

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

С.В. Терехов¹, В.Д. Запорожец²

ГРАНИЦЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМОРФНОГО МАТЕРИАЛА I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ В ПРИБЛИЖЕНИИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 18 июня 2019 года

При использовании ранее установленных зависимостей модельных параметров от скорости прогрева образца построена поверхность кристаллизации, т.е. график зависимости объемной доли кристаллитов от температуры и скорости прогрева. В приближении среднего поля исследована термическая устойчивость аморфного материала. Показано существование «диффузионной» спинодали (спинодали упорядочения), лежащей в области метастабильных фазовых состояний. Существование спинодали объяснено неустойчивостью метастабильной фазы по отношению к изменению параметра порядка в определенном интервале значений. При этом возможна реализация такого феномена, как самосборка фазовых областей в результате «восходящей» диффузии. Ее появление связано с тем, что эффективный коэффициент диффузии может стать отрицательной величиной. Установлено, что приближения среднего поля недостаточно для определения вида границы абсолютной неустойчивости.

Ключевые слова: аморфный материал, параметр порядка, химический потенциал, взаимодействие фаз, энергия Гиббса, кривые устойчивости

Введение

Аморфные материалы обладают уникальными свойствами [1]: механическими [2–5], электрическими и магнитными [6–9], тепловыми [10–14], коррозионными и другими. Многие сплавы, не имеющие кристаллической структуры:

- обладают повышенной механической твердостью и высокой прочностью при растяжении;
- имеют большое удельное сопротивление и высокую магнитную индукцию;
- отличаются потерями на вихревые токи в аморфных ферромагнетиках, в 20 раз меньшими, чем в текстурованных листах трансформаторной стали;
- характеризуются почти нулевым коэффициентом теплового расширения.

Эти свойства возникают ввиду отсутствия дальнего порядка в расположении атомов (следовательно, нет и кристаллической анизотропии), наличия границ зерен и других дефектов структуры, которые наблюдаются в поли-

кристаллических сплавах. Развитие методов получения неупорядоченных структур привело к появлению объемно-аморфных систем. На практике они применяются в качестве конструкционных и магнитомягких материалов. Из них изготавливают корпуса мобильных телефонов и часов, спортивный инвентарь, сердечники трансформаторов, головки магнитной записи и т.п.

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является термическая и временная устойчивость аморфных сплавов [14–17]. Она возникла в связи с необходимостью стабильной работы изделий из этих сплавов, каждый из которых имеет свой диапазон рабочих температур. Во многих аморфных материалах на основе железа, кобальта и никеля кристаллизация происходит в течение нескольких минут при температуре порядка 700 К (приблизительно половина температуры плавления). Срок работы изделия увеличивается до нескольких лет, если оно эксплуатируется при температурах не выше 300 К. Поэтому определение границ стабильности аморфных материалов представляет практический и научный интерес.

В работах [18,19] были исследованы термодинамические модели аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и продемонстрирована адекватность теоретических результатов массиву экспериментальных данных [20]. Автором [21] (с учетом результатов [18]) было получено выражение для объемной доли кристаллитов $x_1 = V_1/V$ (V_1 – объем, занятый кристаллической фазой, V – объем системы) вида

$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[1 - \text{th} \left(a(q) \frac{T - T_x(q)}{T} \right) \right], \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, а параметры модели $a(q)$ и $T_x(q)$ (T_x – температура достижения максимальной скорости кристаллизации) связаны со скоростью нагрева образца q соотношениями

$$a(q) = -287.584 + 80.64 \lg(q), \quad (2)$$

$$T_x(q) = 603.5 + 44.6 \sqrt[6]{q}. \quad (3)$$

Формулы (1)–(3) позволяют построить поверхность кристаллизации сплава, показанную на рис. 1.

Поверхность кристаллизации дает возможность проследить изменения в кристаллизующемся сплаве, например, при изменении скорости прогрева материала. Это особенно важно для понимания того, как будет работать изделие при изменяющихся погодных условиях. Однако более полную информацию о поведении аморфного материала можно получить при установлении границ устойчивости сплава. Поэтому целью данной работы является исследование стабильности неупорядоченной системы и определение границ ее устойчивости по отношению к изменениям параметра порядка η при учете парного взаимного влияния локально-равновесных областей.

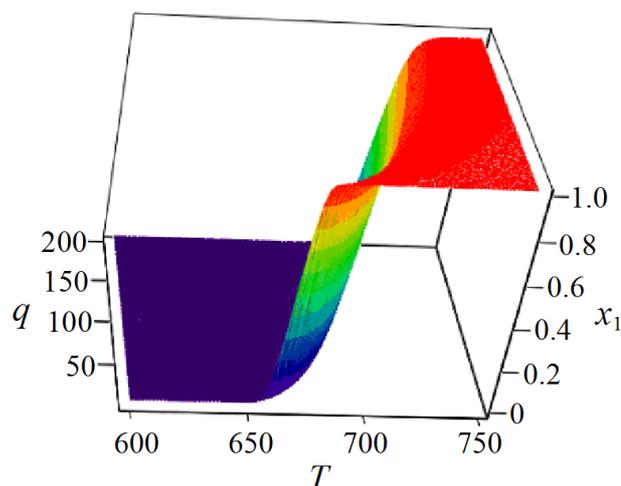


Рис. 1. Поверхность, описывающая зависимость объемной доли кристаллической фазы x_1 в зависимости от температуры T и скорости нагрева q образца

1. Описание аморфной среды в приближении среднего поля

Предположим, что система разбита на локально-равновесные области двух видов: одни состоят из кристаллитов, а другие определяют аморфную матрицу образца. Области оказывают влияние друг на друга за счет обмена частицами, энергией и энтропией, так как являются синергетическими системами [22]. В рамках модели [18,21] взаимодействие фаз аморфной системы учтем в приближении теории среднего поля (модель регулярных растворов, теория Горского–Брэгга–Вильямса, см., напр., [23]).

Энергию Гиббса в расчете на единицу объема запишем в виде

$$g = W_0 + W_1\eta - \frac{W_2}{2}\eta^2 + \theta[(1+\eta)\ln(1+\eta) + (1-\eta)\ln(1-\eta)], \quad (4)$$

где коэффициенты W_0 – энергия Гиббса полностью неупорядоченной среды (т.е. при $\eta = 0$); W_1 – энергия, связанная как с влиянием внешней среды на фазы системы, так и с их взаимным воздействием; W_2 – энергия упорядочения в приближении попарного влияния локальных областей друг на друга; $\theta = k_B T$, k_B – постоянная Больцмана.

Экстремумы функции (4) удовлетворяют уравнению

$$W_1 - W_2\eta + \theta \ln\left(\frac{1+\eta}{1-\eta}\right) = 0, \quad (5)$$

которое после несложных преобразований можно записать в виде

$$\text{th}\left(\frac{W_2\eta - W_1}{2\theta}\right) = \eta. \quad (6)$$

При значении параметра $W_2 = 0$ и отсутствии взаимодействия фаз уравнение (6) переходит в формулу (9) работы [18], а при $W_1 = 0$ имеет очевидный тривиальный корень $\eta = 0$.

При положительных значениях энергии упорядочения W_2 выделенная локально-равновесная область, вещество которой находится в определенной фазе, будет стремиться окружить себя подобными локально-равновесными областями. Этот процесс должен приводить к распаду всей системы на фазы с образованием их механической смеси. При отрицательных величинах энергии W_2 выделенная локально-равновесная область окружает себя областями с иной фазой, что приводит к наноструктурированию образца.

Введем новую переменную $z = \frac{W_2\eta - W_1}{2\theta}$ и перепишем (6) в виде

$$\text{th}z = k_1z + k_2, \quad (7)$$

где $k_1 = 2\theta/W_2$ и $k_2 = W_1/W_2$. Решение уравнения (7) сводится к поиску точки пересечения прямой $y(z) = k_1z + k_2$ с графиком функции $y(z) = \text{th}z$. На рис. 2 показаны левая $y(z) = \text{th}z$ и правая $y(z) = k_1z + k_2$ части уравнения (7) при положительной или отрицательной энергии упорядочения фаз W_2 .

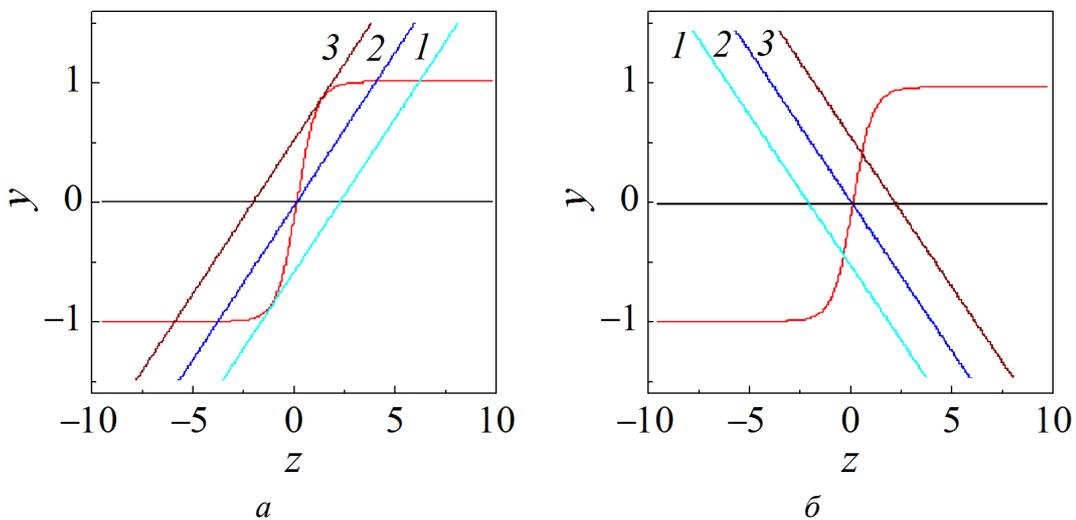


Рис. 2. Нахождение значения параметра порядка η при положительной (а) и отрицательной (б) величинах энергии упорядочения W_2 и различных значениях коэффициентов: $k_1 = 0.25$ (а) и -0.25 (б); $k_2 = -0.55$ (1), 0.0 (2) и 0.55 (3); красная линия – график функции $y(z) = \text{th}z$

Из рис. 2,а видно, что при фиксированном коэффициенте $k_1 = 0.25$ и:

- 1) $|k_2| > 0.55$ любая локально-равновесная область находится в одном фазовом состоянии, определяемом знаком этого коэффициента (при $k_2 < -0.55$ область находится в фазе 1, при $k_2 > 0.55$ – в фазе 2);
- 2) $|k_2| \leq 0.55$ в системе наблюдаются локально-равновесные области как в чистых, так и в смешанных фазовых состояниях с различными фазовыми составами.

Рис. 2,б ($k_1 = -0.25$) демонстрирует существование систем только со смешанными фазовыми состояниями, если значения параметра k_2 принадлежат интервалу $[-1.55; 1.55]$. За пределами этого интервала любая локально-равновесная область находится или в фазе 1 ($k_2 > 0.55$), или в фазе 2 ($k_2 < -0.55$).

2. «Диффузионная» спинопаль (спинопаль упорядочения)

Согласно модельным представлениям [23] коэффициент эффективной диффузии пропорционален второй производной от энергии Гиббса по параметру порядка. Если этот коэффициент становится отрицательным в некотором диапазоне значений параметра порядка, то в системе наблюдается «восходящая» диффузия, т.е. одинаковые области стремятся к объединению. Это явление может приводить к самосборке структур в образце. Поэтому вычислим вторую производную от энергии Гиббса (4) и приравняем ее к нулю

$$-W_2 + \theta \left(\frac{1}{1+\eta} + \frac{1}{1-\eta} \right) = 0. \quad (8)$$

Уравнение (8) определяет границу устойчивости аморфного материала по отношению к случайным флуктуациям параметра порядка. Кривую, которая описывается уравнением (8), назовем «диффузионной» спинопалью или спинопалью упорядочения.

Преобразуем (8) к виду

$$\tau = 1 - \eta^2, \quad (9)$$

где $\tau = 2\theta/W_2$ является положительной величиной только тогда, когда энергия упорядочения W_2 положительна. Кривая (9) представляет собой параболу с ветвями, направленными вниз, а ее максимум находится в точке ($\eta = 0, T_x$). Она разделяет область метастабильных состояний на области, прилегающие к зоне абсолютной неустойчивости системы (пространство под параболой), и области, граничащие с бинопалью упорядочения (пространство над параболой и под бинопалью упорядочения, рис. 3).

Бинопаль отделяет метастабильные фазовые состояния от устойчивых. Если кристаллизация аморфного материала описывается уравнением (1), то энергию W_1 можно представить по формуле вида (50) из [21]:

$$W_1 = -2a(\theta - \theta_x), \quad (10)$$

здесь $\theta_x = k_B T_x$. Полагая $W_2 = 2\theta_x$, получим из (5) для бинопали уравнение

$$\tau = \frac{a - \eta}{a - 0.5 \ln \left(\frac{1+\eta}{1-\eta} \right)}. \quad (11)$$

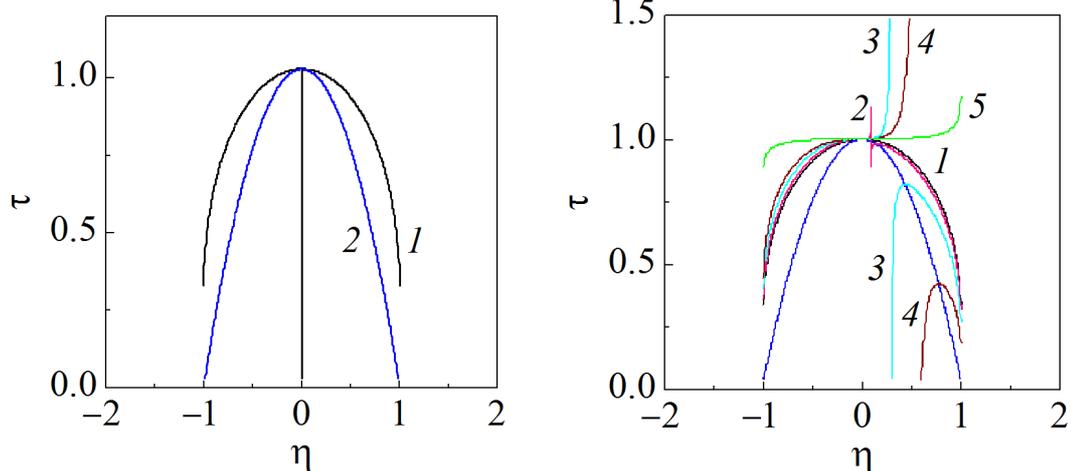


Рис. 3. Бинодаль (кривая 1) и «диффузионная» спинодаль (кривая 2) в модели среднего поля при $a = 2 \cdot 10^{-6}$

Рис. 4. Изменение вида бинодали при вариации параметра a : 1 – $2 \cdot 10^{-6}$, 2 – $9 \cdot 10^{-2}$, 3 – 0.3, 4 – 0.6, 5 – 15.0

«Диффузионная» спинодаль отличается от истинной кривой абсолютной неустойчивости тем, что:

- в области под кривой наблюдается «восходящая» диффузия;
- в состояниях, которые характеризуются точками этой спинодали, частицы малоподвижны, так как обращаются в нуль эффективные коэффициенты диффузии;
- над спинодалью диффузия происходит по классическим законам Фика, однако при приближении термодинамической системы к состояниям вблизи «диффузионной» спинодали коэффициенты самодиффузии компонентов материала могут различаться по порядку величины.

При учете только парных взаимодействий фаз вид бинодали зависит от количественного значения параметра a (рис. 4). С его увеличением происходит разрыв бинодали по резонансному типу, так как в нуль обращается знаменатель дроби в формуле (11).

Отметим, что аморфная ветвь бинодали (на рис. 4 – это левая область от 0 по аргументу η) при изменении параметра a от $2 \cdot 10^{-6}$ до 0.6 практически не изменяется. Максимум кристаллической ветви перемещается по «диффузионной» спинодали и уменьшается по величине. При достаточно больших значениях параметра a бинодаль вырождается в кубическую параболу с прямолинейным участком на интервале изменения параметра порядка η . Это означает, что различным степеням упорядочения будет соответствовать одна и та же температура T_x .

Для нахождения вида границы абсолютной неустойчивости нужно вычислить третью производную от выражения (4) или первую производную от соотношения (8), что приводит к нулевому значению температуры. Таким

образом, учет парных взаимодействий локально-равновесных областей с различными фазовыми состояниями недостаточен для установления формы истинной спинодали упорядочения.

Заключение

Развитие модельных представлений об аморфных материалах позволяет установить зависимости параметров модели от скорости прогрева образца и описать экспериментальный массив данных по объемной доле кристаллитов в системе. Полученные формулы были применены для построения поверхности кристаллизации, т.е. зависимости объемной доли кристаллической фазы от температуры и скорости прогрева. С целью установления вида кривых устойчивости аморфного материала было проведено его исследование в приближении среднего поля. Были получены уравнения бинодали и «диффузионной» спинодали, которая лежит в области метастабильных фазовых состояний. Если эффективный коэффициент диффузии становится отрицательной величиной в некотором интервале изменения параметра порядка, то возможным становится явление самосборки структур ввиду феномена «восходящей» диффузии. Для нахождения вида кривой абсолютной неустойчивости необходимо учитывать взаимодействие трех и более локально-равновесных областей с различными фазовыми состояниями.

1. *И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин*, УФН **160**, №9, 75 (1990).
2. *А.М. Глейзер, Б.В. Молотиллов*, Структура и механические свойства аморфных сплавов, Металлургия, Москва (1992).
3. *Г. Абросимова, А. Аронин, О. Баркалов, Д. Матвеев, О. Рыбченко, В. Маслов, В. Ткач*, ФТТ **53**, 215 (2011).
4. *О.И. Баркалов*, Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Институт ФТТ РАН, Черноголовка (2002).
5. *Д.А. Калашиник, В.А. Шаповалов, И.В. Шейко, Ю.А. Никитенко, В.В. Якуша*, Современная электрометаллургия № 3, 27 (2015).
6. *Ю.Н. Гойхенберг, В.Е. Роцин, С.И. Ильин*, Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия» № 14, вып. 16, 24 (2011).
7. *Р.А. Назипов, А.В. Митин, Н.А. Зюзин*, Учен. зап. Казан. гос. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки **147**, № 2, 80 (2005).
8. *Т.Р. Чуева*, Дис. ... канд. техн. наук, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва (2014).
9. *Е.Е. Шалыгина, В.В. Молоканов, М.А. Комарова*, ЖЭТФ **122**, 593 (2002).
10. *С.Ф. Забелин, В.А. Зеленский*, Ученые записки ЗабГГПУ. Сер. Физика, математика, техника, технология № 3, 62 (2012).
11. *В.А. Хоник*, Новые материалы электронной техники: сб. научных трудов, ВПИ, Воронеж (1983), с. 35–39.
12. *В.А. Хоник, В.А. Зеленский*, ФММ **67**, № 1, 192 (1989).
13. *С.Б. Ломов, Т.В. Соколова, М.Ю. Малькова, А.Н. Задиранов*, Труды ВИАМ № 2 (50), 18 (2017).
14. *А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко, В.С. Шумихин, В.А. Соловьева*, Сб. научн. тр. «Электронная микроскопия и прочность материалов», ИПМ НАНУ, Киев (2010), с. 57.

15. В.К. Носенко, Е.А. Сегиды, А.А. Назаренко, В.В. Максимов, Е.А. Свиридова, С.А. Костыря, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **11**, 57 (2013).
16. В.С. Шумихин, А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко, А.А. Беспалый, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **7**, 901 (2009).
17. А.М. Глейзер, Е.Н. Блинова, И.Е. Пермькова, А.О. Чертаева, Известия РАН. Серия физическая **79**, 1288 (2015).
18. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
19. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, № 3, 65 (2018).
20. С.В. Васильев, В.И. Парфений, Т.В. Цветков, В.И. Ткач, ФТВД **28**, № 4, 66 (2018).
21. С.В. Терехов, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
22. С.В. Терехов, В.Н. Варюхин, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко, ФТВД **27**, № 1, 103 (2017).
23. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер Донецк (2007).

S.V. Terekhov, V.D. Zaporozhets

BOUNDARIES OF THERMAL STABILITY OF AN AMORPHOUS MATERIAL. I. INTERACTION OF PHASES IN THE MEAN-FIELD APPROXIMATION

With the use of the heating rate dependences of model parameters found earlier, the surface of crystallization is built, i.e. the plot of temperature and heating rate dependent volume fraction of crystallites. Thermal stability of an amorphous material is studied in the mean-field approximation. The existence of a «diffusive» spinodal (the spinodal of ordering) in the area of metastable phase states is shown. The existence of the spinodal is explained by instability of the metastable phase with respect to the change of the order parameter within a certain interval of values. Realization of self-assembly of phase areas as a result of «ascending» diffusion becomes possible. This fact is related to that the effective coefficient of diffusion can become negative. It is found that the mean-field approximation is insufficient to establish the type of the boundary of absolute instability.

Keywords: amorphous material, order parameter, chemical potential, interaction of phases, Gibbs energy, curves of stability

Fig. 1. Surface describing the dependence of the volume fraction of crystalline phase x_1 on temperature T and speed of heating q

Fig. 2. Evaluation of order parameter η at positive (a) and negative (b) energy of ordering W_2 and varied coefficients: $k_1 = 0.25$ (a) and -0.25 (b); $k_2 = -0.55$ (1), 0.0 (2) and 0.55 (3); the red line is function $y(z) = thz$

Fig. 3. Binodal (curve 1) and «diffusive» spinodal (curve 2) in the model of the mean field at $a = 2 \cdot 10^{-6}$

Fig. 4. The type of binodal at varied a : 1 – $2 \cdot 10^{-6}$, 2 – $9 \cdot 10^{-2}$, 3 – 0.3, 4 – 0.6, 5 – 15.0