

УДК 544.233:546.56'72'73'74'82'831'832

Агравал П. Г., Турчанін М. А.

РЕЗУЛЬТАТИ ПРОГНОЗУВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ ОБЛАСТЕЙ УТВОРЕННЯ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ ЗАГАРТУВАННЯМ З РОЗПЛАВІВ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ (Fe, Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf)

Аморфні сплави становлять особливий інтерес для сучасної промисловості через їх унікальні властивості, а саме – механічні, магнітні та хімічні. Завдяки цьому в промисловості аморфні сплави застосовують для виготовлення магнітних головок і фільтрів, високо-частотних перетворювачів, термодатчиків. У машинобудуванні аморфні сплави знаходять застосування для виготовлення корозійностійких деталей, елементів та деталей прецизійних механізмів. Все це обумовлює підвищений інтерес дослідників до металевих систем, рідкі сплави яких в умовах швидкого загартування схильні до аморфізації. Переважна більшість аморфних сплавів виготовляється у вигляді тонких стрічок, лусочок, ниток або порошоків при швидкостях охолодження $10^5 \dots 10^6$ К/с [1]. Деякі системи, утворені перехідними металами, дозволяють отримувати об'ємні аморфні сплави при низьких швидкостях охолодження.

На теперішній день основний об'єм інформації про склади аморфних сплавів накопичений у вигляді даних про точкові склади розплавів, які вдалось аморфізувати. Однак таких даних недостатньо для визначення теоретичних факторів та технологічних чинників, що впливають на можливість отримання аморфного стану металевого сплаву. Тому метою даної роботи є оцінка в цілому концентраційної області, в якій можуть бути отримані аморфні сплави методом швидкого загартування. Для вирішення цього завдання можуть бути використані як чіткі теоретичні уявлення, пов'язані з аналізом відносної термодинамічної стабільності фаз, що конкурують під час аморфного тверднення розплаву, так і різні емпіричні наближення.

Одне з подібних емпіричних правил було сформульовано [2–9] на основі уявлень феноменологічної моделі асоційованого розчину (МАР), яка є ефективним інструментом для опису експериментально досліджених термодинамічних функцій змішування розплавів аморфоутворюючих систем і їх прогнозування в невивчених концентраційних областях та в широких інтервалах температур. Дана модель розглядає металевий розплав як систему взаємодіючих частинок, в якій встановлюється хімічна рівновага між одноатомними частинками компонентів і асоціатами з них. Від'ємним відхиленням термодинамічних властивостей розплавів від ідеальності у відповідність ставиться фізичний процес утворення в них асоціатів. Коло можливостей моделі асоційованого розчину з найбільшою ефективністю може бути реалізоване при розгляді термодинамічних функцій змішування розплавів аморфоутворюючих систем. По-перше, це розплави металів, які сильно взаємодіють. По-друге, з технологічної точки зору, отримання аморфних сплавів відбувається в широкому інтервалі температур: від температурної області їх рівноважного існування (перегріву вище температури ліквідусу) до температури склування сплаву, і фундаментальний розгляд процесу аморфізації вимагає ефективного інструменту моделювання температурної залежності термодинамічних властивостей розплавів. По-третє, все зазначене реалізується в рамках єдиного підходу, що забезпечує збереження фізичного сенсу і безперервність опису функцій при зміні складу, температури або числа компонентів розплаву.

Більш того, уявлення моделі асоційованого розчину можуть бути корисними для прогнозування концентраційної області аморфізації. Відповідно до встановленого раніше для двокомпонентних систем [2–6, 9] і підтвердженого згодом для трикомпонентних систем

[7, 8] емпіричного правила, аморфізація загартуванням з рідини протікає успішно для розплавів, сумарна молярна частка асоціатів $\Sigma x_{\text{ас}}$ в яких, при температурах близьких до температури склування, перевищує 0,3.

В якості прикладу розглянемо результати моделювання ступеня ближнього хімічного порядку для розплавів системи Ni–Zr, використовуючи представлені в [10] параметри МАР (число асоціатів n , їх склад, ентальпією $\Delta_{\text{ас}}H_n$ і ентропією $\Delta_{\text{ас}}S_n$ їх утворення). Згідно представленої в [10] моделі, в розплавах нікелю і цирконію розглядається утворення асоціатів двох складів – NiZr і Ni₃Zr. Як видно з рис. 1, при 1873 К в асоційованому розчині переважають асоціати NiZr. Мольна доля асоціатів Ni₃Zr відносно висока тільки в сплавах, багатих нікелем. Сумарний вміст асоціатів у розчині великий. Для сплавів, близьких за складом до еквіатомного, $\Sigma x_{\text{ас}}$ досягає 0,7. При зниженні температури рівновага зміщується в бік утворення асоціатів, і їх сумарний вміст, також як і вміст кожного з них, збільшується. Ця ситуація відображає збільшення від’ємних відхилень термодинамічних властивостей розплавів від ідеальної поведінки зі зниженням температури. Наприклад, термодинамічні активності компонентів розплавів, які в рамках формалізму МАР дорівнюють мольним часткам неасоційованих атомів – $a_{\text{Zr}} = x_{\text{Zr}1}$, $a_{\text{Ni}} = x_{\text{Ni}1}$, зі зниженням температури стають меншими. При цьому сумарний вміст асоціатів в розчині збільшується і досягає в максимумі 0,79 при 1673 К, 0,87 при 1473 К, 0,98 при 1073 К.

При зниженні температури до 800 К процеси впорядкування в асоційованому розчині отримують свій максимальний розвиток. При цьому можна відзначити концентраційний відрізок $x_{\text{Zr}} \approx 0,25\text{--}0,5$, в якому практично всі частинки залучені в утворення асоціатів, тому $\Sigma x_{\text{ас}}$ наближається до одиниці, а значення термодинамічних активностей компонентів наближаються до нуля.

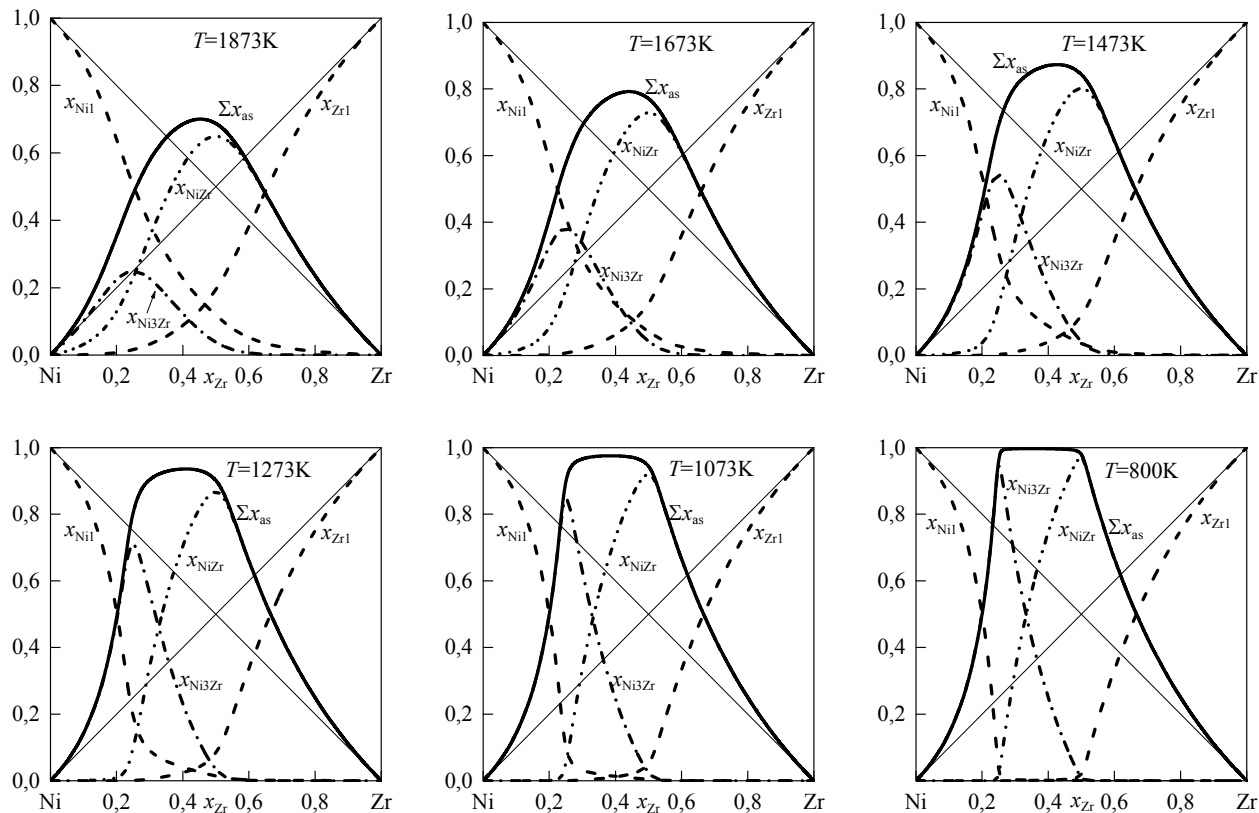


Рис. 1. Склад асоційованого розчину, розрахований по МАР в інтервалі температур від 1873 К до 800 К, для рідких сплавів Ni–Zr

В [10] нами була представлена термодинамічна база даних, параметри якої описують термодинамічні властивості аморфоутворюючих розплавів багатоконпонентної системи Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf в рамках MAP. В даній роботі вона була використана для розрахунку складу асоційованого розчину в двокомпонентних системах (Fe,Co,Ni,Cu)–(Ti,Zr,Hf). Розрахунки були проведені для температури 800 К, обраної відповідно літературним даним в якості середнього значення температури склування для розплавів даних систем. Результати розрахунків представлені на рис. 2–3, де також надана інформація про склади аморфних сплавів і температури їх кристалізації T_x [11–49].

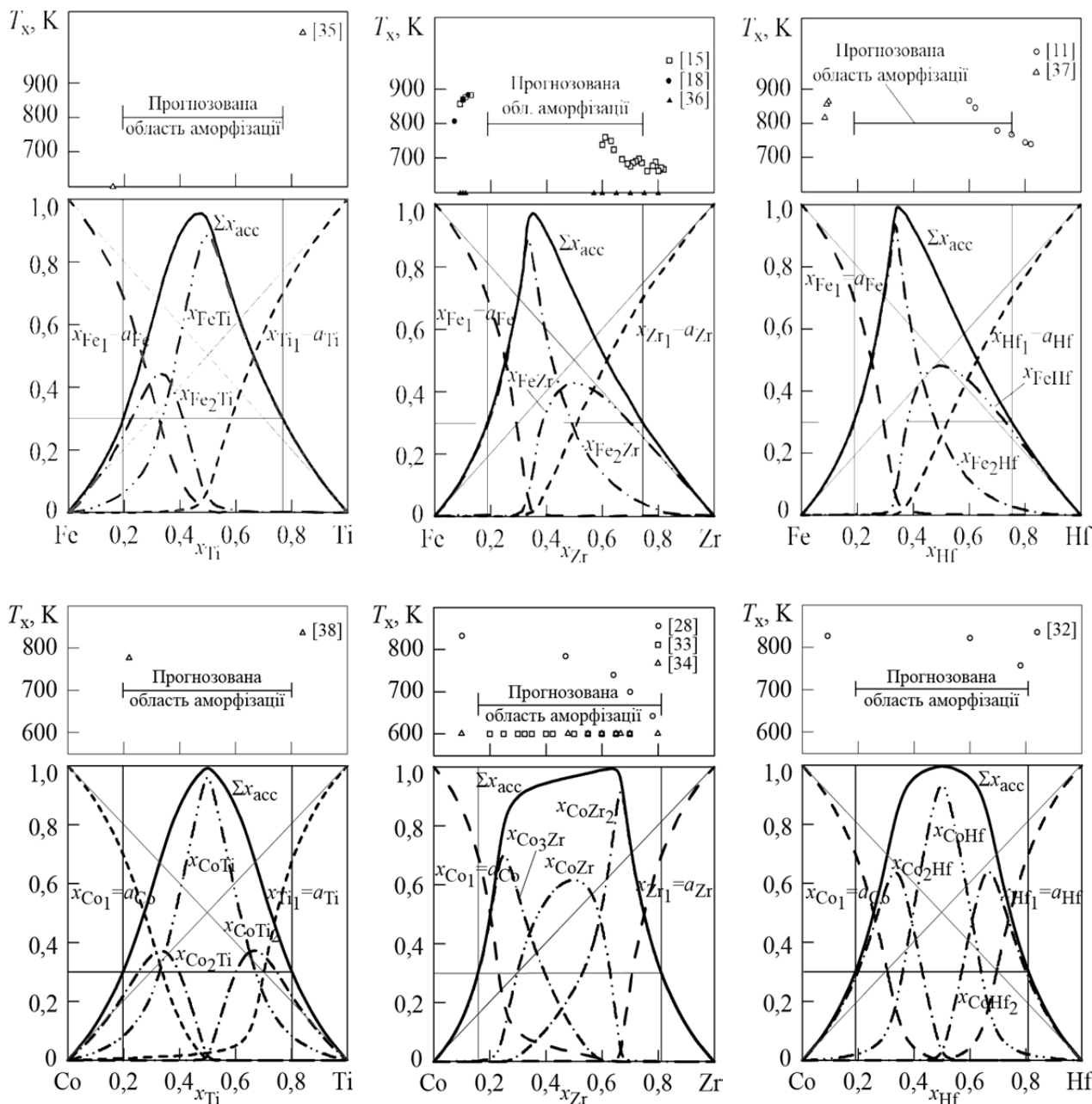


Рис. 2. Склад асоційованого розчину при температурі 800 К, прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів систем (Fe, Co)–(Ti, Zr, Hf), а також склади аморфних сплавів при відповідних температурах кристалізації згідно з результатами експериментальних робіт [11, 15, 18, 28, 32–38]

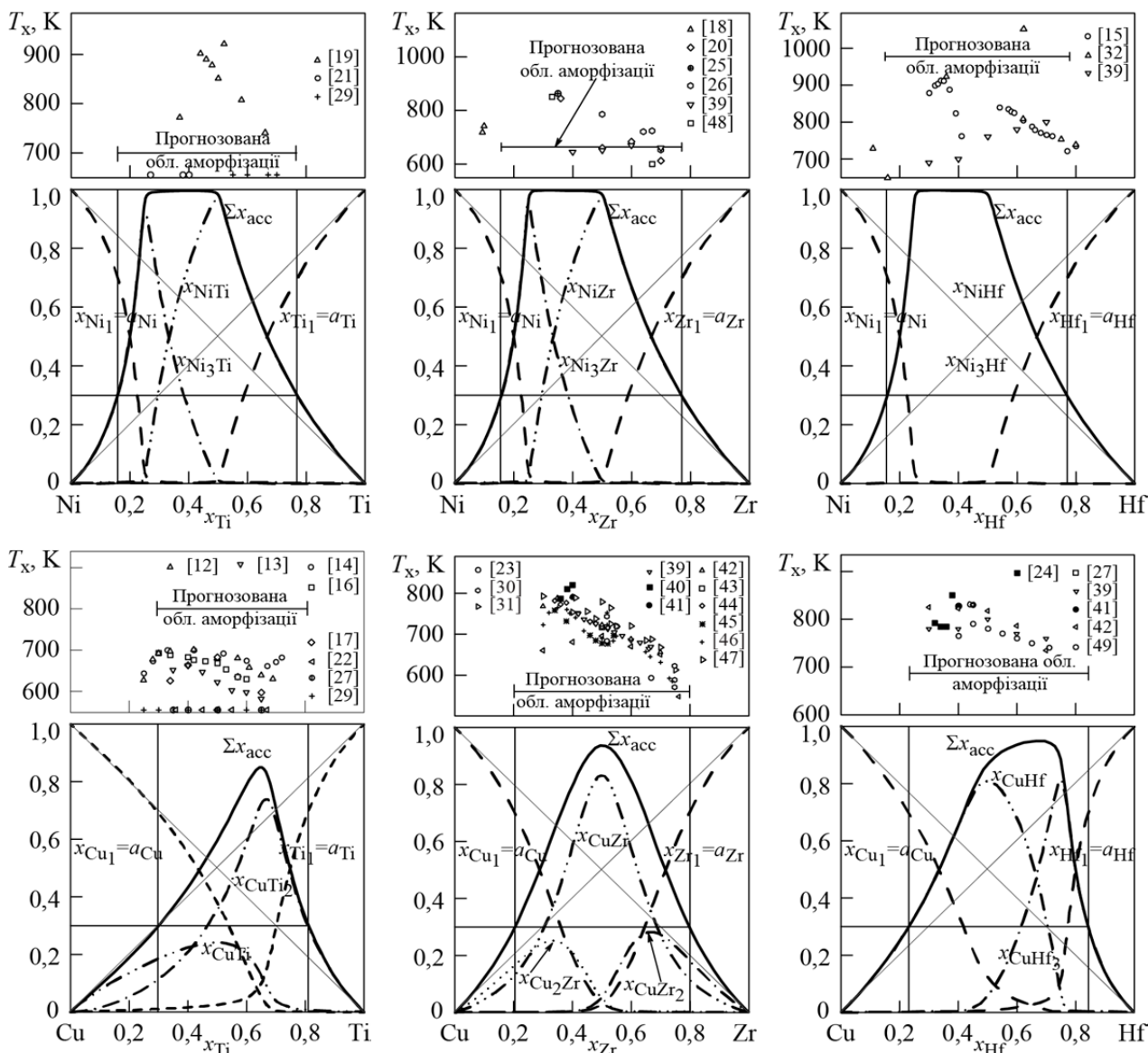


Рис. 3. Склад асоційованого розчину при температурі 800 К, прогнозовані концентраційні області аморфізації розплавів систем (Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf), а також склади аморфних сплавів при відповідних температурах кристалізації згідно з результатами експериментальних робіт [11–31, 39–49]

Як видно з рис. 2 і 3, розплави розглянутих систем схильні до хімічного впорядкування при переохолодженні, про що свідчить висока сумарна мольна доля асоціатів. На цих рисунках нами були відкладені концентраційні відрізки, що відповідають виконанню емпіричного правила $\Sigma x_{as} > 0,3$ і позначені як прогнозована область аморфізації. Прогнозовані концентраційні області аморфізації складають: $x_{Ti} = 0,19-0,77$ (система Fe–Ti); $x_{Zr} = 0,19-0,75$ (система Fe–Zr); $x_{Hf} = 0,19-0,75$ (система Fe–Hf); $x_{Ti} = 0,2-0,8$ (система Co–Ti); $x_{Zr} = 0,16-0,81$ (система Co–Zr); $x_{Hf} = 0,19-0,81$ (система Co–Hf); $x_{Ti} = 0,16-0,77$ (система Ni–Ti); $x_{Zr} = 0,16-0,77$ (система Ni–Zr); $x_{Hf} = 0,16-0,77$ (система Ni–Hf); $x_{Ti} = 0,3-0,81$ (система Cu–Ti); $x_{Zr} = 0,21-0,8$ (система Cu–Zr) і $x_{Hf} = 0,23-0,84$ (система Cu–Hf). Зіставляючи прогнозовані концентраційні області аморфізації і склади експериментально отриманих аморфних сплавів можна відзначити їх однозначну відповідність. Кількісна відповідність між прогнозованими концентраційними границями і відомими з експерименту інтервалами аморфізації спостерігається для 17 концентраційних границь з 24.

ВИСНОВКИ

В роботі проведено розрахунок складу асоційованого розчину для розплавів подвійних систем (Fe, Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf), переохолоджених до температури 800 К, оцінено ступінь ближнього порядку в них як сумарну мольну долю асоціатів, і за емпіричним правилом $\Sigma x_{as} > 0,3$ прогнозовані їх концентраційні області аморфізації швидким охолодженням.

Зіставлення прогнозованих концентраційних областей аморфізації зі складами експериментально отриманих аморфних сплавів демонструє їх однозначну відповідність. Це вказує на високу прогностичну здатність підходу і надає можливість обґрунтовано поширити його для прогнозування концентраційних областей утворення швидкозагартованих аморфних сплавів для більш широкого кола подвійних систем.

Запропонований підхід є перспективним для поширення на багатокомпонентні розплави перехідних металів, які за складом відповідають промисловим аморфним сплавам.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Inoue A. Production methods and properties of engineering glassy alloys and composites / A. Inoue, F. Kong, S. Zhu, et al. // *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 58. – P. 20–30.
2. Турчанин М. А. Калориметрическое исследование теплот образования жидких сплавов меди с IIIВ- и IVВ-металлами / М. А. Турчанин // *Порошковая металлургия*. – 1997. – № 5–6. – С. 25–36.
3. Turchanin A. A. Enthalpy of formation of amorphous and liquid nickel-zirconium alloys / A. Turchanin, M. Turchanin, I. Tomilin // *Mater. Sci. Forum*. – 1998. – Vol. 269. – P. 571–576.
4. Турчанин М. А. Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVВ-металлами / М. А. Турчанин, И. В. Белокозненко, П. Г. Агравал // *Расплавы*. – 2001. – № 3. – С. 53–60.
5. Турчанин М. А. Энтальпии смешения жидких сплавов титана, циркония и гафния с кобальтом / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал // *Расплавы*. – 2002. – № 2. – С. 8–16.
6. Turchanin M. A. Application of ideal associated solution model calculations for prediction of glass-forming ability of liquid // *Proc. Intern. Conf. "Modern Materials Science: Achievements and Problems"*, September 26–30, 2005. – Kiev, Ukraine, 2005. – Vol. 1. – P. 31–32.
7. Абдулов А. Р. Применение модели идеального ассоциированного раствора для прогнозирования областей аморфизации трехкомпонентных расплавов / А. Р. Абдулов, М. А. Турчанин, П. Г. Агравал // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2006. – Т. 28. – С. 1247–1256.
8. Турчанин М. А. Термодинамическое моделирование концентрационных интервалов аморфизации трехкомпонентных металлических расплавов / М. А. Турчанин, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал // *Тез. докл. Международной конференции «HighMatTech 2007»*, Киев, Украина, 15–19 октября, 2007. – 2007. – С. 87.
9. Агравал П. Г. Термодинамические свойства расплавов железа с титаном, цирконием и гафнием / П. Г. Агравал, Л. А. Древаль, М. А. Турчанин // *Порошковая металлургия*. – 2016. – № 11–12. – С. 93–104.
10. Турчанин М. А. Термодинамические свойства многокомпонентных аморфообразующих жидких сплавов / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. А. Водопьянова // *УХЖ*. – 2018. – Т. 84, № 5. – С. 34–49.
11. Buschow K. H. J. Note on the formation, crystallization and electrical resistivity of amorphous hafnium-iron alloys / K. H. J. Buschow, N. M. Beekmans // *J. Less-Common Metals*. – 1980. – Vol. 72, No 1. – P. 141–145.
12. Sakata M. Chemical short-range order in liquid and amorphous 66:34 copper–titanium alloys / M. Sakata, N. Cowlam, H. A. Davies // *J. Physics F: Metal Physics*. – 1981. – Vol. 11, No 7. – P. L157–L162.
13. Hwang Ch.-H. Electrical resistivity and crystallization of amorphous Cu–Ti alloys / C.-H. Hwang, Y.-J. Ryeom, K. Cho // *J. Less-Common Metals*. – 1982. – Vol. 86. – P. 187–194.
14. Buschow K. H. J. Effect of short-range ordering on the thermal stability of amorphous titanium–copper alloys / K. H. J. Buschow // *Scr. Metall.* – 1983. – Vol. 17, No 9. – P. 1135–1139.
15. Buschow K. H. J. Short-range order and thermal stability in amorphous alloys / K. Buschow // *J. Physics F: Metal Physics*. – 1984. – Vol. 14, № 3. – P. 593.
16. Reeve J. Glass forming ability studies in the copper–titanium system / J. Reeve, G. P. Gregan, H. A. Davies // *Rapidly Quenched Met., Proc. Int. Conf., 5th, Meeting Date 1984, North-Holland, Amsterdam, 1985*. – Vol. 1. – P. 203–206.
17. Woychik C. G. Solidification structures in melt-spun and pulsed laser-quenched copper-titanium alloys / C. G. Woychik, D. H. Lowndes, T. B. Massalski // *Acta Metallurgica*. – 1985. – Vol. 33, No 10. – P. 1861–1871.
18. Altounian Z. Crystallization characteristics of late transition metal-Zr glasses around the composition $M_{90}Zr_{10}$ / Z. Altounian, E. Batalla, J. Strom-Olsen // *J. Appl. Phys.* – 1986. – Vol. 59, No 7. – P. 2364–2367.
19. Bormann R. Determination of the Thermodynamic Functions and Calculation of Phase Diagrams for Metastable Phases / R. Bormann, K. Zoelter // *Phys. Status Solidi A*. – 1992. – Vol. 131. – P. 691–705.
20. Russew K. Viscous flow behaviour of Ni_xZr_{100-x} metallic glasses from $Ni_{30}Zr_{70}$ to $Ni_{64}Zr_{36}$ / K. Russew, F. Sommer, P. Duhaj, I. Bakonyi // *J. Mater. Sci.* – 1992. – Vol. 27, No 13. – P. 3565–3569.

21. Bormann R. Thermodynamics of undercooled liquids and its application to amorphous phase formation // *Mater. Sci. Eng., A*. – 1994. – Vol. 178, No 1–2. – P. 55–60.
22. Colinet C. Enthalpies of formation of Ti-Cu intermetallic and amorphous phases / C. Colinet, A. Pasturel, K. Buschow // *J. All. Compounds*. – 1997. – Vol. 247, No 1. – P. 15–19.
23. Nagase T. Phase stability of amorphous and crystalline phases in melt-spun $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy under electron irradiation / T. Nagase, Y. Umakoshi // *Scr. Mater.* – 2003. – Vol. 48, No 9. – P. 1237–1242.
24. Duan G. High copper content bulk glass formation in bimetallic Cu–Hf system / G. Duan, D. Xu, W.L. Johnson // *Metall. Mater. Trans. A*. – 2005. – Vol. 36, No 2. – P. 455–458.
25. Louzguine-Luzgin D. V. Glass-forming ability and crystallization behavior of some binary and ternary Ni-based glassy alloys / D. V. Louzguine-Luzgin, L. V. Louzguina-Luzgina, G. Xie, e.a. // *J. All. Compounds*. – 2008. – Vol. 460, No 1. – P. 409–413.
26. Liu X. J. Local atomic structures in Zr–Ni metallic glasses / X. Liu, X. Hui, G. Chen, T. Liu // *Phys. Lett. A*. – 2009. – Vol. 373, No 29. – P. 2488–2493.
27. Ristic R. Properties and atomic structure of amorphous early transition metals / R. Ristić, E. Babić, D. Pajić, K. Zadro, A. Kuršumović, I. Figueroa, H. Davies, I. Todd, L. Varga, I. Bakonyi // *J. All. Compounds*. – 2010. – Vol. 504. – P. S194–S197.
28. Buschow K. H. J. Thermal stability and electronic properties of amorphous Zr–Co and Zr–Ni alloys / K. H. J. Buschow, N. M. Beekmans // *Physical Review B*. – 1979. – Vol. 19, No 8. – P. 3843.
29. Aoki K. Proc. Inst. Meet. on Advanced Materials / K. Aoki, T. Masumoto // *Materials Research Society, Pittsburgh, PA*. – 1989. – Vol. 3. – P. 393–398.
30. Buschow K. H. J. Thermal stability of amorphous Zr–Cu alloys / K.H.J. Buschow // *J. Appl. Phys.* – 1981. – T. Vol. 52. – C. P. 3319–3323.
31. Altounian Z. Crystallization characteristics of Cu–Zr metallic glasses from $Cu_{70}Zr_{30}$ to $Cu_{25}Zr_{75}$ / Z. Altounian, T. Guohua, J. Strom-Olsen // *J. Appl. Phys.* – 1982. – Vol. 53, No 7. – P. 4755–4760.
32. Buschow K. H. J. Formation, decomposition, and electrical transport properties of amorphous Hf–Ni and Hf–Co alloys / K. H. J. Buschow, N. M. Beekmans // *J. Appl. Phys.* – 1979. – Vol. 50, No 10. – P. 6348–6352.
33. Gaertner F. Phase separation in amorphous Zr–Co and Zr–Fe alloys / F. Gaertner, C. Michaelsen, R. Bormann // *Philos. Mag. B*. – 1997. – Vol. 76, № 4. – P. 511–517.
34. Destry J. Pressure dependence of the room-temperature resistance of $Co_{100-x}Zr_x$ and $Fe_{100-x}Zr_x$ glasses / J. Destry, M. El Amrani, R. Cochrane // *Phys. Rev. B*. – 1985. – Vol. 31, No 4. – P. 2499–2501.
35. Donald I. W. Prediction of glass-forming ability for metallic systems / I.W. Donald, H.A. Davies // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1978. – Vol. 30, № 1. – P. 77–85.
36. Krebs H.-U. Comparison of sputtered, solid-state-reacted and melt-spun Zr–Fe alloys / H.-U. Krebs // *J. Less-Common Metals*. – 1988. – Vol. 145. – P. 97–103.
37. Ryan D. H. Magnetic properties of iron-rich Fe–Hf glasses / D.H. Ryan, J.M.D. Coey, J.O. Ström-Olsen // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1987. – Vol. 67, № 2. – P. 148–154.
38. Inoue A. An amorphous phase in Co-rich Co–Ti alloys / A. Inoue, K. Kobayashi, C. Suryanarayana, e.a. // *Scr. Metal.* – 1980. – Vol. 14. – P. 119–123.
39. Zhang T. Amorphous (Ti, Zr, Hf)–Ni–Cu ternary alloys with a wide supercooled liquid region / T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto // *Mater. Sci. Eng., A*. – 1994. – Vol. 181. – P. 1423–1426.
40. Xu D. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series – $Cu_{100-x}Zr_x$ ($x = 34, 36, 38.2, 40$ at.%) and mechanical properties of bulk $Cu_{64}Zr_{36}$ glass / D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, e.a. // *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 52. – P. 2621–2624.
41. Inoue A. Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu–Zr and Cu–Hf binary glassy alloy rods / A. Inoue, W. Zhang // *Mater. Trans.* – 2004. – Vol. 45, No 2. – P. 584–587.
42. Inoue A. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu–Zr–Ti and Cu–Hf–Ti ternary systems / A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, e.a. // *Acta Mater.* – 2001. – Vol. 49. – P. 2645–2652.
43. Eckert J. High strength ductile Cu-base metallic glass / J. Eckert, J. Das, K. Kim, F. Baier, M. Tang, W. Wang, Z. Zhang // *Intermetallics*. – 2006. – Vol. 14, No 8. – P. 876–881.
44. Lee S.-W. Crystallization-induced plasticity of Cu–Zr containing bulk amorphous alloys / S.-W. Lee, M.-Y. Huh, E. Fleury, J.-C. Lee // *Acta Mater.* – 2006. – Vol. 54, No 2. – P. 349–355.
45. Ge L. Prediction of the glass-forming ability of Cu–Zr binary alloys / L. Ge, X. Hui, G. Chen, Z. Liu // *Acta Phys.-Chim. Sin.* – 2007. – Vol. 23, No 6. – P. 895–899.
46. Kneller E. The Alloy System Copper–Zirconium. Part II. Crystallization of the Glasses from $Cu_{70}Zr_{30}$ to $Cu_{26}Zr_{74}$ / E. Kneller, Y. Khan, U. Gorres // *Z. Metallkd.* – 1986. – Vol. 77. – P. 152–163.
47. Lu B. F. Correlation between mechanical behavior and glass forming ability of Zr–Cu metallic glasses / B. Lu, J. Li, L. Kong, Y. Zhou // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19, No 7. – P. 1032–1035.
48. Gavrichev K. S. The absolute entropy of $Ni_{0.667}Zr_{0.333}$ and $Ni_{0.333}Zr_{0.667}$ amorphous alloys / K. Gavrichev, L. Golushina, V. Gorbunov, e. a. // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2004. – Vol. 16, No 12. – P. 1995.
49. Buschow K. H. J. Thermal stability of amorphous alloys / K. H. J. Buschow, N. M. Beekmans // *Solid State Commun.* – 1980. – Vol. 35, No 3. – P. 233–236.