

Міністерство освіти України  
Донецький державний університет

На правах рукопису

Лімановський Олександр Іванович

УДК 539. 213: 536.242

Кінетика кристалізації аморфних металевих сплавів на основі заліза в  
неізотермічних умовах.

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Донецьк – 1997

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому фізико-технічному інституті  
ім. О. О. Галкіна НАН України

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук,  
професор **Набережних Віталій Петрович**  
кандидат фізико-математичних наук,  
ст. н. сп. **Ткач Віктор Іванович**

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук  
**Варюхін Віктор Миколайович**  
доктор фізико-математичних наук,  
професор **Шкловський Валерій Олександрович**

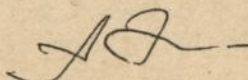
Провідна установа Інститут металофізики НАН України,  
м. Київ

Захист відбудеться 24 вересня 1997 р. о 14 годині  
на засіданні спеціалізованої ради К 06.06.03  
при Донецькому державному університеті  
(340055, Донецьк, вул. Університетська, 24, корп. 4, ауд. 322)

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Донецького  
державного університету.

Автореферат розісланий 22 серпня 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
кандидат фізико-математичних наук

 **О.С. Зюбанов**

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00751087 (S)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Дослідження процесу кристалізації металевих стекел мають важливе значення для розвитку сучасної фізики конденсованого стану і викликають великий інтерес як з фундаментальної точки зору, так і в прикладному плані. Цей інтерес зумовлений зокрема кількома чинниками:

- дослідження закономірностей кристалізації аморфних металевих сплавів в умовах, далеких від рівноваги, суттєво поглиблюють уявлення про механізми формування кристалічної фази, що є дуже важливим для подальшого розвитку теорії фазових перетворень;

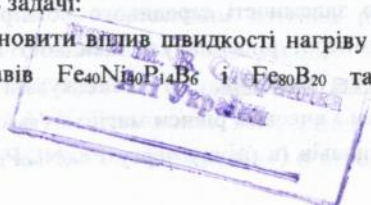
- перехід в кристалічний стан різко змінює практично усі фізичні властивості металевих стекел і таким чином обмежує температурно-часовий діапазон їх експлуатації. Тому встановлення чинників, які контролюють процес кристалізації стекел, дозволяє прогнозувати їх стійкість в конкретних умовах та відкриває шляхи для стабілізації нерівноважного стану. Практичне значення таких досліджень зростає у зв'язку з розширенням областей використання аморфних металевих сплавів;

- контрольована кристалізація багатьох металевих стекел дозволяє формувати структури з поліпшеними фізичними (насамперед, магнітними та механічними) властивостями, які неможливо одержати іншими видами обробки.

Незважаючи на великий обсяг експериментальних та теоретичних досліджень кристалізації металевих стекел, багато фундаментальних та методологічних аспектів цього процесу залишаються предметом дискусій. Насамперед це коректність використання моделі гомогенного зародження, характери температурних залежностей різниці термодинамічних потенціалів та питомої вільної енергії поверхні поділу аморфна фаза-зародок, а також методики обробки експериментальних даних, одержаних в неізотермічних умовах.

**Мета і задачі роботи.** Головна мета роботи є експериментальне дослідження, теоретичний аналіз та кількісна оцінка параметрів процесу кристалізації металевих стекел на основі заліза. Для реалізації поставленої мети в дисертації вирішувались задачі:

- експериментально встановити вплив швидкості нагріву на кінетику кристалізації аморфних сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$  та структуру закристалізованих зразків;



- розробити методику швидкісного (понад  $10^2$  K/c) нагріву зразків аморфних сплавів;

- встановити критичну швидкість нагріву, яка необхідна для подавлення кристалізації металевого скла  $Fe_{80}B_{20}$ ;

- на основі рівняння Колмогорова для кінетики масової кристалізації одержати наближені аналітичні співвідношення, які описують кінетику неізотермічної кристалізації стекел та залежність густини центрів кристалізації від умов охолодження і нагріву;

- проаналізувати вплив часткової кристалізації на структуру, температурну та часову стійкість аморфних металевих стекел;

- розробити методику чисельного оцінювання параметрів, які контролюють швидкості зародження і росту кристалів у стеклах, а також визначити їх значення для сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$ ;

- вивчити вплив нестационарності частоти зародження в стеклах на кінетику їх кристалізації;

- представити узагальнений опис кінетики кристалізації металевих стекел  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$  при постійній температурі та в умовах лінійного нагріву.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше експериментально виявлено, що при нагріві металевого скла  $Fe_{80}B_{20}$  зі швидкістю понад  $10^6$  K/c аморфна фаза переходить у рідкий стан, минуючи кристалізацію.

З використанням одержаних в роботі аналітичних співвідношень між температурою кристалізації, характерним часом дифузії та швидкістю нагріву вперше розроблена методика оцінювання параметрів температурної залежності ефективного коефіцієнту дифузії, який контролює процес кристалізації.

Показано, що введений в роботі в якості ефективного часу неізотермічного процесу параметр  $T^2 / (Q\dot{T}_+)$ , де  $T$  - температура,  $Q$  - енергія активації, а  $\dot{T}_+$  - швидкість нагріву, дозволяє не тільки встановити значення показника Аврамі, але й представити в узагальненому вигляді кінетичні криві ізотермічних та неізотермічних перетворень.

Шляхом математичного моделювання процесу кристалізації аморфних сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$  у різних режимах термічної обробки показано, що залежності середнього розміру зерна у закристалізованих стеклах від температури відпалу та швидкості нагріву мають мінімум.

**Практичне значення.** Усі досліджувані в роботі аморфні сплави є феромагнетики з високим рівнем магнітом'яких та механічних властивостей. Деякі з цих сплавів (в першу чергу  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$ ) виробляються у

промислових обсягах і використовуються для виготовлення магнітопроводів та екранів магнітного захисту. Розроблені в дисертації методи кількісного опису кристалізації металевих стекел у поєднанні з результатами вивчення впливу хімічного складу та режимів термічної обробки на структуру і магнітні властивості сплавів системи Fe-B-Si відкривають шлях для одержання контрольованих мікроструктур з широким спектром фізичних властивостей. Це дозволяє оптимізувати характеристики матеріалів в залежності від призначення конкретних виробів та умов їх експлуатації.

**Основні положення, що вносяться на захист:**

1. Наближене кінетичне рівняння процесу кристалізації металевого скла при неперервному нагріві.

2. Можливість переходу металевого скла при неперервному нагріві в рідкий стан, минуючи кристалізацію.

3. Термодинамічні і кінетичні параметри, які контролюють процес кристалізації металевих стекел  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$ , та методика їх визначення.

4. Узагальнене уявлення кінетичних кривих ізотермічної та неізотермічної кристалізації металевих стекел.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок автора дисертації полягає в аналізі проблем, які вирішувались в межах роботи, безпосередній участі у постановці задач дослідження, розробці методик вимірювання, конструюванні та виготовленні експериментальних установок, проведенні експериментів, обробці та інтерпретації одержаних результатів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на: I-VI школах-семінарах "Аморфні метали і сплави" (Донецьк, 1981, 1982, 1984, 1986, 1988, 1992 р.) I та III Всесоюзних нарадах "Фізико-хімія аморфних (склоподібних) металевих сплавів" (Москва, 1982, 1989 р.), III Всесоюзному семінарі по аморфному магнетизму" (Самарканд, 1983 р.), Всесоюзному семінарі "Матеріали з аморфною і мікрокристалічною структурою" (Москва, 1985 р.), III Всесоюзній конференції "Проблеми дослідження структури аморфних металевих сплавів" (Москва, 1988 р.), VI Міжнародному симпозіумі по кольоровим металам (Будапешт, 1989 р.), XX Всесоюзному семінарі "Актуальні проблеми міцності" (Іжевськ, 1989 р.), VII Міжнародній конференції по швидкозагартованим металам (Стокгольм, 1990 р.), I, II Всесоюзних науково-технічних конференціях "Розробка і освоєння аморфних і мікрокристалічних матеріалів, технологія їх одержання" (Київ, 1990, 1992 р.), V Всесоюзній конференції "Аморфні прецизійні сплави: технологія, властивості, застосування" (Ростов Великий,

1991 р.), VI Науковому семінарі “Фізика магнітних явищ” (Донецьк, 1993 р.), Міжнародній нараді “Структура і релаксація металевих стеклол” (Воронеж, 1994 р.), Міжнародному семінарі “Релаксаційні явища в твердих тілах” (Воронеж, 1995 р.).

**Публікації.** Матеріали дисертації надруковано в 23 наукових працях (8 статей, 1 препрінт, 14 тезисів доповідей). Список основних публікацій наведений в кінці автореферату.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, п'яти розділів та висновків. Повний обсяг дисертації складає 157 стор., в тому числі 43 малюнки, 6 таблиць та список використаних літературних джерел, який включає 130 найменувань.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації та сформульовані основні наукові положення, що виносяться на захист.

В першому розділі (літературному огляді) детально розглянуто сучасний стан проблем, пов'язаних з теоретичним описом та експериментальними дослідженнями процесів кристалізації в конденсованих середовищах взагалі і зокрема в металевих стеклах. Наведено феноменологічні рівняння класичних теорій зародження та росту кристалів, а також рівняння кінетики кристалізації. Детально розглянуто механізми кристалізації металевих стеклол, експериментальні методи дослідження цього процесу, методики обробки та інтерпретації результатів вимірювань, а також наближені співвідношення, які використовуються для аналітичного опису переходу стеклол у кристалічний стан. Особливу увагу приділено моделям, які описують термодинамічні стимули кристалізації в умовах, далеких від рівноваги. Відмічено суперечний характер багатьох експериментальних даних, наведених в літературі, та зроблено припущення відносно можливих причин цих протиріч. Виходячи з результатів аналізу літературних джерел у кінці розділу сформульовані мета дисертації та перелік задач, які вирішувались в роботі.

В другому розділі описані метод одержання матеріалів та методики їх дослідження. Об'єктами дослідження були аморфні феромагнітні сплави систем  $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16-x}\text{Si}_x$ ,  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6$ ), а також аморфний сплав складу  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Вихідні сплави виплавляли з хімічно чистих ( $\geq 99,9\%$ ) компонентів в печі Таммана. Аморфізація розплавів здійснювалась методом спінігування на лабораторній установці. Обертний гартівний

валок установки, виготовлений з алюмінієвої бронзи, був обладнаний термопарою, яка дозволяла вимірювати температуру контактних шарів розплаву в процесі формування стрічок та їх охолодження. Зокрема, вимірювання показали, що швидкість охолодження стрічок зі сплаву  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  знижується з ростом товщини стрічки ( $d$ ) від  $8,5 \times 10^6$  K/c ( $d = 18$  мкм) до  $1,7 \times 10^5$  K/c ( $d = 61$  мкм).

Кінетика кристалізації металевих стекел вивчалась методами диференціального термічного аналізу та вимірювання електричного опору в умовах неперервного нагріву з постійною швидкістю в діапазоні 0,02 -  $2 \times 10^6$  K/c. Високі ( $> 10^3$  K/c) швидкості нагріву досягались на спеціально виготовленій установці шляхом прямого пропускання імпульсу струму з одночасною реєстрацією температури та електроопору зразка на екрані двохпроменевого осцилографу з пам'яттю.

Фазовий склад досліджуваних зразків вивчався за допомогою рентгенівського дифрактометру ДРОН-3М. Металографічний аналіз частково та повністю закристалізованих зразків здійснювався на оптичному мікроскопі МИМ-8 з імерсією. Середній розмір зерна оцінювався методом "січних". Електричний опір зразків визначався на постійному струмі з використанням чотирьохзондового методу. Для реєстрації гістерезисних петель була виготовлена спеціальна установка, яка калібрувалась за допомогою стрічкових зразків стандартного пермалою.

В третьому розділі наведені результати теоретичного аналізу процесу кристалізації металевих стекел в неізотермічних умовах. Аналіз проведено на основі рівняння Колмогорова для масової кристалізації в межах класичних уявлень механізмів гомогенного зародження та лінійного ізотропного росту:

$$X(t) = V(t) / V_0 = 1 - \exp\left\{-\int_0^t I(\tau) V[r(\tau, t)] d\tau\right\}, \quad (1)$$

де  $V_0$  - загальний реакційний об'єм,  $t$  - час,  $V(t)$  - перетворений (закристалізований) об'єм,  $I(\tau)$  - частота виникнення центрів кристалізації в одиниці об'єму,  $V(r)$  - об'єм ізольованого кристаліту, який виник у деякий момент часу  $\tau$ . Головною метою аналізу було одержати наближені аналітичні рівняння, які описують як кінетику неізотермічної кристалізації, так і структуру закристалізованих стекел з урахуванням попередньої термічної історії зразків, тобто наявність в аморфній фазі кристалітів, які

утворились в процесі гартування. Для неізотемічних умов рівняння (1) було перетворене до вигляду:

$$X = 1 - \exp \left\{ -C \int_{T_0}^T \frac{I(T')}{\dot{T}} dT' \left[ \int_{T'}^T \frac{U(T'')}{\dot{T}} dT'' + R_c(T') \right]^3 \right\}, \quad (2)$$

де  $T_0$  - деяка, достатньо низька температура, від якої починається нагрів скла,  $C$  - фактор форми,  $U(T)$  - швидкість росту кристалів,  $R_c$  - радіус критичного зародка. Припускаючи, що зародження та ріст кристалів контролюються однаковими дифузійними часами, які описуються рівняннями типу Ареніуса, а також що основний внесок у змінах  $I(T)$  та  $U(T)$  поблизу температур кристалізації стекол зумовлений змінами коефіцієнту дифузії, рівняння (2) після інтегрування може бути записане як:

$$X = 1 - \exp \left\{ -\frac{\pi}{3} U^3 \left( \frac{T^2}{Q\dot{T}} \right)^3 \left[ I \left( \frac{T^2}{Q\dot{T}} \right) + 4N_- \right] \right\} \quad (3)$$

де  $N_-$  - густина загартованих зародків. Порівнюючи рівняння (3) з відомим ізотермічним рівнянням Джонсона-Мела-Аврамі, модифікованим для кристалізації металевих стекол (напр. [1]):

$$X(t) = 1 - \exp \left[ -(\pi/3) U^3 t^3 (It + 4N_-) \right], \quad (4)$$

легко побачити, що вони формально співпадають, якщо для умов лінійного нагріву замість реального часу використати величину  $(T^2 / Q\dot{T})$ , яка може розглядатись як деякий ефективний час,  $t_{\text{eff}}$ .

Аналогічним чином інтегрування класичного рівняння для  $I(T)$  дозволило одержати наближені співвідношення, які визначають густину зародків, що утворюються у склі при кристалізації ( $N$ ) у двох граничних випадках:

1 - загартовані зародки практично не впливають на кінетику кристалізації:

$$N \cong N_- + 0.345 N_0 \gamma^{3/4}, \quad (5)$$

2 - скло кристалізується виключно за рахунок росту загартованих зародків:

$$N \cong N_- + 0.18 N_0^{4/3} \gamma (N_-)^{-1/3}, \quad (6)$$

де  $N_0$  - кількість атомів в одиниці об'єму, а  $\gamma = 2I(T)/U(T)$ .

Враховуючи важливу роль загартованих зародків у процесі кристалізації стекол та труднощі прямого експериментального визначення

їх густини, в роботі виведено приблизне аналітичне співвідношення для оцінки  $N_-$ , яке має вигляд:

$$N_- \cong \frac{I(T_{\max}^h)}{\dot{T}_-} \left[ \frac{2\pi}{|h''(T_{\max}^h)|} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

де  $\dot{T}_-$  - середня швидкість охолодження,  $T_{\max}^h$  - температура максимуму

функції  $h(T) = -\left[ \frac{Q}{T} + \frac{W}{kT} \right]$ ,  $Q$  - енергія активації дифузії,  $W^*$  - робота

утворення критичного зародку,  $k$  - постійна Больцмана, а  $h'' = d^2h/dT^2$ .

Додатково у третьому розділі приведені результати аналізу впливу різних видів термічної обробки, які свідчать, що попередня термічна обробка стекол суттєво впливає на часову стійкість аморфної структури, але відносно слабо знижує термічну стійкість.

В четвертому розділі представлені результати експериментальних досліджень кінетики кристалізації аморфних сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$  в умовах нагріву з постійною швидкістю та при постійній температурі відпалу, а також дані кількісного металографічного аналізу структури закристалізованих зразків. Слід відмітити, що дослідження кристалізації металевих стекол при швидкостях нагріву понад 1 К/с проводились вперше. Деякі з результатів вимірювань наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Вплив швидкості нагріву на температуру кристалізації<sup>\*)</sup>  $T_x$  аморфних сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$ , а також на середній розмір зерна у закристалізованих зразках  $L$ .

| Сплав                     | Швидкість нагріву, К/с | $T_x$ , К | $T_x/T_m$ | $L$ , мкм       | $N$ , м <sup>-3</sup> |
|---------------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------------|-----------------------|
| $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ | $2 \times 10^{-2}$     | 653,6     | 0,557     | $0,9 \pm 0,05$  | $1,4 \times 10^{18}$  |
|                           | 0,7                    | 690,4     | 0,588     | $1,1 \pm 0,07$  | $7,5 \times 10^{17}$  |
|                           | 4,4                    | 714       | 0,609     | $1,4 \pm 0,07$  | $3,6 \times 10^{17}$  |
| $Fe_{80}B_{20}$           | $2 \times 10^{-2}$     | 682       | 0,442     | $0,9 \pm 0,05$  | $1,4 \times 10^{18}$  |
|                           | 1,51                   | 751       | 0,488     | $0,55 \pm 0,05$ | $6,0 \times 10^{18}$  |

\* - температура, при якій швидкість кристалізації найбільша.

Як видно з цих даних зміни швидкості нагріву мають однаковий вплив на температури кристалізації обох стекол, але по різному впливають на середній розмір зерна у закристалізованих зразках. Вимірювання також показали, що при зростанні товщини стрічок (зменшенні швидкості охолодження) аморфного сплаву  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  від 27 до 50 мкм температури кристалізації знижуються приблизно на 30 К, в той час як  $T_x$  скла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  не залежить від швидкості гартування.

Рентгенографічні дослідження закристалізованих зразків обох сплавів показали наявність двох фаз: г.ц.к. твердого розчину та фази  $(\text{FeNi})_3\text{PB}$  у сплаві  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , та о.ц.к. твердого розчину та інтерметаліду  $\text{Fe}_3\text{B}$  у сплаві  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ . У сукупності з чітко виявленим одностадійним характером процесу переходу це свідчить про евтектичний механізм кристалізації досліджуваних стекол. Ці дані, а також температури кристалізації досліджуваних стекол в інтервалі 0,04 - 0,7 К/с співпадають з наведеними в літературі, що дало підставу порівняти результати подальшого аналізу з експериментами інших дослідників.

Дослідження кінетики кристалізації аморфного сплаву  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  при швидкостях нагріву понад 100 К/с показали, що температура кристалізації монотонно зростає з ростом  $\dot{T}_+$  і досягає 1013 К при  $\dot{T}_+ \approx 10^6$  К/с, при більших швидкостях нагріву кристалізаційний перехід зникає, тобто скло переходить у рідкий стан, минаючи кристалізацію. Цей результат одержано вперше.

Експериментально встановлено, що домішки (до 6 ат.%) кремнію підвищують термічну стійкість та індукцію насичення  $B_c$  аморфних сплавів  $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$  і  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ , а також змінюють механізм кристалізації останнього. Найбільш високий рівень магнітом'яких властивостей ( $B_{2.5} \geq 17$  кГс і  $H_c = 40$  мЕ) ( $H_c$  - коерцитивна сила) був досягнутий у зразках сплаву  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{16}\text{Si}_4$  після відпалу 1 год. при температурах 573 - 623 К. Певно знайдений режим термічної обробки є оптимальним для використання цього сплаву при низьких (промислових) частотах.

Підвищення температури відпалу приводить до зниження означених характеристик за рахунок виникнення в структурі зразків малої (~ 3-5 %) доли кристалітів  $\alpha\text{-Fe}$ . З іншого боку виявлено, що матеріали з подібною

частково кристалічною структурою характеризуються суттєво (у 2 - 2,5 рази) зниженим рівнем втрат на частоті 50 кГц у порівнянні з чисто аморфними сплавами.

У п'ятому розділі дисертації проведено детальний розгляд одержаних експериментальних даних та порівняння їх з результатами теоретичного аналізу з метою визначення констант, які входять у класичні рівняння для швидкостей зародження і росту кристалів, відповідно:

$$I(T) = \left( \frac{N_0 D}{a_0^2} \right) \exp\left( -\frac{W^*}{kT} \right) = \left( \frac{N_0}{\tau} \right) f(T), \quad (8)$$

$$U(T) = \left( \frac{D}{a_0} \right) \left[ 1 - \exp\left( -\frac{\Delta G}{kT} \right) \right] = \left( \frac{a_0}{\tau} \right) F(T), \quad (9)$$

де  $D$  - коефіцієнт дифузії,  $a_0$  - довжина дифузійного стрибка, яка близька до середнього атомного діаметра,  $\Delta G$  - різниця термодинамічних потенціалів рідкої (аморфної) та кристалічної фаз. З рівнянь (5) та (6) видно, що залежність густини зерен в закристалізованих стеклах ( $N$ ) визначається відношенням швидкостей зародження та росту, або відношенням функцій, зазначених як  $f(T)$  та  $F(T)$  у рівняннях (8) і (9), причому, як легко показати, остання функція в інтервалі температур кристалізації змінюється дуже слабо. Згідно класичної теорії гомогенного зародження робота утворення критичного зародку залежить від питомої вільної енергії межі поділу аморфна фаза-зародок,  $\sigma$ , та величини  $\Delta G$ :

$$f(T) = \exp(-W^* / kT) = \exp\left[ -\frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3kT(\Delta G)^2} \right], \quad (10)$$

де  $V$  -молярний об'єм. Аналіз, проведений в роботі, показує, що експериментально визначені для сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}V_{20}$  залежності  $N$  від температури кристалізації (табл. 1) описуються співвідношеннями (5) та (6), відповідно, якщо залежність  $\Delta G(T)$  апроксимувати рівнянням Томпсона-Спейпена [2]:

$$\Delta G \cong (\Delta S_m \Delta T) [2T / (T_m + T)], \quad (11)$$

(де  $\Delta S_m$  - стрибок ентропії плавлення, а  $\Delta T$  - переохолодження) а величина  $\sigma$  приймається незалежною від температури. Оцінені таким чином значення  $\sigma$  для сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}V_{20}$  наведені в таблиці 2. Окрім того з рівняння (6) була оцінена густина загартованих центрів кристалізації для сплава  $Fe_{80}V_{20}$ , яка дорівнює  $7,3 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$ .

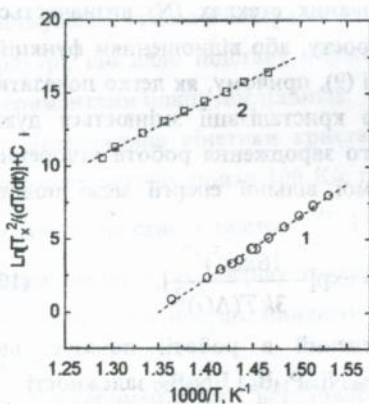
Для визначення енергій активації дифузії  $Q$  та предекспоненціального множника  $\tau_0$  була використана та обставина, що при температурі

кристалізації  $T_x$  показник експоненти у рівнянні (3) дорівнює одиниці. Підстановка в рівняння (3) співвідношень (8), (9) для двох граничних випадків  $I[T^2 / (\dot{T}_+ Q)] \gg 4N_-$  та  $I[T^2 / (\dot{T}_+ Q)] \ll 4N_-$  дозволяє записати відповідно:

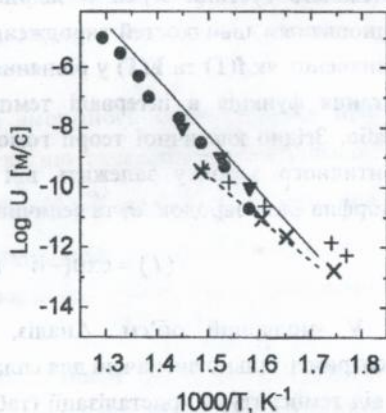
$$\ln(T_x^2 / \dot{T}_+) + (1/4) \ln[2f(T_x)F^3(T_x)] = \ln(Q\tau_0) + Q/T_x, \quad (12)$$

$$\ln(T_x^2 / \dot{T}_+) + (1/4) \ln[2f(T_x)(N_- / N_0)^{1/3}] = \ln(Q\tau_0) + Q/T_x. \quad (13)$$

Ліві частини цих рівнянь є лінійні функції зворотної температури, причому нахил прямих чисельно дорівнює енергії активації дифузії  $Q$ , а координата перетину з віссю  $Y$  дорівнює  $\ln(Q\tau_0)$ . Результати перебудови експериментальних залежностей  $T_x(\dot{T})$  для сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$  у відповідності з рівняннями (12) і (13) показані на малюнку 1, а визначені за цими прямими значення  $Q$  і  $\tau_0$  наведені в таблиці 2.



Мал. 1. Температурні залежності функцій  $\ln[T_x^2 / (dT/dt)] + C_1$ , які побудовані за експериментальними залежностям  $T_x(\dot{T}_+)$  і розрахованим значенням параметрів  $C$  для аморфних сплавів:  $\circ$  -  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ ,  $C = 0.25 \times \ln[2f(T_x)F^3(T_x)]$ ;  $\square$  -  $Fe_{80}B_{20}$ ,  $C = \ln[2f(T_x)(N_-/N_0)^{1/3}]$ .



Мал. 2. Порівняння температурних залежностей швидкостей росту кристалів, розрахованих згідно рівнянню (9) для аморфних сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  (суцільна лінія) і  $Fe_{80}B_{20}$  (штрихова лінія) з експериментальними даними з робіт:

$\bullet$  - [3];  $\times$  - [4];  $+$  - [5];  $\blacktriangledown$  - [6].

Таблиця 2. Значення констант рівнянь (8) і (9) для швидкостей гомогенного зародження і росту кристалів в аморфних сплавах  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$  та оцінки густини загартованих зародків.

| Сплав                     | $\epsilon$ | $\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> | $\tau_0$ , с          | Q, К  | $N_0$ , м <sup>-3</sup> |
|---------------------------|------------|------------------------------|-----------------------|-------|-------------------------|
| $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ | 0,469      | 0,147                        | $5,2 \times 10^{-31}$ | 43800 | $5 \times 10^{13}$      |
| $Fe_{80}B_{20}$           | 0,437      | 0,2                          | $7,5 \times 10^{-22}$ | 31900 | $(2+7) \times 10^{17}$  |

Незважаючи на більш складний характер рівнянь (12) і (13) порівняно з відомим рівнянням Кісінджера розроблена в роботі методика дозволяє визначити не тільки енергію активації процесу дифузії, але й предекспоненціальний множник. Коректність наведеного аналізу підтверджується згодою розрахованих в роботі температурних залежностей швидкостей росту кристалів в аморфних сплавах  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$  (Мал. 2), коефіцієнтів дифузії, а також значень  $\sigma$ , Q та  $N_0$  з експериментальними оцінками, наведеними в роботах [3-6].

Заключний етап роботи був присвячений аналізу кінетики кристалізації аморфних сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і  $Fe_{80}B_{20}$  в неізотермічних умовах. Для цього (за аналогією з ізотермічною кристалізацією [1]) кінетичне рівняння (3) було записане в узагальненому вигляді

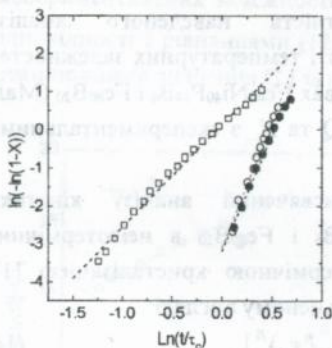
$$X(T) = 1 - \exp[-(t_{\text{эф}} / \tau_c)^n], \quad (14)$$

де  $\tau_c = \left[ (\pi / 3) / IU^3 \right]^{-1/4}$ . З використанням визначених вище значень  $I(T)$ ,

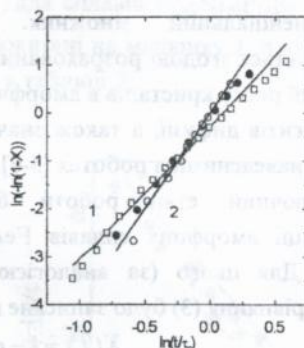
$U(T)$  та Q експериментальні кінетичні криві кристалізації аморфних сплавів були перебудовані в координатах  $\ln(-\ln(1-X))$  від  $\ln(t_{\text{эф}}/\tau_c)$ , мал. 3. Нахили одержаних таким чином прямих дорівнюють 6,9 для сплаву  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  і 2,7 для сплаву  $Fe_{80}B_{20}$ . Останнє значення співпадає з оцінкою  $n = 2,8$ , одержаною в роботі [4], і свідчить, що аморфний сплав  $Fe_{80}B_{20}$  кристалізується переважно за рахунок росту загартованих зародків. Щодо високого значення показника Аврамі  $n$ , визначеного для сплаву  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ , було зроблено припущення, що воно зумовлене нестационарним характером гомогенного зародження. Справедливість цього припущення підтверджується даними на мал. 4, де частота гомогенного зародження була розрахована відповідно з нестационарним рівнянням Кешієва:

$$I_{ns} = I \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t / \tau_{ns}) \right], \quad (15)$$

де  $\tau_{ms}$  - характерний час нестационарності. Як можна бачити, врахування перехідного характеру зародження приводить до зниження нахилу  $n$  до 4, що співпадає з теоретичним значенням, характерним для кристалізації за механізмом зародження та росту. Окрім того, кінетична крива неізотермічної кристалізації скла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  в межах помилок експерименту практично співпадає з кривою, одержаною при постійній температурі. Таким чином розроблена в роботі методика аналізу експериментальних даних дає змогу для узагальнення експериментальних кінетичних кривих ізотермічної та неізотермічної кристалізації стекло, навіть у випадку нестационарного характеру зародження.



Мал. 3. Експериментальні кінетичні криві кристалізації аморфних сплавів (o -  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ ,  $\square$  -  $Fe_{80}B_{20}$ ), одержані при нагріві зі швидкістю 0.17 К/с та ізотермічна крива ( $T_a = 640$  К)  $X(t)$  для сплаву (●)  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ , побудовані в координатах рівняння (14).



Мал. 4. Експериментальні кінетичні криві кристалізації аморфних сплавів (o -  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ ,  $\square$  -  $Fe_{80}B_{20}$ ), одержані при нагріві зі швидкістю 0.17 К/с та ізотермічна крива ( $T_a = 640$  К)  $X(t)$  для сплаву (●)  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ , побудовані в координатах рівняння (14) з урахуванням нестационарності зародження.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Одержано наближене кінетичне рівняння, яке описує кристалізацію металевих стекло при неперервному нагріві і визначені усі його константи для досліджених сплавів.

2. Показано, що залежності розміру зерна в закристалізованих зразках аморфних металевих сплавів від температури відпаду та від швидкості нагріву мають мінімуми.

3. Експериментально показано, що зі зростанням швидкості нагріву в діапазоні ( $2 \times 10^{-2}$  - 16 К/с) середній розмір зерна в закристалізованому сплаві  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  зростає, а в сплаві  $Fe_{80}B_{20}$  - зменшується.

4. Експериментально знайдено, що аморфний сплав  $Fe_{80}B_{20}$  при нагріві зі швидкістю понад  $10^6$  К/с переходить у рідкий стан, минуючи кристалізацію.

5. Встановлено, що часткова заміна бору кремнієм у перспективних для практичного використання аморфних сплавах системи Fe-B-Si приводить до підвищення термічної стійкості аморфного стану та поліпшення гістерезисних магнітних характеристик.

6. Показано, що використання параметру  $T^2 / (QT_+)$  як ефективного часу в рівнянні кінетики неізотермічної кристалізації дозволяє зобразити в узагальненому вигляді експериментальні кінетичні криві ізотермічних та неізотермічних перетворень.

7. Встановлено, що кристалізація аморфного сплаву  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  відбувається шляхом нестационарного зародження і росту кристалітів, в той час як аморфний сплав  $Fe_{80}B_{20}$  кристалізується переважно за рахунок росту кристалітів, які утворилися в процесі загартування.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВІДОБРАЖЕНО В НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. *Набережных В. П., Лимановский А. И., Крысов В.И.* Кинетика кристаллизации аморфного металлического сплава  $Fe_{80}B_{20}$  в широком диапазоне скоростей нагрева/в кн. Аморфные металлические материалы, М., Наука, 1984 г. с. 79-82.
2. Особенности структуры и кинетики кристаллизации аморфного сплава  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  полученного от разных температур закалки/ *Набережных В. П., Лимановский А. И., Крысов В. И.* И др. - Сб. "Физика твердого тела", изд. "Вища школа", Киев-Донецк, вып. 15, 1985, с. 62 - 65.
3. Кристаллизация аморфизирующегося сплава Ge Te под высоким давлением/ *Набережных В. П., Лимановский А. И., Крысов В. И., Кукса Л. В.* / - Сб. "Физика и техника высоких давлений" вып. 20, 1985.
4. Влияние скорости нагрева на размер зерна и кинетику кристаллизации аморфного сплава  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ / *Набережных В. П., Лимановский А. И.,*

- Ткач В. И. и др. // Физ. мет. и металловед. - 1988.- 66, вып. 1.- С. 169 - 177.
5. *Набережных В. П., Ткач В. И., Лимановский А. И., Каменева В. Ю.* Теоретический анализ и экспериментальные исследования кинетики кристаллизации металлических стекол при нагреве с постоянной скоростью // В кн. Быстрозакаленные материалы, под ред. И. Наги и Г. Концоша.- Будапешт: KFKI, 1989.- т. 2.- С. 296 - 306.
  6. *Набережных В. П., Ткач В. И., Лимановский А. И., Каменева В. Ю.* Кристаллизация аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  при нагреве с постоянной скоростью // Физ. мет. и металловед. - 1991.- № 2.- 157 - 164.
  7. *Ткач В. И., Лимановский А. И., Денисенко С.Н.* Влияние скорости подложки на термический режим охлаждения аморфизирующегося сплава  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$  // Металлофизика - 1993.- 15, № 11.- С. 81-87.
  8. *Ткач В. И., Лимановский А. И., Денисенко С. Н. Белошов О.Н.* Кинетика релаксации металлического стекла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$  в изотермических условиях. -Известия РАН. Серия физическая 1997, т. 61, № 2, с.221 - 227.
  9. Анализ процесса кристаллизации металлических стекол  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$  и  $Fe_{80}B_{20}$  в неизотермических условиях / *Набережных В.П., Лимановский А. И., Ткач В. И.,* и др. //Препринт № 134 ДонФТИ АН УССР Донецк, 1987.
  10. *Набережных В. П., Лимановский А. И., Ткач В. И., Каменева В. Ю.* Влияние условий получения и термической обработки на магнитные свойства аморфных сплавов  $Fe_{80}B_{20-x}Si_x$  //Тезисы докладов VI научного семинара "Физика магнитных явлений" - Донецк. - 1993. - с. 119.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Greer A. L.* Crystallization kinetics in metallic glasses // In: Rapidly Quenched Metals, eds: S. Steeb, H. Warlimont. - Amsterdam: North-Holland. - 1985. - v.1. - P.215 - 218.
2. *Thompson C. V., Spaepen F.* On the approximation of the free energy change on crystallization // Acta Metallurg. - 1979.- 22, No 12.- P. 1855-1859.
3. *Morris D. G.* Early crystallization behaviour of an amorphous metal alloy // Scripta Metallurg. - 1982.- 16.- P. 585 - 588.

4. Greer A. L. Crystallization kinetics of  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  glass // Acta Metallurg. - 1982.- 30, No 1.- P. 171 - 192.
5. Köster U., Herold U. Nucleation of crystallization in (Fe, Ni, Co) - B metallic glasses // Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. T. Masumoto, K. Suzuki. Sendai: Jap. Inst. of Metals. - 1982. - v.1. - P. 717 - 721.
6. Limoge Y., Barbu A. Crystallization in Metglas: growth mechanism of crystals and radiation effects in FeNiPB // Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. T. Masumoto, K. Suzuki. Sendai. Jap. Inst. of Metals. - 1982. - v.1, P.739 - 742.

Limanovskii A. I. Kinetics of crystallization of iron-based metallic glasses under non-isothermal conditions. - Manuscript.

The thesis as a manuscript is submitted for a candidate's degree (PhD) in Physics and Mathematics according specialty 01.04.07 - Solid State Physics. - Donetsk State University. Donetsk, 1997.

Based on Kolmogorov equation for mass crystallization approximate analytical expressions for kinetics of glass devitrification under non-isothermal conditions as well as for the density of nuclei vs temperature of crystallization were obtained. The dependencies of both the crystallization temperatures and the average grain sizes in crystallized  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  metallic glasses on the rate of heating have been experimentally determined. It has been established that  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  metallic glass passes into liquid state avoiding crystallization being heated with the rate higher then  $10^6$  K/s. The technique for treatment of the experimental results which allows to determine the parameters of classical equations for the rates of homogeneous nucleation and of linear isotropic growth is developed. The values of these parameters have been estimated for the investigated alloys. A possibility of generalization of kinetic curves for both isothermal and non-isothermal glass crystallization including a case of non-steady state nucleation is shown.

Лимановский А.И. Кинетика кристаллизации аморфных металлических сплавов на основе железа в неизотермических условиях.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. Донецкий государственный университет. Донецк, 1997.

На основе уравнения массовой кристаллизации Колмогорова получены приближенные соотношения, описывающие кинетику кристаллизации стекол в неизотермических условиях и плотность центров кристаллизации в зависимости от температуры кристаллизации. Экспериментально определены зависимости температуры кристаллизации и среднего размера зерна в закристаллизованных стеклах  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$  и  $Fe_{80}V_{20}$  от скорости нагрева и установлено, что при скоростях нагрева выше  $10^6$  К/с последний материал переходит из аморфного в жидкое состояние, минуя кристаллизацию. Разработана методика обработки экспериментальных результатов, позволяющая определить параметры классических уравнений для скорости гомогенного зарождения и линейного изотропного роста, и оценены их значения для исследованных сплавов. Показана возможность обобщенного представления кинетических кривых изотермической и неизотермической кристаллизации стекол даже для случая нестационарного зарождения.

Ключові слова: кристалізація, кінетика, аморфна структура, відпал, нагрів, зародження, ріст.

*Silla*

Ответственный за выпуск М.А. Белоголовский

---

Подписано к печати 21. 08. 1997 г.

Формат 6084/16

Тираж 100 экз. Заказ 7

---

Ризограф ДонФТИ НАН Украины

340114, Украина, г. Донецк, ул. Р.Люксембург, 72

433465

AB 38.424