

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

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

Підвищення термічної стабільності аморфних сплавів за рахунок процесу ініційованої висхідної дифузії

The increasing of thermal stability amorphous alloys is due to initiate of ascending diffusion process

^{1,2,3,4} Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13, e-mail: ²tsar_grd@ukr.net

^{1,2,3,4} Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13, e-mail: ²tsar_grd@ukr.net

За допомогою термодинамічних розрахунків проведена оцінка можливості протікання процесу висхідної дифузії в аморфних сплавах системи Fe-B. Показано, що при ізотермічному відпалі аморфних сплавів системи Fe-B в області температур $T = 0,6T_{es}$ існує можливість розсмоктування вмерзених центрів кристалізації за рахунок висхідної дифузії, що у свою чергу може підвищити термічну стабільність аморфного сплаву. Даний висновок підтверджено експериментально за допомогою дилатометричної методики.

Ключові слова: аморфний сплав, вмерзнені центри кристалізації, висхідна дифузія

The temperature stability of amorphous alloys is determined by their composition, the receipt technology, and also by the temperature interval of phase transformations' activation. The study of kinetics and the mechanisms of amorphous alloys' structural transformations allows to give concrete recommendations as for their thermal stability increase and the changes of physical properties in the necessary direction. It has been conducted the estimation of ascending diffusion process possibility in the amorphous alloys of Fe-B system through thermodynamics calculations. It has been also theoretically grounded and experimentally implemented the process of amorphous matrix cleaning from the frozen crystallization centers by the isothermal annealing of amorphous alloy at the temperature $T = 0,6T_{ev}$, due to the initiated ascending diffusion caused by the difference between the chemical potentials of i-component in the amorphous and crystalline phases. The dilatometric method has revealed that the isothermal annealing at temperatures $T = 0,6T_{ev}$ results in the expansion of the temperature stability interval of amorphous alloys on (20-60) K. The increase of temperature of intensive crystallization beginning, which is explained by dissolution of the frozen crystallization centers, also testifies the previous issue.

Key Words: amorphous alloy, freezed crystallization centers, ascending diffusion

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

Вступ

Сучасні термодинамічно нерівноважні матеріали з аморфною структурою характеризуються комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей. Проте більшість аморфних сплавів мають суттєвий недолік – невисоку термічну стабільність. При нагріванні до певної температури аморфні металеві сплави переходять в більш стабільний кристалічний стан, втрачаючи при цьому свої характерні властивості. Високотемпературну стабільність аморфних сплавів часто пов'язують із повною

відсутністю зародків кристалічної фази, але численні електронномікроскопічні дослідження показують, що в аморфних сплавах існують центри кристалізації, які є вмерзеними в аморфну фазу [1, 2]. Згідно теорії гомогенного зародкоутворення при швидкому гартуванні розплаву зародки кристалічної фази утворюються в області температур $T \sim 0,7 T_p$, при цьому переохолоджена рідина переходить в тверду аморфну фазу. Таким чином, утворюється гетерогенна система: вмерзнені центри кристалізації – аморфна фаза, в якій виникають пружні напруження. Термодинамічна рівновага в

такій системі визначається різницею хімічних потенціалів компонентів сплаву в аморфній та кристалічній фазах $\Delta\mu_i$. На процес зародження центрів кристалізації впливає різниця хімічних потенціалів між аморфною та кристалічною фазами $\Delta\mu_i$, при цьому зменшення $\Delta\mu_i$ сприяє підвищенню термічної стабільності сплавів. В роботі [3] отримано термодинамічні умови існування в заморожених центрів кристалізації в аморфній фазі. Врахування додаткового тиску на поверхні розділу кристалічний зародок – аморфна фаза призводить до значного зменшення величини $\Delta\mu_i$ в порівнянні зі значенням $\Delta\mu_i$ в тій області, де пружні напруження відсутні. За умови $\Delta\mu < 0$ розмір заморожених центрів кристалізації може зменшуватись та відбуватися їх розчинення в аморфній матриці. В даному випадку має підвищуватись термічна стабільність аморфного сплаву.

Термодинамічний аналіз можливості протікання процесу висхідної дифузії в аморфних сплавах

Причиною переміщення частинки i -го компонента у розчині є різниця між хімічними потенціалами $\Delta\mu_i$ в α (аморфній) і β (кристалічній) фазах, яка призводить до виникнення рушійної сили

$$\vec{F}_i = -\nabla\mu_i. \quad (1)$$

Термодинамічний аналіз показує, що рушійна сила \vec{F}_i , яка викликає дифузійний перенос речовини i -го компонента в багатокомпонентній системі визначається градієнтом хімічного потенціалу i -го компонента, а не градієнтом концентрації, як це слідує із першого рівняння Фіка.

Під дією сили \vec{F}_i атоми здійснюють спрямований рух із середньою швидкістю

$$\langle v_i \rangle_F = u_i F_i, \quad (2)$$

де u_i – рухливість атомів i -го компонента.

В результаті виникає дифузійний потік атомів i -го компонента, густина якого дорівнює

$$J_i = c_i \langle v_i \rangle = c_i u_i F_i = -c_i u_i \nabla\mu_i. \quad (3)$$

Хімічний потенціал i -го компонента в реальному розчині визначається так:

$$\mu_i = RT \ln a_i + \mu_{0i}, \quad (4)$$

де a_i – активність i -го компонента, μ_{0i} – хімічний потенціал чистого i -го компонента в стандартному стані.

Враховуємо, що активність визначається рівнянням

$$a_i = \gamma_i c_i, \quad (5)$$

де γ_i – коефіцієнт активності.

Отримаємо вираз для хімічного потенціалу i -го компонента

$$\mu_i = RT \ln(\gamma_i c_i) + \mu_{0i}. \quad (6)$$

Таким чином, для густини дифузійного потоку атомів i -го компонента маємо вираз

$$J_i = -u_i RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \nabla c_i, \quad (7)$$

або

$$J_i = -u_i RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \nabla c_i. \quad (8)$$

Порівнюючи (8) із першим законом Фіка отримаємо вираз

$$D_i = u_i RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right). \quad (9)$$

Вираз (9) показує можливість виникнення явища дифузії проти градієнту концентрації за умови

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} < -1. \quad (10)$$

Дана умова описує явище висхідної дифузії, при якій потік компонента, що дифундує, спрямований в бік збільшення градієнта концентрацій; при цьому кристалічний зародок буде розчинятись в аморфній фазі.

З урахуванням рівняння (9), перше рівняння Фіка для реальних розчинів можна записати так

$$J_i = -D_i \nabla c_i + c_i \langle v_i \rangle F_i. \quad (11)$$

Порівнюючи (8) та (11) приходимо до висновку, що в реальному розчині з'являється додаткова сила

$$F_i = -kT \nabla \ln \gamma_i. \quad (12)$$

Ця сила характеризує вплив градієнта власного потенціального поля кристала, в якому рухається атом, що дифундує.

Рушійна сила дифузії $(-kT \nabla \ln \gamma_i)$ відрізняється від концентраційної ∇c_i , яка відповідає ентропії змішування.

Розглянемо можливість теоретичного розрахунку коефіцієнта активності γ_i . Коефіцієнт активності i -компонента визначається рівнянням

$$\gamma_i = \exp\left(\frac{\Delta H_i}{RT}\right), \quad (13)$$

де ΔH_i – відносна парціальна ентальпія перетворення кристал – аморфна фаза для i -го компонента.

Відносні парціальні ентальпії перетворення кристал – аморфна фаза для i -го компонента знайдемо через відносну інтегральну ентальпію сплаву

$$\Delta H_i = \Delta H + (1 - c_i) \frac{d\Delta H}{dc_i}, \quad (14)$$

де ΔH – відносна інтегральна ентальпія перетворення кристал – аморфна фаза, яку можна визначити з експерименту.

Для бінарного розчину можна записати

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \Delta H + (1 - c_1) \frac{d\Delta H}{dc_1}, \\ \Delta H_2 &= \Delta H + (1 - c_2) \frac{d\Delta H}{dc_2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Оцінимо можливість виконання критерію (10) протікання процесу висхідної дифузії в бінарних аморфних сплавах системи Fe-B.

Скористаємось експериментальними залежностями відносної інтегральної ентальпії перетворення $\Delta H(T)$ кристалічного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ в переохолоджений (метастабільний) розплав при температурі 850 К [4] та напівемпіричним виразом для бінарного сплаву, отриманим в роботі [5]

$$\Delta H = \frac{\beta c_1 (1 - c_1)}{\alpha^2 + (1 - 2\alpha)(1 - c_1)}, \quad (16)$$

де α – положення максимуму функції $\Delta H(c_1)$,

β – значення функції $\Delta H(c_1)$ в точці максимуму.

Розрахунок параметра $\frac{\partial \ln \gamma_{Fe}}{\partial \ln c_{Fe}}$ згідно формул

(10), (13), (14) для кристалічного зародка в сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ при $T = 0,6 T_{e\phi} = 850$ К та $\Delta H = 8,0$ кДж/моль, показав, що умова можливості протікання процесу висхідної дифузії виконується:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{Fe}}{\partial \ln c_{Fe}} = -1,35.$$

Таким чином, при ізотермічному відпалі аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ в області температур $T = 0,6 T_{e\phi}$ можливе розчинення в заморожених центрів кристалізації за рахунок висхідної дифузії, що в свою чергу може підвищити термічну стабільність аморфного сплаву.

Результати експериментальних досліджень та їх обговорення

Даний теоретичний висновок було підтверджено експериментально. Визначення температури початку інтенсивної кристалізації проводилось за допомогою дилатометричного методу, суть якого полягає в наступному [6]. Молярний об'єм більшості сплавів в аморфному та кристалічному станах відрізняється на (1-3) %. 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. Процес охолодження сплаву характеризується лінійною залежністю відносної зміни об'єму від температури.

На матеріал з відомим коефіцієнтом термічного розширення закріплюється відрізок аморфної фольги та задається прогин. Вимірювання довжини досліджуваного зразка в процесі нагрівання безперервно фіксується за зміною стріли прогину, що викликана розширенням фольги відносно станка. Таким чином, можна дослідити процес кристалізації аморфного сплаву, фіксуючи зміну довжини зразка та перераховуючи її в об'ємні зміни. З отриманої температурної залежності відносної зміни об'єму визначають температуру початку інтенсивної кристалізації.

Для вихідного аморфного сплаву $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ температура початку інтенсивної кристалізації складає (690 ± 5) К, після ізотермічного відпалу при температурі $T = 0,6 T_{e\phi}$ досягає (730 ± 5) К, отже інтервал термічної стабільності розширюється на 40 К. Аналогічні дослідження було проведено для низки аморфних сплавів системи Fe-B: $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Fe}_{70}\text{Mo}_{10}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{76,2}\text{B}_{14}\text{Si}_6\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_1$. Були визначені температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних аморфних сплавів та для сплавів, що пройшли попередній ізотермічний відпал при відповідних температурах, нижчих за температуру початку інтенсивної кристалізації.

Аналіз отриманих експериментальних результатів (табл. 1). показав, що ізотермічний відпал призводить до розширення інтервалу термічної стабільності аморфних сплавів на $(20 \div 60)$ К, про що свідчить збільшення температури початку інтенсивної кристалізації.

Таблиця 1

Температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних аморфних сплавів та сплавів після попереднього ізотермічного відпалу

Склад аморфного сплаву	$(T_k \pm 5) \text{ K}$	
	вихідний	після відпалу
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	650	690
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	695	730
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$	750	810
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$	770	800
$\text{Fe}_{76}\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{B}_{14}$	770	790
$\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_1$	750	790

Підвищення термічної стабільності аморфних сплавів пояснюється розчиненням в заморожених центрів кристалізації за рахунок висхідної дифузії.

Список використаних джерел

1. Шпак А.П. Кристалізація і аморфізація металевих систем./ А.П. Шпак, В.І. Лисов, Ю.А. Куницький, Т.Л. Цареградська – Київ.: Академперіодика, 2002. – 208 с.
2. Лисов В.І. Дослідження процесів стабілізації структури та властивостей металевих стекол під дією зовнішніх впливів / В.І. Лисов, Т.Л. Цареградська, О.В. Турков, Г.В. Саєнко // Журнал фізичних досліджень. – 2013. – т.7. – № 2. – С.2701.1-2701.5.
3. Харьков Е.И. Термодинамическая теория высокотемпературной устойчивости аморфных сплавов / Е.И. Харьков, В.И. Лысов // Расплавы. – 1987. – т.1, – №1. – С. 30-37.
4. Зайцев А.И. Термодинамические свойства расплава и фазовые равновесия в системе железо-бор. Превращение жидких сплавов Fe-B в аморфное состояние / А.И. Зайцев, Н.Е. Зайцева // Журнал физической химии. – 2002. – т.76. – №1. – С.33-44.
5. Лысов В.И. Фазовое расслоение в металлических неупорядоченных системах/ В.И. Лысов, Т.Л. Цареградская, О.В. Турков, Г.В. Саєнко, В.В. Ярыш // Журнал физической химии. – 2007. – т.81. – №10. – С. 1765-1769.
6. Новиков В.Н. Методика дилатометрических исследований металлических стекол/ В.Н. Новиков, Б.Е. Рябчиков // Заводская лаборатория. – 1989. – т.55. – №37. – С.49-53.

Висновки

• Теоретично обґрунтовано і експериментально реалізовано процес очищення аморфної матриці від заморожених центрів кристалізації шляхом ізотермічного відпалу аморфного сплаву в області температур $T = 0,6 T_{\text{ев}}$, за рахунок ініційованої висхідної дифузії, викликаної різницею хімічних потенціалів i -го компоненту в аморфній та кристалічній фазах.

• За допомогою дилатометричної методики показано, що ізотермічний відпал в області температур $T = 0,6 T_{\text{ев}}$ призводить до розширення інтервалу температурно-часової стабільності аморфних сплавів на $(20 \div 60) \text{ K}$, про що свідчить збільшення температури початку інтенсивної кристалізації, що пояснюється розчиненням заморожених центрів кристалізації.

References

1. SHPAK, A.P. *et al.* (2002) *Crystallisation and amorphisation of metallic systems*. Kyiv: Akadempriodika.
2. LYSOV, V. I., TSAREGRADSKAYA, T. L., TURKOV, O. V., SAENKO G. V. (2013) The studies of processes stabilizing structure and properties of metallic glasses under external influences. *Journal of Physical Studies*. 7 (2). p. 2701.1-2701.5.
3. KHAR'KOV, E.I., LYSOV, V.I. (1987) Thermodynamic theory of high-temperature stability of amorphous alloys. *Fusions*. 1(1). p. 30-37.
4. ZAYTSEV, A.I., ZAYTSEVA, N.E. (2002) Thermodynamics properties of fusion and phase equilibrium in iron-boron system. Transformation liquid alloys Fe-B in amorphous state. *Journal of Physical Chemistry* 76 (1). p.33-44.
5. LYSOV, V.I., TSAREGRADSKAYA, T.L., TURKOV, O.V., SAENKO, G.V., YARYSH, V.V. (2007) Phase stratification is in the metallic unregulated systems. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 81 (10), p. 1765-1769.
6. NOVIKOV, V.N., RYABCHIKOV, B.E. (1989) The method of dilatometrical researches of metallic glasses. *Factory laboratory*. 55(37). p. 49-53.

Надійшла до редколегії 29.05.2015