

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ім. О.О. ГАЛКІНА



МОІСЕЄВА Тетяна Миколаївна

УДК 539.213;669.15:548.5

**ДВОСТАДІЙНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ
Fe-B-(Si): КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ
КРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Донецьк – 2008

Дисертацією є рукопис

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

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Ткач Віктор Іванович,
Донецький фізико-технічний інститут
ім. О.О. Галкіна НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу електронних властивостей металів

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Башев Валерій Федорович
Дніпропетровський національний університет
МОН України,
завідувач кафедри металофізики


доктор фізико-математичних наук, професор
Милославський Олександр Григорович,
Донецький національний університет
МОН України,
професор кафедри фізики твердого тіла і
фізичного матеріалознавства

Захист відбудеться « 21 » лютого 2008 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 11.184.01 Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна НАН України за адресою: вул. Р. Люксембург, 72, Донецьк, 83114, Україна

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна НАН України за адресою: вул. Р. Люксембург, 72, Донецьк, 83114, Україна

Автореферат розісланий « 15 » січня 2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
к.ф.-м.н., с.н.с.


_____ Т.М. Тарасенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Серед об'єктів дослідження фізики твердого тіла важливе місце займають матеріали з термодинамічно нерівноважними структурами (аморфними і нанокристалічними), що мають унікальне сполучення фізичних властивостей, завдяки яким вони знайшли практичне застосування в промислових масштабах у більшості розвинутих країн світу, в тому числі, й в Україні. Основним фізичним процесом, що контролює одержання матеріалів в аморфному стані, термічну стійкість цього стану, формування частково кристалічних структур, а також їхні наступні перетворення, є кристалізація в умовах, далеких від рівноваги. Активні дослідження цього процесу привели до створення ряду відносно простих теоретичних підходів, що задовільно описують зародження і ріст кристалічних фаз, склад яких збігається зі складом аморфної фази. Однак у відкритому в 90-х роках минулого сторіччя новому класі нанокомпозитних матеріалів істотне підвищення рівня фізичних властивостей досягається в результаті формування в аморфній матриці нанокристалів, що відрізняються складом від материнської фази. Цей процес, названий первинною кристалізацією, відбувається з перерозподілом компонентів і є досить складним для теоретичного опису. З цієї причини розроблені дотепер моделі носять переважно числовий характер, що обмежує їх практичне застосування для опису нанокристалізації і прогнозування параметрів нанофазних композитів.

Нанокомпозитні структури, що мають високий рівень фізичних властивостей, формуються на першій стадії кристалізації аморфної фази і, отже, являються термодинамічно нерівноважними. Експериментально встановлено, що наступні стадії переходу залишкової аморфної матриці в кристалічний стан приводять до різкого зниження фізичних властивостей нанофазних композитів, що робить актуальними дослідження термічної стійкості аморфно-кристалічних структур. Проте, дотепер число публікацій з аналізу багатостадійної кристалізації аморфних сплавів дуже обмежено.

Зі сказаного випливає, що вирішення проблем, пов'язаних з розробкою аналітичних моделей кінетики процесу первинної і багатостадійної кристалізації аморфних металевих сплавів (АМС), дозволить внести вклад у створення наукових основ для оптимізації структурно залежних властивостей широко використовуваних магнітно-м'яких сплавів типу Finemet, Nanoperm і Hitperm з нанофазною структурою і для розробки нових наноструктурних матеріалів на основі Al з підвищеним рівнем механічних властивостей, що представляють інтерес для ряду наукоємних галузей промисловості України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких представлені в дисертації, виконані у відділі електронних властивостей металів Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна НАН України в рамках планових держбюджетних тем, що виконувались відповідно до постанов Президії НАН України:

“Розробка сплавів, виготовлення стрічки і вивчення властивостей аморфних магнітно-м'яких матеріалів” (№ держреєстрації 01860093698): експериментальні дослідження переходу аморфних металевих сплавів у кристалічний стан.

“Дослідження закономірностей утворення аморфних металевих сплавів і з'ясування факторів, що впливають на їхні фізичні властивості” (№ держреєстрації 01840083436): вивчення термічної стійкості АМС системи Fe-B-Si.

“Формування і структурно-просторова еволюція сильно нерівноважних і неоднорідних металевих і металооксидних систем в умовах термо-механічних і електромагнітних впливів” (№ держреєстрації 0103U005970): експериментальні дослідження кінетики аморфних сплавів системи Fe-B, аналіз структури досліджених сплавів при різних термообробках.

“Формування, еволюція і властивості сильно нерівноважних і неоднорідних нанокompозитних систем” (№ держреєстрації 0106U006936): встановлення факторів, що визначають підвищену термічну стійкість аморфних сплавів системи Fe-B-Si.

Мета і задачі досліджень. Ціль роботи - встановити основні фактори, що визначають як термічну стійкість аморфних сплавів на основі системи Fe-B(Si), кристалізація яких протікає в дві стадії, так і параметри нанокompозитних структур, що формуються на стадії первинної кристалізації.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувалися наступні задачі:

- експериментально встановити температури початку кристалізації та особливості кристалізації групи аморфних сплавів Fe-B і Fe-B-Si, а в сплавах із двостадійним характером переходу визначити структурні параметри нанокompозитних структур, що формуються на стадії первинної кристалізації, в залежності від температури ізотермічних відпалів і швидкості нагрівання;

- розробити аналітичну модель кінетики процесу нанокристалізації, що враховує гальмування швидкості перетворення, яка спостерігається експериментально;

- встановити фактори, що визначають термічну стійкість аморфного стану в сплавах, які кристалізуються по первинному механізму;

- розробити аналітичні моделі кінетики двостадійної кристалізації аморфних сплавів зі стадіями, які перекриваються або розділені, при постійній температурі і нагріванні з постійною швидкістю, і на прикладі доєвтектичних аморфних сплавів Fe-B визначити механізми формування первинних кристалів α -Fe і метастабільного бориду Fe_3B , а також значення термодинамічних і кінетичних параметрів, що контролюють їхнє зародження і ріст.

Об'єкт дослідження. Закономірності процесів нерівноважної кристалізації аморфних металевих сплавів.

Предмет дослідження. Механізми формування первинних кристалів α -Fe і бориду та кінетика двостадійної кристалізації аморфних сплавів на основі системи Fe-B в ізотермічних умовах і при нагріванні з постійною швидкістю.

Методи дослідження. Структура аморфних стрічок, одержаних шляхом спінінгування розплаву, у вихідному (свіжовиготовленому) і термообробленому станах досліджувалася методами рентгенівської дифракції, просвічуваної електронної та оптичної мікроскопії. Кінетика кристалізації аморфних сплавів в ізотермічних умовах і при нагріванні з постійною швидкістю вивчалася методами виміру електроопору (ЕО) і диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Намагніченість насичення стрічкових зразків вимірялася за допомогою вібраційного магнітометра.

Використання комплексу сучасних структурних і кінетичних експериментальних методів дослідження процесу кристалізації, апробованих математичних методів рішення рівнянь, добре узгодження експериментальних і розрахункових даних між собою та з літературними даними, фізично розумні значення вільних параметрів моделей *забезпечують достовірність отриманих у роботі наукових результатів і висновків.*

Наукова новизна отриманих результатів. Основні наукові результати, отримані в дисертаційній роботі, можуть бути сформульовані в такий спосіб:

1. У припущенні, що домінуючим процесом у формуванні нанокристалічної структури в аморфній матриці є дифузійно-контрольований ріст центрів кристалізації, що протікає в умовах зіткнення дифузійних полів, вперше отримані аналітичні співвідношення, що описують динаміку змін розмірів кристалів у процесі ізотермічних відпалів і кінетику первинної нанокристалізації.
2. Вперше запропоновано рівняння кінетики двостадійної кристалізації на основі моделі Колмогорова, що базується на підсумовуванні розширених об'ємів фаз, що формуються, у якому частка первинної фази обмежена за рахунок зіткнення дифузійних полів, і, на прикладі аморфного сплаву $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$, показано, що запропонована модель задовільно описує кінетику переходу в кристалічний стан.
3. Встановлено, що термічна стійкість аморфних фаз, що кристалізуються за первинним механізмом, визначається ефективним коефіцієнтом об'ємної дифузії, що контролює швидкість росту кристалів і значення якого в аморфних сплавах Fe-V близькі до значень коефіцієнту зерно-межової дифузії заліза в кристалічних сплавах Fe-V.
4. Вперше, на прикладі аморфного сплаву $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$, показано, що кінетика двостадійної кристалізації при нагріванні з постійною швидкістю q описується відповідними аналітичними рівняннями для ізотермічних процесів із заміною в них реального часу процесу t ефективними часами $T^2/(qQ)$ з різними енергіями активації дифузійних процесів Q , що контролюють зародження і ріст кристалів на відповідних стадіях перетворення.

Практичне значення отриманих результатів. Досліджені в роботі бінарні і потрійні металеві стекла на основі системи Fe-V мають високий рівень магнітних властивостей і є основою цілого ряду промислових магнітно-м'яких аморфних і нанокристалічних сплавів на основі заліза. Це дозволяє використовувати результати дисертації і розроблені в ній моделі для аналізу процесів первинної кристалізації при прогнозуванні параметрів і термічної стійкості як аморфних, так і

нанокомпозитних структур, що формуються в багатокomпонентних сплавах такого типу при різних режимах термічного впливу.

Результати досліджень можуть бути використані в ДонФТІ ім. О.О. Галкіна НАН України, ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України, ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, Дніпропетровському національному університеті, Дніпродзержинському державному технічному університеті, ТОВ “Мелта” (м. Київ) і інших наукових організаціях і ВУЗах, що займаються дослідженнями і розробкою матеріалів з нерівноважними структурами.

Особистий внесок здобувача. Дослідження, результати яких представлені в дисертації, виконані у відділі електронних властивостей металів ДонФТІ ім. О.О. Галкіна НАН України у співробітництві з науковим керівником і іншими співавторами публікацій.

Експериментальні дослідження кінетики кристалізації [1-9] і структури аморфних, частково та повністю закристалізованих [4-9] сплавів виконані особисто здобувачем або при її особистій участі. Здобувач виконала основну частину робіт з обробки експериментальних даних і оцінці параметрів моделей [4-9], приймала активну участь у постановці задач досліджень, розробці математичних моделей, обговоренні результатів, формулюванні висновків, підготовці й оформленні публікацій. В усіх публікаціях за темою дисертації здобувач брала рівноправну участь.

Апробація отриманих результатів. Результати дисертації доповідалися й обговорювалися на:

III Всеросійській конференції “Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов” (Москва, 1988 р.); Twelfth European crystallographic meeting (Moscow, 1989); Науковій конференції, присвяченій 80-річчю Національної академії наук України (Донецьк, 1998 р.); 8-ій Міжнародній конференції “Высокие давления – 2004. Фундаментальные и прикладные аспекты” (Донецьк, 2004 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Структурна релаксація у твердих тілах” (Вінниця, 2006 р.); International meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM'2006)” (Uzhgorod, 2006); Міжнародній конференції “Мезоскопические явления в твердых телах”, присвяченій 100-річчю з дня народження академіка НАН України В.І. Архарова (Донецьк, 2007 р.); Thirteenth international conference on liquid and amorphous metals (Ekaterinburg, 2007); Міжнародній конференції “Сучасні проблеми фізики твердого тіла” (Київ, 2007 р.).

Публікації. Основні результати опубліковані у 8 статтях у фахових журналах України і зарубіжжя і 1 тезах конференції.

Структура дисертації. Дисертація представлена на 170 сторінках (48 рисунків і 8 таблиць за текстом) і містить вступ, 5 розділів і список використаних джерел із 160 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовані мета і задачі досліджень, відображені наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, наведено результати апробації дисертації і відзначено особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** (літературному огляді) розглянуті фізичні властивості металевих сплавів з аморфною і нанокристалічною структурами і вплив процесу кристалізації на рівень структурно-чутливих властивостей. Описано умови одержання аморфних і нанокомпозитних структур, основні закономірності процесів кристалізації металевих стекел і теоретичні підходи, що використовуються для опису процесів зародження і росту кристалів, а також моделі кінетики переходу аморфних сплавів у кристалічний стан. В останньому підрозділі проведено критичний огляд відомих методик аналізу експериментальних даних і оцінок параметрів процесу кристалізації АМС і зроблено висновок про те, що зіставлення експериментальних даних з адекватними теоретичними моделями є найбільш ефективним методом аналізу явищ, пов'язаних з переходом у кристалічний стан. На підставі проведеного аналізу сучасного стану невирішених проблем досліджень кристалізації аморфних металевих сплавів наприкінці розділу сформульована мета дисертаційної роботи і задачі, що у ній вирішувалися.

В **другому розділі** подається опис методів одержання зразків аморфних сплавів і дослідження їхньої структури, властивостей і процесу кристалізації. Для рішення поставлених задач у роботі були обрані три групи бінарних і потрійних сплавів на основі заліза з номінальними складами: $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ($x = 15, 16, 17, 20$), $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16-x}\text{Si}_x$ ($x = 2, 4, 6$) і $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{Si}_x$ ($x = 2, 4, 6$). Досліджені в роботі зразки сплавів з аморфною структурою були отримані методом спінінгування у формі стрічок товщиною 22-40 мкм.

Структура свіжовиготовлених і термічно оброблених стрічок вивчалася методами рентгенівської дифракції (автоматизований дифрактометр ДРОН-3М), оптичної (МІМ-8М) і електронної (JEM-200A) мікроскопії.

Термічна стійкість аморфних сплавів і кінетика процесу кристалізації при постійній температурі і в умовах лінійного нагрівання досліджувалася чотиризондовим потенціометричним методом виміру електроопору (ЕО) на постійному струмі і за допомогою диференційної скануючої калориметрії (DSC7 Perkin Elmer). Виміри магнітних властивостей стрічкових зразків проводилися на стандартному вібраційному магнітометрі VSM 3001 (Oxford Instruments) та на спеціально сконструйованому *M-H* магнітометрі.

У **третьому розділі** наведені результати експериментальних досліджень структури, магнітних властивостей і термічної стійкості, а також аналізу характеру і механізмів переходу АМС у кристалічний стан. Дифрактограми швидко охолоджених стрічок мали вигляд типовий для аморфних структур, а оцінки розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) дали значення в діапазоні 1.25-

1.5 нм. Форма петель гістерезису, значення індукції насичення (1.62-1.64 Т) і коерцитивної сили (6-8 А/м) зразків бінарних і потрійних сплавів у вихідному стані були характерними для магнітно-м'яких матеріалів і практично не залежали від складу.

У той же час встановлено, що варіації хімічного складу впливають на термічну стійкість аморфних фаз і характер їхнього переходу в кристалічний стан. Зокрема, збільшення концентрації бору в бінарних сплавах від 15 до 20 ат.% приводить до немонотонного зростання термічної стійкості аморфного стану (температур початку кристалізації при нагріванні з постійною швидкістю) з максимумом у сплаві евтектичного складу $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ і зміні характеру кристалізації від двостадійного в доевтектичних сплавах до одностадійного (евтектичного) в АМС зі складом 17 і 20 ат.% В.

Експериментально встановлено, що бінарні аморфні сплави $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ і $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ кристалізуються в дві стадії, на першій з яких по первинному механізму формуються нанокмпозитні структури (нанокристали $\alpha\text{-Fe}$ з розмірами ≤ 100 нм + залишкова аморфна матриця), а на другій – кристали метастабільного бориду Fe_3B з розмірами близько 5мкм. З аналізу графіків Аврамі ($[\ln-\ln(1 - X_\alpha)]$ від $\ln t$, де X_α - частка нанокристалів $\alpha\text{-Fe}$, t – час відпалу) випливає, що первинна кристалізація аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ відбувається шляхом зародження і росту кристалів $\alpha\text{-Fe}$, у той час як домінуючим процесом першої стадії перетворення аморфного сплаву $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ є дифузійно-контрольований ріст зі швидкістю, що знижується, наявних у сплаві центрів кристалізації (припустимо, загартованих зародків).

Часткова заміна бору на кремній у сплавах $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16-x}\text{Si}_x$ приводить до немонотонного в залежності від вмісту Si підвищення термічної стійкості аморфних фаз, що кристалізуються в дві стадії аналогічно бінарним АМС, з максимумом 677.5 К при $x = 4$ ат.% Si (654.8 К при $x = 0$). Більш істотно домішки Si впливають на процеси кристалізації аморфних сплавів $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{Si}_x$: температура початку кристалізації монотонно підвищується майже на 90 К (від 703.5К до 791 К) при збільшенні концентрації кремнію до 6 ат.%, а характер переходу змінюється від евтектичного для $x = 0$ і 2 до двостадійного при $x = 4$ і 6, при цьому на другій стадії перетворення формуються кристали рівноважного бориду Fe_2B .

Дослідження, проведені при безперервному нагріванні та в ізотермічних умовах, показали, що на першій стадії кристалізації аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ по механізму зародження і дифузійно-контрольованого росту утворюються нанокристали твердого розчину кремнію в $\alpha\text{-Fe}$ з чітко вираженою дендритною морфологією і середніми розмірами від 80 до 150 нм, що містять 6.8 ат.% Si.

На підставі аналізу особливостей переходу в кристалічний стан дослідженої групи бінарних і потрійних АМС і відповідно до задач, поставлених в роботі, об'єктами поглибленого аналізу первинної кристалізації і кінетики двостадійної кристалізації були обрані два бінарні сплави $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ (зі стадіями перетворення, що істотно перебиваються) і $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ (з розділеними стадіями) та потрійний сплав $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ з найбільшою термічною стійкістю.

У **четвертому розділі** наведено результати аналізу кінетики двостадійної кристалізації аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$. З огляду на існуючі в літературі протиріччя щодо температурно-часових діапазонів переходу і механізмів формування кристалів $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_3V , були проведені виміри ЕО аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ у процесі ізотермічних витримок у діапазоні температур 586-685 К і при нагріванні зі швидкостями 10 і 32 К/хв. Встановлено, що процес кристалізації аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ проявляється у вигляді безперервного зниження відносного ЕО приблизно на 30% як при лінійному нагріванні, так і при постійній температурі без чіткого поділу на стадії формування кристалів $\alpha\text{-Fe}$ і бориду. Однак, диференціювання змін ЕО при безперервному нагріванні і перебудова кінетичних кривих ізотермічної кристалізації в координатах Аврамі у поєднанні з даними рентгенографічних досліджень показало, що максимуми швидкостей утворення кристалів $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_3V лежать в різних часових та температурних діапазонах в ізотермічних умовах і при безперервному нагріванні, відповідно.

Істотне перекриття двох стадій перетворення в АМС $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ дає підстави припустити, що кристалізація відбувається шляхом одночасного утворення кристалів $\alpha\text{-Fe}$ і бориду, причому обидва процеси протікають незалежно. Для опису кінетики цього процесу було використане рівняння виду

$$X(t) = X_{\alpha}(t)C + X_{\beta}(t)(1 - C), \quad (1)$$

де X_{α} і X_{β} - частки закристалізованих об'ємів твердого розчину на основі $\alpha\text{-Fe}$ і бориду Fe_3V , відповідно, а C – відносна кількість $\alpha\text{-Fe}$ в об'ємі закристалізованого зразка.

З урахуванням результату аналізу кінетичних кривих первинної кристалізації аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, проведеного в розділі 3, для опису кінетики формування α -твердого розчину було використане рівняння Колмогорова для процесу кристалізації по механізму зародження і дифузійно-контрольованого росту [1]:

$$X_{\alpha}(t) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} I_{\alpha} U_{\alpha}^3(t) t^4\right], \quad (2)$$

де I_{α} і $U_{\alpha}(t)$ - швидкості зародження і росту кристалів $\alpha\text{-Fe}$, відповідно. Для розрахунків швидкостей гомогенного зародження і дифузійно-контрольованого росту кристалів були використані рівняння класичної теорії кристалізації [1]:

$$I(T) = \frac{N_0 D_0}{a_0^2} \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m}{3k_B T \Delta G(T)^2}\right) \quad (3)$$

і

$$U_{\alpha}(t) = \lambda_{\alpha} (D_V / t)^{1/2}, \quad (4)$$

де N_0 – число атомів в одиниці об'єму, a_0 – довжина дифузійного стрибка (середній атомний діаметр), D_0 – передекспоненційний множник, Q – енергія активації процесу дифузійного стрибка, T – температура, k – постійна Больцмана, σ – питома вільна енергія межі поділу зародок-материнська фаза, V_m – молярний об'єм, $\Delta G(T)$ – різниця вільних енергій аморфної і кристалічної фаз, λ_α – безрозмірний параметр, що залежить від концентрації легуючих елементів у кристаліті й аморфній фазі на межі зростаючого кристаліту і на відстані від неї, D_V – коефіцієнт об'ємної дифузії, що контролює ріст первинного кристаліту. Значення термодинамічної рушійної сили розраховувалися в наближенні Томсона-Спейпена [2], розробленого для металевих сплавів:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T (T_m - T)}{T_m (T_m + T)}, \quad (5)$$

де ΔH_m і T_m – теплота і температура плавлення, відповідно.

Внаслідок того, що механізм кристалізації бориду в аморфному сплаві $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ не був чітко встановлений, для розрахунків залежностей $X_\beta(t)$ використовувалися декілька моделей. Розрахунки показали, що форма кінетичних кривих кристалізації аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ істотно залежить від вибору механізму формування кристалів бориду, що стає домінуючим при $X > 0.4$. Найкраще узгодження розрахункових даних з експериментом було отримано в припущенні, що кристали Fe_3B утворюються шляхом тривимірного дифузійно-контрольованого росту загартованих зародків з об'ємною концентрацією N_β , тобто [1]:

$$X_\beta(t) = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi}{3} N_\beta U_\beta^3(t) t^3\right]. \quad (6)$$

При кількісному зіставленні розрахункових кінетичних кривих з експериментальними більшість параметрів, що входять у рівняння (1)-(4) (крім C , λ_α , λ_β і N_β), були взяті з літературних даних. При цьому виявилось, що найбільш важливу роль відіграє вибір значень коефіцієнтів дифузії, від яких, у свою чергу, залежать значення параметрів λ_α і λ_β у рівняннях типу (4) для α -твердого розчину і бориду та величина густини загартованих зародків N_β у рівнянні (6). Найбільш адекватно кінетику ізотермічної кристалізації аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ (рис. 1а) вдалося описати при використанні в розрахунках швидкостей дифузійно-контрольованого росту кристалів обох фаз експериментально визначену температурну залежність коефіцієнту дифузії Fe по границях зерен у кристалічних сплавах Fe-B [3]:

$$D_V(T) [\text{m}^2\text{s}^{-1}] = 6.5 \exp(-26820 \text{ K}/T). \quad (7)$$

У цьому випадку добре узгодження розрахункових і експериментальних даних було досягнуто при виборі $C = 0.4$, $\lambda_\alpha = 1.0$ та $N_\beta = 1 \times 10^{18} \text{ м}^{-3}$, а значення параметру λ_β виявилось залежним від температури і складало 2.8 і 3.7 для 651 і 685 К, відповідно.

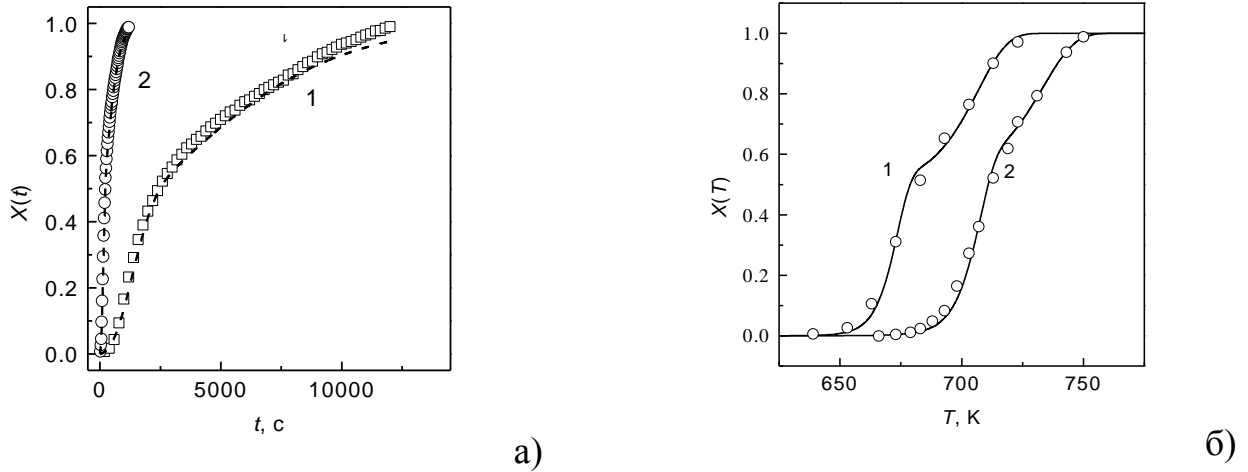


Рис. 1. Експериментально виміряні (точки) і розрахункові (лінії) залежності частки закристилізованого об'єму (X): а) - від часу витримки при температурах 1 – 651 К і 2 – 685 К та б) – від температури в умовах лінійного нагрівання зі швидкостями 10 (1) і 32 К/хв (2).

Для аналітичного опису процесу дифузійно-контрольованого росту в умовах нагрівання з постійною швидкістю q (коли розмір кристаліту і швидкість його росту є функціями як температури, так і часу) було отримано вираз, формально співпадаючий з рівнянням (3), для швидкості параболічного росту кристалів при постійній температурі, якщо параметр $T^2/(qQ)$, що входить до $U(T)$, розглядати як деякий ефективний час t_{eff} термічно активованого процесу при нагріванні зі швидкістю q . У рамках цього наближення були розраховані кінетичні криві двостадійної кристалізації $X(T)$ АМС $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ при швидкостях нагрівання 10 і 32 К/хв. Для цього в рівняннях (2), (4) і (6) реальний час t було замінено ефективним та використані значення параметрів, при яких були розраховані кінетичні криві ізотермічного процесу. Розрахунки показали, що узгодження розрахункових кривих з експериментальними (рис. 1б) потребує незначного коригування параметрів λ_α , λ_β і C : для швидкості нагрівання 10 К/хв вони склали 2.8, 7.5 і 0.5, а для швидкості нагрівання 32 К/хв - 1.04, 6.5 і 0.53, відповідно, що, ймовірно всього, пов'язано з різними температурними діапазонами, у яких відбувається кристалізація в ізотермічних умовах і при безперервному нагріванні.

Таким чином, аналіз процесу кристалізації аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, проведений у даній роботі, показує, що рівняння (1) не тільки адекватно описує форму кінетичних кривих, як при постійній температурі, так і в умовах безперервного нагрівання, але і значення параметрів, отриманих у процесі підгону, мають розумний фізичний зміст. Однак використання в розрахунках великого числа параметрів, як узятих з літературних джерел, так і підгінних, ускладнює оцінку ступеня вірогідності моделі й обмежує застосування рівняння (1) до аналізу

двостадійної кристалізації маловивчених і нових АМС. Крім цього, при підсумовуванні перетворених об'ємів, розрахованих у рамках моделі Колмогорова, не враховується ефект перекриття розширених об'ємів різних фаз.

Метою досліджень, приведених у **п'ятому розділі** дисертації, була розробка аналітичних моделей, що описують як формування первинних кристалів, так і кінетику двостадійної кристалізації з розділеними стадіями в металевих стеклах в ізотермічних умовах і при нагріванні з постійною швидкістю. Як експериментальний базис для перевірки коректності моделей був обраний аморфний сплав $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$, характер переходу якого в кристалічний стан є аналогічним перетворенню в металевому склі $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, однак максимумами швидкостей формування $\alpha\text{-Fe}$ і бориду Fe_3V чітко розділені як за часом, так і по температурі. Ця особливість процесу кристалізації дає підставу вважати, що кристалізація фази Fe_3V не має істотного впливу на першу стадію перетворення і дозволяє більш докладно вивчити динаміку змін розмірів кристалітів і кінетику утворення α -фази.

Експериментальні дослідження ізотермічної первинної кристалізації АМС $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ у діапазоні температур 628-720 К показали, що на першій стадії кристалізації формуються кристали α -твердого розчину, середній розмір $\langle L \rangle$, частка X і насиченість c_B яких зростають з підвищенням температури відпалу від 46 до 81 нм, від 0.2 до 0.26 і від 1.4 до 4.5ат.% V, відповідно. Розраховані по цих параметрах значення об'ємної густини кристалів $\alpha\text{-Fe}$ $N_{\text{Fe}} = 6X/(\pi\langle L \rangle^3)$ і середні відстані між кристалітами $2r_S = (6/\pi N_{\text{Fe}})^{1/3}$ знаходяться в діапазонах $(4-0.9)\times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ і 78-127 нм, відповідно. Нахили кінетичних кривих первинної кристалізації, побудованих у координатах Аврамі, монотонно знижувалися від 1.6-1.5 на початкових стадіях перетворення до 0.2-0.3 на завершальних етапах, що характерно для процесів нанокристалізації у складнолегованих сплавах на основі Fe і Al і свідчить про гальмування процесу росту.

Найбільш ймовірним і експериментально підтвердженим механізмом гальмування процесу росту нанокристалів, що мають склад, відмінний від складу аморфної матриці, є зіткнення дифузійних полів (оболонки, збагачених легуючими елементами, що формуються навколо кожного нанокристалу). Аналітичний підхід до розв'язання задачі росту кубічного масиву частинок зі складом, відмінним від складу матриці, був розроблений ще в 1958 р. Хемом [4], однак отримане ним рішення занадто громіздке і незручне для аналізу експериментальних даних. Внаслідок цього для опису впливу ефекту зіткнення дифузійних полів на кінетику нанокристалізації використовуються числові моделі, перевірка коректності і безпосереднє використання яких представляється складним. Через те, що коло АМС, схильних до формування нанокомпозитних структур, є досить широким, в даній роботі був проведений наближений аналіз задачі, вирішеної Хемом, з урахуванням особливостей нанокристалізації, що спостерігаються експериментально.

Як і в роботі Хема [4], для опису процесу дифузійно-контрольованого росту кристалів з урахуванням взаємодії дифузійних полів використано рівняння балансу

дифузійних потоків через границю зростаючого кристалу в наближенні стаціонарного розподілу домішок

$$\frac{dr_H(t)}{dt} = \left[\frac{c_i - c_m(t)}{c_i - c_p} \right] \frac{D}{r_H(t)} \quad (8)$$

і закон збереження домішок:

$$\frac{4\pi}{3} (c_i - c_p) [r_H^3(t) - r^3(0)] = \frac{4\pi}{3} r_S^3 [c_m(t) - c_m^0], \quad (9)$$

де c_i і c_p – концентрація домішки на межі кристаліту і всередині нього, c_m^0 і $c_m(t)$ – початкове і поточне значення концентрації домішки в аморфній матриці, відповідно; $r(0)$ і $r(t)$ – початковий і поточний радіус кристаліту, $2r_S$ – відстань між центрами кристалітів, D – коефіцієнт об'ємної дифузії.

Рушійною силою цього процесу є градієнт концентрації домішки на межі кристалітів, що ростуть, і при наближенні $c_m(t)$ до c_i (зіткнення дифузійних полів або “м'яке” зіткнення) швидкість росту наближається до нуля. Проведений у роботі аналіз рівняння (8) для цього випадку (завершальної стадії первинної кристалізації), тобто при $c_m(t) \rightarrow c_i$, і в припущенні $r(t) \gg r(0)$, дозволив одержати наближене співвідношення, що описує зміну розміру кристаліту від часу, у вигляді

$$r_H(t) \approx \sqrt{2/3} \lambda_H r_S \left[1 - \exp\left(-3\lambda_H Dt / r_S^2\right) \right]^{1/2}, \quad (10)$$

$$\text{де } \lambda_H = \left[(c_i - c_m^0) / (c_i - c_p) \right]^{1/3}.$$

Нескладно показати, що для випадку $r \rightarrow \infty$ (відсутність зіткнення дифузійних полів) рівняння (10) перетворюється до відомого рівняння Зінера [1], отриманого для випадку росту одиничного кристалу в нескінченній матриці:

$$r_Z(t) = \lambda_Z \sqrt{Dt}, \quad (11)$$

$$\text{де } \lambda_Z = \left[2(c_i - c_m) / (c_i - c_p) \right]^{1/2}.$$

Принципова відмінність рівняння (10) від рівняння параболічного росту (11) полягає в тому, що навіть при дуже тривалих часах відпалу ($t \rightarrow \infty$) величина $r(t)$ прямує до деякого кінцевого значення, що є характерною ознакою процесу нанокристалізації в ізотермічних умовах. Зіставлення залежностей $r(t)$, розрахованих по рівнянню (10), з результатами числового аналізу системи рівнянь (8) і (9) для росту кристалів α -Fe в аморфному сплаві Fe₈₅B₁₅ показало, що отримане

в роботі співвідношення трохи переоцінює величину r на початкових стадіях перетворення (до 10%) і недооцінює (до 6%) на завершальному етапі.

У використаній за основу моделі Хема розглядався ріст упорядкованого масиву сферичних кристалітів з деякою об'ємною густиною N і, отже, зміни об'єму від часу, обумовлені цим процесом, складають $4\pi N r^3(t)/3$. Однак, у реальних системах центри кристалізації розташовані випадковим образом і в процесі росту деяка частина з них може приходити в безпосереднє (“тверде”) зіткнення один з одним і, відповідно, припиняти ріст у точках контакту.

Внесок твердого зіткнення кристалів, що ростуть, у частку реального перетвореного об'єму враховується класичною моделлю Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврамі [1], у рамках якої зміна частки нанокристалічної фази, що росте в умовах зіткнення дифузійних зон, має вигляд

$$X(t) \approx 1 - \exp\left[-(4\pi/3)N_+ r_H^3(t)\right], \quad (12)$$

де N_+ - об'ємна густина наявних у системі центрів кристалізації.

Згідно приведених вище даних аналізу, процес первинної кристалізації аморфного сплаву $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ відбувається за механізмом дифузійно-контрольованого росту загартованих зародків, тому рівняння (12) було використано для розрахунку кінетичних кривих, побудованих за результатами вимірів ЕО і рентгенографічного аналізу. На відміну від аналізу кінетики кристалізації АМС $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ практично всі параметри, що входять у рівняння (10) і (12), відомі ($c_m^0 = 0.15$) або визначені за даними структурного аналізу: ($N_+ = N_{\text{Fe}}$, $c_p = c_B$) і $2r_S$, а величина концентрації бору на межі нанокристалу c_i , до якої на завершальних стадіях процесу прагне $c_m(t)$, була взята рівною 0.25. Значення єдиного невідомого параметра, коефіцієнту дифузії D , що контролює ріст нанокристалів $\alpha\text{-Fe}$, визначалися шляхом зіставлення розрахункових залежностей $X(t)$ з експериментальними. Розрахунки, результати яких для двох температур відпалу (628 і 667 К) наведені на рис. 3, показали, що рівняння (12) досить добре описує форму експериментальних кінетичних кривих у лінійних і логарифмічних координатах. З цих результатів випливає, що домінуючий внесок у частку перетвореного об'єму в процесі первинної кристалізації АМС $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ обумовлений дифузійно-контрольованим ростом кристалів $\alpha\text{-Fe}$ в умовах “м'якого” зіткнення. Крім цього, запропонована в роботі модель коректно описує істотно нелінійний характер залежностей кінетичних кривих, представлених у координатах Аврамі (рис. 3б), що свідчить про застосовність класичного підходу Колмогорова для опису кінетики нанокристалізації.

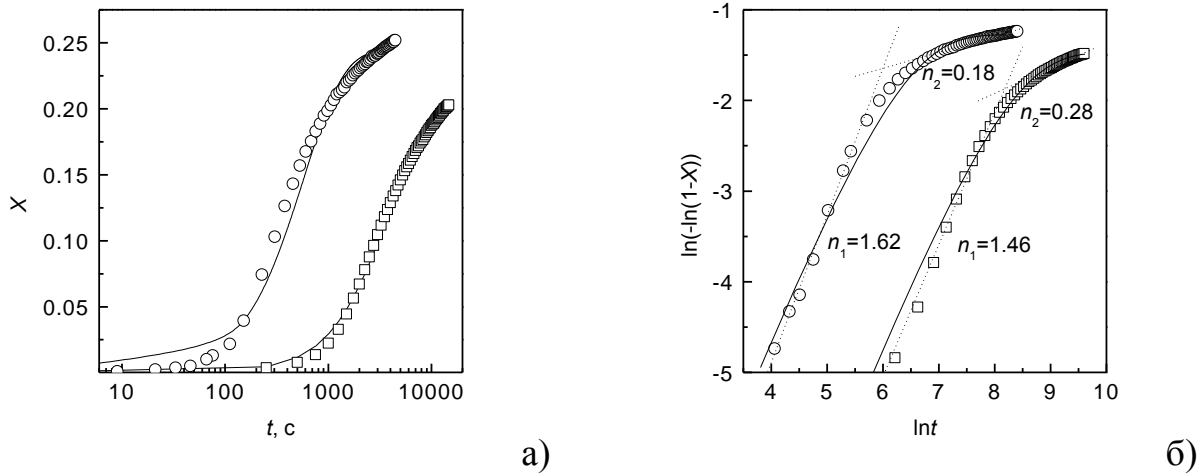


Рис. 3. (а) Залежності частки об'єму кристалів α -Fe X в АМС $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ від часу відпалу при температурах 628 К (\square) і 667 К (\circ) і (б) дані рис. 3а, перебудовані в координатах Аврамі. Точками показані експериментальні криві, лініями – розрахунки за рівнянням (12). Нахили кривих Аврамі на початковій і кінцевій ділянках визначені за експериментальними даними.

Оцінені з кінетичних даних значення коефіцієнту дифузії D у діапазоні температур 628-720 К, побудовані в координатах $\lg(D)$ від $1000/T_{\text{відп}}$, добре апроксимуються лінійною залежністю (рис. 4), а розраховане із параметрів цієї лінії рівняння типу Ареніуса температурної залежності $D(T)$ має вигляд:

$$D(T) [\text{m}^2\text{s}^{-1}] = 2.9 \times 10^3 \exp\{-(32050 \pm 1100) \text{ K}/T\}. \quad (13)$$

Аналіз відомих з літератури даних по дифузії заліза і бору показав, що в діапазоні температур відпалу найбільш близькі до співвідношення (13) значення дає наведена вище (7) залежність $D(T)$ коефіцієнта зерно-межової дифузії заліза у кристалічних сплавах Fe-B [3] (рис. 4). Це дає підстави вважати, що процес росту нанокристалів α -Fe і, відповідно, термічна стійкість аморфної фази в АМС $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ контролюється дифузією більш великих (і менш рухомих) атомів Fe.

Як було показано в розділі 3, легування бінарних сплавів Fe-B кремнієм істотно підвищує термічну стійкість аморфних фаз. Для з'ясування причин цього явища в роботі був проведений аналіз факторів, що контролюють першу стадію кристалізації АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$, температурний діапазон якої на 100 К вище, ніж у сплаві $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$.

Експериментальні дослідження змін ЕО і структури аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ при постійній температурі в діапазоні 715-753 К показали, що на першій стадії перетворення утворюються кристали твердого розчину кремнію в α -Fe з характерними розмірами $L \leq 150$ нм. З наведених на рис. 5 даних видно, що розміри зерен α -Fe(Si) у залежності від часу відпалу зростають монотонно без тенденції до насичення, характерної для нанокристалізації. Аналіз виміряних залежностей $L(t)$ показав, що їхня форма істотно краще описується рівнянням Зінера (11), ніж співвідношенням (10) (рис. 5). Це означає, що в процесі первинної кристалізації

АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ явище зіткнення дифузійних полів істотної ролі не грає, що, ймовірно всього, обумовлено дендритною морфологією великих (у порівнянні з $\alpha\text{-Fe(B)}$) у сплаві $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$) кристалів $\alpha\text{-Fe(Si)}$.

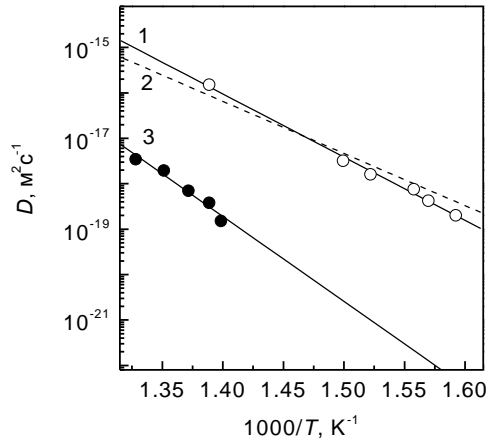


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії, що контролюють ріст кристалів $\alpha\text{-Fe}$ у АМС $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ (1) і $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ (3), та зерно-межової дифузії заліза в кристалічних сплавах Fe-B (штрихова лінія 2) [3]. (Суцільні лінії - лінійні апроксимації).

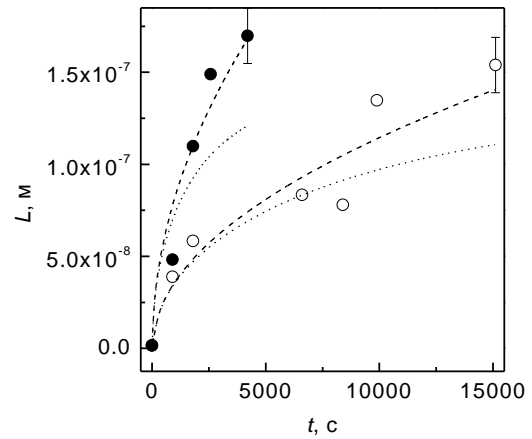


Рис. 5. Динаміка зміни розмірів кристалітів $\alpha\text{-Fe(Si)}$ в аморфному сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ у процесі відпалу при температурах 720 К (\circ) і 740 К (\bullet). Символи – дані рентгенівської дифракції, лінії – розрахунки за рівняннями (10) (точкова) і (11) (штрихова).

Шляхом зіставлення кривих $L(t)$, розрахованих за рівнянням (11), з експериментальними даними, були визначені значення ефективного коефіцієнту дифузії, що контролює ріст кристалів $\alpha\text{-Fe(Si)}$, показані темними символами на рис. 4. Побудоване на параметрах лінійної апроксимації рівняння типу Ареніуса має вигляд $D(T) = 3.1 \times 10^7 \exp[-(43100 \pm 4900) \text{ K}/T] [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$.

Як видно з рис. 5, значення коефіцієнту дифузії, що контролює ріст кристалів в аморфному сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$, приблизно на два порядки нижче значень аналогічного параметру D в аморфному сплаві $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ і саме цією обставиною обумовлені істотні відмінності термічної стійкості аморфних фаз у досліджених сплавах.

Аналіз експериментальних кінетичних кривих первинної кристалізації АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ у координатах Аврамі свідчить, що формування кристалів $\alpha\text{-Fe(Si)}$ відбувається за механізмом зародження та дифузійно-контрольованого росту ($n = 2.4\text{-}2.6$). Розрахунки, проведені з комбінації рівнянь (2)-(4) із використанням отриманої залежності $D(T)$ і швидкості зародження як вільного параметру, показали добре узгодження розрахункових кривих $X(t)$ з експериментальними. Визначені в такий спосіб значення $I(T)$ при збільшенні температури відпалу від 715 до 753 К зростають майже на порядок (від 6.5×10^{18} до $5.9 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$) і знаходяться в розумній

згоді з відомими з літератури оцінками швидкостей зародження кристалів у металевих стеклах.

Очевидно, що термічна стійкість частково кристалічних структур (зокрема, нанофазних композитів з підвищеним рівнем фізичних властивостей), що сформувалися в процесі первинної кристалізації, визначається процесом переходу в кристалічний стан залишкової аморфної матриці, який відбувається на другій стадії перетворення. Саме ця обставина визначає важливість проблеми кількісного опису кінетики двостадійної кристалізації, що вирішувалася в роботі на прикладі АМС $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$. Як видно з рис. 6, кристалізація α -Fe, кінетика якої описується рівнянням (12), і метастабільного бориду Fe_3V у цьому сплаві відбувається в різних діапазонах часів і температур, що дозволяє аналізувати ці стадії роздільно.

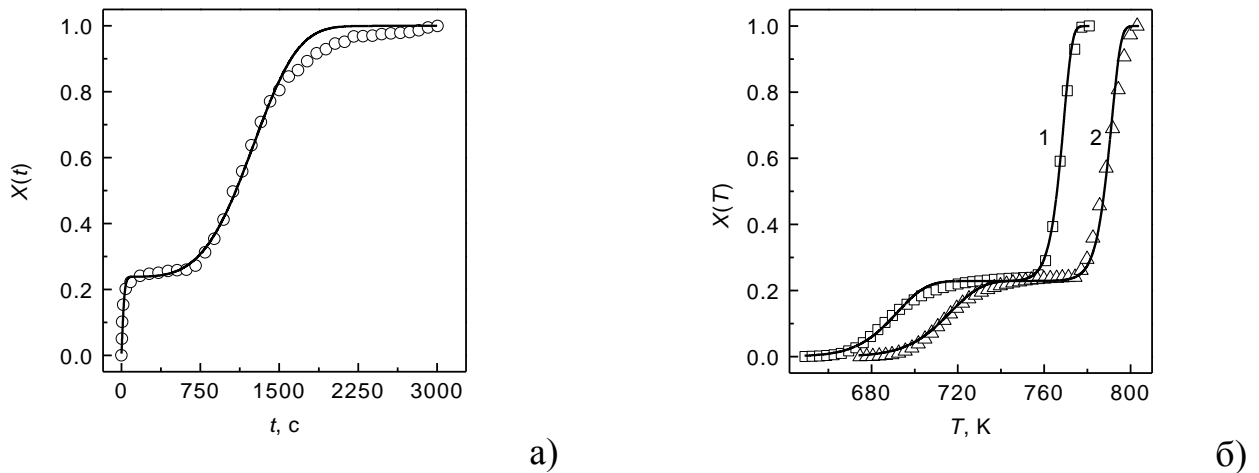


Рис. 6. Залежності частки закристалізованого об'єму АМС $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ від часу витримки при постійній температурі $T = 720$ К (а) та від температури при нагріванні зі швидкостями 10 (\square) і 40 К/хв (Δ) (б). Символами представлені кінетичні криві, побудовані за експериментальними даними, лініями – розраховані з рівняння (14).

Відмінною рисою кінетичного рівняння (12) є те, що розширений об'єм у цьому кінетичному рівнянні є скінченною величиною, тобто при $t \rightarrow \infty$ показник експоненти прагне до деякого скінченного значення, обумовленого величиною $r(t \rightarrow \infty)$. Це означає, що при будь-яких часах відпалу відносна частка фази, що первинно кристалізується, розрахована по рівнянню (12), завжди буде менше одиниці. Ця обставина, а також роздільний характер процесів формування кристалів α -Fe і бориду Fe_3V дають підстави записати кінетичне рівняння для двостадійної ізотермічної кристалізації у вигляді:

$$X(t) = X_{\alpha}(t) + [1 - X_{\alpha}(t)]X_{\beta}(t) = 1 - \exp\left[-\left(X_{\alpha}^{ext} + X_{\beta}^{ext}\right)\right], \quad (14)$$

де $X_{\alpha}(t)$ описується рівнянням (12), а для опису кінетики кристалізації бориду $X_{\beta}(t)$ у збагаченій бором аморфній матриці було використане рівняння у формі (2). Як

видно із зіставлення рівнянь (1) і (14), принципова відмінність полягає в тому, що останнє базується на підсумовуванні розширених об'ємів (X_{α}^{ext} і X_{β}^{ext}), тобто враховує можливі зіткнення зростаючих кристалів різних фаз.

Для розрахунків кінетики формування первинної фази X_{α} при 720 К в рівнянні (14) було використане рівняння (12) у комбінації з (10), в які підставлялися експериментально визначені параметри нанокompозитної структури і значення коефіцієнта дифузії, розраховане зі співвідношення (13). Трохи більш складною задачею через відсутність структурних даних були розрахунки швидкостей зародження і росту кристалів бориду, що входять у рівняння (2) і визначають залежність $X_{\beta}(t)$. Виходячи з того, що на завершальних етапах формування α -Fe концентрація бору в залишковій аморфній фазі близька до 25 ат.%, для розрахунків I_{β} і U_{β} були використані класичні рівняння, що описують гомогенне зародження (3) і лінійний ріст кристалів [1]:

$$U(T) = \frac{D_0}{a_0} \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right]. \quad (15)$$

Термодинамічна рушійна сила кристалізації бориду ΔG розраховувалася по рівнянню (5) з параметрами, взятими з літератури [5]. Таким чином, у рівняннях (2), (3) і (15) невідомими залишаються два параметри: коефіцієнт дифузії на міжфазній межі D_{β} і питома вільна енергія межі розподілу зародок-материнська фаза σ . Як показали розрахунки, форма експериментальної кінетичної кривої коректно описується сукупністю співвідношень, що входять до рівняння (14), однак кінетика другої стадії кристалізації при постійній температурі задовільно апроксимувалася при різних комбінаціях значень D_{β} і σ , що не дозволяє однозначно визначити значення цих параметрів.

Враховуючи те, що в даній роботі перевірка застосовності рівняння (14) для опису двостадійного процесу кристалізації стекл була більш пріоритетною задачею, ніж кількісне узгодження розрахункових даних з експериментом, для оцінки значень D_{β} на другій стадії перетворення були використані значення швидкості росту евтектичних колоній в аморфному сплаві $Fe_{80}B_{20}$ [6], що на 95% складаються з бориду Fe_3B . З приведених у цій роботі експериментально оцінених значень U у діапазоні температур 573-673 К в рамках рівняння (15) була отримана залежність

$$D_{\beta}(T) [\text{m}^2\text{s}^{-1}] = 0.615 \times \exp(-29320 \text{ K}/T), \quad (16)$$

з якої було оцінене значення $D_{\beta}(720)$, що входить у рівняння (3) і (15).

Таким чином, у сукупності рівнянь, що описує кінетику двостадійної кристалізації, залишався єдиний вільний параметр σ , значення якого підбиралося таким чином, щоб розрахункова кінетична крива була достатньо близькою до експериментальної. Приведена на рис. 6а розрахункова крива була отримана при значенні $\sigma = 0.234 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$, що знаходиться в гарній відповідності з наявними в

літературі оцінками ($0.2-0.26 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$) цієї величини для сплавів Fe-V. Відзначимо, що відхилення (“відставання”) розрахункової кривої від експериментальної на заключних етапах другої стадії кристалізації, ймовірніше за все, обумовлено зниженням розмірності росту (виходом на поверхню достатньо тонких стрічкових зразків) відносно великих кристалів бориду.

Як і в попередньому розділі, для розрахунків залежностей частки перетвореного об'єму від температури $X(T)$ в аморфному сплаві $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ при нагріванні з постійною швидкістю q було використано кінетичне рівняння, що формально збігається з рівнянням ізотермічної кристалізації (у даному випадку (14)), в якому реальний час t замінювався ефективним ($t_{\text{eff}} = T^2/(qQ)$). З огляду на те, що величина Q являє собою енергію активації процесу дифузії, що визначає швидкості зародження і росту кристалів, а в АМС $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ перша і друга стадії контролюються різними коефіцієнтами дифузії (об'ємної, D_{α} , з рівняння (13) і дифузіїю на міжфазній межі розділу, D_{β} , з рівняння (16), відповідно), ефективні часи для кожної стадії кристалізації були різними. Підставляючи в рівняння (14) значення незалежних від температури параметрів, використаних для розрахунку кривої $X(t)$, і співвідношень (13) і (16), були розраховані кінетичні криві двостадійної кристалізації АМС $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ при нагріванні зі швидкостями 10 і 40 К/хв, що показані суцільними лініями на рис. 6б. Єдиним коригуванням розрахунків була зміна параметра σ від 0.234 до 0.237 $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ у розрахунках кінетичної кривої для швидкості нагрівання 10 К/хв. Добре узгодження розрахункових кінетичних кривих з експериментальними (рис. 6) при розумних значеннях параметрів, що визначають швидкості зародження і росту кристалів $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_3V , свідчить про коректність запропонованого в роботі кінетичного рівняння (14).

Слід зазначити, що форма кінетичних кривих кристалізації, розрахованих у рамках рівнянь (1) і (14), істотно залежить від механізму формування кристалів на кожній стадії перетворення. Саме ця обставина дозволила установити, що формування кристалів $\alpha\text{-Fe}$ в аморфному сплаві $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ відбувається шляхом росту наявних у системі зародків, у той час як у сплаві $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ - за механізмом зародження і росту. Навпаки, якщо в аморфному сплаві $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ метастабільний борид формується за механізмом зародження і росту, то в сплаві $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, збагаченому бором, домінуючим процесом другої стадії кристалізації є ріст загартованих зародків фази Fe_3V . Оскільки коефіцієнти дифузії, що контролюють першу стадію перетворення в цих сплавах, були однаковими, саме наявністю процесів зародження обумовлені підвищені температури першої стадії кристалізації в аморфному сплаві $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ і другої стадії в сплаві $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$. Відзначені відмінності механізмів кристалізації на першій і другій стадіях перетворення в близьких по складу АМС, ймовірніше всього, обумовлені зміною співвідношення мікрогруповань з різним ближнім порядком, що існують у розплаві Fe-V, і, відповідно, зміною густини загартованих зародків $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_3V .

Наприкінці відзначимо, що, незважаючи на добре узгодження кінетичних кривих двостадійної кристалізації аморфного сплаву $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$, розрахованих за рівняннями (1) і (14), остання модель, заснована на підсумовуванні розширених

об'ємів, є більш строгою у фізичному відношенні. Зокрема, ця модель враховує ту обставину, що первинна кристалізація аморфних сплавів завжди є лише першою стадією переходу в кристалічний стан. Немаловажним достоїнством підходу (14) є можливість використання набору параметрів, визначених з даних структурних досліджень, що дозволяє оцінити значення ефективного коефіцієнту дифузії, який контролює ріст первинних кристалітів в аморфній матриці. При відсутності теоретичних підходів для апріорної оцінки цього важливого, з погляду процесу кристалізації, параметру запропонований в роботі метод його оцінки представляється важливим.

ВИСНОВКИ

Результати експериментальних досліджень процесів двостадійної кристалізації групи аморфних сплавів на основі системи Fe-V та їх аналіз у рамках розроблених у дисертації аналітичних моделей кінетики кристалізації дозволяють сформулювати наступні основні висновки:

1. Експериментально встановлено, що в доевтектичних аморфних сплавах Fe-V і сплаві $\text{Fe}_{80}\text{V}_{14}\text{Si}_6$, перехід яких у кристалічний стан здійснюється в дві стадії, на першій стадії перетворення за первинним механізмом формуються кристаліти твердого розчину на основі $\alpha\text{-Fe}$ з характерними розмірами 50-150 нм і густиною порядку 10^{21} м^{-3} , розподілені в залишковій аморфній матриці, а на другій – кристали ($\sim 5 \text{ мкм}$) метастабільного Fe_3V (бінарні сплави) або рівноважного Fe_2V ($\text{Fe}_{80}\text{V}_{14}\text{Si}_6$) боридів.
2. На прикладі аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ показано, що кінетика двостадійної кристалізації з істотно перекритими стадіями перетворення задовільно описується адитивним кінетичним рівнянням, заснованим на припущеннях, що обидві фази формуються одночасно і незалежно одна від одної, а сумарний перетворений об'єм являє собою алгебраїчну суму реальних об'ємів кристалів $\alpha\text{-Fe}$ і метастабільного бориду.
3. У припущенні, що домінуючим процесом формування наномірних кристалів $\alpha\text{-Fe}$ в аморфній матриці є дифузійно-контрольований ріст наявних у системі зародків, що протікає в умовах зіткнення дифузійних полів, вперше отримані аналітичні співвідношення, що описують динаміку змін розмірів кристалів у процесі ізотермічних відпалів і кінетику первинної нанокристалізації.
4. На прикладі аморфного сплаву $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ показано, що отримані співвідношення адекватно описують форму експериментальних залежностей розмірів первинних кристалітів $\alpha\text{-Fe}$ і частки перетвореного об'єму від часу, а із зіставлення розрахункових залежностей $X(t)$ з експериментальними кінетичними кривими визначені значення ефективного коефіцієнту дифузії D , що контролює ріст кристалів $\alpha\text{-Fe}$ і, відповідно, термічну стійкість аморфної фази. Визначені в такий спосіб значення $D(T)$ близькі до значень коефіцієнту

дифузії заліза по границях зерен у кристалічних сплавах Fe-B, що свідчить про домінуючу роль дифузії Fe у процесі первинної кристалізації доєвтектичних бінарних аморфних сплавів Fe-B.

5. Встановлено, що процес первинної кристалізації аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ відбувається за механізмом зародження і дифузійно-контрольованого росту кристалів без помітного внеску ефекту зіткнення дифузійних полів, і показано, що підвищена термічна стійкість аморфної фази в сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ у порівнянні зі сплавом $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ обумовлена наявністю процесу зародження і, більш ніж на два порядки, зниженою дифузійною рухливістю атомів заліза.
6. Вперше записано рівняння кінетики двостадійної кристалізації на основі моделі Колмогорова, що базується на підсумовуванні розширених об'ємів фаз, що формуються, у якому частка первинно закристалізованої фази обмежена за рахунок зіткнення дифузійних полів і на прикладі аморфного сплаву $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ показано, що запропонована модель задовільно описує кінетику переходу в кристалічний стан.
7. Вперше, на прикладі аморфного сплаву $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$, показано, що кінетика двостадійної кристалізації при нагріванні з постійною швидкістю q описується відповідними аналітичними рівняннями для ізотермічних процесів із заміною в них реального часу процесу t ефективними часами $T^2/(qQ)$ з енергіями активації дифузійних процесів Q , що контролюють зародження і ріст кристалів на відповідних стадіях перетворення.
8. На підставі проведеного аналізу кінетики двохстадійної кристалізації аморфних сплавів $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ і $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ показано, що ймовірною причиною зміни механізмів формування кристалів $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_3B у цих сплавах є зміна співвідношення в розплаві мікрогрупвань атомів, збагачених атомами заліза й атомами металоїду, і, відповідно, зміни густини загартованих зародків α -твердого розчину та бориду.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. Ч.1. Термодинамика и общая кинетическая теория. - М.: Мир, 1978. - 806 с.
2. *Thompson C.V., Spaepen F.* On the approximation of the free energy change on crystallization // Acta Metall. - 1979. - Vol. 22, № 12. - P. 1855-1859.
3. *Борисов В. Т., Голиков В. М., Щербединский Г. В.* О связи коэффициентов диффузии с энергией границ зерен // ФММ. - 1964. - Т. 17, Вып. 6. - С. 881-885.
4. *Ham F.S.* Theory of diffusion-limited precipitation // J. Phys. Chem. Solids. - 1958. - Vol. 6. - P. 335-351.
5. *Thermodynamic analysis of glass formation in Fe-B system / M. Palumbo, G. Cacciamani, E. Bosco, M. Baricco // CALPHAD. - 2001. - Vol. 25. - P. 625-637.*

6. Greer A.L. Crystallization kinetics of $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ glass // Acta Metall. - 1982. – Vol. 30, № 1. - P. 171-192.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Даровских Е.Г., Самойленко З.А., Моисеева Т.Н. Температурная стабильность аморфных сплавов $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16-x}\text{Si}_x$ // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. - 1989. - Т. 25, №8. - С. 1307-1311.
2. Мороз Т.Т., Моисеева Т.Н. Термическая устойчивость и кинетика кристаллизации аморфных сплавов $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16-x}\text{Si}_x$ // Известия АН СССР. Сер. Металлы. – 1991. - № 1. - С. 175-178.
3. Моисеева Т.Н., Юрченко В.М. Кинетика фазовых превращений в аморфном сплаве $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ // ФТВД. - 1999. - Т. 9, № 2. - С. 108-111.
4. Механизм кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ / В.И. Ткач, Т.Н. Моисеева, В.В. Попов, В.Ю. Каменева // ФММ. - 2001. - Т.91, №1. - С.56-62.
5. Кинетика двухстадийной кристаллизации аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ / В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, Н.И. Селякова, Т.Н. Моисеева, В.Ю. Каменева, В.В. Попов // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. –2002. - Вип. 8. - С. 71-78.
6. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ при нагреве с постоянной скоростью / В.И. Ткач, Т.Н. Моисеева, С.Г. Рассолов, В.Ю. Каменева, Т.Т. Мороз // ФММ. - 2003. - Т.95, № 3. - С. 52-58.
7. Analytical description of isothermal primary crystallization kinetics of glasses: $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ amorphous alloy / V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov // J. Non-Cryst. Solids. - 2005. - Vol. 351. - P. 1658-1664.
8. Экспериментальное исследование и аналитическое описание кинетики кристаллизации в аморфном сплаве $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ / В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, Т.Н. Моисеева, В.В. Попов, Б.И. Селяков // ФТВД. – 2005. – Т. 15, № 4. - С. 16-28.
9. Аналитическое описание кинетики двухстадийной кристаллизации металлических стекол / В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, Т.Н. Моисеева, В.В. Попов, А.Г. Петренко // Тези доповідей міжнародної конференції “Сучасні проблеми фізики твердого тіла”. – Київ: Логос, 2007. – С. 107-108.

АНОТАЦІЇ

Моисеева Т.М. Двостадійна кристалізація аморфних сплавів Fe-B(Si): кінетика і механізми формування кристалічних фаз. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, Донецьк, 2008.

В дисертаційній роботі представлені результати експериментальних досліджень двостадійної кристалізації низки аморфних сплавів Fe-B(Si), а також аналізу цього процесу в рамках розроблених аналітичних моделей.

На прикладі аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$, в якому стадії формування кристалів $\alpha\text{-Fe}$ та бориду Fe_3B істотно перекриваються, показано, що кінетика цього процесу може бути описана рівнянням, яке базується на підсумовуванні перетворених об'ємів кожної із фаз. Розроблено аналітичні співвідношення, що описують динаміку змін розмірів нанокристалів залежно від часу відпалу i (в сполученні з моделлю Колмогорова) кінетику первинної нанокристалізації. Встановлено, що процес формування наномасштабних кристалів в аморфному сплаві $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ задовільно описується в межах розробленої моделі, та оцінені значення ефективного коефіцієнту дифузії, що контролює швидкість росту кристалів i , таким чином, визначає термічну стійкість аморфного стану. Для опису кінетики двостадійної кристалізації з розділеними стадіями ($\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$) запропоновано кінетичне рівняння на основі моделі Колмогорова, що базується на підсумовуванні розширених об'ємів фаз, у якому частка первинно закристалізованої нанокристалічної фази обмежена за рахунок зіткнення дифузійних полів. Показано, що кінетика двостадійної кристалізації при нагріванні з постійною швидкістю q може бути описана відповідними аналітичними рівняннями для ізотермічних процесів, в яких замість реального часу процесу t використовується ефективний час у вигляді $T^2/(qQ)$ з урахуванням відмінностей енергій активації дифузійних процесів Q , що контролюють кожну стадію процесу.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, структура, термічна стійкість, двостадійна кристалізація, механізм і кінетика формування кристалів, дифузійно-контрольований ріст, нанокристали.

Моисеева Т.Н. Двухстадийная кристаллизация аморфных сплавов Fe-B(Si): кинетика и механизмы формирования кристаллических фаз. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, 2008.

Диссертация посвящена изучению двухстадийной кристаллизации аморфных металлических сплавов Fe-B(Si) с целью установления основных факторов, определяющих термическую устойчивость каждой из формирующихся кристаллических фаз, а также разработке простых аналитических моделей процесса нанокристаллизации и двухстадийной кристаллизации.

Методами рентгенографического анализа, оптической и электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, измерений электросопротивления и намагниченности насыщения изучена структура и процессы перехода в кристаллическое состояние группы металлических аморфных сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ($x = 15, 16, 17, 20$), $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16-x}\text{Si}_x$ ($x = 2, 4, 6$) и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{Si}_x$ ($x = 2, 4, 6$), полученных методом спиннингования расплава в форме лент толщиной 22-40 мкм. Экспериментально установлено, что в аморфных металлических сплавах Fe-B и Fe-B-Si, переход которых в кристаллическое состояние осуществляется в две стадии: на первой - по первичному механизму формируются кристаллиты твердого раствора на основе $\alpha\text{-Fe}$ с характерными размерами 50-150 нм и плотностью порядка 10^{21} м^{-3} , а на второй – кристаллы боридов (метастабильного Fe_3B в бинарных и равновесного Fe_2B в тройных сплавах).

Показано, что кинетика двухстадийной кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ с существенно перекрывающимися стадиями удовлетворительно описывается аддитивным кинетическим уравнением, основанном на предположении, что обе фазы формируются одновременно и независимо друг от друга, а суммарный превращенный объем представляет собой алгебраическую сумму реальных объемов закристаллизованных фаз $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3V .

Проведен анализ процесса первичной нанокристаллизации и в предположении, что доминирующим процессом в формировании нанокомпозитной структуры в аморфной матрице является диффузионно-контролируемый рост имеющихся в системе зародышей, протекающий в условиях столкновения диффузионных полей, впервые были получены аналитические соотношения, описывающие динамику изменения размеров кристаллитов в зависимости от времени отжига и (в сочетании с моделью Колмогорова) кинетику первичной кристаллизации. Показано, что полученные соотношения хорошо описывают форму экспериментальных зависимостей размера кристаллита и доли превращенного объема от времени и, путем сопоставления зависимостей $X(t)$, рассчитанных в рамках предложенной модели первичной кристаллизации, с экспериментальными кинетическими кривыми определены значения эффективного коэффициента диффузии, контролирующего рост кристаллов $\alpha\text{-Fe}$ в аморфном сплаве $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$. Полученные таким образом значения $D(T)$ близки к значениям коэффициента диффузии железа по границам зерен в кристаллических сплавах Fe-V , что свидетельствует о доминирующей роли диффузии Fe в процессе первичной кристаллизации бинарных аморфных сплавов Fe-V .

Из анализа кинетики первичной кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{V}_{14}\text{Si}_6$ оценены значения коэффициента диффузии, контролирующего рост кристаллов $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, и скорости зарождения и показано, что повышенная термическая устойчивость (более чем на 100 K) аморфной фазы в сплаве $\text{Fe}_{80}\text{V}_{14}\text{Si}_6$ по сравнению со сплавом $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ обусловлена процессами зарождения и более чем на два порядка пониженной диффузионной подвижностью.

Впервые записано уравнение кинетики двухстадийной кристаллизации на основе модели Колмогорова, базирующееся на суммировании расширенных объемов формирующихся фаз, в котором доля первично кристаллизующейся фазы ограничена за счет внутренних причин (столкновения диффузионных полей), и, на примере аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$, показано, что предложенная модель удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости $X(t)$.

Впервые показано, что, независимо от механизмов превращений, кинетика двухстадийной кристаллизации при нагреве с постоянной скоростью q может быть описана соответствующими аналитическими уравнениями для изотермических процессов, в которых вместо реального времени процесса t используется эффективное время в виде $T^2/(qQ)$ с учетом различия энергий активации диффузионных процессов Q , контролирующих каждую стадию процесса.

Анализ механизмов формирования фаз в аморфных сплавах $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ и $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ показал, что увеличение концентрации бора приводит к повышению вклада закаленных зародышей Fe_3V в кинетику второй стадии превращения и возрастанию

роли зарождения кристаллов α -Fe в процессе первичной кристаллизации, что, вероятно, обусловлено изменениями соотношения микрогруппировок атомов, обогащенных атомами железа и атомами металлоида в структуре расплава.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, структура, термическая устойчивость, двухстадийная кристаллизация, механизм и кинетика формирования кристаллов, диффузионно-контролируемый рост, нанокристаллы.

Moiseeva T.N. Two-stage crystallization of the Fe-B-(Si) amorphous alloys: kinetics and mechanisms of the formation of crystalline phases. - Manuscript.

Thesis for a competition of candidate science degree in physics and mathematics, speciality 01.04.07 – Solid state physics. – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 2008.

The results of the experimental studies of two-stage crystallization of a set of amorphous Fe-B(Si) alloys and the analysis of this process within the frames of the developed analytical models are presented in the thesis.

By the example of the amorphous Fe₈₄B₁₆ alloy in which stages of formation of α -Fe and Fe₃B crystals are essentially superimposed it has been shown that kinetics of this process can be described by the equation based on summation of the transformed volumes of the phases. The analytical relations which describe dynamics of the sizes of nanocrystals as a function of annealing time as well as (in combination with the Kolmogorov model) the primary nanocrystallization kinetics are developed. It has been established that the process of nanocrystals formation in amorphous Fe₈₅B₁₅ alloy is satisfactory followed the model and the values of the effective diffusion coefficient which governs the rate of the crystal growth and such a way determines thermal stability of amorphous state are estimated. For description of two-stage crystallization with the well separated stages (Fe₈₅B₁₅) the kinetic equation based on summation of the extended volumes within the Kolmogorov model in which the volume fraction crystallized of the primary nanocrystalline phase is constrained due to impingement of the diffusion fields is proposed. It has been shown that the two-stage crystallization kinetics at heating with constant rate of q can be described using the corresponding analytical isothermal equations in which the real time t is replaced by the effective time in the form of $T^2/(qQ)$ accounting the difference between the diffusion activation energies Q which control each stage of the process.

Key words: amorphous metallic alloys, structure, thermal stability, two stage crystallization, mechanism and kinetics of crystal formation, diffusion-limited growth, nanocrystals



Видавництво “Апекс”

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 361
від 15.03.2001 р.

Підписано до друку 18.12.2007 р.

Авт. Аркушів 0,9 Замовлення 150 Тираж 100 прим.
Надруковано ООО “Апекс” м. Донецьк, вул. Челюскінців, 151,
оф. 101
т. (8-062) 305-39-41