

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

Білогородський Юрій Сергійович



УДК 538.9; 539.2

**ВПЛИВ РОЗМІРНО-ІНДУКОВАНИХ ЕФЕКТІВ НА ФОРМУВАННЯ
ФАЗ У ПЕРЕСИЧЕНИХ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМАХ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

КИЇВ – 2026

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в лабораторії композитних матеріалів атомно-водневої енергетики відділу ядерно-фізичних досліджень Інституту прикладної фізики Національної академії наук України та на кафедрі автоматизації та комп'ютерно-інтегрованих технологій Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, доцент
Шірінян Арам Сергійович,
Інститут прикладної фізики НАН України,
завідувач лабораторії композитних матеріалів атомно-водневої енергетики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Гохман Олександр Рафаїлович,
Державний заклад «Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К. Д. Ушинського»
МОН України, професор кафедри прикладної математики та інформатики;

доктор фізико-математичних наук, професор
Філатов Олександр Валентинович,
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, завідувач лабораторії фізики та радіометрії нерівноважних транспортних явищ.

Захист відбудеться «16» червня 2026 р. о 14:00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02 Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: бульв. Академіка Вернадського, 36, Київ, 03142.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: бульв. Академіка Вернадського, 36, Київ, 03142.

Електронні версії матеріалів дисертації розміщено на офіційному вебсайті Інституту: https://www.imp.kiev.ua/?lang=ukr&a=dissert_sovet&str=dissert_years2.

Автореферат розіслано «14» травня 2026 року

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 26.168.02
д.ф.-м.н., с.н.с



Тарас РАДЧЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розширення сфери застосування технологій з використанням наномасштабних матеріалів вимагає ґрунтовних досліджень фізико-хімічних властивостей таких матеріалів та фазових перетворень, що відбуваються в них. Особливо актуальними завданнями дослідження є термодинаміка і кінетика утворення фаз у пересичених металевих наносистемах (частинках, дрібнозернистих полікристалах, плівках, порошках). Останні мають властивості, недосяжні в масивних зразках, і є перспективними для виготовлення і практичного застосування сучасних термоелектричних перетворювачів, резисторів, каталізаторів хімічних реакцій, складових для магнітного застосування та малих модульних реакторів, оскільки здатні тривалий час стабільно функціонувати в циклічних зовнішніх полях температури, тиску та опромінювання. Такі системи, на відміну від макромасштабних матеріалів, характеризуються іншими температурами структурних перетворень, зміненими формами та положеннями кривих рівноваги на фазових діаграмах, іншим набором стабільних та метастабільних фаз, іншим часом релаксації. Фазова стабілізація в пересичених нанорозмірних матеріалах залежить від різноманітних факторів: наявності меж розділу фаз, можливого виснаження хімічного компоненту, існування розмірно-індукованих змін в енергетичній взаємодії атомів, присутності конкуренції між об'ємними і поверхневими процесами дефектоутворення тощо. Дотепер більшість з наведених факторів залишаються неврахованими повною мірою.

Аналіз структурно-фазового стану дисперсних конструкційних матеріалів атомної енергетики показує зміну діаграм стану, викликану як розмірними ефектами, так і радіаційними дефектами в умовах опромінення. Залишаються невирішеними питання розмірно-залежної поведінки таких наноматеріалів під час конкурентного фазоутворення в циклічних умовах. Дотепер обмеженим є врахування бар'єру зародкоутворення в термодинаміці і кінетиці фазових змін для багатьох металевих систем. Для об'єктивного розуміння процесів існує потреба у використанні різних підходів, таких як: класична термодинаміка Гіббса, теорія хімічної кінетики, молекулярна динаміка або статика та метод Монте-Карло. Поєднання цих методів розрахунку повинно надати нові дані та уточнення, що заповнюють прогалини у розрахунках розмірно-індукованих ефектів при формуванні фаз у пересичених металевих системах.

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

Дисертація виконувалась у рамках:

- науково-технічного співробітництва між Україною та Німеччиною (BMBF-проект UKR 08/020 і український договір МОН України № М/235-2009 від 15.05.2009, спільного україно-німецького проекту DAAD A/08/017);
- меморандуму про взаємопорозуміння та організацію наукового співробітництва між Інститутом фізики матеріалів університету м. Мюнстер та Навчально-науковим центром «Фізико-хімічне матеріалознавство» НАН України від 03 липня 2019 року;

- проекту Ф.28.7/049 Державного фонду фундаментальних досліджень України);
- конкурсних проектів Уряду України для стипендіатів Кабінету Міністрів України (постанова № 3 президії Комітету з Державних премій України в галузі науки і техніки від 25 жовтня 2011 року);
- наукового стажування в Інституті фізики матеріалів університету м. Мюнстер з відповідним Сертифікатом про підвищення кваліфікації в 2016 році в університеті Мюнстера (DAAD Scientist 57210259, Німецька служба академічних обмінів).

Дисертаційна робота була **складовою частиною** наукових досліджень, які проводились у Черкаському національному університеті імені Б. Хмельницького МОН України, Навчально-науковому центрі «Фізико-хімічне матеріалознавство» НАН України та Інституті прикладної фізики НАН України і виконана у відповідності з НДР та проектами:

- «Вплив фізичних чинників на еволюцію комплексів точкових дефектів у наноструктурованих матеріалах, що є перспективними для потреб ядерної та сонячної енергетики» (РК 0111U010284);
- «Розробка нових високодисперсних композиційних матеріалів з високими характеристиками радіаційної стійкості та фізико-хімічними властивостями (РК 0122U001445);
- «Вплив полів різної природи на фізико-хімічні властивості наноконпозиційних, напівпровідникових та плівкових матеріалів» (РК 0117U004351);
- «Розробка нових композиційних матеріалів з високими характеристиками радіаційної стійкості та унікальними механічними і фізико-хімічними властивостями на основі сумішей металевих та керамічних матриць із високодисперсними частинками» (РК 0121U107625).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є теоретичний опис розмірного впливу на термодинаміку і кінетику утворення фаз у пересичених металевих системах, удосконалення моделей формування і стабілізації фаз з урахуванням скінченності наномасштабних об'єктів, отримання узагальнюючих закономірностей виявлених розмірно-індукованих ефектів.

Реалізація поставленої мети передбачає виконання наступних **завдань**:

- провести критичний огляд експериментальних даних, теоретичних основ і моделювання утворення і фазової стабільності наномасштабних металевих систем в умовах постійної та змінної температур, радіаційного опромінення;
- дослідити термодинаміку фазового перетворення першого роду в бінарних наносистемах з урахуванням розміру, поверхні та початкового пересичення, і надати теоретичний опис впливу хімічного виснаження на появу і форму петель плавлення і кристалізації на фазовій діаграмі наночастинки Cu-Ni;
- дослідити розмірний внесок в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів в суцільних металевих плівках при нульових температурах;
- розрахувати діаграми стану суцільних наноплівочок Bi-Sn, Bi-Pb за допомогою моделі розмірної залежності парної енергії міжатомної взаємодії і

експериментальної інформації про розмірно-залежне плавлення цих систем;

- провести моделювання кінетики утворення радіаційно-індукованих дефектів в нанокристалічному ГЦК-матеріалі на прикладах металів Ni і Fe та здійснити обґрунтування залежності між концентрацією радіаційних дефектів в нанозернах, дисперсністю матеріалу та режимами опромінення (швидкістю генерації дефектів, дозою опромінення);

- дослідити вплив накопичення точкових радіаційних дефектів на формування і стабілізацію фази при поліморфному перетворенні в нанокристалічній системі Fe в умовах опромінення і визначити області існування фаз та характеристики режиму опромінення для такого впливу;

- дослідити кінетику формування фаз в нанопорошку Fe під час циклічної зміни температури за допомогою моделювання на основі «master-equation» і встановити закономірності температурного гістерезису об'ємної частки нової фази при поліморфному перетворенні в нанопорошку Fe;

- провести розрахунки критичного пересичення при термоцикуванні Fe в рамках моделі напівсферичних частинок на підложці.

Об'єктом дослідження в роботі є термодинаміка і кінетика утворення фаз у пересичених металевих системах.

Предметом дослідження є розмірно-індуковані ефекти, які мають місце в процесах утворення фаз у пересичених металевих сплавах, ізольованих наночастинках, нанопорошку і наноплівках.

Методи дослідження. У дисертації використано метод Гіббса геометричної термодинаміки з урахуванням енергії міжфазних та поверхневих інтерфейсів; молекулярно-статичне моделювання з використанням потенціалу Саттона-Чена в тривимірній решітці атомів; метод Монте-Карло для обчислення релаксації положень атомів в ГЦК-плівці; моделі субрегулярних розчинів CALPHAD для термодинамічних розрахунків і побудови діаграм стану; чисельні розв'язки систем кінетичних рівнянь типу «master equation»; апроксимація статистичних даних багатопараметричними функціями; аналіз нестационарних рівнянь кінетики утворення радіаційних дефектів у металах з урахуванням рекомбінації і анігіляції дефектів у широкому часовому і температурному розрізі.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертації отримано нові результати в кінетиці та термодинаміці процесів формування і стабілізації фаз в пересичених металевих наномасштабних системах, зокрема:

- *уперше* за допомогою термодинамічного підходу Гіббса, що враховує нестачу хімічного компоненту і просторову обмеженість системи, та даних CALPHAD виконано кількісні розрахунки кривих співіснування рідкої і твердої фаз при кристалізації та плавленні наночастинки Cu-Ni для різних розмірів і морфологій трансформації; побудовано наномасштабні діаграми розчинності хімічних елементів наночастинок Cu-Ni;

- *уперше* встановлено і обґрунтовано в рамках теорії хімічної кінетики утворення і анігіляції дефектів на прикладі Ni і Fe, що в опромінюваному іонами чистому нанокристалічному ГЦК-металі існують три варіанти залежності концентрації радіаційно-індукованих вакансій від дисперсності

матеріалу: а) у вигляді зростаючої за квадратом розміру (при високих температурах і малих зернах, невеликих швидкостях генерації дефектів); б) немонотонної з максимумом; в) незалежної від розміру (для великих зерен і низьких температур); показано, що варіативність розмірної залежності концентрації радіаційних вакансій забезпечується різницею інтенсивності взаємодії дефектів між собою і границями зерна (поверхнею частинки) за різних температур і часу (дозы);

- **удосконалено** розрахунки діаграм стану і форми кривих фазових рівноваг, температур контактного плавлення і розчинностей хімічних елементів, ширини двофазної зони на діаграмах стану в суцільних наноплівках Bi-Sn і Bi-Pb на основі припущення про існування розмірної залежності в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів, що дає можливість уточнити теоретичний опис енергетичних станів і поведінки металевих плівок;

- **удосконалено** термодинамічний підхід Шена (T. D. Shen) стосовно пояснення радіаційної стійкості нанокристалічної фази Si при опроміненні за допомогою врахування нестационарних розв'язків кінетичних рівнянь для накопичення радіаційно-індукованих дефектів у різних фазах, що дало змогу застосувати оновлений підхід не тільки для аморфізації, але і для поліморфного перетворення в наночастинках Fe за різних параметрів опромінення в інтервалі температур 350-530K і виявити ефект радіаційної стабілізації низькотемпературної фази при високих температурах, побудувати розмірно-температурну діаграму фазової стабільності наномасштабного Fe під опроміненням;

- **дістала подальшого розвитку** модель поліморфного перетворення нанопорошку Fe при температурному циклуванні в околі температури 1183 K у рамках підходу кінетичного рівняння «master equation», за допомогою якого запропоновано апроксимації як функції кількості атомів і швидкості зміни температури для ширини петлі гістерезису об'ємної частки нової фази і величин температурного пересичення, з урахуванням впливу форми порошинок, механізму зародкоутворення і розподілу порошинок за розміром.

Практичне значення одержаних результатів. Розраховані розмірно-залежні співвідношення і закономірності для металевих наносистем Cu-Ni, Bi-Sn, Bi-Pb, Fe, Ni слугують науковим поясненням поведінки наномасштабних твердих матеріалів і вказують напрямки інноваційних розробок в науці про матеріали.

Розроблене програмне забезпечення для суцільних наноплівок систем Bi-Sn і Bi-Pb може бути використано при прогнозуванні меж розчинності компонентів, температур контактного плавлення та інших властивостей відповідних металевих систем для фіксованої товщини плівки.

Ефект вакансійного накопичення в аустенітній структурі заліза через іонну імплантацію з урахуванням впливу розміру матеріалу і анігіляції точкових дефектів, можна використовувати для синтезу нозернистих матеріалів оболонок на основі перехідних металів з ОЦК і ГЦК решітками для високотемпературних структурних деталей ядерних реакторів.

Розрахунки петлі розмірно-індукованого температурного гістерезису в нанопорошках Fe і знайдені чисельні залежності його характеристик від степеня дисперсності і режиму термоцикування можуть бути використані для удосконалення технологій, які потребують стабільних режимів циклічних процесів з фазовими перетвореннями.

Особистий внесок здобувача полягає в самостійному виконанні поставлених наукових завдань, систематизації фахової літератури за тематикою дослідження, опануванні програмного забезпечення для термодинамічних розрахунків Thermo-Calc, Pandat та програм комп'ютерної математики типу Wolfram Mathematica, перевірці основних положень запропонованих моделей, виконанні аналітичних та чисельних розрахунків, обробці експериментальних даних, аналізі отриманих модельних результатів і підготовці матеріалів до публікації. На захист виносяться результати, отримані автором самостійно і опубліковані у наукових фахових виданнях. Внесок автора у роботи, виконані у співавторстві, наведено у списку опублікованих праць за темою дисертації.

Апробація матеріалів дисертації. Матеріали дисертації були обговорені на 23 міжнародних і всеукраїнських конференціях, серед яких: Міжнародна конференція «Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials (ТТК)» (Мюнстер, Німеччина – 2009); Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (м. Київ, 2010); Міжнародна конференція «Фізика й технології тонких плівок і наноструктур» (м. Івано-Франківськ, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021), Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики» (м. Суми, 2022 – 2025), Наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України, (м. Київ, 2022-2025); Міжнародна конференція «Перспективи впровадження інновацій у атомну енергетику» (м. Київ, 2022), Міжнародна науково-технічна конференція імені В. Воєводіна «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (м. Харків, 2025); Міжнародна Самсоновська конференція «Матеріалознавство вогнетривких сполук (MSRC)» (м. Київ, 2022, 2024); Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали (NANO)» (Україна, 2021 – 2024).

Відомості про кількість публікацій. За результатами дослідження опубліковано 36 наукових праць, з яких 15 – праці у фахових виданнях, 21 – матеріали і тези доповідей міжнародних і всеукраїнських конференцій. Загальний обсяг публікацій, що належить особисто автору, становить 5.6 друкованих аркушів.

Обсяг та структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів основного тексту, висновків, подяки, списку використаних джерел (156 найменувань) і 7 додатків. Повний обсяг дисертації становить 171 сторінку основного тексту, які включають 72 формули, 59 рисунків, 2 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано тему та актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** проведено критичний огляд наукових джерел, визначено найважливіші поняття, які використовуються в роботі, висвітлено проблемні питання експериментальних даних, теоретичних основ, моделювання утворення фаз і фазової стабільності наномасштабних металевих систем в умовах постійної та змінної температур, радіаційного опромінення; знайдено і опрацьовано ключові експериментальні та теоретичні дані, які слугують орієнтирами для постановки умов, параметрів і корекції результатів наступних модельних розрахунків.

Експерименти з поведінки наноматеріалів у циклічних зовнішніх умовах виявляють можливість існування петлі гістерезису фазового переходу (наприклад, коли тиск прямого фазового переходу не співпадає з тиском оберненого фазового переходу). Водночас ширина петлі гістерезису не знаходить чітких пояснень з позицій функціональних залежностей, часових характеристик і відповідних аргументів.

При аналізі теоретичних робіт, присвячених фазовій стабільності твердих наномасштабних матеріалів, виявлено, що поза увагою дослідників залишається питання врахування або існування розмірно-індукованих змін в енергетичній взаємодії атомів, зародкоутворення в термодинаміці і кінетиці фазових змін для металевих наносистем, впливу радіаційно-індукованих дефектів на стабілізацію кристалічних фаз під опроміненням.

У висновках розділу відзначено, що для правильного опису і розуміння досліджуваних в роботі процесів існує потреба у використанні різних підходів, серед яких: класична термодинаміка Гіббса, теорія хімічної кінетики, молекулярна динаміка та метод Монте-Карло.

У **другому розділі** описано термодинамічний підхід для оцінки впливу розміру, поверхні та початкового пересичення на термодинаміку кристалізації і плавлення ізольованих наночастинок Cu-Ni. Детально розглянуто морфологію фазових перетворень наносистеми Cu-Ni. Представлено можливі шляхи переходу кристалізації від повністю твердої наночастинок через рідко-тверду конфігурацію до повністю твердої наночастинок і такі ж шляхи оберненого перетворення для плавлення: а) рідка частина на зовнішній поверхні твердої наночастинок, що має вигляд, подібний до сочевиці, лінзи або шапки; б) рідка частина ззовні і тверде ядро, тобто морфологія ядра-оболонки; в) тверда оболонка, а у центральній частині рідка фаза, також морфологія ядра оболонки.

В традиційних підходах, що були присвячені опису явищ у масивних зразках припускається достатність речовини (хімічного компоненту) для утворення зародку. В дисертації аргументовано, що у випадку наномасштабних тіл це припущення не виконується. На відміну від інших дослідників, у

дисертації для опису фазового переходу враховано закон збереження речовини і перерозподілу атомів у фазах наночастинки:

$$x_0 \cdot N_0 = x_L \cdot N_L + x_S \cdot N_S, N_0 = N_L + N_S. \quad (1)$$

Тут N_L – кількість атомів у рідкій фазі після зародкоутворення, N_S – кількість атомів в твердій фазі після зародкоутворення, N_0 – початкова незмінна кількість атомів у системі, x_0 – початкова концентрація (атомна частка) в початковій наночастинці до зародкоутворення, x_L – концентрація у рідкій фазі після зародкоутворення, x_S – концентрація в твердій фазі після зародкоутворення.

Застосовано модифікований термодинамічний підхід Гіббса як функцію концентрації у новоутвореній фазі, температури та розмірів. Представлено термодинамічні співвідношення зміни потенціалу Гіббса ΔG для кристалізації і плавлення наночастинки Cu-Ni окремо за кожним механізмом фазових змін. Побудовано графіки функції ΔG завдяки прямому розрахунку для різних значень початкової концентрації x_0 нікелю з невеликими кроками по кількості атомів у зародку нової фази. Проаналізовано різні випадки для різних температур і розмірів наночастинок Cu-Ni на основі критерію перетворення, а саме мінімуму енергії з $\Delta G \leq 0$ та енергетичного бар'єру нуклеації $\Delta G^* < 50k_B T$, завдяки чому визначено домінуючі механізми утворення нової фази. Встановлено, що домінуючим механізмом фазової зміни твердий стан – рідкий стан в ізольованій наночастинці Cu-Ni є поверхнево-індуковане плавлення через сочевицеподібну конфігурацію, а для кристалізації початкової рідкої наночастинки домінуючим механізмом є ріст рідкого зародку з ядра до поверхні.

Під час кристалізації та плавлення наночастинки Cu-Ni отримано концентраційне розщеплення (як наслідок ефекту хімічного виснаження), коли при будь-якій фіксованій початковій концентрації x_0 температура початку фазового переходу вказує лише початок перетворення, а не двофазну рівновагу, оскільки концентрації рідкої частини x_L та твердої x_S не збігаються з початковою концентрацією x_0 наночастинки. Так відбувається у випадках, перетворення в яких іде зі змінами концентрації в старій і новій фазах, енергія зародкоутворення є високою, а нова фаза велика за розміром. Вперше розраховано петлі плавлення та кристалізації (рис. 1) на фазовій діаграмі $T-X$ для радіусів частинки 80, 40 та 25 нм і показано різницю між петлями кривих співіснування рідкої і твердої фаз при кристалізації та плавленні та кривими розчинності для Cu-Ni. Отриманий ефект концентраційного розщеплення є фундаментальним і має існувати для всіх наномасштабних багатокомпонентних матеріалів, що зазнають фазового перетворення з перерозподілом концентрації.

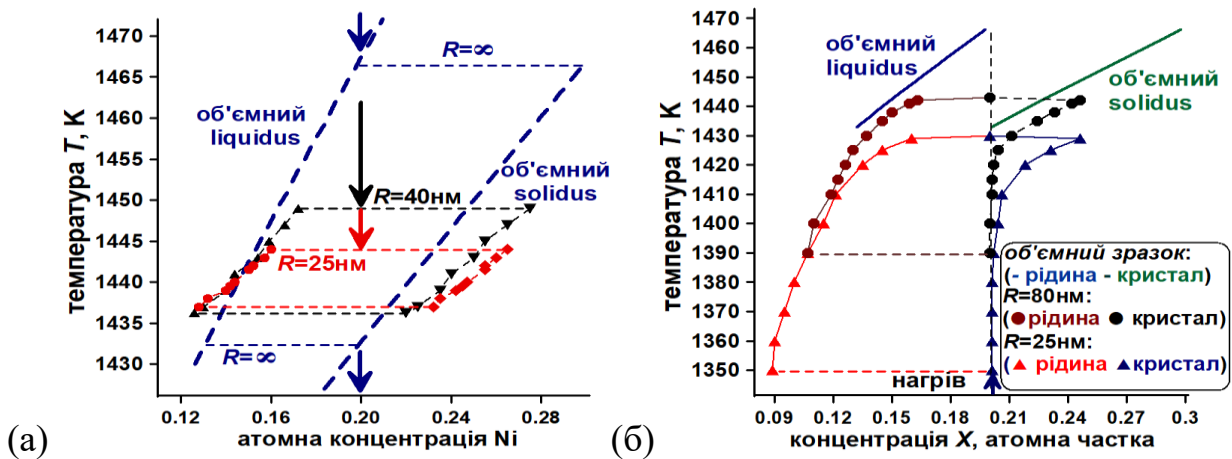


Рис. 1. Узагальнення ефекту розміру та виснаження на петлях нанокристалізації (а) та наноплавлення (б) на фазовій діаграмі T - X фазового перетворення частинки Cu-Ni за найбільш імовірними механізмами в порівнянні з кривими нескінченного випадку

Для найбільш імовірної сочевицеподібної морфології плавлення наночастинки Cu-Ni на фазовій діаграмі T - X з'являється концентраційна петля перетворення, яка має більший температурний інтервал співіснування двох фаз, ніж для об'ємного випадку; коли розмір зменшується, то ця петля розширюється по концентрації і температурі (рис. 1а). Результати розрахунків для точок початку і кінця процесу плавлення (найнижчої і найвищої температур петлі співіснування фаз) добре узгоджуються з експериментальними даними на фазовій діаграмі Cu-Ni діаметром 25 нм, отриманими індійськими дослідниками на чолі з А. Рамом за допомогою диференціальної скануючої калориметрії.

Для кристалізації зменшення розміру частинок повинно призводити до зменшення ширини по температурі двофазних областей і, таким чином, звуження петлі, повороту і зміни нахилу рівноважних кривих, збільшення ширини петлі по концентрації та хімічного виснаження $\Delta x = x_0 - x_L$, зменшення температури фазового переходу та збільшення межі розчинності. Для дуже великих частинок контур кристалізації наближається до стандартної форми, що відповідає поведінці об'ємних матеріалів.

У **третьому розділі** представлено молекулярно-статичне дослідження наноплівки ГЦК металів з метою визначення можливих кореляцій між розміром металевої наносистеми, міжатомними відстанями та ефективними енергіями взаємодії найближчих атомів в об'ємі плівки, дати аргументацію залежності густини потенціалу Гіббса в об'ємі системи від її розміру (товщини у випадку плівки). При нульових температурах відповідне завдання може бути реалізовано за допомогою методу молекулярної статистики. Мінімізація енергії і оптимізація структури системи можливі в рамках підходу Монте-Карло з незначним зміщенням одного з атомів системи на кожному кроці, що й реалізовано в дисертації.

У розрахунках приймалося, що плівка знаходиться у вакуумі і з періодичними граничними умовами Борна-Кармана по двох з трьох

просторових напрямків. У плівці існував виділений напрям Z – вздовж товщини, і площина XY з паралельних шарів атомів. Для взаємодії атомів обрано потенціал Саттона-Чена. Розрахунок для Cu демонструє (рис. 2а) наявність розмірного ефекту в об'ємі плівки: збільшення міжатомних відстаней a_z вздовж вісі Z , зменшення міжатомних відстаней по площині XY і асимптотичний вихід значень на параметр решітки об'ємного зразка для товщини більше 20 нм. Розрахована залежність середньої енергії взаємодії внутрішнього атома в середині з решіткою в першій координаційній сфері збільшується зі зменшенням товщини плівки (рис. 2б).

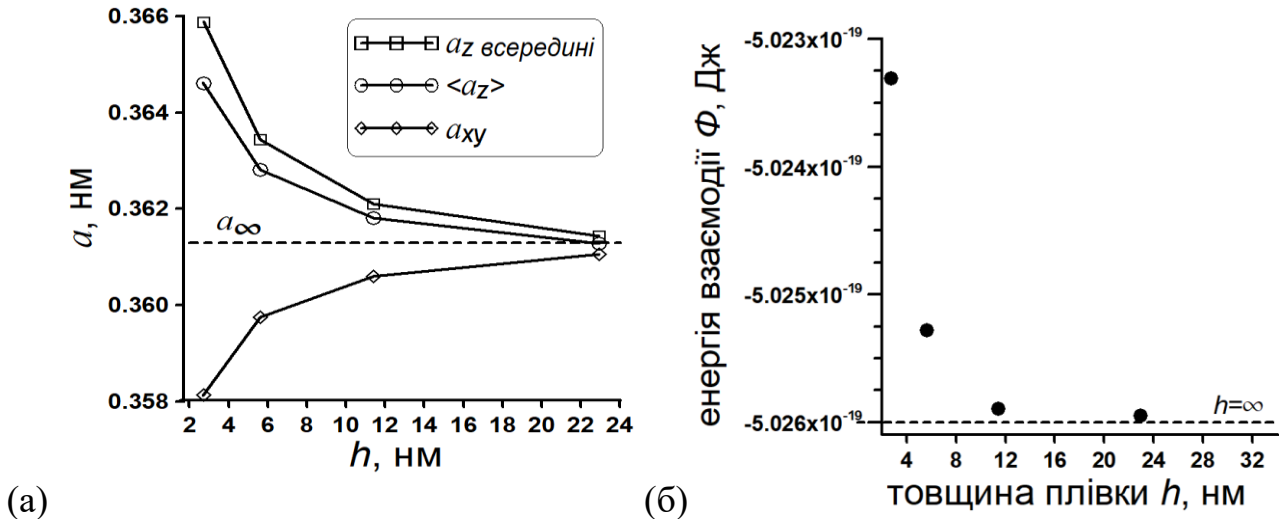


Рис. 2. Порівняння міжатомних відстаней для плівок Cu в залежності від товщини плівки (а). Залежність потенціальної енергії взаємодії Φ внутрішнього атома плівки Cu з сусідніми атомами (в першій координаційній сфері) від товщини наноплівки (б)

Отриманий результат дозволяє наочно аргументувати, що в термодинамічному описі при використанні моделей ідеального, регулярного або субрегулярного розчинів для тонких плівок і конденсованих наносистем, ефективні потенціали парної міжатомної взаємодії атомів необхідно брати функціонально залежними від характерних (наномасштабних) розмірів відповідних систем. Головним припущенням, що базується на результатах проведеного молекулярно-статичного дослідження, є використання для побудови фазових діаграм бінарних наноплівок наближення:

$$\Phi_{AA}(h) = \Phi_{AA} \left(1 - \frac{\alpha_{AA}}{h} \right), \quad \Phi_{BB}(h) = \Phi_{BB} \left(1 - \frac{\alpha_{BB}}{h} \right), \quad \Phi_{AB}(h) = \Phi_{AB} \left(1 - \frac{\alpha_{AB}}{h} \right). \quad (2)$$

Тут $\Phi_{AA}(h)$, $\Phi_{BB}(h)$ і $\Phi_{AB}(h)$ є енергіями парної взаємодії атомів сорту A , B і між собою, відповідно. Коефіцієнти α_{AA} , α_{BB} , α_{AB} залежать від типу структури, сорту атомів (тобто відрізняються для одного і того ж сорту атомів в різних кристалічних решітках). В дисертації визначені відповідні параметри для систем Bi-Sn і Bi-Pb за допомогою побудови фазових діаграм за методом геометричної термодинаміки Гіббса і порівняння з фактичними експериментальними фазовими діаграмами наведених систем в діапазоні товщини 5-100 нм. Аргументовано, що правильно підібрані параметри α_{AA} , α_{BB} ,

α_{AB} дозволяють адекватно будувати теоретичні діаграми бінарних систем, які задовольняють всім експериментальним даним. На рис. 3 приведені розраховані автором діаграма стану суцільної плівки системи Ві-Pb для зони, збагаченої на Pb, та графік підвищення розчинності вісмуту у збагаченій свинцем FCC-фазі.

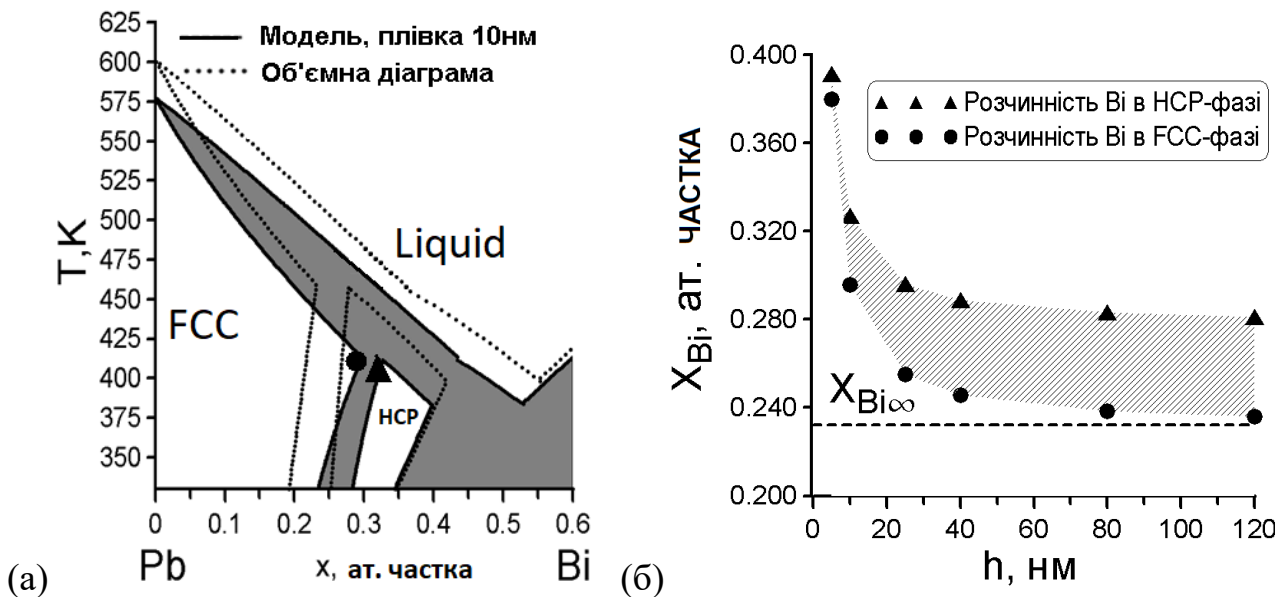


Рис. 3. (а) – фрагмент теоретично отриманої фазової діаграми суцільної наноплівки системи Ві-Pb завтовшки 10 нм порівняно з об'ємною; (б) – концентрації в наноплівці системи Ві-Pb: розчинність вісмуту в FCC фазі на основі свинцю і концентрація найвищої за температури точки концентрації Ві в HCP-фазі. Горизонтальні пунктирні лінії відповідають даним по розчинності Ві в FCC-фазі масивного матеріалу. Сіра область між лініями розчинності показує зміну ширини двофазної зони між HCP та FCC фазами з товщиною плівки

Підхід на основі припущення про існування розмірної залежності в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів дає можливість удосконалити теоретичний опис енергетичних станів і визначати температуру контактного плавлення і розчинності хімічних елементів, ширину двофазної зони на діаграмах стану. Отримані за наведеним методом із врахування розмірної поправки (2) результати для плівки Bi-Sn товщиною 9 нм дають граничну розчинність олова у вісмуті на порядок вищою (рівною 2.4%) в порівнянні з граничною розчинністю олова у вісмуті у масивному матеріалі, що дорівнює 0.2%, при зменшенні температури контактного плавлення з 410 К до $T=395$ К.

У **четвертому розділі** на прикладі нанокристалічних Ni і Fe досліджено вплив опромінення на формування і стабілізацію металевих фаз, еволюцію і накопичення радіаційних дефектів у типових ГЦК-металів.

Здійснено аналіз нестационарних рівнянь хімічної кінетики для утворення радіаційних точкових дефектів у металах з урахуванням рекомбінації і анігіляції дефектів. В моделі припущено, що опромінювання індукує ізольовані міжвузля та вакансії, які народжуються й зазнають рекомбінації через процеси

дифузії. Концентрації вакансій (C_V) і міжвузлових атомів (C_i) задовольняють таким рівнянням:

$$dC_V/dt = K_V - RE \cdot C_i \cdot C_V - K_{surf} \cdot D_V \cdot C_V, \quad (3.1)$$

$$dC_i/dt = K_V - RE \cdot C_i \cdot C_V - K_{surf} \cdot D_I \cdot C_i, \quad (3.2)$$

Тут величини: t – час, K_V – швидкість генерації дефектів (зна/с), RE – показники рекомбінації дефектів всередині частинки, K_{surf} – потужність поглинання на межі розділу або зовнішньому кордоні, яка вважається однаковою як для вакансій, так і для міжвузлових атомів, $K_{surf}=57.6/d^2$, D_V і D_I – коефіцієнти дифузії для вакансій і міжвузлових атомів, відповідно.

Числові розрахунки цих рівнянь для ГЦК-Ni в широкому діапазоні часів для міжвузлових атомів показують два стаціонарних плато: перше плато з високими концентраціями – для інтервалу часів від 10^{-12} с до 10^{-1} с, друге плато з нижчими на порядок концентраціями – для часів $t > 10^4$ с. Їх наявність дає можливість спрощення аналізу системи рівнянь (3.1)-(3.2) за рахунок квазістаціонарного наближення і отримання аналітичних розв'язків для граничних випадків по температурі і дозі опромінення. Також показано, що чим більший розмір частинок (зерен), тим більшої концентрації C_i досягне на першому плато, де спостерігається $dC_i/dt=0$. Основними дефектами в ГЦК- Ni є вакансії, які накопичуються і досягають квазістаціонарних режимів з концентраціями C_V , що на 10 порядків перевищують концентрації міжвузлових атомів C_i і залежать від розмірів нанокристалу Ni, що знаходиться під опроміненням.

Аналіз і результати були розширені на випадки нанокристалічних ГЦК-Ni і ГЦК-Fe для різних фіксованих температур, швидкостей утворення дефектів K_V і доз опромінення ($Dose=K_V \cdot t$). На рис. 4 наведено результати для ГЦК-заліза. Вони демонструють, що залежно від дози опромінення і температури можливі різні профілі концентрації вакансій від розміру зерна (частинки).

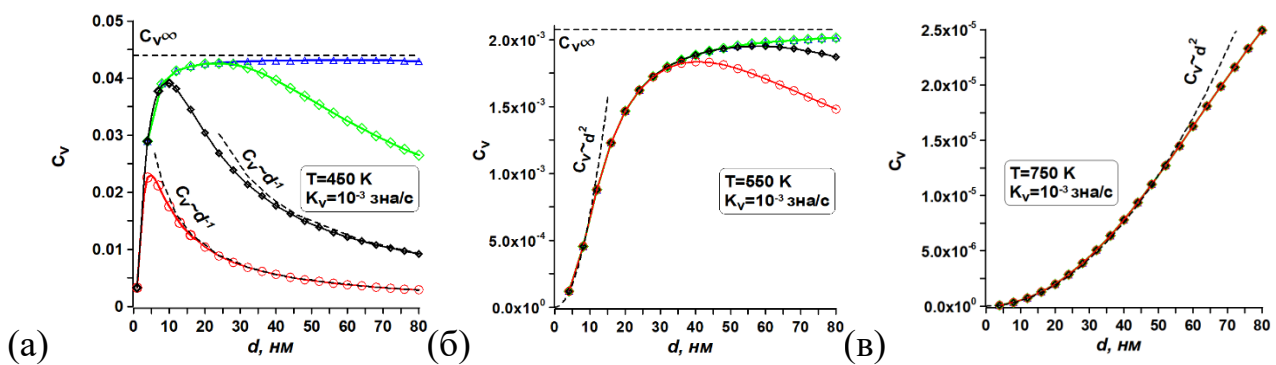


Рис. 4. Теоретична залежність концентрації вакансій від розміру зерна ГЦК-Fe для різних фіксованих температур, швидкостей K_V і доз опромінення $Dose$: $Dose=0.05$ зна – «о», $Dose=0.5$ зна – «♦», $Dose=5$ зна – «◇», $Dose=50$ зна – «Δ». Горизонтальна пунктирна лінія на (б) відповідає розв'язку рівняння (3.1) для концентрації вакансій $C_{V\infty}$ в масивному зразку (без поверхневої анігіляції) в стаціонарному випадку

Для ГЦК-Fe при низьких температурах (рис. 4а) час опромінення (доза) відіграє вирішальну роль у залежності концентрації дефектів від розміру зерна.

При малих дозах опромінення залежність концентрації вакансій від розміру є немонотонною з максимумом і концентрація вакансій для достатньо великих частинок досить добре апроксимується гіперболічною залежністю від розміру частинки: $C_V \sim d^{-1}$. При великих дозах концентрація вакансій є незалежною від розміру. Фізичною причиною такої поведінки є переважання об'ємної рекомбінації чи поверхневої анігіляції дефектів в залежності від степені дисперсності.

Для випадку високих температур на рис. 4в залежність концентрації вакансій від розміру є монотонно зростаючою і може бути апроксимована для більшого інтервалу розмірів квадратичною залежністю: $C_V \sim d^2$. Така особливість зумовлена домінуванням у процесах анігіляції дефектів на поверхневих стоках нанокристалу. Більше того, відповідна поведінка не залежить від доз опромінення.

Проміжні температури і ситуації наведено на рис. 4б, де залежність концентрації вакансій від розміру може бути немонотонною з максимумом, а квадратична апроксимація концентрації вакансій $C_V \sim d^2$ має місце лише для малих зерен. При цьому роль факторів рекомбінації і поверхневої анігіляції вирівнюється.

Дано фундаментальне обґрунтування і математична аргументація спадної залежності концентрації радіаційних вакансій у нанозернах металів $C_V \sim d^{-1}$ для низьких температур, низьких доз і достатньо великих частинок. Математичне пояснення надано на основі аналітичного розв'язку системи рівнянь (3.1)-(3.2) за умови $dC_i/dt=0$ у рівнянні (3.2) для першого плато C_i і нехтуючи в рівнянні (3.1) анігіляцією вакансій на поверхні. Аналітичний розв'язок для цього випадку отримано наступний:

$$C_V(t) = \{ -D_i K_{surf} + (D_i^2 K_{surf}^2 + 2 D_i K_V K_{surf} RE t)^{1/2} \} / RE. \quad (4)$$

Гіперболічне наближення може бути отримано з аналітичного розв'язку (4) завдяки розкладу в ряд Тейлора:

$$C_V \approx A d^{-1}. \quad (5)$$

Заслуговує на увагу, що поведінка міжвузлових атомів визначає специфічну залежність C_V від розміру при малих дозах опромінення. І хоча міжвузлові атоми мають значно нижчу концентрацію порівняно з вакансіями та роблять незначний внесок у термодинаміку ГЦК-металів під опроміненням, опис поведінки вакансій буде неповним без урахування поведінки міжвузлів.

На основі схеми Т. Д. Шена запропоновано термодинамічний підхід для дослідження впливу дисперсії порошку, поверхневої енергії фаз і насичення вакансіями металу на радіаційну стабільність і фазові зміни сферичних наночастинок Fe, зокрема на фазову стабілізацію γ -Fe (ГЦК) і α -Fe (ОЦК) під дією опромінення, які відбуваються при низьких температурах. Для цього виконано розв'язання нестационарних рівнянь хімічної кінетики з урахуванням радіаційно-індукованих вакансій і міжвузлових атомів у різних фазах Fe. Зроблено термодинамічні розрахунки енергетичних станів і враховано енергетичний вклад радіаційних дефектів до загальної енергії фази на основі отриманих розв'язків рівнянь хімічної кінетики і параметрів опромінення. В рамках такого комплексного підходу визначено енергії α -Fe нанокристалу до

опромінення g_α та після опромінення g'_α , енергії γ -Fe нанокристалу до опромінення g_γ та після опромінення g'_γ , побудовано залежності величин від розміру (діаметру) кристалу d , розраховано зміну енергії системи ΔG внаслідок α -Fe $\rightarrow\gamma$ -Fe фазового перетворення. Виявлено три зони: зона I – для стабільних наночастинок γ -Fe та нестабільних наночастинок α -Fe; область II – для стабільних наночастинок γ -Fe без опромінення або нестабільних наночастинок γ -Fe під впливом опромінення; область III – для нестабільних наночастинок γ -Fe та стабільних наночастинок α -Fe (рис. 5а).

Результати узагальнено для різних температур і побудовано відповідну діаграму стану T - d (рис. 5б). В діапазоні температур 400-530 К при $K_V=10^{-3}$ зна/с для частинок Fe діаметром до 10 нм виявлено розмірну зону II, де вплив радіації в ГЦК-фазі стає вагомим порівняно з об'ємним стимулом перетворення і поверхневим вкладом. В цій зоні значно збільшується енергія γ -Fe частинки g'_γ під опроміненням за рахунок появи великої кількості вакансій, що збільшує ймовірність існування менш насиченої дефектами α -Fe фази з енергією g'_α (рис. 5а). Ця зона звужується зі збільшенням температури (рис. 5б).

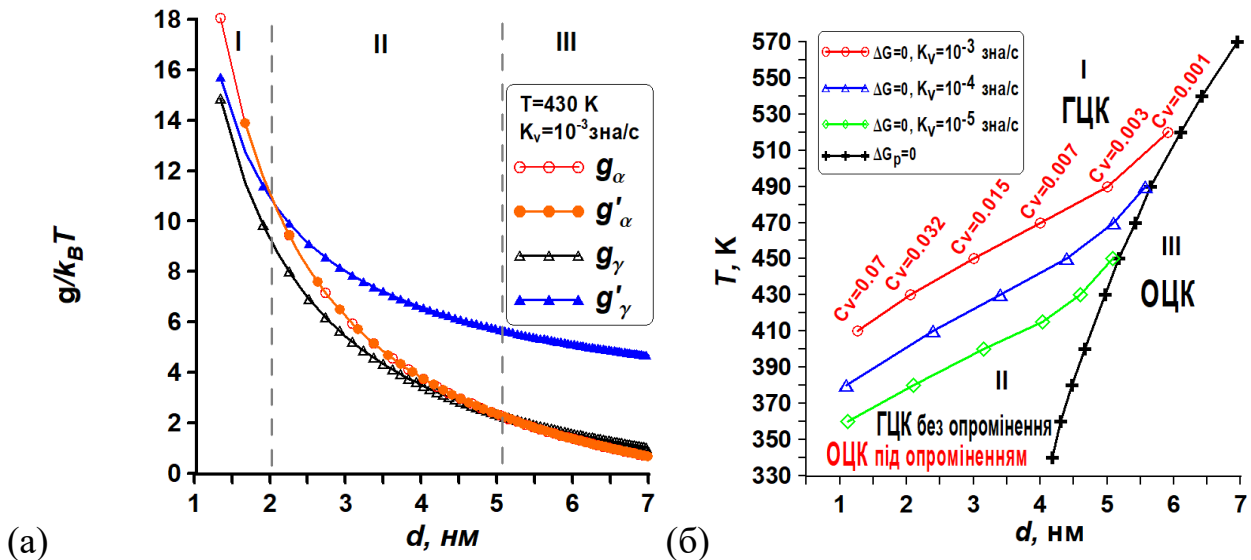


Рис. 5. (а) – криві розмірних залежностей енергій фаз g_α і g_γ до опромінення та g'_α і g'_γ після опромінення; (б) – зображення залежної від розміру та температури діаграми станів нанофаз Fe. Зона I – для стабільних наночастинок γ -Fe; зона II – для стабільних наночастинок γ -Fe без опромінення або наночастинок α -Fe під опроміненням; зона III – для стабільних наночастинок α -Fe

Розрахунки показують, що для отримання зони II існування радіаційно обумовленої α -Fe фази шириною до 4 нм необхідні достатньо великі для лабораторних умов швидкості генерації дефектів 10^{-3} - 10^{-5} зна/с і величини доз опромінення більше 5 зна. Максимальна температура і діапазон розмірів існування ефекту не можуть бути збільшені за рахунок додаткових доз, оскільки процес насичення дефектами при таких дозах вже є стаціонарним

У п'ятому розділі розглянуто термодинаміку зародкоутворення при структурному перетворенні порошків заліза для різних механізмів формування нової фази. Розраховано зміну вільної енергії Гіббса ΔG за механізмом пошарового зростання епітаксiального типу нової фази залежно від розмірів зародка і порошинки при різних фіксованих температурах. Встановлено, що форма кривої ΔG при прямому і зворотному перетворенні завжди відповідає немонотонній залежності з максимумом, що характеризує енергетичний бар'єр зародкоутворення. У порівнянні з об'ємними випадками для наночастинки Fe з'являється можливість існування метастабільної фази замість стабільної, коли $\Delta G > 0$, у зв'язку з наявністю енергетичного бар'єру зародкоутворення.

Використано кінетичне рівняння «master equation», статистичний підхід і розраховано кінетику фазового перетворення ансамблю нанопорошків заліза. Температурне циклування досліджувалось в околі температури 1183 K, де може відбуватись фазовий перехід поліморфного типу ОЦК \leftrightarrow ГЦК, для частинок діаметром 2-7 нм (500-10000 атомів у системі).

Кінетична модель ізольованих наночастинок Fe, що зазнають фазового перетворення в хімічно інертному середовищі, побудована в припущенні, що в кожній наночастинці може утворитися тільки один зародок нової фази. Задано правило зміни з часом температури нанопорошку: $T = T(t) = T_0 + \nu \cdot t$, де ν – швидкість зміни температури. Швидкість циклування ν вибиралась постійною окремою величиною з діапазону швидкостей зміни температури від 10^{-3} до 1 K/c. В рамках статистичного наближення визначено функцію розподілу $f(N_\gamma, t)$, що відповідає числу зародків нової фази, які складаються з кількості N_γ атомів у момент часу t . Основною величиною, яку ми визначали, є об'ємна частка нової фази ρ : $\rho(t) = [\sum_{N_\gamma=N_{\min}+1}^{N_{\max}} N_\gamma \cdot f(N_\gamma, t)] / N_0 Z$. Тут N_{\max} (N_{\min}) максимальне (мінімальне)

число атомів у зародку кожної порошинки, Z – число наночастинок у порошку Fe. Температурне циклування 900 K \leftrightarrow 1300 K призводить до петлеподібної поведінки $\rho(t)$. Отримано, що в кінетиці процесу простежується гістерезис величини об'ємної частки нової фази $\rho(t)$, викликаний розмірними чинниками.

Представлене статистичне узагальнення результатів для різних розмірів і швидкостей дозволяє ввести величину температурного пересичення $\delta = (T_R - T_L) / T_{eq}$, де T_R – значення температури прямого переходу петлі гістерезису при нагріванні, T_L – температура зворотного переходу при охолодженні, T_{eq} – рівноважне значення температури перетворення (рис. 6). Аналіз для набору порошків з частинками різного розміру показує ефект звуження ширини гістерезису зі зменшенням розміру частинок наносистеми. В дисертації запропоновано апроксимаційні співвідношення для величини δ від кількості атомів і швидкості зміни температури:

$$\delta = k(\nu) \ln(N_0) + a(\nu), \quad (6)$$

де функції k і a були визначені з проведеного моделювання.

Подібні вирази отримані і для величин критичного перегріву δ_R і критичного переохолодження δ_L .

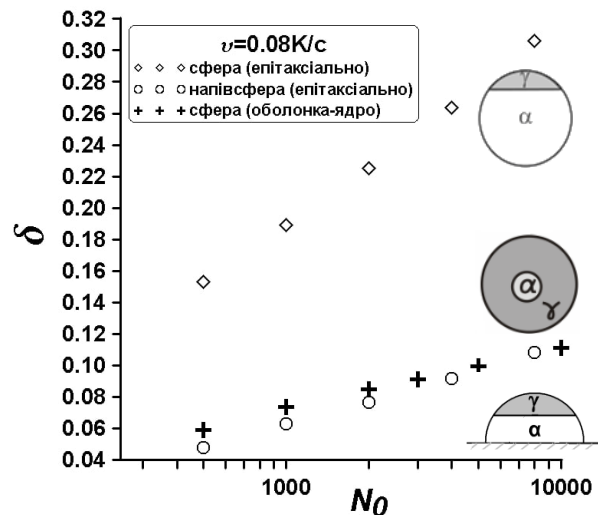


Рис. 6. Ширина петлі температурного гістерезису δ порошку для ансамблів частинок різної форми і з різними механізмами перетворення від кількості атомів N_0 всередині частинок

В дисертації окремо враховано вплив форми порошинок, механізму зародкоутворення фаз і розподілу порошинок за розмірами на ширину петлі гістерезису об'ємної частки нової фази і величину температурного пересичення. Ширина петлі гістерезису для напівсферичних частинок є вужчою ніж для сферичного випадку майже в три рази, проте є співрозмірною ширині петлі у випадку сферичних частинок з гетерогенним зародкоутворенням. Також виявлена низька розмірна залежність критичного переохолодження δ_L : зі зростанням порошинок розмірний ріст температури компенсується більшим зниженням температури за час охолодження.

Окремо були проаналізовані випадки різних розподілів за розмірами початкових порошинок Fe (для випадку логнормального і нормального розподілів). Відповідні результати з невеликими значеннями середньоквадратичного відхилення у розподілах початкових порошинок Fe показали, що такі відхилення від монодисперсності майже не змінюють петлі гістерезису в порівнянні з розрахунками для монодисперсного порошку з таким же N_0 .

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі здійснено теоретичний опис і отримано закономірності виявлених розмірно-індукованих ефектів, удосконалено модельні уявлення про формування і стабілізацію фаз у пересичених металевих системах. За результатами дослідження сформульовано наступні висновки, які відповідають поставленій меті.

1. На основі термодинамічного аналізу і даних CALPHAD продемонстровано фундаментальний ефект в стабілізації фаз бінарних високодисперсних конденсованих систем, який пов'язаний з нестачею хімічного компоненту і обмеженістю системи, та вперше на прикладі

наносплаву Cu-Ni на діаграмі стану розраховано петлі кривих співіснування рідкої і твердої фаз при кристалізації та плавленні наночастинки. Виявлено найбільш імовірні морфології перетворення під час плавлення і кристалізації наночастинки Cu-Ni. Плавлення для наночастинки Cu-Ni відбувається за сочевицеподібною геометричною конфігурацією. В кристалізації більш імовірною є морфологія перетворення зсередини назовні, коли твердим є ядро, а рідкою оболонка. Побудовано наномасштабні діаграми розчинності хімічних елементів для різних розмірів наночастинок, морфології трансформації. Показано зсув і зміну форми петлі кривих співіснування фаз на розмірно-залежних фазових діаграмах для наночастинок радіусів 25, 40, 80 нм.

2. Розраховано нанофазні діаграми суцільних бінарних плівок товщиною 9-10 нм систем Bi-Sn і Bi-Pb за допомогою методу геометричної термодинаміки Гіббса і припущення про існування розмірної залежності в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів і врахування експериментальних даних про температури евтектики, перитектики і плавлення чистих компонентів систем нанорозмірного масштабу. Побудовано графіки розмірної поведінки таких характеристик систем як гранична розчинність компонентів, ширина двофазних зон, температура контактного плавлення.

3. За допомогою методу Монте-Карло мінімізації загальної енергії системи з атомами (які взаємодіють за багаточастинковим потенціалом Саттона-Чена) багат шарових суцільних плівок Cu товщиною 2-24 нм при нульовій температурі знайдено оптимальні позиції атомів. Показано ущільнення поверхневого шару плівки, а в об'ємі плівки – розтягнення кристалічної решітки в перпендикулярному поверхні напрямі і стиснення в паралельному поверхні напрямі. Знайдено розмірну поправку в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів всередині плівки товщиною h у вигляді залежності $\Phi(h) = \Phi\{1 - \alpha/h\}$, де параметр α відповідає конкретному металу і може бути визначений з експериментів або молекулярно-динамічним моделюванням.

4. У рамках теорії хімічної кінетики за допомогою розв'язання нестационарних рівнянь встановлено вплив іонного опромінення на еволюцію радіаційних дефектів у нанокристалічному ГЦК-металах на прикладі Ni і Fe у вигляді різних залежностей концентрацій радіаційних вакансій від часу опромінення, дози та розміру зерен (наночастинок):

- зростаюча за розміром пропорційно квадрату діаметру (за високих температур і малих зерен, невеликих швидкостях генерації дефектів), що пояснюється домінуванням поверхневої анігіляції дефектів;
- немонотонна за розміром зі зростанням, максимумом і наступним спаданням з оберненою залежністю від діаметра (для середніх температур), що обумовлено конкуренцією об'ємної рекомбінації і поверхневої анігіляції дефектів;
- незалежна від розміру (для великих зерен і низьких температур), що забезпечується домінуванням взаємодії дефектів і тривалим часом (великою дозою) опромінювання.

5. Удосконалено термодинамічний підхід Шена (T. D. Shen) стосовно пояснення радіаційної стійкості нанокристалічної фази Si (щодо аморфізації)

для розрахунку впливу накопичення точкових радіаційних дефектів та розміру частинок на поліморфне перетворення наночастинок Fe під опроміненням. Параметри останнього відповідали іонному опроміненню. За допомогою термодинамічного підходу Гіббса, розв'язання кінетичних рівнянь з урахуванням радіаційно-індукованих дефектів у різних фазах і їх рекомбінації, виявлено ефект індукованої радіацією (за рахунок енергетичного вкладу точкових дефектів у вигляді радіаційних вакансій) стабілізації низькотемпературної α -фази в Fe-наночастинках для вищих температур. Знайдено діапазон швидкостей генерації дефектів 10^{-3} - 10^{-5} зна/с і величин доз опромінення більше 5 зна, коли можлива розмірно-температурна область шириною 3-4 нм існування радіаційно-обумовленої α -фази в інтервалі температур 350-530 К для частинок діаметром до 10 нм. Результати узагальнено шляхом побудови діаграми стабільних станів нанокристалічного Fe при різних режимах опромінення. Діаграма ілюструє три області зі стабільними фазами для наночастинок Fe та екстремальними точками (кривими) фазових переходів. Показано, що зменшення швидкості генерації дефектів призводить до зміщення ефекту стабілізації α -Fe фази до нижчих температур зі збереженням ширини області існування такого ефекту за температурою і розміром. Розширення області існування ефекту стабілізації α -Fe фази на вищі температури і розміри за допомогою більших доз і швидкостей генерації дефектів є неможливим.

6. За допомогою кінетичної моделі фазового перетворення α -Fe \leftrightarrow γ -Fe з пошаровим зростанням сочевицеподібного зародка нової фази у нанопорошку Fe у рамках підходу кінетичного рівняння «master equation» розраховано характеристики нанопорошинок заліза діаметром 2-7 нм в умовах температурного циклування навколо температури 1183 К і показано розмірно-залежний гістерезис об'ємної частки нової фази. За допомогою аналізу статистики отриманих характеристик такого гістерезису для різної кількості атомів в наночастинках N_0 порошку ($500 \div 10^4$ одиниць) і швидкостей циклування ν ($10^{-3} \div 10^{-1}$ К/с) знайдено апроксимацію значень критичного перегріву δ_R , переохолодження δ_L і ширини петлі об'ємної частки нової фази δ : $\delta_R = k_R(\nu) \ln(N_0) + a_R(\nu)$, $\delta_L = k_L(\nu) \ln(N_0) + a_L(\nu)$, $\delta = k(\nu) \ln(N_0) + a(\nu)$, де функції k_R , k_L , k , а також a_R , a_L , a були визначені з проведеного моделювання. Показано, що наявність розкиду за розміром у порошку якісно не впливає на форму і ширину гістерезису в порівнянні з випадком монодисперсного розподілу з тим самим середнім розміром.

Виявлено, що в ансамблі нанопорошинок, які мають форму напівсферичних частинок (в моделі острівкової плівки на підкладці з направленим нагрівом частинок), в режимі термоциклування при швидкості зміни температури 0.08 К/с значення критичного переохолодження δ_L може бути незалежним від розмірів наночастинок. Це пояснено компенсацією двох факторів: розмірно-залежною температурою перетворення та розмірно-залежним часом перетворення.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

1. Shirinyan A., Wautelet M., **Belogorodsky Y.** Solubility diagram of the Cu–Ni nanosystem // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. Vol. 18, № 8. P. 2537–2551. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/8/016> (**Scopus, Q2**) (загальний обсяг 1.0 д.а., особисто автору належить 0.33 д.а.: розрахунки діаграми кривих розчинностей, оформлення результатів розрахунків)
2. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Schmelzer J.W.P. Influence of nanopowder particle size on competition and growth of different crystallographic phases during temperature cycling // *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57, № 19. P. 5771–5781. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245301> (**Scopus, Q1**) (загальний обсяг 1.0 д.а., особисто автору належить 0.33 д.а.: проведення комп'ютерних експериментів, оформлення результатів розрахунків, аналіз статистики)
3. Shirinyan A., **Bilogorodskyy Y.** Size-induced thermal thermodynamic hysteresis in nanopowder undergoing structural transitions—from particular case to general behaviour // *Phase Transitions*. 2009. Vol. 82, № 7. P. 551–565. <https://doi.org/10.1080/01411590903124189> (**Scopus, Q3**) (загальний обсяг 0.9 д.а., особисто автору належить 0.45 д.а.: проведення комп'ютерних експериментів, оформлення результатів розрахунків, аналіз статистики)
4. **Білогородський Ю. С.**, Шірінян А. С. Розмірно-індукований гістерезис в кінетиці фазових перетворень першого роду в нанодисперсних системах // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Vol. 11, № 1. P. 121–129. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol11/1101-17.pdf> (**фахове видання категорії А**) (загальний обсяг 0.5 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а.: проведення комп'ютерних експериментів, усереднення статистичних розрахунків, отримання логарифмічної закономірності між ефективною шириною петлі гістерезису і розміром частинок)
5. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Wilde G, Schmelzer, J. W. P. Size-dependent hysteresis and phase formation kinetics during temperature cycling of metal nanopowders // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2011. Vol. 23, № 24. P. 245301. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245301> (**Scopus, Q2**) (загальний обсяг 0.5 д.а., особисто автору належить 0.125 д.а.: проведення розрахунків, усереднення статистики результатів, отримання апроксимації логарифмічними законами ефективної ширини петлі гістерезису від розміру)
6. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.** Atom-atom interactions in continuous metallic nanofilms // *The Physics of Metals and Metallography*. 2012. Vol. 113, № 9. P. 867–875. <https://doi.org/10.1134/S0031918X12090116> (**Scopus, Q3**) (загальний обсяг 0.8 д.а., особисто автору належить 0.4 д.а.: молекулярно-статистичне моделювання суцільної плівки, знаходження кореляції між товщиною плівки і зміною парного потенціалу взаємодії атомів)
7. Шірінян А. С., **Білогородський Ю. С.**, Макара В. А. Розмірно-залежна петля двофазних станів ізольованої Cu–Ni наночастинки // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Vol. 14, № 3. P. 497–503. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol14/!1403-06.pdf> (**фахове видання категорії А**)

(загальний обсяг 0.5 д.а., особисто автору належить 0.15 д.а.: розрахунки петлі перетворення на діаграмах стану для наночастинок Cu-Ni)

8. Shirinyan A. S., **Bilogorodsky Y. S.**, Makara V. A. Potential size-dependent temperature hysteresis of the first-order phase transition in a nanoscale metallic powder // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2017. Vol. 56, № 5–6. P. 253–263. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9893-5> (**Scopus, Q3**) (загальний обсяг 0.8 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а., проведення комп'ютерних експериментів, усереднення статистичних розрахунків, виконання аналізу поведінки ефективної ширини петлі гістерезису від дисперсності порошку і швидкості циклування)

9. Shirinyan A., Wilde G., **Bilogorodskyy Y.** Solidification loops in the phase diagram of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision // Journal of Materials Science. 2018. Vol. 53, № 4. P. 2859–2879. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1697-y> (**Scopus, Q1**) (загальний обсяг 1.7 д.а., особисто автору належить 0.55 д.а.: аналіз і вибір механізмів перетворення, розрахунки петлі кристалізації на діаграмі стану для наночастинок Cu-Ni)

10. Shirinyan A., Wilde G., **Bilogorodskyy Y.** Melting loops in the phase diagram of individual nanoscale alloy particles: completely miscible Cu–Ni alloys as a model system // Journal of Materials Science. 2020. Vol. 55, № 26. P. 12385–12402. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04812-2> (**Scopus, Q1**) (загальний обсяг 1.5 д.а., особисто автору належить 0.5 д.а.: аналіз і вибір механізмів перетворення, розрахунки петлі плавлення на діаграмах стану для наночастинок Cu-Ni)

11. Shirinyan A., **Bilogorodskyy Y.** Effect of radiation-induced vacancy saturation on the first-order phase transformation in nanoparticles: insights from a model // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2024. Vol. 15. P. 1453–1472. <https://doi.org/10.3762/bjnano.15.117> (**Scopus, Q2**) (загальний обсяг 1.8 д.а., особисто автору належить 0.9 д.а.: участь у постановці задачі, розробка моделі радіаційного насичення дефектами нанористалічних матеріалів, розрахунок термодинаміки стабілізації фаз заліза під опроміненням і побудова фазової діаграми наночастинок Fe під опроміненням)

12. **Bilogorodskyy Y. S.**, Shirinyan A. S., Krit O. M. Influence of irradiation on the evolution of radiation defects in nanocrystalline FCC metals: The case of Ni // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research – section B. 2025. Vol. 563, № 165674. P. 165674. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2025.165674> (**Scopus, Q2**) (загальний обсяг 0.75 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а.: участь у постановці задачі, критичний огляд праць, побудова моделі радіаційного насичення дефектами нанористалічних металів, розрахунок і обґрунтування залежностей концентрацій радіаційних вакансій від розміру системи і режимів опромінення)

13. Шириян А. С., **Белгородский Ю. С.** Построение фазовой диаграммы сплошных нанопленок Bi-Sn с помощью модели зависимости энергетических параметров атомного взаимодействия от размера системы // Металлофизика и новейшие технологии. 2010. Vol. 32, № 11. P. 1493–1508. (**Scopus, Q3**) (загальний обсяг 0.75 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а.: аналіз експериментальних даних, побудова діаграм за моделлю розмірно-залежних парних потенціалів взаємодії атомів плівки)

14. Шірінян А. С., Білогородський Ю. С., Кріт О. М. Фазова стабільність сферичних наночастинок заліза під радіаційним насиченням вакансіями // Nuclear Physics and Atomic Energy. 2022. № 23, № 4. Р. 255–262. <http://jnas.nbuu.gov.ua/uk/article/UJRN-0001383741> (**Scopus, Q4**) (загальний обсяг 0.75 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а.: участь у постановці задачі, розробка моделі радіаційного насичення дефектами нанористалічних металів, розрахунок діаграми стабільності фаз заліза під опроміненням)

15. Шірінян А., Білогородський Ю. Размерно-индуцированный температурный гистерезис при полиморфном превращении металлических частиц нанопорошка Fe // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30, № 12. Р. 1641–1650. (**Scopus, Q3**) (загальний обсяг 0.4 д.а., особисто автору належить 0.2 д.а.: проведення комп'ютерних експериментів, оформлення результатів розрахунків).

Наукові праці апробаційного характеру

1. **Bilogorodskyy Yu. S., Shirinyan A.S., Krit O. M.** The influence of radiation-induced vacancy saturation on the phase transformation in metallic and ceramic nanoparticles: thermodynamic and kinetic approaches // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2024). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, (Uzhhorod, 21–24 August 2024) Kyiv, 2024. 640 с. С. 464.

2. **Bilogorodskyy Yu. S., Shirinyan A. S.** Size effect in the composite thin film of Bi-Pb alloy // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ 11-16 жовтня 2021) Івано-Франківськ, 2021. 202 с. С. 205. URL: https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-2021.pdf

3. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С.** Вплив насичення вакансіями на радіаційну стійкість і фазові зміни сферичних наночастинок Fe при опроміненні // Наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України (Київ, 26-30 вересня 2022) Київ: Ін-т ядерних дослідж., 2022. 239 с. С. 129.
URL: https://kinr.kyiv.ua/Annual_Conferences/KINR2022/pdf/book_of_abstracts_2022.pdf

4. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С.** Фазова стабільність наночастинок Fe під впливом індукованих радіацією вакансій // Матеріали XXX щорічної наукової конференції Інституту ядерних досліджень НАН України: анотації до доповідей (Київ, 25 - 29 вересня 2023) Київ: Інститут ядерних досліджень, 2023. 247 с. С. 128.
URL: https://kinr.kyiv.ua/Annual_Conferences/KINR2023/book%20of%20abstracts_2023.pdf

5. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С., Кріт О. М.** Вплив опромінення і насичення вакансіями на фазову стабільність наночастинок заліза // Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики: матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю / за ред. С. О. Лебединського (Суми, 10-

12 квітня 2023) Суми: ІПФ НАН України, 2023. 91 с. С. 21-22.
URL: <http://iap.sumy.org/attachments/files/file/MaterialsSPTF23.pdf>

6. **Білогородський Ю. С.**, Шірінян А. С., Кріт О. М. Розмірний ефект фазової стабільності нанодисперсного заліза під впливом радіаційного опромінення і насичення дефектами // Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики: матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю / за ред. С. О. Лебединського (Суми, 14-16 квітня 2025) Суми: ІПФ НАН України, 2025. 113 с. С. 19-20.

URL: <http://iap.sumy.org/attachments/files/file/SPETF2025.pdf>

7. **Білогородський Ю. С.**, Шірінян А. С., Кріт О. М., Шірінян А. А. Фазова поведінка нанокристалічного заліза під дією опромінення за невисоких температур // XXXII щорічна наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України: анотації до доповідей (Київ, 26-30 травня 2025) Київ: Ін-т ядерних дослідж., 2025. 208 с. С. 119.

URL: <https://indico.kinr.kyiv.ua/event/4/book-of-abstracts.pdf>

8. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Wilde G., Makara V. A. Equilibrium states in nano-scale binary metallic materials and equilibrium curves in the two-phase region of the phase diagram // XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. Збірник тез (Івано-Франківськ, 20-25 травня 2019) Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2019. 376 с. С. 61.

URL: https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_17/zbirn_%202019_internet.pdf

9. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Makara V. A. On the Possibility of the Size-Independent Temperature Hysteresis of the First Order Phase Transition in a Nanoscale Metallic // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка). Матеріали (Івано-Франківськ, 17-20 2017) Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2017. 388 с. С. 140.

URL: https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_16/abstracts/book_xvi.pdf

10. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y.S.**, Wilde G., Makara V. A., Komisarenko O. S. . The Melting and Solidification loops of Cu-Ni nanoparticle // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Book of abstracts (11-16 May 2015) Ivano-Frankivsk, 2015. С. 53.
URL: https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_15/abstracts/pdf/15_pr35.pdf

11. Shirinyan A. S., Makara V. A., **Bilogorodskyy Y. S.**, Komisarenko O.S. The effect of thin film thickness of the metallic system on the atomic interactions and on the shift of phase diagram curves // XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Book of abstracts. (Ivano-Frankivsk, 20- 25 may 2013) Ivano-Frankivsk, 2013. С. 68.

URL: https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_14/abstracts/pdf/14_pr_45.pdf

12. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Yu. S.** Study of properties of nanofilms in depending on the film thickness // Proceedings of the International Scientific Conference «Physical and chemical principles of formation and modification of micro- and nanostructures» (Harkiv, 6-8 october, 2010) Harkiv, 2010. 300 c. С. 119-123.

13. **Bilogorodskyy Y.S.**, Shirinyan A.S., Wilde G. Phase formation during temperature cycling of metal nanoparticles of different shapes // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XIII Міжнародної конференції: У 2 т. (Івано-Франківськ, 17–20 травня 2011 р.) Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2011. Т. 2. 300 с. С. 10.

URL: https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_13/13_T2_NNN.doc

14. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Schmelzer J. W. P. Size-induced thermal hysteresis in Fe nanopowder undergoing structural transitions // Abstracts of International Symposium on «Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials (TTK)». (Muenster, Germany, 17-20 august 2009), Muenster: Institute of materials Physics, 2009. 143 c. С. 31.

15. Shirinyan A.S., **Bilogorodskyy Y.S.** Size-Induced Thermal Thermodynamic Hysteresis in a Nanopowder Undergoing Polymorphic Transitions // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XII Міжнародної конференції (Івано-Франківськ, 18–23 травня 2009 р.) Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2009. 211 с. С. 142.

URL: https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference/R_prog.zip

16. **Белогородский Ю. С.**, Ширинян А. С. Размерно-индуцированный температурный гистерезис при полиморфном превращении металлических частиц нанопорошка Fe – теория и моделирование // Сучасні проблеми фізики металів. Збірник тез (Київ, 7–9 жовтня 2008 р.) Київ: РВВ ІМФ, 2008. 287 с. С. 53.

17. **Білогородський Ю. С.**, Шірінян А. С., Кріт О. М., Сторіжко В. Ю. Моделювання впливу вакансійного насичення на фазові зміни в опромінених твердих наночастинках з використанням термодинаміки Гіббса та стаціонарного наближення в теорії хімічної швидкості // XXXI щорічна наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України: анотації до доповідей (Київ, 27 - 31 травня 2024) Київ: Ін-т ядерних досліджень, 2024. 224 с. С. 111.

URL: https://kinr.kyiv.ua/Annual_Conferences/KINR2024a/book_of_abstracts_2024.pdf

18. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Krit O. M. Effect of vacancy swelling on phase changes in nanocomposites under irradiation // Abstract book of VIIIth International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2022) » (Kyiv, 24-27 may 2022) Kyiv: Frantsevich Ukrainian Materials Research Society, 2022. 98 p. P.50.

URL: http://umrs.org.ua/wp-content/uploads/2022/06/msrc22_BoA.pdf

19. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Yu. S.**, Krit O. M. Evolution of radiation-induced defects in nanocrystalline FCC Ni // II Міжнародна науково-технічна конференція імені В. Воеводіна «Проблеми сучасної ядерної

енергетики». Збірник тез доповідей (Харків, 16–18 квітня 2025) Київ: Вістка, 2025. 110 с. С. 42. URL: <https://bit.ly/4jhRKbf>

20. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Yu. S.**, Krit O. M. Simulating the vacancy saturation effect on phase changes in irradiated nanoparticles using the steady-state approach in chemical rate theory // Abstract book of IXth International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2024)» (Kyiv, 27-20 may 2024) Kyiv: Frantsevich Ukrainian Materials Research Society, 2024. 140 с. С.83. URL: <https://bit.ly/4gaHd0A>

21. Ширинян А. С., **Белогородский Ю. С.**, Болтачев Г. Ш., Чингина Е. А. Размерные эффекты в процессах температурного циклирования и компактирования нанопорошков металлов // Праці II-ї міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 6-9 жовтня 2010) Київ: Київський університет, 2010. С. 54.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. Шіринян А., **Білогородський Ю.** Оцінка впливу розміру металевої наносистеми на енергію міжатомної взаємодії // Вісник Київського Національного Університету імені Тараса Шевченка. 2011. Vol. 13. Р. 34–37. http://www.library.univ.kiev.ua/ukr/host/10.23.10.100/db/ftp/visnyk/fizyka_13_2011.pdf (загальний обсяг 0.5 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а.: проведено комп'ютерні експерименти, оформлено результати розрахунків)

2. Шіринян А. С., **Білогородський Ю. С.**, Макара В. А. Розмірний ефект у тривимірному Монте-Карло моделюванні кінетики фазового розділення в ізольованих частинках // Metallophysics and Advanced Technologies. 2020. Vol. 42, № 1. Р. 11–32. <https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0011> (загальний обсяг 0.9 д.а., особисто автору належить 0.3 д.а.: проведено комп'ютерні експерименти, оформлено результати розрахунків).

АНОТАЦІЯ

Білогородський Ю. С. Вплив розмірно-індукованих ефектів на формування фаз у пересичених металевих системах. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, 2026.

За допомогою термодинамічного підходу Гіббса, що враховує хімічне виснаження і просторову обмеженість системи, та даних CALPHAD виконано кількісні розрахунки кривих співіснування рідкої і твердої фаз при кристалізації та плавленні наночастинки Cu-Ni для різних розмірів і морфологій трансформації.

На прикладі Ni і Fe у рамках теорії хімічної кінетики встановлено і обґрунтовано залежності між концентрацією радіаційних дефектів в нанозернах, дисперсністю матеріалу та режимами опромінення. Виявлено ефект стабілізації низькотемпературної фази при високих температурах під час

поліморфного перетворення в наночастинках Fe під опроміненням і побудовано відповідну розмірно-температурну діаграму фазової стабільності.

Розраховано діаграми стану суцільних наноплівки Bi-Sn, Bi-Pb на основі припущення про існування розмірної залежності потенціальної енергії взаємодії найближчих атомів.

Досліджено кінетику формування фаз в нанопорошку Fe під час циклічної зміни температури за допомогою моделювання на основі «master equation» і встановлено закономірності температурного гістерезису об'ємної частки нової фази в залежності від розміру, форми порошків, механізму зародкоутворення фаз і розподілу порошків за розмірами.

Ключові слова: *розмірний ефект, наночастинка, тонка плівка, металеві системи, хімічне виснаження, термодинаміка Гіббса, хімічна кінетика, фазове перетворення, зародкоутворення, діаграма стану, радіаційні дефекти, температурний гістерезис, CALPHAD, master equation, дифузія, молекулярно-динамічне моделювання*

ABSTRACT

Bilogorodskyy Yu. S. Influence of size-induced effects on phase formation in oversaturated metal systems. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for a candidate degree in technical sciences, speciality 01.04.07 – solid state physics. – G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2026.

Using Gibbs' thermodynamic approach, which takes into account chemical depletion, the spatial limitations of the system and CALPHAD data, quantitative calculations were performed for the coexistence curves of the liquid and solid phases during the crystallization and melting of Cu-Ni nanoparticles for different sizes and morphologies of the transformations.

Using Ni and Fe as examples within the framework of the chemical rate theory, the relationships between the concentration of radiation defects in nanograins, material dispersibility, and irradiation modes were established and substantiated. An effect of low-temperature phase stabilization at high temperatures in the polymorphic transformation of Fe nanoparticles under irradiation was found, and a corresponding size–temperature diagram of phase stability was constructed.

The state diagrams of continuous Bi-Sn and Bi-Pb nanofilms were calculated based on the assumption of the existence of a size-dependent potential energy of interaction between neighboring atoms.

The phase formation kinetics in Fe nanopowder during cyclic temperature changes was investigated using master-equation modeling, and the regularities of temperature hysteresis of the volume fraction of the new phase were established depending on the size, shape of the particles, the mechanism of phase nucleation, and the size distribution of the particles.

Keywords: *size effect, chemical depletion, Gibbs thermodynamics, phase transformation, state diagram, radiation defects, temperature hysteresis, chemical rate theory, nanoparticles, thin films, radiation defects, CALPHAD, metal systems, master equation, diffusion, molecular dynamics simulations*