

PACS: 61.43.Dq, 64.70.pe, 81.10.Aj

С.В. Терехов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 16 января 2018 года

Рассмотрена простейшая термодинамическая модель локально-равновесной области неравновесной системы (метгласс $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$). Аморфный сплав представлен в виде двух сосуществующих конденсированных фаз с пренебрежимо малым свободным объемом по сравнению с объемом самой системы, что позволяет не учитывать его при построении модели. Исследованы температурные и временные изменения объемной доли кристаллической фазы в сплаве $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$. Показано, что в случае температурного изменения объемной доли кристаллической фазы параметры модели зависят от скоростей нагрева аморфного сплава. Демонстрировано соответствие теоретических представлений экспериментальным данным для «изотермической» кристаллизации металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$.

Ключевые слова: энергия Гиббса, химический потенциал, температура, время, параметр порядка, объемная доля, фаза, металлическое стекло

1. Введение

Теоретические представления о зарождении, росте кристаллов и кинетике процессов в стеклах были развиты в середине XX в. [1,2]. Одной из актуальных задач термодинамики аморфных материалов является определение температурно-временных границ существования систем в метастабильном состоянии [3,4]. В этой связи возникает необходимость развития теории размытых фазовых переходов (см., напр., [5,6]) и разработки термодинамической модели металлических стекол.

Термодинамические методы позволяют исследовать предельные состояния различных гетерофазных систем. При моделировании неравновесных систем часто используют приближение локально-равновесных областей (напр., [7,8]). В них справедливы все термодинамические соотношения, но характеристические функции зависят от места расположения области и времени.

Целью работы является создание теоретического построения, адекватно описывающего температурные и временные зависимости экспериментальных величин в метглассе $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$.

2. Температурно-временные зависимости объемной доли кристаллической фазы

Рассмотрим локально-равновесную двухфазную область, содержащую кристаллическую фазу (фаза 1) и аморфную матрицу (фаза 2). Отметим, что процессы спонтанного зарождения и роста кристаллитов в аморфной матрице подробно изложены в работах [3,4]. Установим зависимость объемной доли фазы 1 от температуры T и времени t . Если фаза 1 занимает объем V_1 , а фаза 2 – V_2 , то объем системы V равен их сумме:

$$V_1 + V_2 = V. \quad (1)$$

Разделив равенство (1) на объем V , получим соотношение

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (2)$$

где $x_i = V_i / V$ – объемная доля фазы $i = 1, 2$.

Введем в рассмотрение параметр порядка η по формуле

$$\eta = x_1 - x_2. \quad (3)$$

Из равенств (2) и (3) следует, что

$$x_1 = 0.5(1 + \eta), \quad x_2 = 0.5(1 - \eta). \quad (4)$$

При нагреве аморфного материала происходит рост кристаллитов по всему объему, при этом объемная доля фазы 1 изменяется в пределах от 0 до 1, что соответствует заполнению всего объема системы. В связи с этим из первой формулы (4) следует, что параметр порядка η принимает значения из интервала от -1 до $+1$.

Энергия Гиббса из расчета на единицу объема двухфазной системы

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2, \quad (5)$$

где μ_i – химические потенциалы невзаимодействующих между собой фаз (отсутствие взаимного влияния фаз друг на друга (например, в приближении теории среднего поля) приводит к тому, что коэффициенты активности фаз равны 1) задаются формулами ($i = 1, 2$):

$$\mu_i(P, T, t) = \mu_{i0}(P, T, t) + k_B T \ln x_i(T, t), \quad (6)$$

$\mu_{i0}(P, T, t)$ – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз, P – давление, k_B – постоянная Больцмана. Подстановка (6) в (5) приводит к следующему выражению для энергии Гиббса:

$$g = \mu_{10} x_1 + \mu_{20} x_2 + k_B T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = h - sT, \quad (7)$$

где $h = \mu_{10} x_1 + \mu_{20} x_2$ – энтальпия Камерлингга–Оннеса, $s = -k_B (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ – конфигурационная энтропия Больцмана.

Замена в первом равенстве (7) значений объемных долей фаз x_i через параметр порядка η по равенствам (4) приводит к энергии Гиббса вида

$$g = g_0 + \frac{1}{2} \{g_1 \eta + k_B T [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)]\}, \quad (8)$$

здесь параметры $g_0 = \frac{1}{2}(\mu_{10} + \mu_{20} - 2k_B T \ln 2)$, $g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}$.

Найдем экстремум энергии Гиббса (8) по аргументу η , которому отвечает локально-равновесное значение параметра порядка

$$\left. \left(\frac{dg}{d\eta} \right) \right|_{\eta=\eta_0} = 0 \Rightarrow g_1 + k_B T \ln \left(\frac{1 + \eta_0}{1 - \eta_0} \right) = 0 \Rightarrow \eta_0(T, t) = -\text{th} \left(\frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right). \quad (9)$$

Следовательно, равновесная доля кристаллической фазы

$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[1 - \text{th} \left(\frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right) \right], \quad (10)$$

а скорость изменения по температуре

$$v_1(T, t) = \frac{dx_1}{dT} = \frac{x_1(1-x_1)}{k_B T^2} \left(g_1 - T \frac{dg_1}{dT} \right). \quad (11)$$

При протекании фазового перехода в неравновесной среде параметр $g_1/(2k_B) = f(T, t)$ запишем в виде ряда Тейлора с ограничением линейными членами

$$f(T, t) = f(T_x, t_x) + \frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial T} (T - T_x) + \frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial t} (t - t_x), \quad (12)$$

где T_x и t_x – соответственно температура и время, при которых на графиках функции $x_1(T, t)$, описывающих объемную долю кристаллической фазы, имеется точка перегиба. При этих значениях указанных величин соответствующие скорости изменения функции x_1 по температуре и времени имеют максимумы.

Так как при фиксированном давлении разность стандартных значений химических потенциалов фаз связана с теплотой фазового перехода и его температурой, разложение (12) представляет собой линейный закон изменения теплоты фазового перехода первого рода по температуре и времени. Это приводит к тому, что фазовый переход первого рода происходит в определенных температурных и временных диапазонах, что позволяет говорить о его размытости. Наличие таких диапазонов, по-видимому, связано с устойчивостью системы по отношению к бесконечно малым или конечным флуктуациям плотности частиц вблизи зародышей кристаллической фазы, приводящим к изменению размеров кристаллитов.

В силу того, что металлическое стекло представляет собой замороженное метастабильное состояние сплава, это состояние находится в границах абсолютной и относительной устойчивости по отношению к внешним изменениям. Поэтому наличие температурного гистерезиса можно объяснить следующим образом. При достижении температуры стеклования (за счет высокой

скорости охлаждения) аморфная матрица переходит из жидкого состояния в твердое, когда система приближается к границе абсолютной неустойчивости. Обратный переход (при нагреве металлического стекла) наблюдается при более высокой температуре, так как требуется время для прогрева материала и достижения системой границы относительной устойчивости.

Предложенная простейшая термодинамическая модель и ее проверка на массиве экспериментальных данных по металлическому стеклу $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (см. ниже) позволяют утверждать, что формулы (10)–(12) являются предельными соотношениями, к которым должны стремиться решения кинетических уравнений.

Для сравнения экспериментальных данных с формулами (10)–(12) представим аргумент $g_1/(2k_B T) = f(T, t)/T$ в виде

$$\frac{g_1}{2k_B T} = a \left(\frac{T_x}{T} - 1 \right) + b \frac{T_x t_x}{T} \left(\frac{t}{t_x} - 1 \right) + c \frac{T_x}{T}, \quad (13)$$

где $a = -\frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial T}$; $b T_x = \frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial t}$; $c T_x = f(T_x, t_x)$. Рассмотрим два типа протекания кристаллизации.

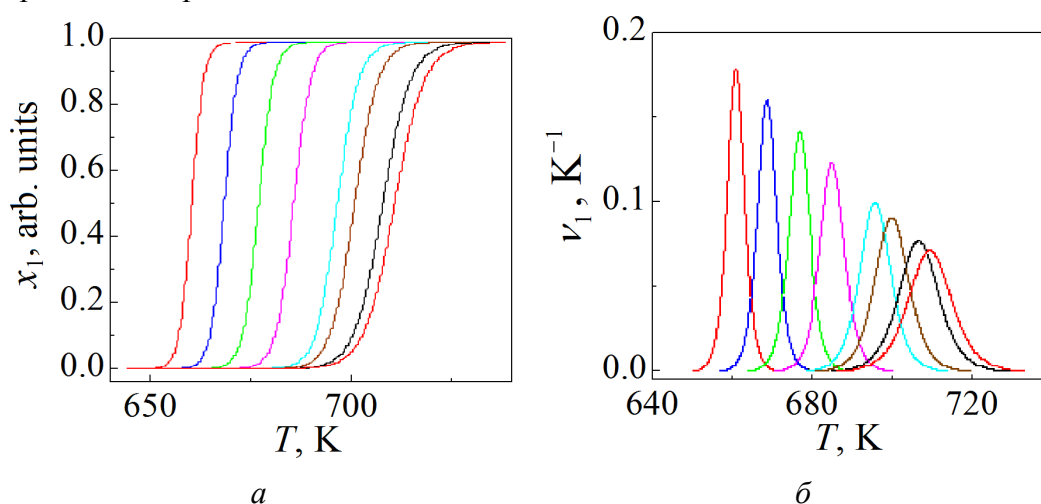


Рис. 1. Зависимость объемной доли кристаллической фазы (а) и скорости ее изменения (б) от температуры при различных скоростях нагрева q , K/min: значения соответствуют кривым (слева направо) – 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200

Тун 1: $a = a(q)$ (q – скорость нагрева с единицей измерения K/min); $b = 0$; $c = 0$. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными показывает, что температура

$$T_x(q) = (641.72 \pm 2) + 28.8 \log(q), \quad (14)$$

а параметр

$$a(q) = 286.584 - 80.64 \log(q). \quad (15)$$

Значения q и a приведены в табл. 1.

Таблица 1

q	5	10	20	40	80	120	160	200
a	231.219	206.944	182.669	158.394	134.119	119.919	109.844	102.029

На рис. 1,*a* показаны расчетные кривые для объемной доли кристаллической фазы при различных скоростях нагрева аморфного материала, а на рис. 1,*б* – ее температурная скорость изменения. Сравнение теоретических и экспериментальных кривых для металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при скорости нагрева $q = 120 \text{ K/min}$ представлено на рис. 2.

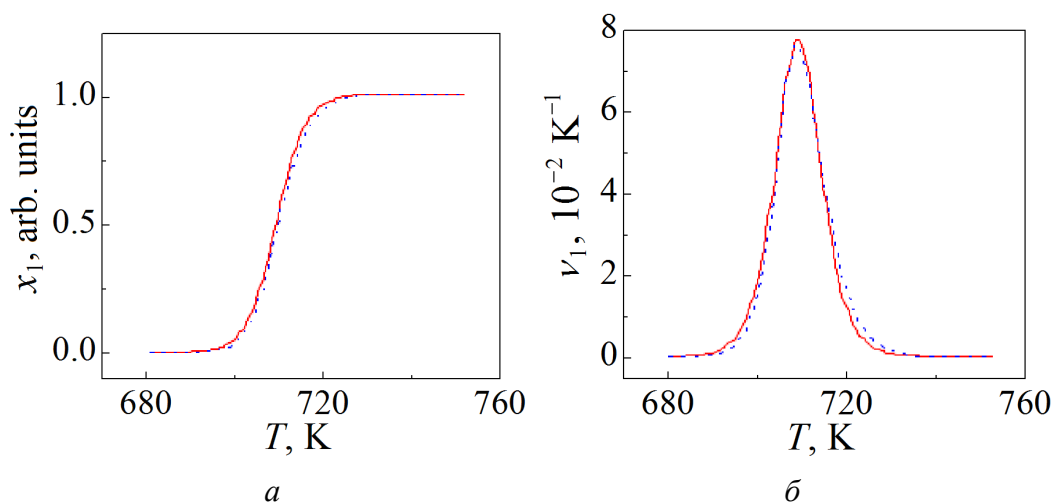


Рис. 2. Температурные зависимости объемной доли кристаллической фазы в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (*a*) и скорости ее изменения (*б*) при $q = 120 \text{ K/min}$: сплошные линии – теория, штриховые – эксперимент

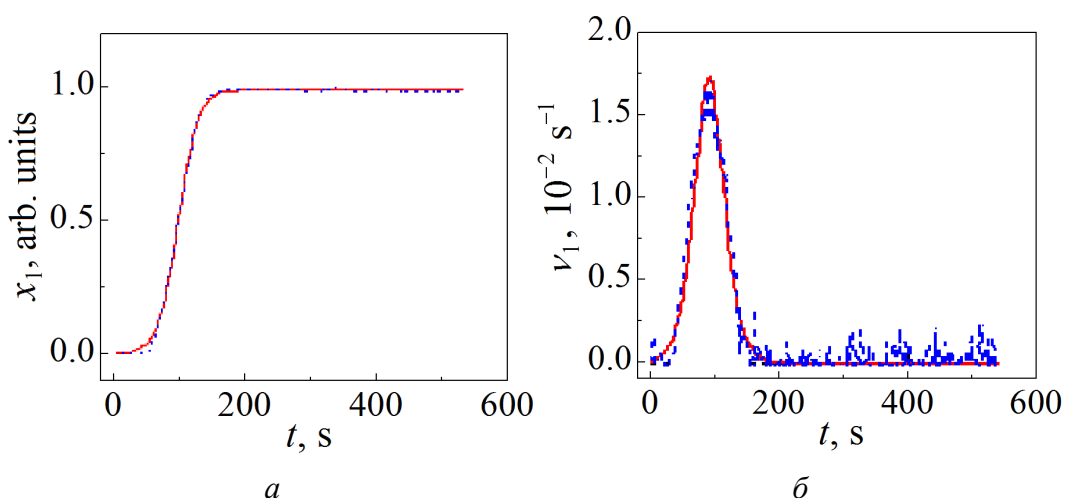


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (штриховые линии) и теоретических (сплошные) зависимостей объемной доли кристаллической фазы (*a*) и скорости ее изменения (*б*) от времени в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при $T = 662 \text{ K}$

Тун 2: $a = 0$; $b \neq 0$; $c = 0$. При «изотермической» кристаллизации фазовый переход происходит по истечении определенного промежутка времени. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными показано на рис. 3 (параметр $b_1 = b \frac{T_x t_x}{T_0} = -3.1$, T_0 – температура выдержки при

«изотермической» кристаллизации, время $t_x = 96$ s).

Из рис. 2 и 3 видно, что модель адекватно описывает температурно-временные зависимости объемной доли кристаллической фазы, т.е. является математическим отображением тех процессов, которые протекают в аморфном материале.

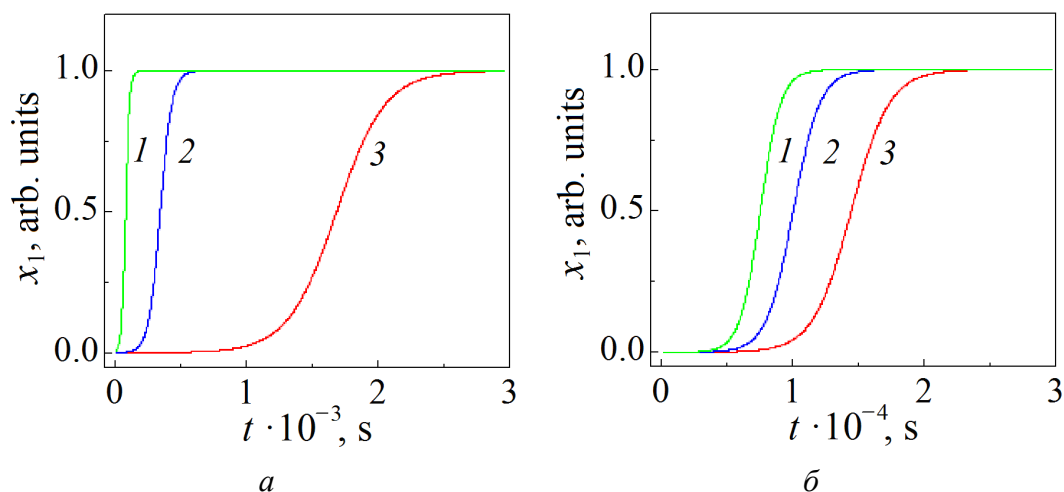


Рис. 4. Кристаллизационные кривые при различных температурах выдержки материала T , К: а: 1 – 662, 2 – 649, 3 – 633; б: 1 – 622, 2 – 619, 3 – 617

На рис. 4 приведены теоретические кривые, которые совпадают с экспериментальными данными при различных температурах выдержки материала. Как видим, с ростом температуры выдержки материала время кристаллизации уменьшается. Параметры модели представлены в табл. 2. Параметр b_1 связан с температурой выдержки T_0 соотношением

$$b_1 = 0.0431T_0 - 31.64. \quad (16)$$

Таблица 2

T_0 , К	t_x , s	b_1
617	14500	-5.06
619	10100	-5.0
622	7600	-4.9
633	1700	-4.35
649	360	-3.66
662	96	-3.1

Проведенное теоретическое исследование металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ позволило получить целый ряд соотношений, полезных для прогнозирования поведения аморфного сплава в зависимости от скорости нагрева материала и температуры выдержки при «изотермической» кристаллизации. Представленная термодинамическая модель, несмотря на феноменологический характер параметров модели a , b и c , может использоваться наряду с классическими моделями Колмогорова [9], Джонсона и Мэла [10] и Аврами [11] (модель КДМА).

3. Выводы

1. Предложенная термодинамическая модель качественно и количественно верно описывает экспериментальные массивы данных по кристаллизации в метглассе $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при изменении как температуры, так и времени.

2. Установлены линейные зависимости параметров модели от характеристик, которые определяют процесс кристаллизации.

3. Теоретические расчеты подтверждают выводы работ [3,4], в которых показано линейное возрастание ширины фазового перехода в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при увеличении скорости нагрева от 5 до 200 K/min или с понижением температуры выдержки аморфного сплава при «изотермической» кристаллизации.

Автор искренне признателен д-ру ф.-м. н. В.И. Ткачу за предоставленные экспериментальные данные по аморфному сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

1. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
2. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
3. О.В. Коваленко, С.Г. Рассолов, ФТВД **28**, № 1, 76 (2018).
4. S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov, J. of Alloys and Compounds (2018); DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.059.
5. Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич, Физика размытых фазовых переходов, РГУ, Ростов-на-Дону (1983).
6. С.А. Алиев, Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках, Элм, Баку (2007).
7. П.Е. Львов, В.В. Светухин, ФТТ **59**, 345 (2017).
8. П.Е. Львов, В.В. Светухин, ФТТ **59**, 2425 (2017).
9. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. № 3, 355 (1937).
10. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).
11. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).

S.V. Terekhov

THERMODYNAMIC MODEL OF A BLURRED PHASE TRANSITION IN THE $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ METAL GLASS

The simplest thermodynamic model of a locally equilibrium area of a non-equilibrium system (the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass) is considered. The amorphous alloy is interpreted as combination of two co-existing condensed phases characterized by negligible free volume, as compared to the whole volume of the system. So, the free volume can be ignored when formulating the model. The thermal and temporal changes in the volume ratio of the crystalline phase in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ alloy are analyzed. It is shown that in the case of thermal change in the volume ratio of the crystalline phase, the model parameters depend on the rates of heating of the amorphous alloy. The compliance of theoretical concepts and experimental data is demonstrated for the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass.

Keywords: Gibbs energy, chemical potential, temperature, time, order parameter, volume ratio, phase, metal glass

Fig. 1. Temperature dependence of the volume ratio of the crystalline phase (a) and the rate of the change (δ) at varied heating rate q , K/min: the values are related to the curves (from left to right) 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200

Fig. 2. Temperature dependences of the volume ratio of the crystalline phase in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass (a) and the rate of the change (δ) at $q = 120$ K/min: the theory and the experiment are marked by solid and dashed lines, respectively

Fig. 3. Comparison of the experimental (dashed lines) and theoretical (solid lines) time dependences of the volume ratio of the crystalline phase (a) and the rate of the change (δ) in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass at $T = 662$ K

Fig. 4. Crystallization curves at the varied annealing temperatures T , K: a : 1 – 662, 2 – 649, 3 – 633; δ : 1 – 622, 2 – 619, 3 – 617