники його пружної анізотропії до розтягування ($\sim 0,8$), зсуву ($\sim 1,1-1,4$) та стиснення ($\sim 0,95$).

Використовуючи сталі тензора пружності Hf, був визначений весь комплекс параметрів, які характеризують його пружні властивості: сталі тензора піддатливості; коефіцієнти Пуассона, стисливість, пружні модулі Юнга, зсуву в напрямках паралельному і перпендикулярному гексагональній осі кристалу; об'ємний модуль всебічного стиснення. В рамках наближення Фойгта-Рейсса-Хілла отримані ізотропні пружні модулі, властиві полікристалам. Відзначено наявність анізотропії лінійних пружних характеристик монокристалічного чистого Hf, зумовленої різницею в довжині міжатомних зв'язків в базисній площині та в напрямку гексагональної осі кристалу.

Використовуючи дані швидкості поширення поздовжніх і зсувних ультразвукових хвиль, були визначені пружні модулі Юнга, зсуву та об'ємний модуль всебічного стиснення для крупнозернистих полікристалічних зразків гафнію різної чистоти.

Розглянуто результати низькотемпературних рентгеноструктурних досліджень йодидного гафнію. Шляхом чисельного диференціювання параметрів кристалічної решітки в напрямку головних кристалографічних напрямків були визначені його температурні (4,2-300 K) коефіцієнти лінійного та об'ємного розширення, необхідні для обчислення параметру Грюнайзена.

Визначені термодинамічний параметр Грюнайзена γ та характеристична температура Дебая θ_D (рис. 5). Показана анізотропія γ . Встановлено, що наявність мінімуму на залежність $\gamma(T)$, який спостерігався поблизу температури ~ 70 K, викликано проявом особливостей фононного спектру.

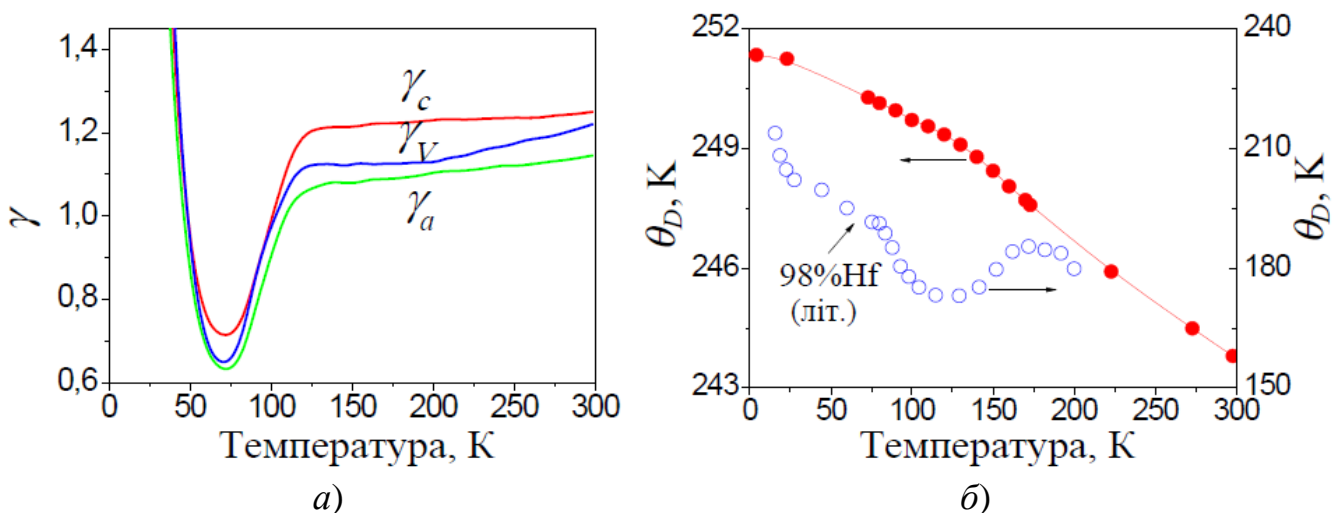


Рис.5. Температурна залежність термодинамічного параметра Грюнайзена (а) та характеристичної температури Дебая (б) в монокристалі йодидного гафнію.

γ_a , γ_c – параметри Грюнайзена відповідно в базисній площині та уздовж гексагональної осі кристалу, γ_V – об'ємний параметр Грюнайзена.

Наведено літературні дані $\theta_D(T)$ для гафнію, що містить $\sim 2\%$ Zr. Показано, що в чистому гафнії величина характеристичної температури Дебая вище, в середньому, на $\sim 60\%$.

Розглянуто вплив температури на акустичні властивості чистого (99,98%)

полікристалічного цирконію з розміром зерна 1-3 мкм та фрагментованого шляхом інтенсивної пластичної деформації полікристалу Zr, який мав середній розмір зерна ~ 270 нм (рис. 6). Показано аномальне зростання ($\sim 7\%$) величини швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль в ультрадрібнозернистому цирконії, обумовлене наявністю аксіальної текстури типу $\langle 001 \rangle$, що сформувалася в зразку

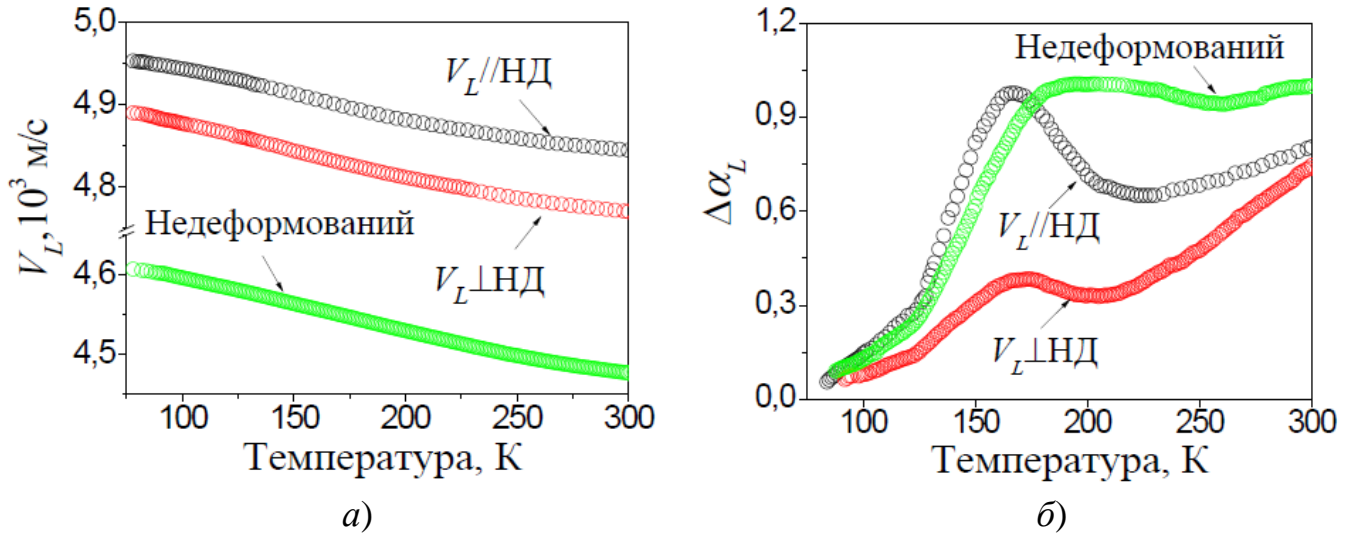


Рис. 6. Температурна залежність швидкості поширення (а) та зміни поглинання (нормованого на максимальну величину $\Delta\alpha_L$) (б) поздовжніх ультразвукових хвиль частотой 50 МГц в чистому цирконії.

внаслідок інтенсивної пластичної деформації. Встановлено, що наявність текстури стало причиною анізотропії швидкості поширення поздовжнього ультразвуку, що спостерігалася у фрагментованому зразку.

Показано, що в мегагерцовому діапазоні частот на температурній залежності поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль виявлений максимум поглинання ультразвуку поблизу температури ~ 170 К, обумовлений дислокаційним тертям. В результаті термоцикування його висота зменшувалася, поступово переходячи в характерну S-подібну криву, при цьому швидкість поширення поздовжніх ультразвукових хвиль демонструвала незначне (до $\sim 2\%$) зростання незалежно від орієнтації вектора поляризації ультразвуку щодо напрямку деформації. Встановлено, що це викликано зниженням нерівноважності зернограничної області внаслідок перерозподілу дефектів з їх часткової анігіляцією та рекомбінацією.

Наведено результати дослідження низькотемпературних акустичних властивостей ультрадрібнозернистого цирконію після вилежування при кімнатній температурі протягом року. Показано, що нерівноважна зерногранична область, як і раніше, є джерелом непружних явищ, які вивільняються в деформованому зразку під впливом мікроструктурних напружень термічної анізотропії.

Матеріали цього розділу були опубліковані в роботах [1,2,6-8] і представлені в матеріалах конференцій [10,11,15-20].

Четвертий розділ «Дослідження низькотемпературних (78-300 К) акустичних та пружних властивостей аморфних сплавів на основі цирконію» присвячений вивченню впливу температури на пружні та основні акустичні

характеристики об'ємного металевого скла серії Vitreloy¹: ($Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1), $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5); об'ємного металевого скла ($Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$)₉₉Y₁ (яке було мікролеговане на 1% Y); визначенню механізмів поглинання ультразвуку в сплавах при частотах мегагерцового діапазону; з'ясуванню впливу мікролегування Y на досліджувані властивості ОМС на основі цирконію.

Встановлено, що зі зниженням температури швидкість поширення ультразвукових хвиль в ОМС зростає подібно кристалічним матеріалам (рис. 7). Показано, що сплави серії Vitreloy демонструють значну швидкість поширення ультразвукових хвиль в поєднанні з низьким її температурним коефіцієнтом, що

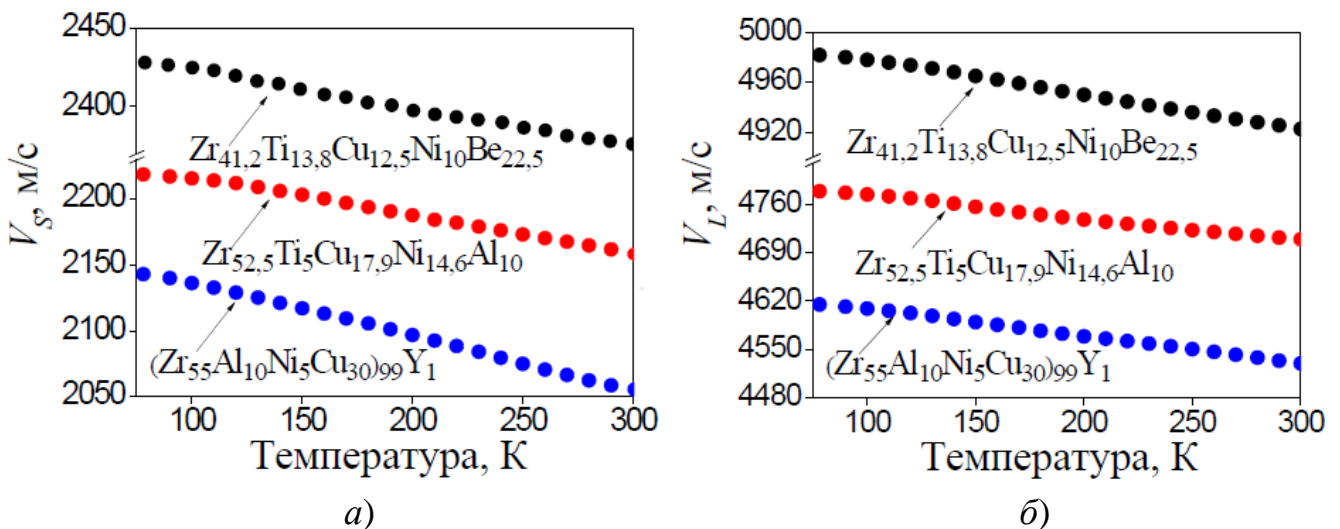


Рис. 7. Температурна залежність швидкості поширення зсувних (а) та поздовжніх (б) ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в ОМС $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1), $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (Vit 5) та $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$.

становить (для обох типів поляризації) в середньому $\sim 0,25$ та $0,3$ м/сК для сплавів Vit 1 та Vit 5, відповідно. Сплав легований Y має декілька вище значення температурного коефіцієнта швидкості ($\sim 0,4$ та $0,5$ м/сК, відповідно для V_S та V_L) і нижчу величину швидкості поширення ультразвуку.

Досліджено вплив температури на поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль при частотах 20, 50 і 150 МГц (рис. 8). Виявлено наявність максимуму на температурній залежності поглинання ультразвуку. В рамках феноменологічної моделі Дебая виконані теоретичні розрахунки. Вперше показано, що в умовах знакозмінних ультразвукових напружень поглинання поздовжнього ультразвуку мегагерцового діапазону частот досліджуваних ОМС пов'язане з термоактивованими процесами структурної релаксації, що відбуваються на міжкластерних границях. Проведений термоактиваційний аналіз вказує на те, що це викликано «міграцією» атомів ($E_m \sim 0,3$ еВ), які були розташовані в незбіжних вузлах міжкластерних границь внаслідок теплових флуктуацій в умовах впливу

¹ <https://www.crunchbase.com/organization/liquidmetal-technologies>

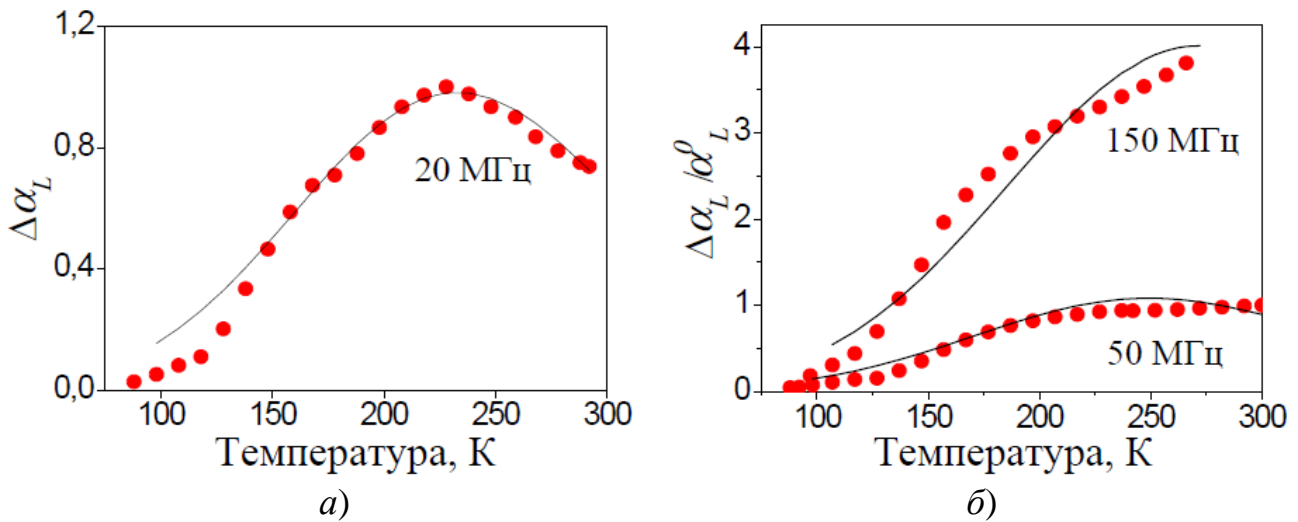


Рис. 8. Зміна поглинання поздовжнього ультразвуку частотою 20 МГц (нормована на максимальну величину $\Delta\alpha_L$) (а) та частотою 50 і 150 МГц (б) в залежності від температури в $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$. α_L^0 – значення коефіцієнту поглинання ультразвуку частотою 50 МГц при температурі 300 К. Суцільна крива – результати розрахунків в рамках феноменологічної моделі Дебая.

«ультразвукових» напружень.

Використовуюючи результати вимірювання швидкості поширення ультразвукових хвиль, визначені температурні залежності сталих тензора пружності (рис. 9). Показано, що близькі значення сталих пружності ОМС серії Vitreloy

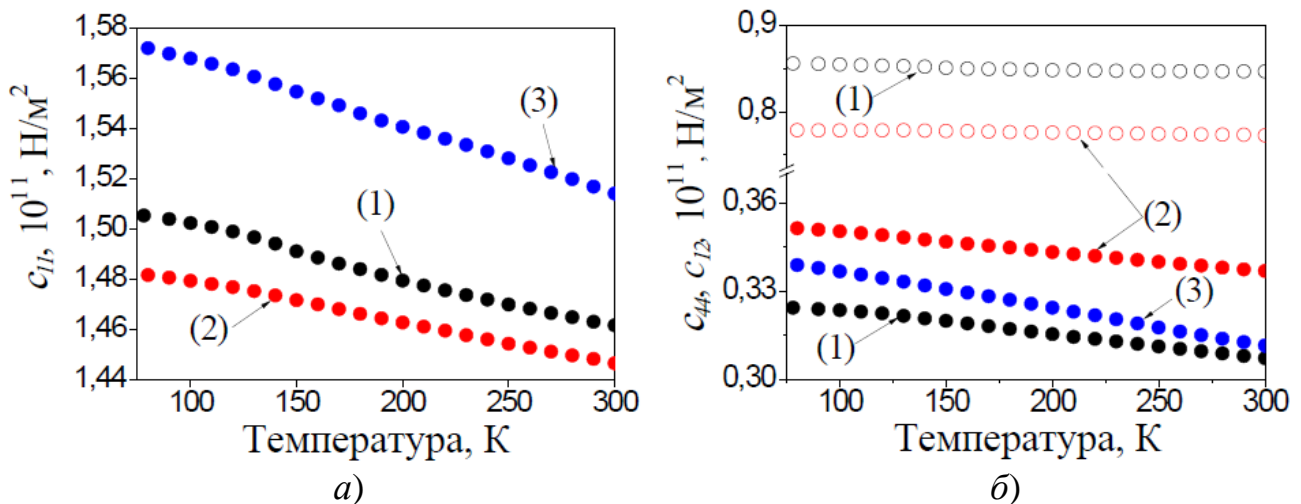


Рис. 9. Залежність від температури сталих тензора пружності об'ємного металевого скла $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (1), $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (2) і $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ (3).

припускають подібне топологічне впорядкування їх атомної структури.

Обчислені температурні залежності пружних модулів Юнга, зсуву, об'ємного модуля всебічного стиснення, залучаючи дані сталих пружності сплавів. Визначено коефіцієнт Пуассона ν , співвідношення об'ємного модуля до модуля зсуву B/G . Показано, що легування сплаву $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ на 1% Y знижує на ~5 % величину його модуля Юнга; підвищені значення B/G та ν ОМС $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$

підтверджують вплив мікролегування ітрієм для поліпшення пластичності сплаву.

Проведено аналіз пружних властивостей аморфних сплавів, залучаючи до розгляду фізичну модель ефективної об'ємної упаковки кластерів з ікосаедричною симетрією атомного впорядкування. Визначено величини пружних характеристик аморфних сплавів, використовуючи «правило суміші». Показано наявність середнього порядку атомного впорядкування. В рамках моделі ефективної кластерної упаковки Міракла для ОМС серії Vitreloy визначено розмір області середнього впорядкування, яка для Vit 1 і Vit 5 склала, відповідно, 0,98 і 1,05 нм. Відзначено внесок електронної структури в величину пружних характеристик, обумовлений наявністю ковалентно-подібного хімічного зв'язку.

Визначено температурну залежність акустичного параметра Грюнайзена γ та характеристичної температури Дебая θ_D (рис. 10). Показано, що досліджувані аморфні сплави дуже ангармонічні внаслідок великої кількості атомів, що мають

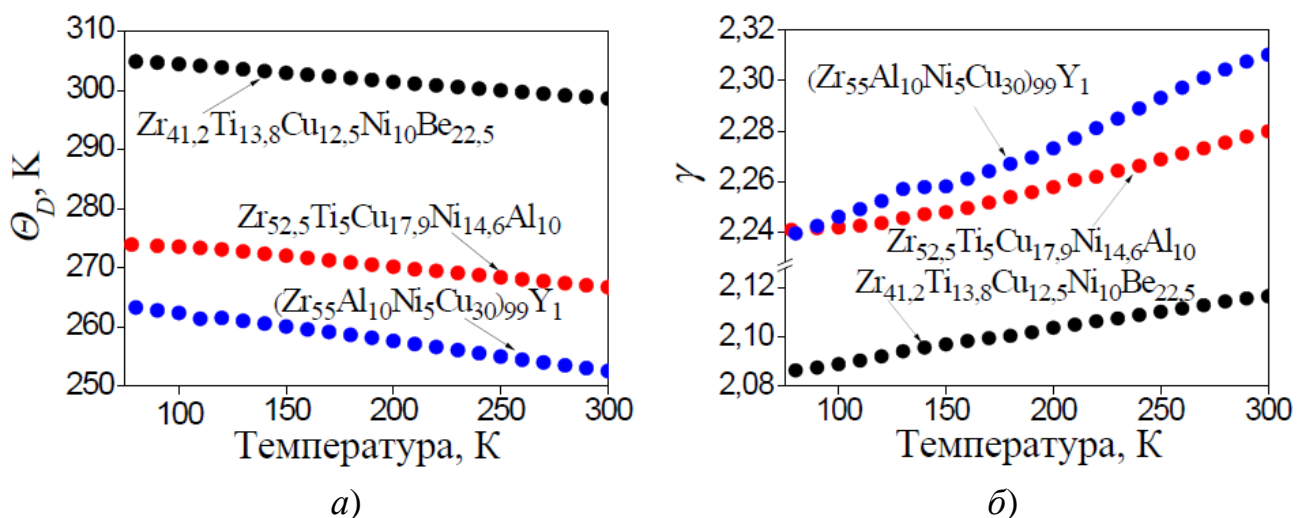


Рис.10. Температурна залежність характеристичної температури Дебая (а) і акустичного параметра Грюнайзена (б) об'ємного металевго скла $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ та $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$.

«м'які» ангармонічні потенціали. Відзначено взаємозв'язок θ_D з пружними модулями ОМС. Показано, що більш високій величині пружних модулів відповідає більше значення температури Дебая. Встановлено, що залежність $\theta_D(T)$ вказує на вплив фононного ангармонізму на теплові та пружні властивості.

Матеріали цього розділу були опубліковані в роботах [3-5] і представлені в матеріалах конференцій [9,12-14].

Додаток А «Список публікацій за темою дисертації» відображає перелік публікацій, у яких представлені основні результати дисертації, засвідчена їх апробація на наукових конференціях, а також публікації, які додатково характеризують наукові результати дисертаційної роботи.

Додаток Б «Низькотемпературні (78-300 К) акустичні та пружні властивості високоентропійного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ » представлений в дисертаційній роботі для порівняння властивостей багатокомпонентних аморфних і кристалічних сплавів. В додатку наведені початкові результати досліджень

низькотемпературних (78-300 К) акустичних та пружних властивостей високоентропійного кристалічного сплаву $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$, який мав дендритну мікроструктуру. Дослідження акустичних характеристик проводилося паралельно та перпендикулярно напрямку первинної осі дендритів.

Показано, що температурна залежність швидкості поширення поздовжніх V_L і зсувних V_S ультразвукових хвиль мала типовий вигляд, обумовлений впливом теплового руху. Відзначено більш значну зміну величини швидкості поширення ультразвуку в інтервалі температур дослідження, яка склала для поздовжнього звуку $\text{ВЕСа} \sim 2,5\%$ в порівнянні, наприклад, з $\sim 1,5\%$ для ОМС $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$. На відміну ОМС, виявлена анізотропія акустичних характеристик, обумовлена переважною орієнтацією кристалітів дендритної структури; відзначено високі дисипативні властивості ВЕСу , обумовлені як фонон-фононною взаємодією, так і дифузним розсіюванням хвиль на структурній неоднорідності, які для зсувних ультразвукових хвиль стали критичними.

Використовуючи результати вимірювання швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль сплаву, визначено його поздовжній модуль пружності. Виявлена помітна анізотропія поздовжнього модуля, обумовлена різною довжиною міжатомних зв'язків внаслідок наявності переважної орієнтації кристалітів дендритної структури сплаву.

Матеріали цього додатку були представлені в матеріалах конференцій [21,22].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було розв'язано важливе наукове завдання зі з'ясування фізичних механізмів, що визначають зміну параметрів, які характеризують основні акустичні (швидкість та поглинання ультразвукових хвиль) та пружні властивості матеріалів в інтервалі температур 78-300 К на прикладі чистих металів гафнію і цирконію в різних структурних станах та аморфних сплавів на основі цирконію – $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$, $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ і $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30})_{99}\text{Y}_1$.

Основні **результати** та **висновки**, що їх отримано в дисертаційній роботі, полягають в наступному.

1. Вперше для чистого (99,7%) Hf в інтервалі температур 78-300 К отримано весь комплекс величин, які характеризують пружні властивості матеріалу: незалежні сталі тензора пружності та тензора пружної піддатливості, лінійна та об'ємна стисливість, коефіцієнт Пуассона, лінійні та ізотропні модулі Юнга і зсуву, об'ємний модуль всебічного стиснення; вперше визначена температурна залежність характеристичної температури Дебая, акустичного та термодинамічного параметрів Грюнайзена. Виявлено зростання ($\sim 60\%$) величини температури Дебая для 99,7% Hf в порівнянні з його значенням для 98% Hf. В інтервалі температур 4,2-300 К для чистого 99,7% Hf вперше отримані дані лінійних і об'ємного коефіцієнтів теплового розширення.

2. Встановлено, що зниження концентрації домішок в монокристалічному Hf(0,3% Zr) призводить до зростання (8–12 %) величин сталих тензора пружності в порівнянні з Hf(4,1% Zr) внаслідок підвищення структурної досконалості кристалу. У мегагерцовому діапазоні частот в чистому Hf вперше виявлено релаксаційне (типу

Бордоні) і резонансне дислокаційне тертя, обумовлене підвищенням рухливості дислокацій внаслідок зменшення їх стопорів (домішкових атомів).

3. Вперше для чистого (99,98%) ультрадрібнозернистого Zr встановлено, що наявність максимуму внутрішнього тертя на температурній залежності (78-300 К) поглинання поздовжнього ультразвуку при частотах 20 та 50 МГц обумовлено внеском коливань дислокацій нерівноважної зернограничної області. Показано, що зниження максимуму після термоцикування викликано зменшенням нерівноважності границь внаслідок «динамічного повернення» в умовах мікронапружень термічної анізотропії.

4. Вперше в інтервалі температур 78-300 К в аморфних сплавах на основі цирконію виявлені нові механізми поглинання ультразвукових хвиль мегагерцового (20-150 МГц) діапазону частот пов'язані з термоактивованими релаксаційними процесами, зумовленими «міграцією» кластернограничних атомів в полі знакозмінних ультразвукових напружень. В рамках феноменологічної моделі Дебая визначена енергія міграції ($E_m \sim 0,3$ еВ) атомів. Встановлено, що така «міграція» є причиною високих значень ($\sim 0,35-0,37$) коефіцієнта Пуассона і параметра Грюнайзена ($\sim 2,1-2,3$) досліджуваних аморфних сплавів.

5. Проведено аналіз пружних властивостей аморфних сплавів, залучаючи до розгляду фізичну модель ефективної об'ємної упаковки кластерів з ікосаедричною симетрією атомного впорядкування. Показано, що, завдяки ефективному топологічному і композиційному впорядкуванню кластерів і наявності ковалентно-подібного хімічного зв'язку, величини пружних параметрів ОМС добре відповідають ($\sim 96\%$) їх величинам, визначеним відповідно «правилу суміші». Встановлено, що легування сплаву $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ на 1% Y призводить до зниження пружності (модуля Юнга $\sim 5\%$), в порівнянні з матрицею, та підвищенню його пластичності.

6. В рамках моделі ефективної об'ємної упаковки кластерів вперше визначений розмір області середнього впорядкування, який склав для сплавів $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}V_{22,5}$ і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, відповідно, 0,98 і 1,05 нм.

Результати, здобуті в дисертаційній роботі, перш за все, є цінним довідниковим матеріалом. Він може використовуватися для оптимізації вибору матеріалів з метою використання їх в техніці в умовах експлуатації її при низьких температурах. Отримані прецизійні дані акустичних, пружних та теплофізичних характеристик дають можливість отримати більш достовірні дані при комп'ютерному моделюванні мультифізичних досліджень, яке з розвитком можливостей обчислювальної техніки набуває більш широкого розмаху.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Булатов А.С., Великодний А.Н., Долженко В.Ф., Ключко В.С., **Корниец А.В.**, Тихоновский М.А. Особенности акустических свойств ультрамелкозернистого циркония при низких температурах // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23, № 3. С. 72–83.

2. **Корниец А.В.**, Булатов А.С. Упругие и акустические свойства монокристаллического гафния в интервале температур 78...300 К // Вопросы

атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2017. № 4 (110). С. 47–53.

3. Bakai S.A., Bulatov A.S., Dolzhenko V.F., Klochko V.S., **Korniets A.V.**, Fateev M.P. On the low-temperature absorption of longitudinal ultrasound in $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ bulk metallic glass. *Low Temperature Physics // Low Temperature Physics*. 2012. Vol. 38, No 10. P. 948–951.

4. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., **Корниец А.В.**, Спицына В.И. Низкотемпературные упругие свойства объемных металлических стекол на основе циркония // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т. 37, № 5. С. 637–647.

5. Bakai S.A., Bulatov A.S., Dolzhenko V.F., Klochko V.S., **Korniyets A.V.**, Spitsyna V.I. Low-Temperature Elastic Properties of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Bulk Metallic Glass Doped with Yttrium // *Functional Materials*. 2015. Vol. 22, No 3. P. 350–354.

6. Azhazha V.M., Azhazha R.V., Bulatov A.S., V'yugov P.N., Dolzhenko V.F., **Korniets A.V.** Low-Temperature Acoustic Properties of Single-Crystal Hafnium // *Inorganic Materials*. 2008. Vol. 44, No. 5. P. 481–484.

7. V'yugov P.N., Kozhevnikov O.E., Merisov B.A., Khadzhai G.Ya., Bulatov A.S., **Korniets A.V.** Production of High-Purity Hafnium and the Study of Some Its Properties // *Russian Metallurgy*. 2011. Vol. 2011, No 7. P. 616–621

8. Кожевников О.Е., Пилипенко Н.Н., Булатов А.С., Вьюгов П.Н., Клочко В.С., **Корниец А.В.** Получение и исследование высокочистого моно- и поликристаллического гафния // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 2018. № 1 (113). С. 54–61.

9. Бакай С.А., Булатов А.С., Клочко В.С., **Корниец А.В.** Низкотемпературная и частотная зависимость коэффициента поглощения продольного ультразвука в объемном металлическом стекле $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ // IX Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 1-4 грудня 2009 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2009. С. 128.

10. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., **Корниец А.В.**, Спицына В.И. Особенности температурной зависимости акустических свойств йодидного гафния // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 3-6 грудня 2013 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2013. С. 98.

11. Булатов А.С., Долженко В.Ф., **Корниец А.В.** Низкотемпературное расширения монокристаллического гафния // *Международная конференция «35-е Собрание по физике низких температур»*, 29 сентября–2 октября 2009 г.: тезисы докладов / Институт проблем химической физики РАН. Черноголовка (Россия), 2009. С. 189.

12. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., **Корниец А.В.**, Фатеев М.П. Низкотемпературные акустические свойства объемного металлического стекла $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ // *Международная конференция «36-е Собрание по физике низких температур»*. 2-6 июля 2012 г.: тезисы докладов / ФТИ им. А.Ф. Иоффе. С.-Петербург (Россия), 2012. С. 100–101.

13. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., **Корниец А.В.**, Фатеев М.П. Низкотемпературные акустические характеристики массивного

металлического стекла Zr-Ti-Cu-Ni-Al // 51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». 16-20 мая 2011 г.: тезисы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2011. С. 172.

14. Бакай С.А., Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., **Корниец А.В.**, Спицына В.И. Низкотемпературные упругие свойства объемных металлических стекол на основе циркония // 55-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». 9-13 июня 2014 г.: тезисы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2014. С. 146.

15. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., **Корниец А.В.**, Клочко В.С., Кожевников О.Е. Особенности низкотемпературной и частотной зависимости поглощения ультразвука в монокристаллах α -Hf, изготовленных различными способами // Международная конференция «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства» 15-18 ноября 2011 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2011. С. 33.

16. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., **Корниец А.В.**, Клочко В.С., Кожевников О.Е., Спицына В.И. Влияние деформации на низкотемпературные акустические свойства зонно-очищенного гафния // 3-я Международная конференция «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства» 15-18 сентября 2015 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2015. С. 17.

17. Булатов А.С., Вьюгов П.Н., **Корниец А.В.**, Клочко В.С., Кожевников О.Е., Спицына В.И. Амплитудно-независимые резонансные и релаксационные эффекты внутреннего трения в чистом гафнии // 4-я Международная конференция «Высокочистые материалы: Получение, применения, свойства». 12-15 сентября 2017 г.: материалы докладов / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2017. С. 15.

18. Булатов А.С., **Корниец А.В.** Температура Дебая и параметр Грюнайзена гафния // XX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 10-15 сентября 2012 г., Алушта: труды / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2012. С. 373–374.

19. Булатов А.С., Великодный А.Н., Долженко В.Ф., Клочко В.С., **Корниец А.В.**, Тихоновский М.А. Акустические свойства ультрамелкозернистого циркония при низких температурах // 12-я Международная конференция «Высокие давления – 2012, фундаментальные и прикладные аспекты». 23-27 сентября 2012 г., Судак: тезисы / ННЦ ХФТИ. Харьков, 2012. С. 164.

20. Булатов А.С., Великодный А.Н., Долженко В.Ф., Клочко В.С., **Корниец А.В.**, Тихоновский М.А. Низкотемпературные ультразвуковые свойства интенсивно-деформированного чистого циркония // II Международная конференция «HighMatTech». 19-23 октября 2009 г.: тезисы конференции / Институт проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2009. С. 73.

21. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., **Корниец А.В.**, Колодий И.В., Рудычева Т.Ю., Тихоновский М.А., Тортика А.С. Низкотемпературные акустические свойства высокоэнтропийного сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ // IV Международная конференция «HighMatTech». 7-11 октября 2013 г.: тезисы конференции / Институт проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2013. С. 116.

22. Булатов А.С., Клочко В.С., **Корнієць А.В.**, Колодий І.В., Рудычева Т.Ю., Спицына В.И., Тихоновский М.А., Тортика А.С. Особенности низкотемпературных (78...300 К) акустических свойств высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 1-4 грудня 2015 р.: тези доповіді / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2015. С. 89.

АНОТАЦІЯ

Корнієць А.В. «Низькотемпературні акустичні та пружні властивості чистого гафнію, цирконію і аморфних сплавів на основі цирконію». – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харків, 2018.

У дисертаційній роботі представлені результати комплексних досліджень особливостей температурної залежності (78-300 К) акустичних та пружних властивостей чистих металів Hf, Zr в різних структурних станах, об'ємного металевого скла $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$, $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$, $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30})_{99}\text{Y}_1$ та високоентропійного кристалічного сплаву $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ (як додаток) з метою з'ясування фізичних механізмів, що визначають зміну параметрів, які характеризують основні акустичні (швидкість та поглинання) та пружні властивості матеріалів в інтервалі температур 78-300 К. Досліджено вплив чистоти на температурну залежність акустичних і пружних властивостей гафнію.

Принципову новизну мають такі результати: на прикладі адіабатичних сталих тензора пружності Hf вперше показано вплив чистоти на його пружні властивості, а саме – зростання (~ 3%) величини пружних сталих в рафінованому монокристалі Hf(0,08%Zr) в порівнянні з цими даними для йодидного Hf(0,3%Zr) і зростання ~ 8-12%, в порівнянні Hf(0,3%Zr) з Hf(4,1%Zr), пов'язане зі структурною досконалістю кристалу; вперше для чистого (99,7-99,88% основного елемента) гафнію на температурній залежності поглинання поздовжніх ультразвукових хвиль мегагерцового діапазону частот (20-150 МГц) було виявлено амплітудно-незалежні ефекти внутрішнього тертя, обумовлені резонансним та релаксаційним (по типу Бордоні) механізмами дислокаційного тертя; в ультрадрібнозернистому чистому (99,98% основного елемента) Zr, отриманому інтенсивною пластичною деформацією, в щойно деформованому стані виявлені резонансні ефекти внутрішнього тертя, обумовлені резонансними механізмами дислокаційного тертя в нерівноважній зернограничній області, які згасають після термоцикування внаслідок «динамічного повернення» в умовах мікронапружень термічної анізотропії; в об'ємному металевому склі виявлені нові механізми поглинання енергії ультразвукових хвиль мегагерцового (20-150 МГц) діапазону частот пов'язані з термоактивованими релаксаційними процесами, зумовленими «міграцією» кластернограничних атомів в полі знакозмінних ультразвукових напружень.

Проведено аналіз пружних властивостей аморфних сплавів $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$, $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ і $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30})_{99}\text{Y}_1$, залучаючи до розгляду фізичну модель ефективної об'ємної упаковки кластерів з ікосаедричною

симетрією атомного впорядкування. В рамках моделі ефективної об'ємної упаковки кластерів вперше визначений розмір області середнього впорядкування сплавів $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ і $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, який склав, відповідно, 0,98 і 1,05 нм.

Проведені початкові дослідження низькотемпературних (78-300 К) акустичних і пружних властивостей високоентропійного кристалічного сплава $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ з метою порівняння їх з аналогічними даними для аморфних сплавів.

Ключові слова: структура, швидкість та поглинання ультразвукових хвиль, сталі пружності, модулі пружності, коефіцієнт Пуассона, параметр Грюнайзена, анізотропія.

АННОТАЦІЯ

Корниец А.В. «Низкотемпературные акустические и упругие свойства чистого гафния, циркония и аморфных сплавов на основе циркония». – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, Харьков, 2018.

В диссертационной работе представлены результаты комплексных исследований особенностей температурной зависимости (78-300 К) акустических и упругих свойств чистых металлов Hf, Zr в различных структурных состояниях, объемного металлического стекла $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ и высокоэнтропийного сплава $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ (в качестве дополнения) с целью выяснения физических механизмов, определяющих изменение параметров, характеризующих основные акустические (скорость и поглощение) и упругие свойства материалов в интервале температур 78-300 К. Исследовано влияние чистоты на температурную зависимость акустических и упругих свойств гафния.

В интервале температур 78-300 К для чистого (99,7% основного элемента) монокристаллического гафния впервые получен весь спектр параметров, характеризующих его упругие свойства: адиабатические константы тензора упругости, коэффициенты тензора упругой податливости, упругие сжимаемости, модули Юнга, сдвига, объемный модуль всестороннего сжатия, коэффициент Пуассона. Определены акустический и термодинамический параметры Грюнайзена, характеристическая температура Дебая, температурные коэффициенты линейного и объемного расширения. Определены показатели упругой анизотропии, вычислены коэффициенты устойчивости кристалла к упругой деформации.

На примере адиабатических постоянных тензора упругости показано влияние чистоты на упругие свойства кристалла. Установлено, что рост (~ 3%) величины упругих постоянных в рафинированном монокристалле Hf(0,08%Zr) в сравнении с аналогичными данными для йодидного Hf(0,3%Zr) и рост ~ 8-12%, при сравнении Hf(0,3%Zr) и Hf(4,1%Zr), связан со структурным совершенством кристалла.

В чистом гафнии на температурной зависимости поглощения продольных ультразвуковых волн мегагерцового диапазона частот (20-150 МГц) впервые обнаружены амплитудно-независимые эффекты внутреннего трения, обусловленные

резонансным и релаксационным (по типу Бордони) механизмами дислокационного трения. Показано влияние деформации одноосным сжатием (до 4,6%) на усиление вклада релаксационного дислокационного трения в поглощение ультразвука.

Впервые в ультрамелкозернистом чистом (99,98% основного элемента) Zr, полученном интенсивной пластической деформацией, при исследовании температурной зависимости поглощения продольного ультразвука частотой 50 МГц (в свежedefормированном состоянии) обнаружены амплитудно-независимые эффекты внутреннего трения, обусловленные механизмом резонансного дислокационного трения в неравновесной зернограничной области. Установлено затухание резонансного дислокационного трения (в процессе термоциклирования), вызванное уменьшением неравновесности границ зерен вследствие «динамического возврата» в условиях микронапряжений термической анизотропии.

При исследовании акустических свойств многокомпонентных аморфных сплавов впервые обнаружены новые механизмы поглощения энергии ультразвуковых волн мегагерцового (20-150 МГц) диапазона частот связанные с термоактивированными релаксационными процессами, вызванными «миграцией» кластернограничных атомов в условиях знакопеременных ультразвуковых напряжений. Установлено, что упругая «миграция» атомов межкластерных границ сплавов является причиной высоких значений ($\sim 0,35-0,37$) коэффициента Пуассона и параметра Грюнайзена ($\sim 2,1-2,3$).

Проведен анализ упругих свойств аморфных сплавов $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ и $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$, привлекая к рассмотрению физическую модель эффективной объемной упаковки кластеров с икосаэдрической симметрией атомного упорядочения. Показано, что, благодаря эффективному топологическому и композиционному упорядочениям кластеров и наличию ковалентно-подобной химической связи, величины упругих параметров сплавов достаточно близкие по величине ($\sim 96\%$) к значениям их упругих характеристик, определенных в соответствии с «правилом смеси». В рамках модели эффективной объемной упаковки кластеров впервые был определен размер области среднего упорядочения сплавов $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ и $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, который составил, соответственно, 0,98 и 1,05 нм.

Анализ упругих свойств сплава $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$, микролегированного на 1% Y, указал на снижение упругости (снижение $\sim 5\%$ модуля Юнга по сравнению с матрицей сплава) и повышение пластичности материала.

Проведенные первоначальные исследования низкотемпературных (78-300 К) акустических и упругих свойств высокэнтропийного кристаллического сплава $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ с целью сравнения их с аналогичными данными для исследуемых аморфных сплавов.

Ключевые слова: структура, скорость и поглощение ультразвуковых волн, упругие константы, модули упругости, коэффициент Пуассона, параметр Грюнайзена, анизотропия.

ABSTRACT

Korniets A.V. «Low-temperature acoustic and elastic properties of Hf and Zr pure metals and Zr-based amorphous alloys». – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics in specialty 01.04.07 – Solid State Physics. – National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technologies» NAS of Ukraine, Kharkov, 2018.

The results of complex studies of temperature dependence (in the range from 78 to 300 K) of the acoustic and elastic properties of Hf and Zr pure metals in various structural states, Zr-based amorphous alloys $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$, $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ and $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ high-entropy alloy (in addition to amorphous alloys studied) are presented in this work. The influence of hafnium purity on the temperature dependence of its acoustic and elastic properties is investigated.

Using adiabatic constants of elasticity tensor, the influence of purity on the elastic properties of Hf single-crystal is shown. It has been established that the growth ($\sim 3\%$) of the elastic constants in a refined Hf(0,08%Zr) single-crystal in comparison with the value for Hf(0,3% Zr) and the growth $\sim 8-12\%$ of the elastic constants in the Hf(0,3%Zr) single-crystal in comparison with the value for Hf(4,1% Zr) are due to the structural perfection of the crystals.

For the first time for pure (99,7-99,88%) hafnium, amplitude-dependent effects of internal friction caused by resonant and relaxation (Bordoni-type) dislocation friction are found on the temperature dependence of longitudinal ultrasonic waves absorption at the megahertz frequency range (20-150 MHz). The effect of uniaxial compression deformation (up to 4.6%) on the enhancement of the relaxation dislocation friction contribution to ultrasound absorption is shown.

It is established for the first time that the observed resonant effects of longitudinal ultrasound absorption of ultrafine-grained 99,98%Zr, obtained by intense plastic deformation, are caused by the dislocation oscillations contribution of a nonequilibrium grain boundary region. It is shown that the decrease in the extreme dependence of absorption after the thermocycling is caused by the decrease in the boundaries nonequilibrium due to dynamic return under the microstress conditions of thermal anisotropy.

For the first time, new mechanisms for absorbing the energy of ultrasonic waves at the 20-150 MHz frequencies associated with thermally activated relaxation processes caused by the cluster-boundary atoms "migration" under the conditions of alternating ultrasonic stresses were discovered in bulk metal glasses.

Using a physical model of effective bulk packing of clusters with icosahedral symmetry of atomic ordering the elastic properties of amorphous alloys $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}$ and $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99}Y_1$ are analyzed. For the first time, the size of the average ordering region of the $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ and $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ alloys was determined to be 0.98 and 1.05 nm, respectively. It is found that microalloying of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy with 1% yttrium leads to the reduction in elasticity (Young's modulus $\sim 5\%$) and the increase in the plasticity of the material.

The initial studies of low-temperature (78-300 K) acoustic and elastic properties of $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ high-entropy alloy were performed to compare with amorphous alloys similar data.

Keywords: structure, velocity and absorption of the ultrasound waves, elastic moduli, elastic constants, Poisson's ratio, Grüneisen parameter, anisotropy.