

УДК 539.213

Лисов В.І.¹, д.ф.м. н., проф.,
Цареградська Т.Л.², к.ф.м.н., доц.,
Саєнко Г.В.³, інж.,
Турков О.В.⁴, інж.

Особливості процесів фазоутворення в аморфному бінарному сплаві Fe₈₀B₂₀

В даній роботі за допомогою рівнянь теорії гомогенної нуклеації бінарних систем розраховано температурну залежність об'ємної частки кристалічної фази для сплаву Fe₈₀B₂₀. Показано, що процес кристалізації сплаву Fe₈₀B₂₀ є двостадійним у відповідності до діаграми стану бінарної системи Fe-B. Результати теоретичних розрахунків задовільно узгоджуються з експериментальними даними, отриманими за допомогою високочутливої дилатометрії та рентгенівської дифрактометрії.

Ключові слова: аморфний бінарний сплав, кристалізація, об'ємна частка кристалічної фази.

^{1,2,3,4} Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03187, м. Київ, проспект ак. Глушкова 4,
e-mail: ²tsar_grd@ukr.net

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

Аморфні сплави на основі заліза є одними з найбільш вживаних з точки зору практичного використання матеріалів, до того ж, вони можуть використовуватись в якості основи для отримання нових нанокристалічних матеріалів частковою кристалізацією з аморфного стану. Окрім цього, бінарні аморфні сплави є зручними модельними об'єктами для дослідження властивостей неупорядкованих систем в конденсованому стані. За об'єкт досліджень обрано бінарний сплав Fe₈₀B₂₀, оскільки система Fe-B є базовою для створення на її основі складнолегованих багатокомпонентних сплавів, які знаходять широке застосування в техніці. Для бінарного сплаву Fe₈₀B₂₀ досліджено процеси фазоутворення в процесі неперервного нагрівання методами високочутливої дилатометрії, рентгенівської дифрактометрії та проведено теоретичний розрахунок характеристик процесу кристалізації.

© В.І. Лисов, Т.Л. Цареградська,
Г.В. Саєнко, О.В. Турков, 2014

V.I. Lysov¹, Dr.Sc., Prof.,
T.L. Tsaregradskaya², PhD.,
G.V. Saenko³, eng.,
O.V. Turkov⁴, eng.

The features phaseformation processes in amorphous binary alloy Fe₈₀B₂₀

This paper presents the results of calculations the temperature dependence volume part crystalline phase for the alloy Fe₈₀B₂₀, which obtained by equalizations of theory homogeneous nucleation for binary system. It is rotined that process of crystallization of alloy Fe₈₀B₂₀ it is two-stage in accordance with the diagram of the state of the binary system Fe-B. It is shown that the results of theoretical calculations satisfactorily conform to experimental data, got by highly sensitive dilatometry and X-ray diffractometry.

Key Words: amorphous binary alloy, crystallisation, volume part of crystalline phase.

^{1,2,3,4} Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03187, Glushkova av.4,
e-mail: ²tsar_grd@ukr.net

Теоретичний розрахунок характеристик процесу кристалізації бінарних аморфних сплавів системи Fe-B

Важливою характеристикою процесу кристалізації аморфних сплавів є об'ємна частка кристалічної фази в заданий момент часу. Для однокомпонентних систем часова залежність частки кристалічної фази описується рівняннями

$$\frac{dX(t)}{dt} = \frac{dV_{cr}(t)}{V_0} = (1 - X(t))J \frac{4}{3} \pi (Ut)^3 dt;$$
$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} J U^3 t^4\right). \quad (1)$$

Узагальнюючи диференційне рівняння на випадок бінарних сплавів, маємо [1-4]

$$\frac{dX(t)}{dt} = \left(1 - \sum_{i=1}^k X_i(t)\right) \frac{4}{3} \pi \langle J_{0i} U_i^3 \rangle (t - t_{0i})^3,$$

$$\langle J_{0i}, U_i^3 \rangle = \int_0^1 J'_{0i}(c_2) U_i^3(c_2) dc_2, \quad (2)$$

де k – кількість кристалічних фаз; U_i – лінійна швидкість росту кристалів i -ої фази; J_{0i} – початкова частота зародкоутворення, що відповідає $\sum_{i=1}^k X_i = 0$; t_{0i} – час початку кристалізації i -ої фази.

Частота зародкоутворення для бінарних систем J'_i має сенс функції розподілу кристалічних зародків, що виникають, за певними значеннями концентрації, тобто

$$J'_i(c_2) = dJ_i / dc_2 = N \frac{D}{a^2} \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3kT (\Delta G^{\alpha-i}(c_2) - 2|\Delta G^{\alpha-\alpha}(c_2)|)^2} \right],$$

$$\Delta G^{\alpha-i}(c_2) = \Delta G^\alpha(c_2) - \Delta G^i(c_2), \quad (3)$$

$$\Delta G^{\alpha-\alpha}(c_2) = \Delta G^\alpha(c_2) - \Delta G^\alpha(c_{20}),$$

де $\Delta G^\alpha(c_2)$ та $\Delta G^i(c_2)$ – концентраційні залежності відносної інтегральної вільної енергії в аморфній (α) та кристалічній (i) фазах; c_{20} – початкова концентрація другого компонента в α -фазі; c_2 – довільна концентрація другого компонента в α - та i -фазах, σ – поверхневий натяг на межі двох фаз, V – молярний об'єм, N – число атомів в одиниці об'єму; a – атомний діаметр, D – коефіцієнт дифузії.

Лінійна швидкість росту кристалів у випадку бінарних сплавів описується рівнянням

$$U_i = \frac{D}{a} \left(1 - \exp \left(- \frac{\Delta G^{\alpha-i} - |\Delta G^{\alpha-\alpha}|}{RT} \right) \right). \quad (4)$$

Зауважимо, що рівняння (2) розв'язується методами чисельного інтегрування, звідки визначаються усі значення $X_i(t)$ для системи.

Очевидно, що $X(t) = \sum_{i=1}^k X_i$.

На рис. 1 представлено теоретично розраховані за рівняннями (1-4) температурні залежності об'ємної частки кристалічної фази $X_i(t)$ та загальна частка кристалічної фази $X(T)$ для сплаву Fe₈₀B₂₀.

Розрахунки кінетики низькотемпературної кристалізації показали, що процес кристалізації сплаву Fe₈₀B₂₀ проходить в декілька стадій у відповідності до діаграми стану бінарної системи Fe-B.

Спочатку кристалізується β -фаза (розчин бору в залізі) і при цьому зростає концентрація бору в аморфній матриці, через деякий час починається кристалізація γ -фази (Fe₃B).

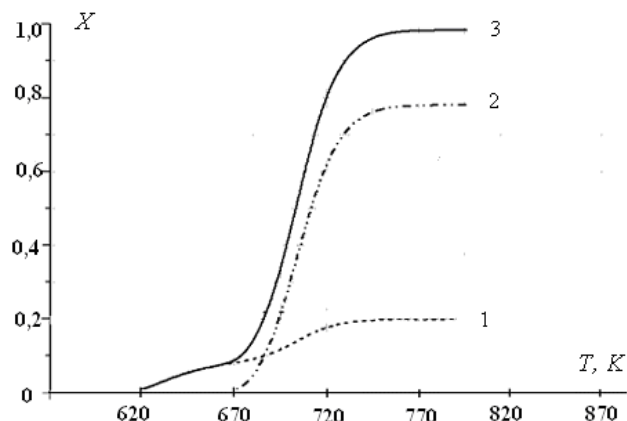


Рис. 1. Результати теоретичного розрахунку кінетики низькотемпературної кристалізації в сплаві Fe₈₀B₂₀: 1 - $X_\beta(T)$; 2 - $X_\gamma(T)$; 3 - $X(T)$.

Теоретичні криві температурної залежності об'ємної частки кристалічної фази $X(T)$ характеризуються наявністю “полички”, яка свідчить про двостадійність процесу кристалізації.

Експериментальні результати та обговорення

Кількісний аналіз об'ємних ефектів фазових перетворень проводився за допомогою дилатометричного методу, суть якого полягає в наступному [5]. Молярний об'єм більшості сплавів в аморфному та кристалічному станах відрізняється на (1-3)%. Таким чином, можна дослідити процес кристалізації аморфного сплаву, фіксуючи зміну довжини зразка та перераховуючи її в об'ємні зміни. При нагріванні аморфного сплаву з постійною швидкістю його об'єм монотонно зростає, коли температура досягає певного значення (температури початку інтенсивної кристалізації) відбувається перехід аморфного сплаву в кристалічний стан. Цей процес супроводжується різким зменшенням об'єму. З отриманої температурної залежності відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ при нагріванні аморфного сплаву визначають температуру початку інтенсивної кристалізації.

На рис. 2 зображена ТЧП-діаграма (температура-час-перетворення) для бінарного сплаву $Fe_{80}B_{20}$. Наведена ТЧП-діаграма ілюструє незалежність температури початку інтенсивної кристалізації від швидкості нагрівання аморфного сплаву, про що свідчить наявність «полички» в певній області діаграми. З рис.2 видно, що при нагріванні як зі швидкістю $dT/dt = 10$ К/хв, так і зі швидкістю $dT/dt = 2$ К/хв. температура початку інтенсивної кристалізації не змінюється.

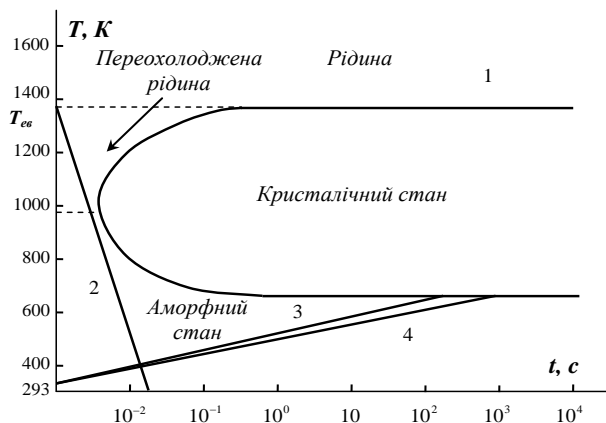


Рис. 2. ТЧП-діаграма для бінарного сплаву $Fe_{80}B_{20}$ (1); гартування зі швидкістю $dT/dt = 10^5$ К/с з отриманням аморфного стану (2); нагрівання зі швидкістю $dT/dt = 10$ К/хв = 0,17 К/с (3); нагрівання зі швидкістю $dT/dt = 2$ К/хв = 0,03 К/с (4)

На рис. 3 наведено температурні залежності відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ при неперервному нагріванні та охолодженні аморфного сплаву $Fe_{80}B_{20}$, отримані при різних швидкостях нагрівання. З рис. 3 видно, що при нагріванні, незалежно від швидкості нагрівання, температура початку інтенсивної кристалізації складає 650 К. Температура повної кристалізації при цьому дорівнює 800 К.

Об'ємну частку кристалічної фази можна розрахувати за даними дилатометричних досліджень наступним чином

$$X(T) = \frac{(\Delta V/V)_k}{(\Delta V/V)_m},$$

де $(\Delta V/V)_k$ – відносна зміна об'єму аморфного сплаву при кристалізації в процесі безперервного нагріву при фіксованій температурі;
 $(\Delta V/V)_m$ – відносна зміна об'єму аморфного сплаву при повній кристалізації сплаву при даній температурі.

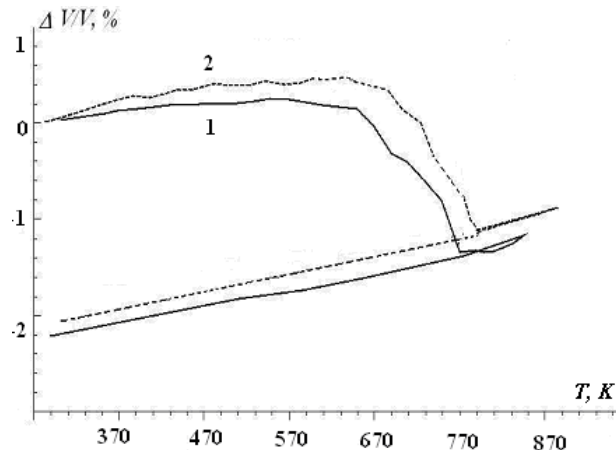


Рис. 3. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного сплаву $Fe_{80}B_{20}$ при неперервному нагріванні зі швидкістю $dT/dt = 10$ К/хв = 0,17 К/с (крива 1) та нагрівання зі швидкістю $dT/dt = 2$ К/хв = 0,03 К/с (крива 2)

На рис. 4. наведено результат розрахунку температурної залежності об'ємної частки кристалічної фази $X(T)$ за даними дилатометричних досліджень для сплаву $Fe_{80}B_{20}$.

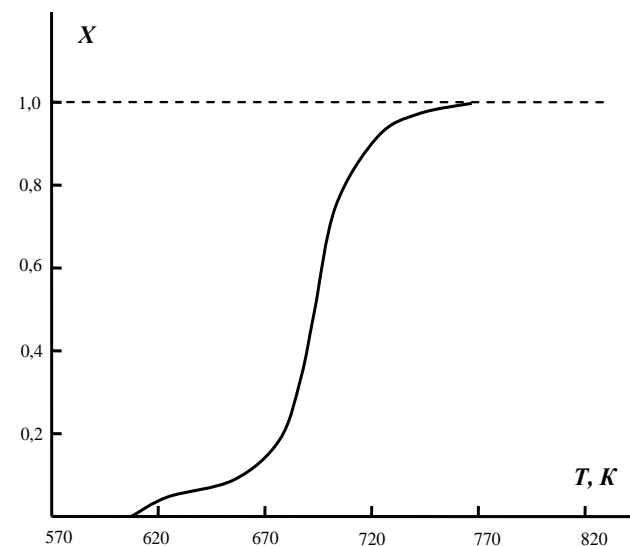


Рис. 4. Температурна залежність частки кристалічної фази $X(T)$ для сплаву $Fe_{80}B_{20}$ (експериментальні дані отримано з дилатометричних досліджень)

На експериментальній залежності $X(T)$ (рис. 4) спостерігається «поличка» аналогічна той, що є на розрахунковій кривій $X(T)$ (рис.1), яка свідчить про двостадійність процесу кристалізації. Порівняння рис. 4 та рис. 1 показує, що в цілому теорія задовільно описує

експериментально одержані температурні залежності об'ємної частки кристалічної фази $X(T)$, окрім того дозволяє відстежувати появу та ріст окремих фаз в залежності від зміни температури.

На рис. 5 наведено дифрактограми для сплаву $Fe_{80}B_{20}$ отримані при різних температурах попереднього ізотермічного відпалу (дифрактограми отримувались після охолодження зразків до кімнатної температури).

На початковій стадії кристалізації після відпалу при 640 К при дуже незначному вмісті кристалічної фази в аморфній матриці крива кутового розподілу інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання (рис. 5.б) майже не має відмінностей від аналогічної кривої для вихідного аморфного стану (рис. 5.а).

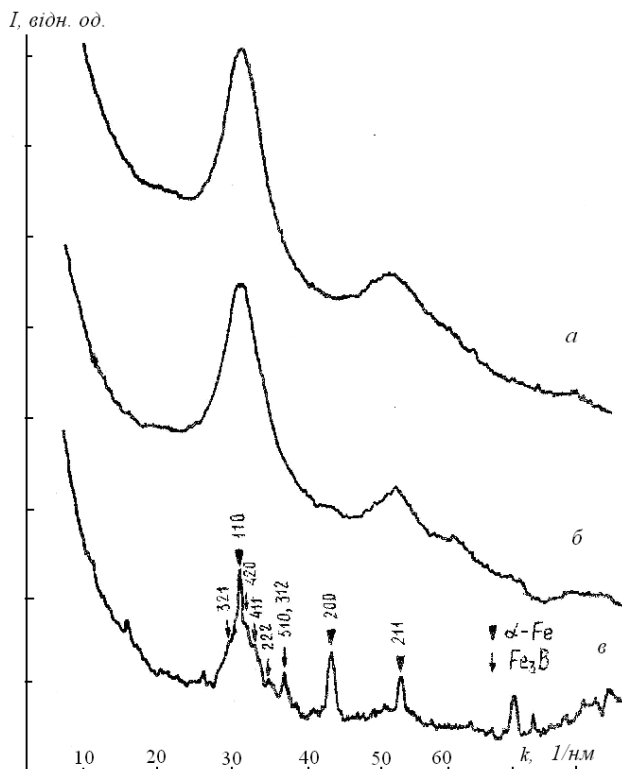


Рис. 5. Дифрактограми сплаву $Fe_{80}B_{20}$, отримані після ізотермічного відпалу при різних температурах: а – 300 К, б – 640 К, в – 700 К

Після ізотермічного відпалу при $T = 700$ К на дифрактограмі (рис. 5. в) присутні лінії в основному двох фаз: інтенсивні відбиття від решітки α -заліза (β -фаза) і слабкі дифракційні рефлекси метастабільного бориду Fe_3B (γ -фаза).

Отже, експериментальні дані отримані з рентгенівської дифрактометрії підтверджують висновки теоретичного аналізу процесу кристалізації в бінарному сплаві $Fe_{80}B_{20}$.

Висновки

- За допомогою рівнянь гомогенної нуклеації бінарних систем розраховано температурну залежність об'ємної частки кристалічної фази для сплаву $Fe_{80}B_{20}$; результати теоретичних розрахунків задовільно узгоджуються з експериментальними даними, отриманими за допомогою високочутливої дилатометрії та рентгенівської дифрактометрії.
- Показано, що процес кристалізації сплаву $Fe_{80}B_{20}$ є двостадійним у відповідності до діаграми стану бінарної системи Fe-B: спочатку кристалізується β -фаза (розчин бору в залізі), через деякий час починається кристалізація γ -фази (хімічна сполука Fe_3B).

Список використаних джерел

1. Khar'kov E.I., Lysov V.I., Fedorov V.E., Tsaregradskaya T.L., Turkov O.V. Evolution of theory and experimental investigation of homogeneous crystallization process for alloys // *Rasplavy*.—1997. **5**, p. 30-37 (in Russian).
2. Khar'kov E.I., Lysov V.I., Tsaregradskaya T.L., Turkov O.V. The regularities of crystallisation of some amorphous alloys // *Metallurgija*, 2000, **39**, №.1, p. 29-33 (in Russian).
3. Lysov V.I., Tsaregradskaya T.L., Turkov O.V., Khar'kov V.E. Crystallisation kinetics of amorphous alloys of the Fe-B system // *Met. Phys. Adv. Tech.*, 2001, **19**, p.1593-1598 (in Russian).
4. Shpak A.P., Lysov V.I., Kunitsky Yu.A., Tsaregradskaya T.L. Crystallisation and amorphisation of metallic systems.— Kyiv: Akadempriodika, 2002.—208 p. (in Ukrainian).
5. Novikov V.N., Ryabchikov B.E. The method of dilatometrical researches of metallic glasses // *Factory laboratory*, 1989, v.55, **37**, c.49-53. (in Russian).

Надійшла до редколегії 09.01.14