

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ЦАРЕГРАДСЬКА ТЕТЯНА ЛЕОНІДІВНА

УДК 539.213.

ТЕОРЕТИЧНІ
ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ПРОЦЕСУ АМОРФІЗАЦІЇ МЕТАЛЕВИХ СТЕКОЛ

01.04.07 — Фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ — 1994



00778605 (X)

ЛННБ України ім.В.Стефаника

На цьому місці

НАВЕРШАЮТЬСЯ ТЕРМІНОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ

у даній галузі

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ПРОЦЕСУ АМОРФІЗАЦІ МЕТАЛЕВИХ СТЕКОЛ

01.01.07 -- Фізика твердого тіла

Автори

внесли свою частку до розуміння процесу
аморфізації металевих стекол

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ЦАРЕГРАДСЬКА ТЕТЯНА ЛЕОНІДІВНА

УДК 539.213.

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ПРОЦЕСУ АМОРФІЗАЦІЇ МЕТАЛЕВИХ СТЕКОЛ.

01.04.07. - Фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

КИЇВ - 1994

AB 30.273

Дисертацією є рукопис.

077800.5 (X)

Робота виконана на кафедрі загальної фізики фізичного факультету Київського університету ім. Тараса Шевченка

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
ХАРЬКОБ Євген Йосипович

Офіційні опоненти:

- 1. доктор фізико-математичних наук, професор Київського політехнічного інституту КУНИЦЬКИЙ Юрій Анатолієвич
- 2. доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів Київського університету НОВІКОВ Микола Миколайович .

Провідна установа: Інститут металофізики АН України, м.Київ.

Захист відбудеться - 27 - VI 1994 р. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.18.15. при Київському університеті ім. Тараса Шевченка за адресою: 252127, м.Київ-127 просп. акад. Глушкова, 6, аудиторія №100.

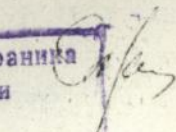
З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Київського університету ім. Тараса Шевченка, м. Київ, вул. Володимирська, 62.

Автореферат розісланий

1994 р.

Вчена секретар
спеціалізованої ради

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України



Б.А. Охріменко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми.

Систематичні та комплексні дослідження аморфних металевих сплавів, умов та методів їх отримання, механізму і особливостей переходу у кристалічний стан, вивчення фізико-хімічних властивостей викликають теоретичний та практичний інтерес. Такі дослідження відкривають додаткові можливості створення матеріалів з заданими характеристиками.

Інтенсивне вивчення аморфних металічних матеріалів викликано унікальністю багатьох їх фізико-хімічних властивостей: висока магнітна проникність і низькі втрати на перемагнічування; висока корозійна стійкість, висока міцність і зносостійкість і ін. Але, поряд з безсумнівними достоїнствами металеві стекла мають і недоліки, серед яких найбільш суттєвими є низькотермічна і недостатня часова стабільність. При нагріванні до певної температури (температури кристалізації) аморфні металеві сплави переходять в більш стабільний кристалічний стан, втрачаючи при цьому багато корисних фізико-хімічних властивостей. Тому виникає необхідність в умінні заделегіть передбачати як схильність сплавів до аморфізації, так і їх температурно-часову стабільність в аморфному стані. Для цього необхідно досліджувати процес зародження і росту кристалічної фази.

Метою роботи є:

- дослідження процесу аморфізації сплавів системи Fe-B, вивчення процесу кристалізації багатокомпонентних аморфних сплавів на основі заліза і кобальту; розрахунок основних характеристик процесу гомогенної кристалізації металевих стекел; аналіз процесу аморфізації для модельних бінарних сплавів з різним типом діаграм стану.

Наукова новизна роботи :

- отримано рівняння теорії гомогенного зародкоутворення, в яких враховано роботу утворення зародка, що обумовлена флуктуацією концентрації;
- розраховано характеристики процесу аморфізації сплавів системи Fe-B в межах запропонованого варіанту термодинамічної теорії гомогенного зародкоутворення;
- досліджено процес кристалізації ряду багатокомпонентних аморфних сплавів на основі заліза та кобальту при безперервному нагріванні і в процесі ізотермічного відпаду в широкому інтервалі температур;
- визначено концентраційний інтервал сплавів, що аморфізуються в системі Fe-B;
- теоретично обґрунтовано причини, що обумовлюють "легку" аморфізацію сплавів з діаграмою стану евтектичного типу.

Практична цінність результатів:

- отримані теоретичні рівняння апробовані при розрахунку процесу аморфізації сплавів системи Fe-B та встановлено, що:
 - 1) концентраційний інтервал сплавів, що аморфізуються в системі Fe-B розташований біля евтектики, тобто в інтервалі 13-25 ат.%;
 - 2) концентрація бору в момент утворення зародка α -Fe набагато більша за рівноважку;
 - 3) зразки аморфних сплавів системи Fe-B при початковій концентрації бору 20 ат.% містять ~ 50% кристалів α -Fe і ~ 50% кристалів Fe₂B, що добре узгоджується з експериментальними фактами;

- показано, що металеві стекла можна отримати для сплавів, які мають діаграми стану евтектичного типу, а сплави з діаграмою стану типу "сигара" неможливо отримати в аморфному стані навіть при максимальній швидкості гартування $T=10^4\text{K/s}$;
- експериментально досліджено процес кристалізації ряду багатокомпонентних металевих стекел на основі Fe та Co при безперервному нагріванні та в процесі ізотермічного відпалу. Визначено температури початку інтенсивної кристалізації сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Ni}_{18}\text{B}_2\text{Si}_2$, $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$, $\text{Co}_{84}\text{Fe}_{16}\text{Si}_{9.5}\text{B}_{2.5}$, та $\text{Co}_{82.05}\text{Fe}_{17.95}\text{Si}_{7.05}\text{B}_{2.95}$, температурні інтервали кристалізації, коефіцієнти лінійного розширення даних сплавів в аморфному та кристалічному станах.

На захист виносяться:

1. Експериментально виявлені закономірності процесу кристалізації металевих стекел на основі Fe та Co при безперервному нагріванні та в процесі низькотемпературного ізотермічного відпалу.
2. Модифікований вираз для розрахунку роботи утворення кристалічного зародка для бінарних сплавів, що обумовлена флуктуацією концентрації; система напівемпіричних рівнянь для розрахунку вільної енергії Гіббса для рідкої та кристалічної фаз і результати розрахунку процесу аморфізації сплавів системи Fe-B.
3. Теоретичне обґрунтування можливості аморфізації бінарних сплавів на основі розгляду модельних бінарних систем з різним типом діаграм стану.

Апробація роботи:

Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на:

- Ukrainian-French Symposium Condensed Matter: Science & Industry, Lviv, February, 20-27, 1993.
- I Українській конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем", Львів, жовтень, 12-16, 1993.

По темі дисертаційної роботи опубліковано 8 друкованих робіт.

Дисертаційна робота складається з вступу, 4-х глав, списку цитованої літератури з 97 найменувань. Робота викладена на 130 сторінках, включаючи 46 рисунків та I таблицю.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність тематики проведених досліджень, показано наукову новизну і практичну цінність роботи, сформульовано положення, що виносяться на захист, висвітлено об'єм та структуру роботи.

У першому оглядовому розділі розглянуто проблему, що стосується природи аморфного стану та кінетики аморфізації. Для отримання металевих стёкол використовують різні методи, в основі яких лежить швидкий перехід з рідкого стану в твердий. При цьому затвердіння відбувається настільки швидко, що атоми речовини виявляються замороженими у тих положеннях, які вони займали, коли знаходились у рідкому стані [1,2]

Більшість аморфних сплавів, що отримано до цього часу, виготовляються при швидкостях гартування 10^4 К/с і мають склад, близький до евтектичного.

Найбільш досконалим досліджено сплави на основі перехідних чи благородних металів, які містять 15-30% металоїда та сплави, що складаються з перехідних металів.

Обговоренню критеріїв утворення металевих стекол присвячена велика кількість робіт. В роботі [3] відзначається, що схильність сплавів до аморфізації визначається зміною енергії Гіббса $\Delta G^{\alpha} - \Delta G^{\beta}$, де G^{β} і G^{α} - енергія Гіббса кристалічної фази та переохолодженого розплаву відповідно.

В цьому ж розділі розглядається процес кристалізації аморфних сплавів. Кристалізація аморфних сплавів не відбувається при певній температурі; більшість аморфних сплавів кристалізується з утворенням метастабільних кристалічних фаз [4]. Кристалізація металевих стекол супроводжується зростанням густини, що приводить до зменшення об'єму приблизно на 1-3%, та суттєвої зміни більшості фізичних властивостей; деякі з цих властивостей можуть бути використані для реєстрації кристалізації в аморфних сплавах.

Так як процес кристалізації аморфних сплавів відбувається шляхом утворення кристалічних зародків та їх подальшого зростання, то аналітичний опис даного процесу повинен включати як кінетику зародження так і зростання кристалів. З цієї причини термодинамічним аспектам зародження кристалічної фази приділяється велика увага [5-7].

Теорія гомогенного зародкоутворення для однокомпонентних переохолоджених рідин створена працями Гіббса [5], Фольмера [6], Скрипова [7] та інших вчених. Згідно з цією теорією виникнення мікрообластей нової фази є результатом гетерофазної флуктуації, що викликає локальну зміну структури в мікрооб'ємі.

Частота зародкоутворення I в стандартній теорії кристалізації однокомпонентної переохолодженої рідини описується виразом:

$$I = N \cdot \frac{D_0}{a} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \cdot \left[-\frac{A_k}{kT}\right] \quad (1)$$

де D_0 - передекспоненціальний множник коефіцієнта дифузії;

E - енергія активації дифузії;
 a - міжатомна відстань в розчині;
 N - число атомів в одиниці об'єму;

$$A_k = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 V_0^2}{(\Delta G^{\alpha-\beta})^2} \quad (2)$$

де σ - коефіцієнт поверхневого натягу на межі аморфної і кристалічної фаз.

V_0 - молярний об'єм сплаву.

$$\Delta G^{\alpha-\beta}(c) = \Delta G^{\alpha}(c) - \Delta G^{\beta}(c) \quad (3)$$

$\Delta G^{\alpha-\beta}$ - зміна молярної вільної енергії при переході з α (рідкої, аморфної фази) в β (кристалічну фазу); ΔG^{α} , ΔG^{β} - відносна молярна вільна енергія α та β фаз.

Лінійна швидкість росту кристалів U дорівнює:

$$U = \frac{D_0}{a} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G^{\alpha-\beta}}{RT}\right)\right] \quad (4)$$

Для частки речовини, що закристалізувалася за час t в ізотермічних умовах справедливий вираз [8]:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} IU^3 t^4\right] \quad (5)$$

Особливістю процесу зародкоутворення в багатокомпонентних системах є той факт, що разом із структурними змінами можуть відбуватися флуктуації концентрації компонентів. В роботі [9] пропонується новий термодинамічний підхід, який базується на імовірно-флуктуаційному характері утворення кристалічних зародків та враховує особливості зародкоутворення, які пов'язані з можливою

флуктуацією концентрації компонентів в переохолодженому розчині.

Процес утворення кристалічного зародка у бінарній системі розглядається як концентраційну флуктуацію в певному об'ємі рідкої фази з наступним переходом даного об'єму в кристалічний стан.

Другий розділ дисертації присвячений методам та об'єктам експериментальних досліджень.

В роботі використовувалась високочутлива дилатометрична методика для досліджень процесу кристалізації аморфних сплавів, яка полягала у наступному [10]. Молярний об'єм більшості сплавів в аморфному та кристалічному станах відрізняється на 1-3%. Тобто, фіксуючи об'ємні зміни аморфного сплаву при кристалізації за допомогою дилатометричного методу, можна досліджувати процес переходу цього сплаву з аморфного стану в кристалічний в процесі термообробки. На матеріал з відомим коефіцієнтом лінійного розширення закріплюється відрізок фольги з початковим прогином та реєструючи зміну стріли прогину, яка викликана розширенням фольги відносно станка, безперервно фіксувалася зміна довжини досліджуваної фольги. Досліджувана фольга кріпилася до титанового станка за допомогою точкового зварювання.

Дилатометрична методика, яка використовувалась в роботі характеризується високою чутливістю (чутливість при визначенні $\Delta l/l$ складала 10^{-6}), дозволяє з великою точністю контролювати відносну зміну об'єму аморфних сплавів при безперервному нагріванні та в процесі ізотермічного відпаду в широкому інтервалі температур.

Дослідження механічних властивостей металевих стекел дозволяє отримати додаткові дані для реєстрації умов їх переходу у кристалічний стан. Мікротвердість H можна використовувати як параметр порівняння механічних властивостей металевих стекел у початковому стані та після термообробки в результаті якої відбувається їх кристалізація.

Метод виміру мікротвердості, який використовувався в роботі,

оснований на вимірюванні лінійної величини діагоналі відбитка, який отримується від втискування алмазної піраміди в досліджуваній матеріал під певним навантаженням.

Для дослідження структури металевих стекол, що проявили термообробку, в роботі використовувалась електронна мікроскопія та електроннографія.

Електронна мікроскопія характеризується високою роздільною здатністю, що дає змогу досліджувати аморфні сплави, які мають в собі малу частку кристалічної фази. Використання різних режимів роботи електронного мікроскопу (світло- та темнопольних зображень, мікродифракції) дозволяло досліджувати структурні особливості аморфних сплавів.

Стоншення зразків для електронномікроскопічних досліджень здійснювалось методом двусторонньої електрополіровки у спеціально підібраних електролітах.

Об'єктами експериментальних досліджень були 4-х-компонентні сплави на основі Fe і Co, отримані методом швидкого гартування на сталевому диску, що обертається (спінінгування розплаву), при швидкостях гартування $T = (10^3 - 10^6)$ К/с.

У третьому розділі дисертації викладено основні результати експериментальних досліджень процесу кристалізації металевих стекол на основі Fe та Co і порівняння цих даних з результатами розрахунку характеристик процесу кристалізації в рамках теорії гомогенної кристалізації Фольмера.

За допомогою дилатометричної методики було отримано температурні залежності відносної зміни об'єму аморфних сплавів на основі Fe і Co. На рисунку 1 наведена температурна залежність відносної зміни об'єму сплаву $Fe_{52}Ni_{10}B_5Si_1$, при безперервному нагріванні. Спостережуване зменшення об'єму свідчить про перехід аморфного стану у кристалічний стан. Кристалізація даного аморфного

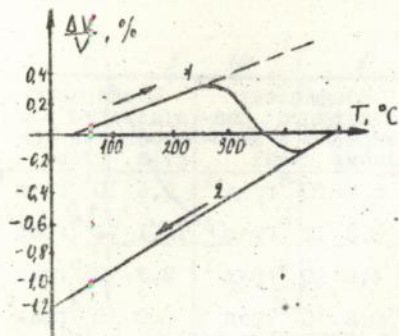


Рис. 1. Температурна залежність відносної зміни об'єму аморфного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Ni}_{10}\text{B}_3\text{Si}_5$ при безперервному нагріванні (1) та охолодженні (2)

сплаву відбувається в досить широкому температурному інтервалі $250^\circ\text{--}450^\circ\text{C}$. Ефект зменшення об'єму при охолодженні до кімнатної температури складає 1,2%. Аналогічні температурні залежності отримано для інших сплавів; для них визначено температурні інтервали кристалізації та коефіцієнти лінійного розширення в аморфному та кристалічному станах (таблиця 1). Коефіцієнти лінійного розширення досліджуваних сплавів в аморфному стані менші ніж у кристалічному.

Також отримано часові залежності об'ємної частки фази, що закристалізувалася $X(t) = \Delta V_{\text{кр}}/V$ для досліджуваних сплавів. Кінетичні криві переходу аморфних сплавів в кристалічний стан суттєво відрізняються в залежності від температури ізотермічного відпаду. Отримані дані (таблиця 2) ілюструють зростання частки фази, що закристалізувалася при збільшенні температури відпаду. Після відпаду при температурі 370°C частка кристалічної фази для всіх досліджуваних сплавів досягає 1 за 5-10 хвилин, що свідчить про повну кристалізацію. Цей факт також непрямим чином підтверджується зростанням мікротвердості зразків Н при збільшенні температури відпаду.

Дослідження процесу кристалізації металевих стекел показали, що при термообробці аморфних сплавів відбуваються структурні зміни, які супроводжуються об'ємними ефектами. Для більш глибокого розуміння процесів, які приводять до даних ефектів, було проведено електронно-

Таблиця I

Об'єкти дослідження (аморфні сплави)	Температурний інтервал кристалізації	Коефіцієнт лінійного розширення в аморфному стані	Коефіцієнт лінійного розширення в кристал. стані
$Fe_{82}Ni_{10}B_3Si_5$	(250-450) $^{\circ}C$	$5,7 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$
$Fe_{40}Ni_{40}P_{16}B_4$	(240-400) $^{\circ}C$	$9,3 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$	$12,1 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$
$Co_{84}Fe_{5,3}Si_{8,5}B_{2,2}$	(320-400) $^{\circ}C$	$4;9 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$
$Co_{83,85}Fe_{5,7}Si_{7,85}B_{2,6}$	(340-390) $^{\circ}C$	$5,8 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$

Таблиця 2

Об'єкти дослідження (аморфні сплави)	Температура ізотермічного відпаду, $^{\circ}C$	Частка фази, що закристалізувалась X (за t=30 хв.)	Мікротвердість H($KГ/мм^2$) $\cdot 10^3$
$Fe_{40}Ni_{40}P_{16}B_4$	250	0,10	0,40
	300	0,25	0,50
	320	0,60	0,55
	350	0,90	0,60
	370	1,00	0,70
$Co_{83,85}Fe_{5,7}Si_{7,85}B_{2,6}$	250	0,30	0,40
	300	0,55	0,42
	320	0,70	0,45
	350	0,82	0,51
	370	1,00	0,57

мікроскопічні дослідження. Для кореляції з ефектами зміни об'єму, структурні дослідження проводились при тих же умовах, що і відповідні дилатометричні.

Електронोगрами аморфного сплаву $Fe_{82}Ni_{10}B_3Si_5$ у вихідному стані характеризуються наявністю дифузного гало, що характерно для аморфного стану і вигляд мікрофотографія також підтверджує аморфність сплаву. Як показали дилатометричні дослідження, частка фази, що закристалізувалася у зразку за 2 години при температурі відпаду $190^{\circ}C$ складає $X=0,02$. Вигляд електронogram та світлопольних

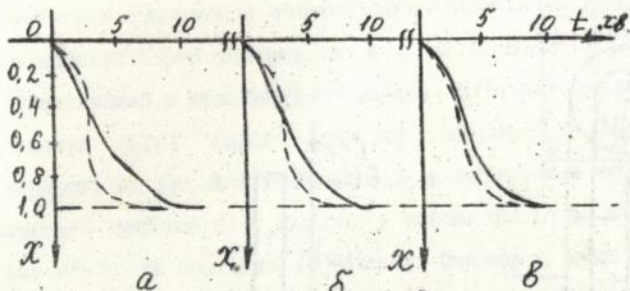


Рис.2. Часова залежність частки фази, що закристалізувалася в процесі ізотермічного відпалу при $T=370^{\circ}\text{C}$ в аморфних сплавах $\text{Fe}_{82}\text{Ni}_{10}\text{B}_3\text{Si}_5$ - (а), $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_4$ - (б) та $\text{Co}_{84}\text{Fe}_{5.3}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{2.2}$ - (в).
(— — експеримент, ---- -розрахунок).

зображень свідчить про наявність в зразку окремих кристалів. Частка фази, що закристалізувалася за 2 години при температурі відпалу 300°C складає $X=0,15$. Вигляд електронogram і мікрофотографія говорить про те, що після цієї термообробки присутні області, що закристалізувалися.

Таким чином, порівнюючи результати електронно-мікроскопічних та дилатометричних досліджень, можна зробити висновок про те, що зменшення об'єму в процесі низькотемпературного ізотермічного відпалу пов'язано з початковою стадією процесу кристалізації.

Експериментально отримані результати були проаналізовані в рамках теорії гомогенного зародкутворення Фольмера. За допомогою рівнянь (I-5) були розраховані часові залежності $X(t)$ при $T=370^{\circ}\text{C}$. Результати розрахунку наведено на рис.2 штриховими лініями, суцільними лініями показано експериментальні значення цієї величини. Потрібно відмітити, що розраховані криві тільки якісно описують основні закономірності переходу сплава з аморфного стану в кристалічний в процесі ізотермічного відпалу для всіх досліджуваних сплавів, тому що при розрахунках використовувалась теорія Фольмера для однокомпонентних систем.

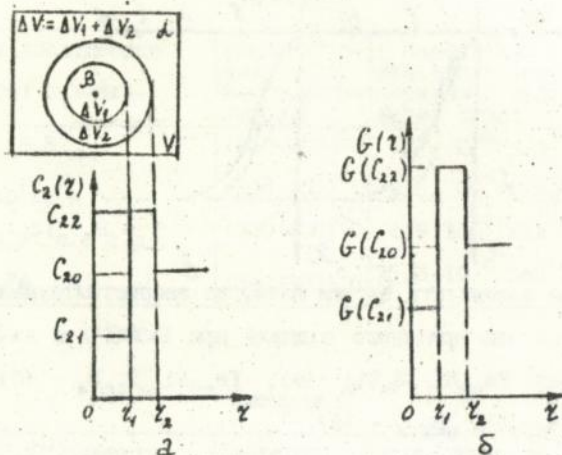


Рис.3. Розподіл концентрації другого компоненту вздовж радіусу сферичного об'єму $\Delta V(a)$; залежність зміни вільної енергії Гіббса $G(r)$ всередині сферичного об'єму $\Delta V(b)$.

В четвертому розділі проведено уточнення теорії гомогенної кристалізації для бінарних сплавів, яка запропонована в роботі (9)

Розглянуто велику систему об'ємом $V \gg \Delta V$ (рис.3). Функція G для всієї системи об'ємом V має вигляд:

$$G = E + PV - TS \quad (6)$$

При виникненні флуктуації концентрації в мікрооб'ємі ΔV параметри великої системи не змінюються: $E, T, V, P = \text{const}$. Флуктуація в мікрооб'ємі ΔV відхиляє систему від квазірівноважного стану і, тому, ентропія в мікрооб'ємі зменшується, тобто $\Delta S < 0$, а вільна енергія росте $\Delta G = -T \cdot \Delta S > 0$.

Особливістю такого процесу є те, що мікрооб'єм ΔV , в якому

відбувається флуктуація концентрації, приблизно вдвічі більша ніж об'єм кристалічного зародку, що виникає (β -фаза на рис.3).

Розглянемо в нульовому наближенні розподіл концентрації другого компонента $C_2(r)$ вздовж радіусу сферичного об'єму ΔV . Для наглядності на рис.3.а концентрація у внутрішній області об'єму ΔV вважається постійною ($C_{21} = \text{const}$) і концентрація у зовнішній області об'єму ΔV також постійна ($C_{22} = \text{const}$). Очевидно, якщо прийняти умову, що

$$\left(\frac{r_2}{r_1} \right)^3 = 2 \quad (7)$$

тоді об'єми внутрішньої та зовнішньої областей флуктуації будуть рівними.

Для моделі, представленої на рис.3.а, маємо залежність $G(r)$ всередині об'єму ΔV (рис.3.б):

$$\Delta G = \left| G^{\alpha}(C_{21}) - G^{\alpha}(C_{20}) \right| \frac{\Delta V_1}{V_0} + \left| G^{\alpha}(C_{22}) - G^{\alpha}(C_{20}) \right| \frac{\Delta V_1}{V_0}, \quad (8)$$

де G^{α} - молярна вільна енергія α -фази (переохолодження розплав); V_0 - молярний об'єм розплаву. При малих змінах концентрації в першому наближенні можна вважати, що

$$\Delta G = 2 \left| G^{\alpha}(C_{22}) - G^{\alpha}(C_{20}) \right| \frac{\Delta V_1}{V_0} = 2 \left| G^{\alpha}(C_{21}) - G^{\alpha}(C_{20}) \right| \frac{\Delta V_1}{V_0}, \quad (9)$$

Так як при ізотермічному процесі $A = \Delta G$, тому робота зміни концентрації в об'ємі ΔV визначається виразом:

$$A_{\text{конц}} = \Delta G \quad (10)$$

де ΔG визначається виразом (9). Вважаючи об'єм зародку $\Delta V_{\beta} = \Delta V_1$ сферичним, тобто $\Delta V_1 = (4/3)\pi r_1^3$, і враховуючи, що r_2/r_1 де r - радіус

зародку, а також позначаючи:

$$|G^{\alpha}(C_{\alpha}) - G^{\alpha}(C_{\beta})| = |G^{\alpha}(C_{\beta}) - G^{\alpha}(C_{\alpha})| = |\Delta G^{\alpha-\alpha}| > 0,$$

запишемо (10) з врахуванням (9) у вигляді:

$$A_{\text{конц}} = \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{V_0} 2 |\Delta G^{\alpha-\alpha}| > 0, \quad (11)$$

де r -радіус зародку β -фази.

В теорії для однокомпонентних рідин [7] робота флуктуації пов'язана з утворенням дальнього порядку всередині флуктуаційного об'єму радіусу $r_1 = r$. В цьому випадку

$$A_{\text{геом}} = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{V_0} \Delta G^{\alpha-\beta}, \quad (12)$$

де σ - поверхневий натяг на межі α та β фаз, $\Delta G^{\alpha-\beta}$ - зміна молярної вільної енергії при переході з α (рідкої, аморфної фази) в β (кристалічну фазу). Так як процеси геометричної перебудови атомів (далекий порядок) та зміну концентрації всередині флуктуаційної області можна вважати незалежними, то роботу утворення критичного зародку представимо у вигляді:

$$A_K = A_{\text{геом}}^K + A_{\text{конц}}^K, \\ A = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{V_0} \Delta G^{\alpha-\beta} + \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{V_0} 2 |\Delta G^{\alpha-\alpha}|. \quad (13)$$

Функція $A(r)$ має максимум. З умови $dA/dr = 0$ знаходимо стандартним чином:

$$A_K = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 V_0}{(\Delta G^{\alpha-\beta} - 2 |\Delta G^{\alpha-\alpha}|)^2}. \quad (14)$$

Рівняння (14) було апробовано при розрахунку процесу аморфізації

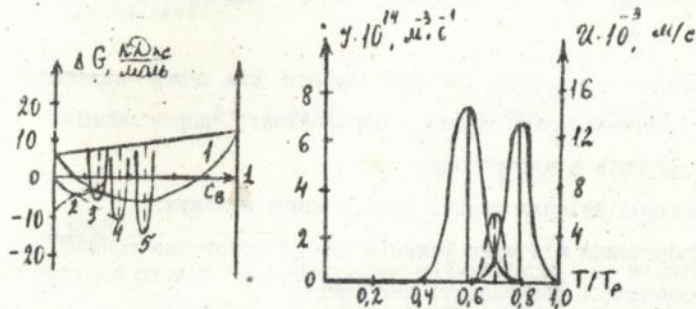


Рис.4. Залежність зміни вільної енергії Гіббса в системі Fe-B від концентрації бору для аморфної (1) та кристалічних фаз: α -Fe(2), Fe_2B (3), Fe_3B (4) та FeB(5).

Рис.5. Залежність частоти зародкоутворення та лінійної швидкості росту кристалів в аморфному сплаві $Fe_{80}B_{20}$ від приведеної температури.

сплавів системи Fe-B.

Враховуючи особливості поведінки концентраційної залежності вільної енергії Гіббса в аморфному - $\Delta G^{ca}(c)$ та кристалічному - $\Delta G^{cb}(c)$ станах, значення термодинамічних параметрів, особливості діаграми стану системи Fe-B були отримані залежності $\Delta G^{ca}(c)$ і $\Delta G^{cb}(c)$ (рис.4). Вони описувалися системою напівемпіричних рівнянь (I5, I6). Для вільної енергії Гіббса в аморфному стані в наближенні регулярних розчинів:

$$\Delta G^{ca}(C_B) = C_B(1 - C_B)4\Delta G_0^{ca} + \frac{\Delta H_p^{ca}(T_p^{ca} - T)}{T_p^{ca}}(1 - C_B) + \frac{\Delta H_p^{cb}(T_p^{cb} - T)}{T_p^{cb}}C_B \quad (I5)$$

$\Delta G_0^\alpha = -15$ кДж/моль. За стандартний стан вибрано стан чистого кристалічного α -Fe.

Ряд міркувань дозволяє використовувати для опису залежності $\Delta G(C_2)$ в кристалічному стані параболічну апроксимацію. Ці міркування полягають в наступному:

1) концентраційні залежності $\Delta G(C_2)$ мають мінімум;

2) до досягнення мінімуму функція $\Delta G(C_2)$ монотонно спадає, що є типовим для обмеженої розчинності компонент;

3) для сильно пересичених розчинів $\Delta G(C_2)$ монотонно зростає, хоча точний вид цієї функції невідомий.

Запропонована параболічна апроксимація залежності $\Delta G(C_2)$ показана на рис.4. Таким чином, концентраційні залежності метастабільних вільних енергій кристалічних фаз α -Fe (β -фаза), Fe₃B (γ -фаза), Fe₂B (δ -фаза) та FeB (ϵ -фаза) описувались параболою з різними параметрами $A^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}$:

$$\Delta G^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(C_2) = A^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon} (C_2 - C_m^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon})^2 + \Delta G^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon} \quad (16)$$

де C_m - координата, що відповідає мінімальному значенню функції $\Delta G^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(C_2)$:

$$A^\beta = 2 \cdot 10^3 \text{ кДж/моль}, \quad C_m^\beta = 15\% \text{ ат.}, \quad \Delta G^\beta = -4,5 \text{ кДж/моль};$$

$$A^\gamma = 5 \cdot 10^4 \text{ кДж/моль}, \quad C_m^\gamma = 25\% \text{ ат.}, \quad \Delta G^\gamma = -5,0 \text{ кДж/моль};$$

$$A^\delta = 11 \cdot 10^4 \text{ кДж/моль}, \quad C_m^\delta = 33\% \text{ ат.}, \quad \Delta G^\delta = -11,0 \text{ кДж/моль};$$

$$A^\epsilon = 15 \cdot 10^4 \text{ кДж/моль}, \quad C_m^\epsilon = 50\% \text{ ат.}, \quad \Delta G^\epsilon = -15,0 \text{ кДж/моль}.$$

Запишемо вираз для частоти зародкоутворення, враховуючи вирази (I) та (I4):

$$I = k_p \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3 V_0^2}{3kT(\Delta G^{\alpha-\beta} - 2|\Delta G^{\alpha-\alpha}|)^2} \right] \cdot (17)$$

де $k_p = N_0 D / a_0^3$.

Дифузія атомів Fe в аморфному сплаві $Fe_{80}B_{20}$ в відповідності з (II) описується рівнянням $D = D_0 \exp(-E_{акт}/RT)$, де $D_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_{акт} = 180 \text{ кДж/моль}$. Коефіцієнт поверхневого натягу вважався рівним $0,2 \text{ Дж/м}^2$.

Для вибору температури, при якій проводились розрахунки, визначили частоту зародкоутворення I для сплаву $Fe_{80}B_{20}$, а також лінійну швидкість росту кристалу U в залежності від зведеної температури T/T_* (для сплаву $Fe_{80}B_{20}$ $T_* = 1600 \text{ К}$). Із рис.5 видно, що частота зародкоутворення I максимальна при $0,6T_*$, тобто при температурі 923 К , а швидкість росту кристалу U максимальна при $0,8T_*$, тобто при температурі 1200 К , тому розрахунки проводились при 1023 К , коли добуток функцій I і U має максимальне значення.

... На рис.6 приведені результати розрахунку частоти зародкоутворення в залежності від концентрації бору C_B , при початковій концентрації бору $C_0 = 20\% \text{ ат}$. З графіка видно, що, по-перше, в узгодженні з роботою [12] концентрація бору в момент виникнення зародка $\alpha\text{-Fe}$ набагато більша за рівноважну. По-друге, кількість кристалічних зародків $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_2B (площа під кривими) приблизно однакова. Цей факт добре узгоджується з експериментальними даними роботи [13], в якій вказується, що в зразках аморфних сплавів системи Fe-B при $C_0 = 20 \text{ ат.}\%$ бору міститься $\sim 50\%$ кристалів $\alpha\text{-Fe}$ і $\sim 50\%$ кристалів Fe_2B .

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

За допомогою співвідношення (5) була розрахована частка фази X, що закристалізувалась в залежності від вихідної концентрації бору в системі C_0 . З рис. 5 визначена область максимального зародкоутворення $\Delta T = 1,6 \cdot 10^2 K$. Швидкість гартування вважалась рівною $\dot{T} = 10^4 K/c$. Із співвідношення $\dot{T} = \Delta T / t$ визначено час утворення і росту кристалічних зародків $t = 1,6 \cdot 10^{-4} c$. На рис. 7 приведені результати розрахунку частки речовини X, що закристалізувалася при різних початкових концентраціях C_0 . Аналіз одержаних результатів дозволяє зробити висновок про те, що концентраційний інтервал сплавів, що аморфізуються в системі Fe-B розташовані поблизу евтектики, тобто в інтервалі 13-25 ат., що добре узгоджується з експериментальними даними роботи [14].

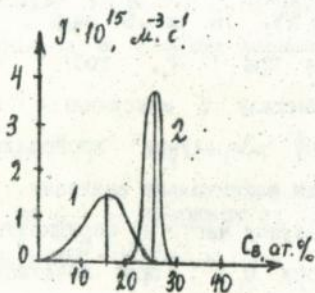


Рис. 6.

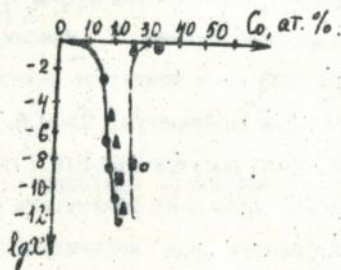


Рис. 7.

Рис. 6. Залежність частоти зародкоутворення та лінійної швидкості росту кристалів при вихідній концентрації бору 20 ат.% :
1- α -Fe, 2- Fe_3B .

Рис. 7. Залежність частки фази, що закристалізувалася від вихідної концентрації бору в сплаві: ● - α -Fe, ▲ - Fe_3B , ■ - Fe_2B , ♦ - FeB .

В рамках запропонованої моделі і на основі одержаних рівнянь проведено розрахунок процесу аморфізації для модельних бінарних систем з різним типом діаграм стану. Розглянуто чотири види діаграм стану:

- 1) евтектичного типу з малою розчинністю другого компоненту в твердому стані (порядку 1,0%);
- 2) евтектичного типу з суттєвою розчинністю другого компоненту в твердому стані (порядку 20%);
- 3) евтектичного типу з наявністю хімічної сполуки в твердому стані;
- 4) діаграма стану типу "сигара".

В рідкому стані залежність $\Delta G^{\alpha}(C_1)$ для сплавів евтектичного типу описувалась в наближенні регулярних розчинів (15), за стандартний стан вибирався стан чистого кристалічного компоненту. Для опису залежності $\Delta G(C_1)$ в кристалічному стані застосовували параболічну апроксимацію (16) (рис. 8а, 9а, 10а).

Для сплавів з діаграмою стану типу "сигара" спостерігається необмежена розчинність компонентів у твердому та рідкому станах. Залежність $\Delta G(C_1)$ для рідкої (аморфної) α -фази описується в наближенні регулярних розчинів рівнянням (15). Для кристалічної β -фази залежність $\Delta G^{\beta}(C_1)$ в наближенні регулярних розчинів має вигляд (з врахуванням вибраного стандартного стану):

$$\Delta G^{\beta}(C_1) = 4C_1C_2\Delta H_0^{\beta} + RT(C_1\ln C_1 + C_2\ln C_2) \quad (18)$$

де ΔH_0^{β} - ентальпія утворення сплаву при $C_1=C_2=0,5$.

Аналіз багатьох літературних даних дозволяє підібрати близькі до експериментальних даних типові термодинамічні параметри досліджуваних модельних сплавів.

З аналізу теорії, яка розглядається впливає, що фактором, який визначає можливість отримання аморфних сплавів є концентраційна

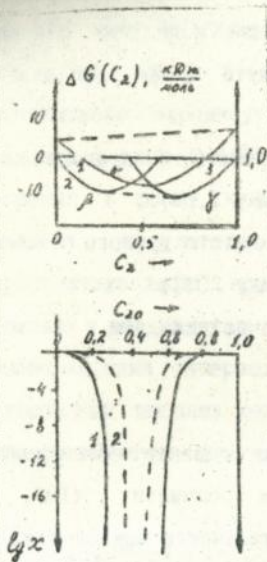


Рис.8.

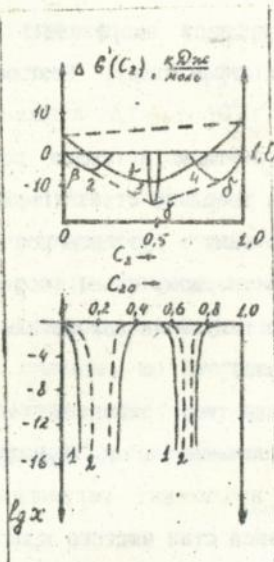


Рис.9.

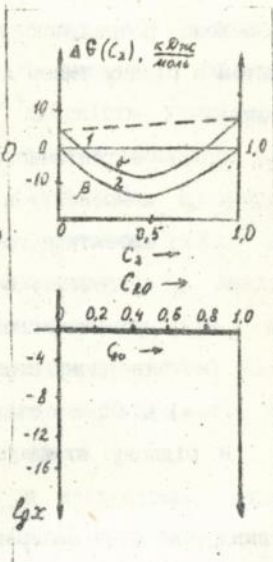


Рис.10.

Рис.8. Концентраційна залежність: а) молярної вільної енергії Гіббса для аморфної α -фази (1) і кристалічних β , γ -фаз (2,3) для модельного сплаву з діаграмою стану евтектичного типу; б) частки фази $X(C_{20})$, що закристалізувалася (1- $T=10^\circ\text{K/c}$, 2- $T=10^\circ\text{K/c}$).

Рис.9. Концентраційна залежність: а) молярної вільної енергії Гіббса для аморфної α -фази (1) і кристалічних β , γ , δ -фаз (2,3) для модельного сплаву з діаграмою стану евтектичного типу при наявності хімічної сполуки; б) частки фази $X(C_{20})$, що закристалізувалася (1- $T=10^\circ\text{K/c}$, 2- $T=10^\circ\text{K/c}$).

Рис.10. Концентраційна залежність: а) молярної вільної енергії Гіббса для аморфної α -фази (1) і кристалічної β -фази (2) для модельного сплаву з діаграмою стану типу "сигара"; б) частки фази $X(C_{20})$, що закристалізувалася ($T=10^\circ\text{K/c}$).

залежність функції $\Delta G(C_2)$ в кристалічному стані. В зв'язку з цим інші термодинамічні параметри для чотирьох досліджуваних бінарних систем вибирались однаковими, щоб виділити вплив функції $\Delta G(C_2)$ в кристалічному стані на можливість аморфізації сплавів.

Для усіх чотирьох систем:

$$T_p^1 = 1800 \text{ K}, \quad \Delta H_p^1 = 17 \text{ кДж/моль}$$

$$T_p^2 = 2200 \text{ K}, \quad \Delta H_p^2 = 20 \text{ кДж/моль}$$

Аналіз температурних залежностей $I(T)$ і $U(T)$, показав що найбільш інтенсивно процес зародкоутворення та росту кристалів відбувається при $T/T_0 \sim 0,7$ (T_0 температура плавлення). Температура, при якій виконувалися розрахунки, вибиралася таким чином: $T = 0,7T_0 = 1300 \text{ K}$.

Можливість отримання сплаву в аморфному стані при швидкому гартуванні характеризується відносною часткою кристалічної фази $X(C_{20})$, що отримана при даній швидкості гартування.

Результати розрахунку концентраційної залежності $X(C_{20})$ для досліджуваних модельних сплавів приведено на рис. 86, 96, 106. З аналізу рисунків можна зробити висновок про те, що аморфізація сплавів можлива для діаграм стану евтектичного типу і сплави в аморфному стані неможливо отримати для діаграм стану типу "сигара" навіть при максимальній швидкості гартування $T = 10^6 \text{ K/с}$.

Отримані результати свідчать про те, що врахування роботи, яка пов'язана з флуктуацією концентрації в теорії гомогенного зародкоутворення, дозволяє правильно описати основні експериментальні дані, в т.ч. можливість отримання металевих стекол для бінарних сплавів з діаграмами стану евтектичного типу, причому аморфні сплави можуть бути отримані при зміні вихідної концентрації сплаву C_{20} в області евтектичної концентрації (рис. 86, 96).

При зменшенні швидкості гартування T область концентрації C_{20} , в якій отримуються аморфні сплави, зменшується (рис. 86, 96).

Для сплавів з діаграмою стану типу "сигара" навіть при

максимальні швидкості гартування $T=10^6\text{K/c}$ неможливо отримати сплав в аморфному стані (рис. 10б).

Фізична причина цього результату впливає з аналізу формули (17) для частоти зародкоутворення I . Частота зародкоутворення I (при $T=\text{const}$) визначається головним чиним величиною роботи утворення кристалічного зародка (14).

Відповідно до (17), I різко зростає при зростанні знаменника. З цього випливає, що схильність сплавів до аморфізації з'являється тоді, коли знаменник в (17) зменшується. Врахуємо, що $\Delta G^{\alpha/\beta}$ визначає зміну вільної енергії Гіббса при переході з переохолодженого рідкого (аморфного) в кристалічний стан, а величина $\Delta G^{\alpha/\alpha} = |\Delta G^{\alpha}(C_2) - \Delta G^{\alpha}(C_{20})|$ визначає роботу, пов'язану із зміною концентрації другого компоненту від початкової концентрації C_{20} до довільної C_2 в мікрооб'ємі переохолодженої рідини. З цього випливає, що, в сплавах з діаграмою стану евтектичного типу дві причини сприяють процесу отримання металевих стекел:

1) для евтектичних сплавів характерна суттєва різниця молярних об'ємів компонентів; в зв'язку з чим спостерігається обмежена розчинність компонентів в кристалічному стані. Тому молярна вільна енергія Гіббса $\Delta G^{\beta/\gamma}(C_2)$ швидко зростає при переході в метастабільний стан. В зв'язку з цим суттєво зменшується величина $\Delta G^{\alpha/\beta}$ в формулі (17) (наприклад, порівняно з діаграмою стану типу "сигара").

2) друга причина полягає в необхідності виконання роботи по флуктуаційній зміні концентрації сплаву в переохолодженому розплаві. Звідси випливає, що величина $\Delta G^{\alpha/\beta}$ для цього випадку має суттєве значення (вона більше в порівнянні зі сплавами, які мають діаграму стану типу "сигара"). Завдяки цим двом причинам знаменник в формулі (17) суттєво зменшується для сплавів евтектичного типу і з'являється можливість при швидкості гартування $T=10^6\text{K/c}$, яку можна досягти експериментально, отримувати металеві стекла при концентраціях, близьких до евтектичної.

Проведені теоретичні та експериментальні дослідження процесу аморфізації металевих стекел дозволили зробити наступні висновки:

- 1) експериментально досліджено процес кристалізації аморфних сплавів на основі Fe та Co при безперервному нагріванні та в процесі ізотермічного відпалу у широкому інтервалі температур.
- 2) показано, що відносна зміна об'єму аморфних сплавів на основі Fe та Co при низькотемпературному ізотермічному відпалі обумовлена не виходом вільного об'єму та процесами ближнього впорядкування, а початковою стадією процесу кристалізації.
- 3) проведено розрахунок основних характеристик процесу кристалізації для ряду аморфних сплавів в межах теорії гомогенної кристалізації.
- 4) показано, що процес кристалізації аморфних сплавів на основі Fe и Co якісно описується рівняннями теорії гомогенної кристалізації Фольмера.
- 5) отримано рівняння теорії гомогенного зародкоутворення для бінарних сплавів, в яких враховано роботу утворення зародка, що зумовлена флуктуацією концентрації.
- 6) розраховано основні характеристики процесу аморфізації сплавів системи Fe-B в межах запропонованого варіанту термодинамічної теорії гомогенного зародкоутворення.
- 7) визначено концентраційний інтервал сплавів, що аморфізуються в системі Fe-B.
- 8) показано, що в момент утворення зародків α -Fe концентрація бору в них набагато більша за рівноважну.
- 9) досліджено процес аморфізації для модельних бінарних сплавів з різним типом діаграм стану.
- 10) теоретично обґрунтовано причини, що обумовлюють досить "легку" аморфізацію сплавів з діаграмою стану евтектичного типу.

СПИСОК ЦИТОВАНОУ ЛИТЕРАТУРИ.

- 1) Аморфные металлические сплавы. Под ред. Люборского Ф.Е., М.: -
Металлургия, 1987, с.582.
- 2) -Chen H.S., Miller C.E. A rapid quenching technique for the
preparation of thin uniform films of amorphous solids// Rev.
Sci. Instrum.- 1970.-N1, N8, -p.1237-1238.
- 3) Булер П.И. О термодинамическом критерии стеклования переохла-
жденной жидкости.// Ж.Физ.Химии, 1986, т.60, N11, с.284Г-284А.
- 4) Аронин А.С., Серебряков А.В. Влияние условия термообработки на
структуру фаз, образующихся при кристаллизации аморфных сплавов
системы Fe-B // Металлофизика, 1984, т.6, N3, с.96-98.
- 5) Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика.- М.: Наука,
1982, 584 с.
- 6) Фольмер М. Кинетика образования новой фазы.- М.: Наука, 1986,
208 с.
- 7) Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохла-
жденных жидкостей.- М.: Наука, 1984, 230 с.
- 8) Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния.- М.:
Металлургия, 1983.
- 9) Ищенко А.М., Харьков Е.И. Термодинамическая теория гомогенного
зародышеобразования в многокомпонентных системах. // Металло-
физика.- 1991, т.13.N1, с.67-76.
- 10) Новиков В.Н., Рябчиков Б.Е. Методика дилатометрических
исследований металлических стекол. // Заводская лаборатория,
1989, т.55, N7, с.49-53.
- II) Diffusion and defect data.- Switzerland etc., 1981.- p.191.
- 12) Hirotsu G., Akada R., Onishi A.// J. Non-Cryst. Solid.-1985,
-74, N1. -p.97.
- 13) Покзтилов В.С., Дьяконова Н.Б., Минчев А.Н. // Металлофизика.-
1990. 12, N1.- с.117
- 14) Sahn R.W. // Contemp. Phys.- 1960.- 21, N43.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

- 1) Харьков Е.И., Цареградская Т.Л. Теоретический анализ процесса аморфизации в сплавах системы Fe-B // *Металлофизика*, 1992, 14, №8, с.42-51.
- 2) Харьков Е.И., Лысов В.И., Ищенко А.М., Цареградская Т.Л. Исследование процесса кристаллизации аморфного сплава $Fe_{1-x}Ni_xB_2Si_2$ dilatометрическим методом. // *Металлофизика*, 1993, 15, №2, с.61.
- 3) Харьков Е.И., Лысов В.И., Цареградская Т.Л. Исследование процесса кристаллизации аморфных сплавов на основе Fe и Co. // *Металлофизика*, 1993, 15, №4, с.78
- 4) Ishenko A.M., Lysov V.I., Kharkov E.I., and Tsaregradskaya T.L. Phase Separation in Amorphous alloys. // *Ukrain-French Symposium condensed Matter. Science Industry. Iviv. February, 20-27, 1993.*
- 5) Харьков Е.И., Лысов В.И., Цареградська Т.Л. Дослідження процесу кристалізації аморфного сплаву $Co_{1-x}Fe_xSi_2B_2$ dilatометричним методом. // Тези доповідя І Української конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем", Львів, 1993, ч.2, с.38.
- 6) Цареградська Т.Л., Лысов В.И., Харьков Е.И., Руденко А.Г., Оглобля В.И. Розрахунок часової залежності процесу кристалізації металевих стекол і порівняння з даними dilatометричних досліджень. Там же, ч.2, с.39.
- 7) Гадаїра М.Ф., Лысов В.И., Михайловський В.Б., Харьков Е.И., Цареградська Т.Л. Старіння аморфних сплавів. Там же, ч.2, с.70.
- 8) Харьков Е.И., Лысов В.И., Цареградская Т.Л., Харьков В.Е. Расчет процесса аморфизации для модельных бинарных сплавов с различным типом диаграмм состояния. // *УФЖ*, - 1994, - 39, №5, с.

Ab 30.274

Ab 30.274

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

4599.01

AB 30.273

AB 30.273