

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

С.В. Терехов

ТЕРМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

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

Статья поступила в редакцию 14 октября 2019 года

Исследовано влияние изменений температуры на состояние металлических стекол. Найдены полиномиальные аппроксимации температуры T_x и скорости кристаллизации v_x в зависимости от скорости нагрева образца q для аморфных сплавов $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ и $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$. Показано, что в случае второго сплава, для которого были рассчитаны объемная доля кристаллической фазы и скорости кристаллизации для диапазона скоростей нагрева от 5 до 200 K/min, зависимость v_x от $\ln q$ носит нелинейный характер в отличие от других характеристик. Продемонстрирована адекватность применяемой модели для описания моно- и мультстадийной кристаллизации. Проведен расчет температурных изменений объема образца при стекловании расплава и нагреве металлического стекла. Показано, что охлаждение расплава со сравнительно малыми (менее 0.05 K/min) или большими (более 1200 K/min) скоростями приводит к замене излома на указанной прямой на плавный переход от прямой переохлажденной жидкости к прямой стекла. Нагрев металлического стекла со скоростями более 500 K/min вызывает значительное расширение температурного интервала осуществления фазового перехода. Установлена связь плотности поверхностной энергии с температурой и объемной долей кристаллической фазы в ее зародыше.

Ключевые слова: металлическое стекло, фаза, объемная доля, скорость кристаллизации, энергия Гиббса, химический потенциал, температура

Введение

Металлические стекла получают, например, способом спиннингования жидкого расплава без добавления или с добавлением в исходный состав шихты аморфизаторов (металлоидов В, С, Р, Si). Так, добавка около 20 at.% этих элементов позволяет получать металлические стекла на основе железа: $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$, $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$, $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ и др. Отметим, что сверхбыстрая ($\sim 10^6$ K/s) закалка вызывает изменение тепловых и других характеристик системы. Ближний порядок в расположении частиц в жидком расплаве, подвергнутом быстрому охлаждению, сохраняется в металлическом стекле, что отличает его от полностью неупорядоченного расположения атомов в аморфном сплаве, полученном по схеме пар–твердое тело. Обратный процесс нагрева металлического стекла приводит к зарождению и росту кристаллов.

В этой связи в работах [1–3] были развиты термодинамические и кинетические представления о сосуществовании двух фаз в исследуемом образце. В частности, были получены зависимости объемной доли $x_1(T, q)$ фазы 1 от температуры T (по шкале Кельвина) и скорости внешнего воздействия q (K/min)

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

где $x_1(T, q) = V_1(T) / V(T)$, $V_1(T)$ – объем фазы 1, $V(T)$ – объем образца,

$$a(q) = -2T_x(q)v_x(q) \quad (2)$$

– параметр модели [1], определяющий количество теплоты ΔQ , выделяемое образцом в стандартных условиях при изменении его температуры на величину ΔT , $T_x(q)$ – температура, при которой наблюдается максимум скорости изменения объемной доли $v_x(q) = dx_1 / dT$.

При температурах выше равновесной температуры плавления T_m объем жидкого расплава в процессе охлаждения уменьшается по известному закону (см., напр., [4, с. 13]):

$$V(T) = V_0 [1 + \alpha(T - T_0)], \quad (3)$$

где $V_0 = V(T_0)$ – объем расплава при температуре T_0 , α – коэффициент объемного расширения системы. Кристаллизация расплава при атмосферном давлении и комнатной температуре сопровождается тем фактом, что при достижении температуры плавления T_m объем системы скачком уменьшается до значения объема кристаллической фазы. Дополнительное внешнее охлаждение расплава приводит к возникновению состояния переохлажденной жидкости, температурный интервал существования которой находится ниже T_m . При достижении температуры стеклования T_g на прямой, построенной по формуле (3), наблюдается точка излома [5, с. 75, рис. 2.16], после которой прямая изменяет свой угол наклона к температурной оси. Если скорость стеклования мала, то вместо излома наблюдается плавный переход от указанной прямой к прямой изменения объема стекла. Следовательно, в метастабильном состоянии коэффициент объемного расширения α системы, содержащей две или более фаз, зависит от температуры и фазового состава.

Целью данной работы является теоретическое исследование температурных изменений ряда параметров и характеристик состояния двухфазной системы: параметров образца и его теоретической модели; моно- и мультистадийности процесса кристаллизации; объема $V(T)$; температуры поверхности раздела упорядоченной и материнской фаз.

1. Параметры теоретической модели для металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$

Предложенная в [1] простейшая термодинамическая модель «размытых» фазовых переходов проверялась на массивах экспериментальных данных [6–8], полу-

ченных при исследовании металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Экспериментальные значения точки, в которой наблюдается максимальная скорость кристаллизации образца $v_x(q) = dx_1/dT$ при температуре T_x , были аппроксимированы полиномами (рис. 1):

$$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6: T_x = 664.7 + 13 \cdot z, v_x = 0.167 - 0.028 \cdot z;$$

$$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6: T_x = 725.7 + 9.3 \cdot z, v_x = 0.373 - 0.058 \cdot z^2 + 0.025 \cdot z^3 - 0.008 \cdot z^4 + 0.001 \cdot z^5,$$

где аргумент z связан со скоростью нагрева образца соотношением $z = \ln q - 1.9$. Из рис. 1 видно, что представленные сплавы существенно различаются характером изменения величин $v_x(q)$ при повышении скорости q . Это связано с заменой атомов никеля на атомы кобальта, которые не только имеют больший объем [9, с. 70], но и отличаются электронными свойствами, которые подвержены температурным изменениям, оказывающим влияние на термическую устойчивость металлического стекла.

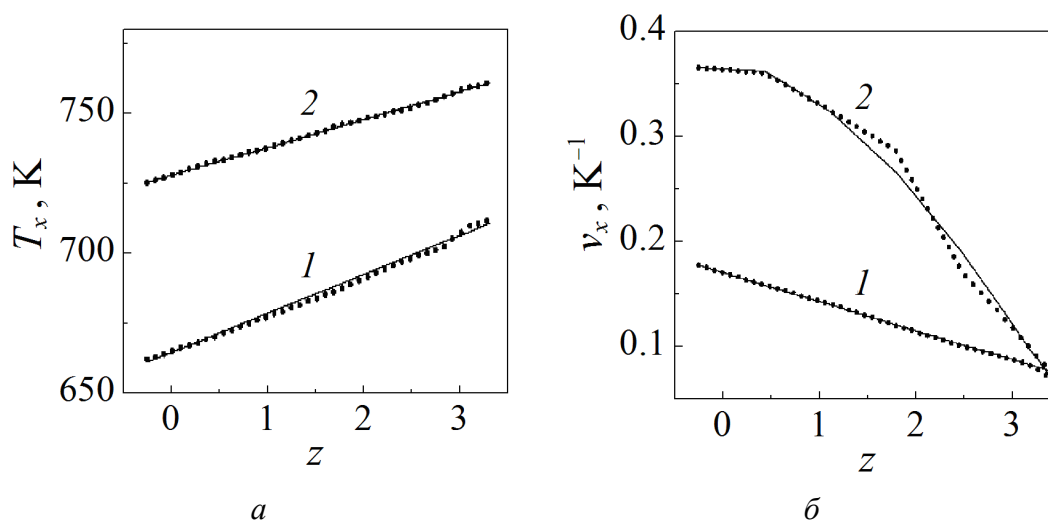


Рис. 1. Зависимости температуры T_x (а) и максимальной скорости кристаллизации v_x (б) от скорости нагрева q ($z = \ln q - 1.9$) для образцов неупорядоченных сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (кривые 1) и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (кривые 2): точки – эксперимент, сплошные линии – аппроксимация

Такой же нелинейный характер для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ демонстрирует зависимость от скорости теоретического параметра $a(q)$, который вычислялся по формуле (2) и экспериментальным значениям $T_x(q)$ и $v_x(q)$. Для указанных металлических стекол параметры модели были аппроксимированы функциями:

$$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6: a(q) = 221.6 - 36 \cdot z;$$

$$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6: a(q) = 536.0 - 55.0 \cdot z^2 + 35.0 \cdot z^3 - 20.0 \cdot z^4 + 3.3 \cdot z^5.$$

2. Объемная доля кристаллической фазы $x_1(T, q)$ и скорость кристаллизации $v_x(T, q)$

Установленные аппроксимации параметров теоретической модели позволяют вычислить объемную долю кристаллической фазы $x_1(T, q)$ (формула (1)) и скорость кристаллизации $v_x(T, q)$ при произвольных значениях величины q . На рис. 2 показаны температурные кривые для этих характеристик металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при различных скоростях нагрева образца (аналогичные данные для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ приведены в работе [1, с. 57, рис. 1]).

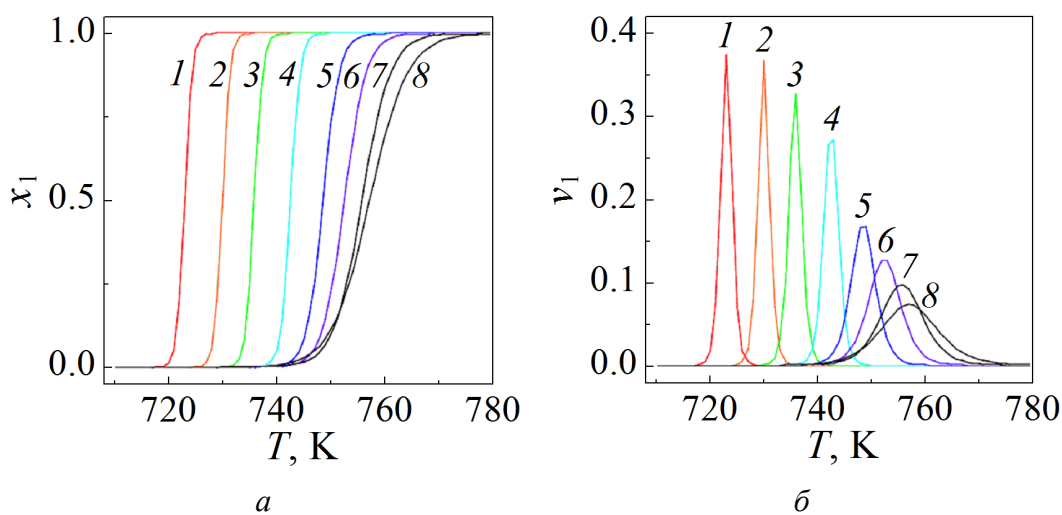


Рис. 2. Температурные зависимости объемной доли x_1 (а) и ее первой производной v_1 (б) для кристаллической фазы в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при различных скоростях нагрева образца q , К/мин: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 40, 5 – 80, 6 – 120, 7 – 160, 8 – 200

Из рис. 2 видно, что увеличение скорости нагрева образца металлического стекла приводит к уширению температурного интервала кристаллизации, уменьшению максимума скорости кристаллизации и вытягиванию ее графика вдоль температурной оси, так как площадь под кривой должна всегда равняться единице в силу того, что предельное значение объемной доли кристаллической фазы равно единице.

3. Мультистадийная кристаллизация металлических стекол

Кристаллизация металлических стекол сопровождается не только выделением теплоты фазового перехода, но и другими перекрестными кинетическими процессами с тепловыми эффектами [10] (термодиффузия, экзотермические химические реакции, изменения структуры и состава материнской фазы в окрестности растущего зародыша, рост кристаллитов разной химической природы и т.д.).

Эти феномены проявляются как на графике зависимости $x_1(T)$ в виде наклона горизонтальных участков («ступеней») или их отсутствия, так и на

экспериментальных кривых, полученных методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), в виде наложения пиков выделенной теплоты при протекании различных конкурирующих между собой процессов, асимметрии пиков или ненулевого фона термограммы. В этой связи затруднительно определять по термограмме не только количество кристаллических фаз, но и число стадий кристаллизации аморфного сплава.

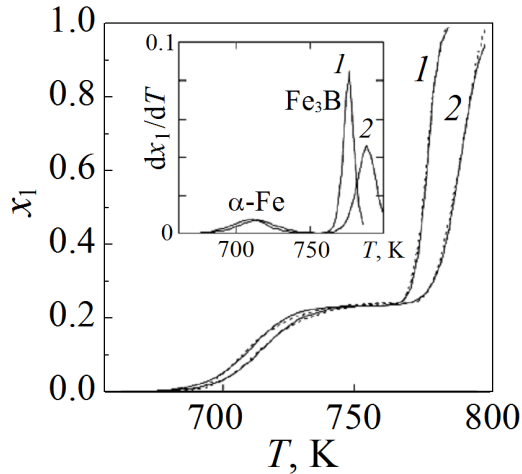


Рис. 3. Зависимость объемной доли кристаллической фазы (на вставке – изменение ее первой производной) от температуры в аморфном сплаве $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ при скоростях нагрева образца $q = 10$ (1) и 40 (2) K/min (сплошные кривые – теория, штриховые – эксперимент)

Предположим, что теплота H_k , выделяющаяся в ходе изменения параметра порядка, пропорциональна скорости $v_k = dx_k / dT$ процесса k :

$$H_k = A_k v_k, \quad (4)$$

здесь A_k – коэффициенты пропорциональности. Выполнив нормировку суммарного теплового эффекта на величину $A = \sum_k A_k$, получим выражение

$$v = \sum_k c_k v_k \quad (5)$$

($v = \sum_k H_k / A$, $c_k = A_k / A$), которое после интегрирования по аргументу T

позволяет вычислять объемные доли не только отдельных кристаллических фаз, но и областей с изменяющимися параметрами порядка в целом. Представление кристаллизации в виде линейного набора процессов, изменяющих параметр порядка, позволяет описать его мультстадийность в металлических стеклах $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ [11] (рис. 3) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ [12] (рис. 4).

Сплав $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$. В работе [11] установлено, что кристаллизация в металлическом стекле $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ происходит в две стадии: вначале растут кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ (фаза α), а затем – Fe_3B (фаза β). Теоретические расчеты проводили по формулам (1) и (6) для каждого типа кристаллов:

$$x = c_1 x_{1(\alpha)} + c_2 x_{1(\beta)}, \quad (6)$$

где константы $c_1 = 0.23$ и $c_2 = 0.77$ не зависят от скорости нагрева образца q . Параметры уравнения (1) при соответствующих скоростях нагрева равны:

$$q = 10 \text{ K/min: } a_{(\alpha)} = -0.055, T_{(\alpha)} = 689 \text{ K}, a_{(\beta)} = -0.19, T_{(\beta)} = 768 \text{ K};$$

$$q = 40 \text{ K/min: } a_{(\alpha)} = -0.06, T_{(\alpha)} = 715 \text{ K}, a_{(\beta)} = -0.12, T_{(\beta)} = 790 \text{ K}.$$

На рис. 3 представлены результаты теоретического расчета (сплошные линии) и экспериментальные данные [11] (штриховые линии) двустадийной кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$. На вставке рис. 3 показаны скорости кристаллизации металлического стекла при различных скоростях нагрева образца q .

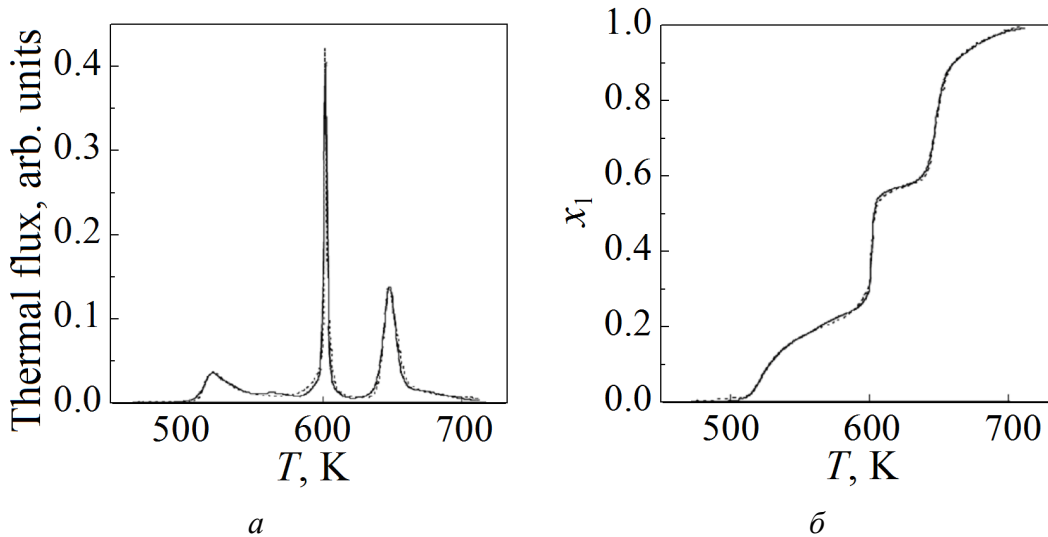


Рис. 4. Тепловой поток, измеренный с помощью ДСК (а), и график изменения объемной доли кристаллической фазы (б) в металлическом стекле $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ при скорости нагрева $q = 10 \text{ K/min}$ (сплошные кривые – теория, штриховые – эксперимент)

Сплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$. Нахождение вида кинетической кривой кристаллизации проводили путем расчета ДСК-термограммы, используя формулы (1) и (6) с учетом иных возможных тепловых эффектов. Для достаточно близкого описания термограммы было использовано ее разложение на 7 симметричных пиков вида производной по температуре от выражения (1). Коэффициенты $A_1 = 0.27, A_2 = 0.59, A_3 = 0.43, A_4 = 0.51, A_5 = 1.18, A_6 = 1.37, A_7 = 1.02$, а параметры уравнений вида (1) – $a_{(1)} = -0.16, T_{(1)} = 520 \text{ K}; a_{(2)} = -0.07, T_{(2)} = 530 \text{ K}; a_{(3)} = -0.05, T_{(3)} = 565 \text{ K}; a_{(4)} = -0.11, T_{(4)} = 600.6 \text{ K}; a_{(5)} = -0.64, T_{(5)} = 602 \text{ K}; a_{(6)} = -0.18, T_{(6)} = 648 \text{ K}; a_{(7)} = -0.03, T_{(7)} = 662 \text{ K}$. При этом объемную долю кристаллической фазы вычисляли по формуле

$$x_1(T) = \sum_{k=1}^7 c_k x_{1k}, \quad (7)$$

где константы $c_1 = 0.05$, $c_2 = 0.11$, $c_3 = 0.08$, $c_4 = 0.095$, $c_5 = 0.22$, $c_6 = 0.255$, $c_7 = 0.19$. Результат расчета термограммы ДСК представлен на рис. 4,а.

Мультистадийная кристаллизация металлического стекла $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ [12] показана на рис. 4,б в виде зависимости объемной доли упорядоченной фазы от температуры. Из рисунка видно, что «ступеньки» являются наклонными. Это свидетельствует о взаимном влиянии кристаллизующихся фаз друг на друга, а также о перекрытии пиков упорядочения на ДСК-термограмме. Отклонение участков между «ступеньками» от вертикальности указывает на «размытость» фазовых переходов и на недостаточно большую скорость нагрева образца.

4. Температурные изменения объема образца

Многолетние исследования теплового расширения металлических стекол (см., напр., [13,14]) показали, что значения их коэффициентов α в формуле (3) для различных агрегатных состояний близки по величине. С целью изучения охлаждения жидкого расплава и возникновения метастабильного состояния с наличием только ближнего порядка рассмотрим модельную систему со следующими коэффициентами расширения фаз: $\alpha_1 = 3.571 \cdot 10^{-5}$ – жидкий расплав; $\alpha_2 = 2.000 \cdot 10^{-6}$ – металлическое стекло; $\alpha_3 = 3.333 \cdot 10^{-6}$ – кристалл. Наличие фазовых переходов 1–2 или 1–3 определяется скоростью охлаждения расплава и изменяет коэффициент теплового расширения системы. Предположим, что он зависит от объемных долей фаз и задается формулой

$$\alpha(T, q) = \alpha_1 x_1(T, q) + \alpha_{2(3)} (1 - x_1(T, q)). \quad (8)$$

Вычисления проводили по формуле типа (3) с учетом (8):

$$V(T)/V_0 = k(T_g) \left[1 + \alpha(T, q) (T - T_g(q)) \right]. \quad (9)$$

Параметры теоретической модели представлены в таблице, а результаты расчета – на рис. 5,1.

Таблица

Величины для вычисления значений объема металлического стекла в зависимости от температуры при охлаждении расплава T_g и при нагреве образца T_c

| № п/п | q , К/min | T_g | T_x | v_g | v_x | $-a(q) \cdot 10^{-3}$ (расплав) | $-a(q)$ (образец) | $k(T_g)$ | $k(T_c)$ |
|-------|-------------|-------|-------|-----------------|-------|------------------------------------|----------------------|----------|----------|
| | | К | | К ⁻¹ | | | | | |
| 1* | 0.099488 | 610.0 | 2.110 | 0.285 | 2.574 | 347.231 | 0.99800 | 1.00000 | |
| 2 | 5 | 660.9 | 2.000 | 0.200 | 2.644 | 264.368 | 1.00000 | | |
| 3 | 200 | 708.9 | 1.897 | 0.020 | 2.689 | 28.355 | 1.00150 | | |
| 4 | 2500 | 741.7 | 746.7 | 1.826 | 0.004 | 2.709 | 5.974 | 1.00267 | 0.99998 |

Примечание. 1* – «идеальное» состояние.

Из рис. 5, I видно, что скорость охлаждения оказывает влияние на величину температуры стеклования: чем выше скорость охлаждения, тем выше температура стеклования. При очень малых (менее 0.05 K/min) и очень больших (более 1200 K/min) скоростях охлаждения переход от прямой жидкого расплава к прямой стекла осуществляется по плавной кривой, а в остальных случаях наблюдается излом.

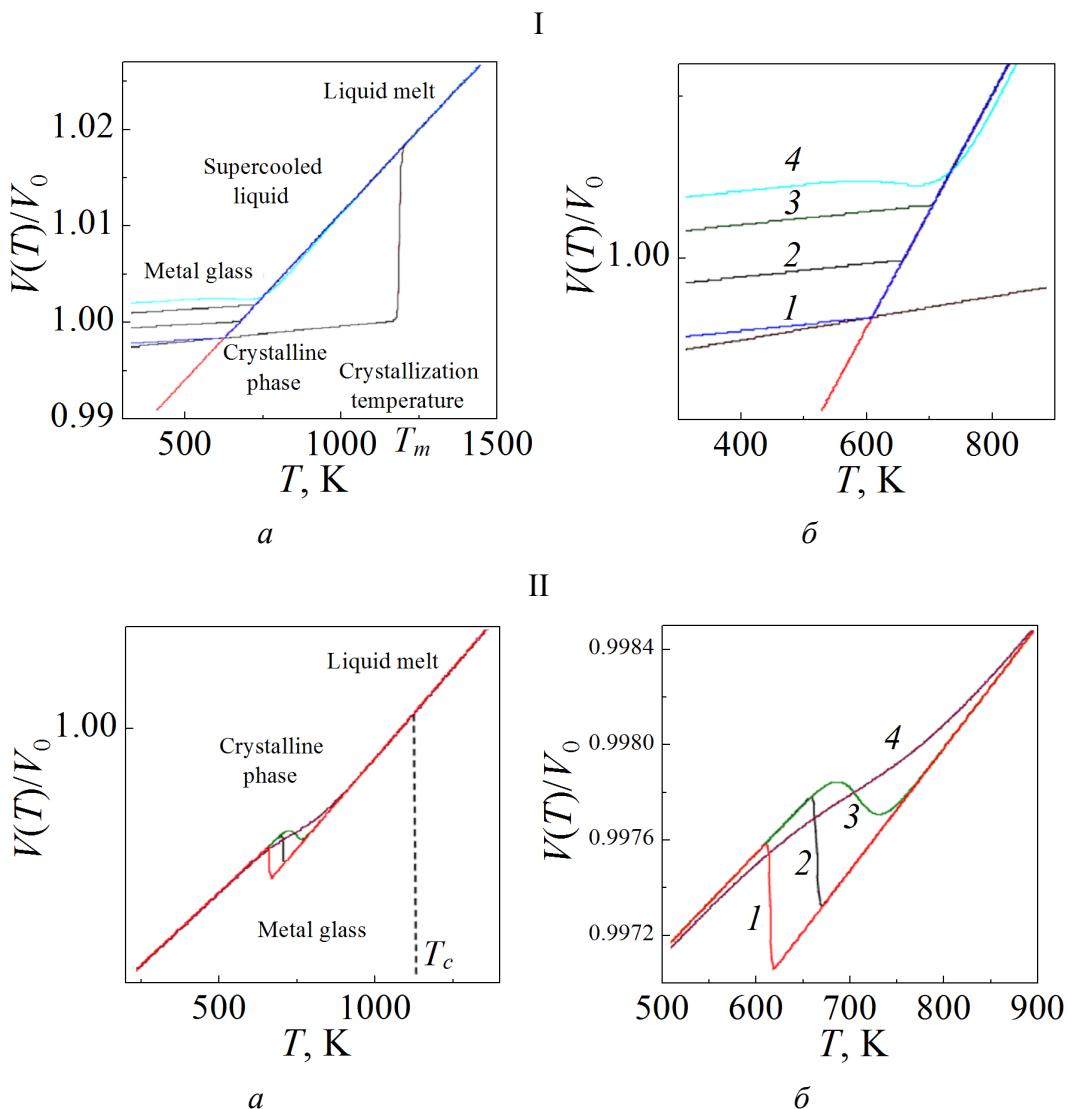


Рис. 5. Температурные изменения объема металлического стекла (а) и увеличение области стеклования (б) при скорости охлаждения (I) и нагрева (II) q , K/min: 1 – ≈ 0.1 , 2 – 5, 3 – 200, 4 – 2500

Нагрев образца металлического стекла вызывает зарождение и рост кристаллитов [6–8,11,12]. Для изучения влияния скорости нагрева q на температурные изменения объема образца рассмотрим модельную двухфазную систему с коэффициентами расширения: $\alpha_1 = 5.0 \cdot 10^{-6}$ – кристаллиты с предельной температурой существования упорядоченной фазы $T_c = 1180$ K; $\alpha_2 = 4.0 \cdot 10^{-6}$ – ме-

таллическое стекло. Коэффициент теплового расширения системы определим формулой (8), а температурную зависимость объема образца –

$$V(T)/V_0 = k(T_c)[1 + \alpha(T, q)(T - T_c)]. \quad (10)$$

Параметры модели показаны в таблице, а результаты расчета – на рис. 5, II.

Как видно из рис. 5, II, вхождение системы в двухфазную область вызывает скачкообразное изменение объема системы за счет упорядочения ее частиц и уменьшения свободного объема. Кроме того, значительное (более 500 K/min) увеличение скорости нагрева приводит к расширению температурного интервала осуществления фазового перехода.

5. Температура границы раздела фаз и плотность поверхностной энергии

Для определения температуры границы раздела фаз в аморфных сплавах рассмотрим разность энергий Гиббса сферического зародыша кристаллической фазы (фаза 1) и материнской матрицы (фаза 2) в одном моле вещества, содержащем один кристаллит. Для фазы $i = 1, 2$ введены обозначения: μ_i – химический потенциал, x_i – объемная доля, σ_i – плотность поверхностной энергии, S_i – площадь межфазной границы. Тогда энергии Гиббса единичного объема кристаллической фазы

$$G_1 = \mu_1 x_1 + \sigma_1 S_1, \quad (11)$$

окружающей ее матрицы

$$G_2 = \mu_2 x_2 + \sigma_2 S_2. \quad (12)$$

Разность величин (11) и (12) задается формулой

$$\begin{aligned} \Delta G = G_1 - G_2 = \mu_1 x_1 + \sigma_1 S_1 - (\mu_2 x_2 + \sigma_2 S_2) = x_1 (\mu_1 - \mu_2) + S_1 (\sigma_1 - \sigma_2) + \\ + \mu_2 (x_1 - x_2) + \sigma_2 (S_1 - S_2) = x_1 \Delta \mu + S_1 \Delta \sigma + \Delta g, \end{aligned} \quad (13)$$

где $\Delta \mu = \mu_1 - \mu_2$ – химический потенциал зародыша, $\Delta \sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ – его поверхностная энергия, а величина $\Delta g = \mu_2 (x_1 - x_2) + \sigma_2 (S_1 - S_2)$ описывает обмен энергией Гиббса зародыша с окружающей средой. Используя работу [1], запишем изменение химического потенциала в виде

$$\Delta \mu = \mu_1 - \mu_2 = \mu_{10} - \mu_{20} + \theta \ln \left(\frac{x_1}{1 - x_1} \right) = g_1 + \theta \ln \left(\frac{x_1}{1 - x_1} \right). \quad (14)$$

Пренебрегая обменом зародыша с матрицей и учитывая равенство (12), получим

$$\Delta G = x_1 g_1 + \theta x_1 \ln \left(\frac{x_1}{1 - x_1} \right) + S_1 \Delta \sigma, \quad (15)$$

здесь

$$x_1 = \Omega_1 / \Omega_M = 4\pi r^3 / (3\Omega_M), \quad (16)$$

где r – радиус зародыша, Ω_M – мольный объем вещества.

Предположим, что плотность поверхностной энергии $\Delta\sigma$ не зависит от радиуса r сферического зародыша. Найдем первую производную от ΔG по радиусу r и приравняем ее к нулю при критическом значении r_c :

$$\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} \right|_{r=r_c} = \frac{4\pi r^2}{\Omega_M} \left(\Delta\mu + \frac{\theta}{1-x_1} \right) + 8\pi r \Delta\sigma \Big|_{r=r_c} = 0. \quad (17)$$

Уравнение (17) для нахождения критического значения радиуса r_c сферического зародыша является нелинейным, так как объемная доля x_1 зависит от r_c . Поэтому домножим (17) на величину $\Omega_M / (4\pi r L \theta)$ (L – характерная длина) и обозначим безразмерный радиус зародыша через $r_c^* = r_c / L$. Тогда (17) примет вид

$$r_c^* \left(\frac{\Delta\mu(r_c^*)}{\theta} + \frac{1}{1-x_1(r_c^*)} \right) + \frac{T_\sigma}{T} = 0$$

или с учетом (14)

$$r_c^* \left(\frac{g_1}{\theta} + \ln \left(\frac{x_1(r_c^*)}{1-x_1(r_c^*)} \right) + \frac{1}{1-x_1(r_c^*)} \right) + \frac{T_\sigma}{T} = 0. \quad (18)$$

Характеристика $T_\sigma = 2\Omega_M \Delta\sigma / (k_B L)$ имеет размерность температуры и связана с плотностью поверхностной энергии, поэтому ее можно назвать *температурой границы раздела фаз*. Учитывая разложение теоретического параметра g_1 по температуре (см. [1]), а также формулы (2) и (16), получим окончательное выражение для температуры границы раздела фаз

$$T_\sigma = -T \sqrt[3]{\gamma x_1(r_c^*)} \left(-4T_x(q)v_x(q) \left\{ 1 - \frac{T_x(q)}{T} \right\} + \ln \left(\frac{x_1(r_c^*)}{1-x_1(r_c^*)} \right) + \frac{1}{1-x_1(r_c^*)} \right), \quad (19)$$

где коэффициент $\gamma = 3\Omega_M / (4\pi L^3)$. При температуре $T = T_x(q)$ и объемной доле кристаллической фазы $x_1(r_c^*) = 0.5$ из (19) следует, что температура $T_\sigma = -\sqrt[3]{4\gamma} T_x(q)$, т.е. плотность поверхностной энергии $\Delta\sigma \approx -0.721\theta_x(q) / \Omega_M^{2/3}$.

Выводы

1. Предложенная термодинамическая модель качественно и количественно верно описывает экспериментальные массивы данных по кристаллизации в металлических стеклах при изменении температуры в случаях как моно-, так и мультистадийного процессов.

2. Для металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ установлены аппроксимационные зависимости параметров процесса кристаллизации от скорости нагрева образца q , позволяющие рассчитывать объемные доли кристаллических фаз и скорости кристаллизации при произвольных значениях величины q в пределах от 5 до 200 K/min.

3. Для моностадийной кристаллизации неупорядоченных образцов характерны S-образные кривые логистического типа. Многоступенчатые кривые для объемной доли кристаллической фазы описывают мультстадийную кристаллизацию. Это означает, что кристаллическая фаза приобретает новые степени свободы для варьирования своего фазового состава.

4. Протекание в аморфном сплаве помимо кристаллизации других кинетических процессов с тепловыми эффектами может приводить к появлению кристаллов-сателлитов и, как следствие, к перекрытию пиков на термограмме ДСК, их асимметрии, наклону горизонтальных участков на кривых, описывающих объемную долю кристаллической фазы, а также затруднять определение стадийности процесса кристаллизации.

5. Предложенную модель можно использовать для расчетов скоростей кристаллизации по ДСК-термограмме, прогноза температурных изменений объемной доли кристаллической фазы и т.д.

1. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
2. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, № 3, 65 (2018).
3. С.В. Терехов, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
4. П.Ф. Коротков, Молекулярная физика и термодинамика. Основные положения и решения задач, МФТИ, Москва (2004).
5. А. Фельц, Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, Мир, Москва (1986).
6. V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva, J. Mater. Sci. **32**, 5669 (1997).
7. В.И. Ткач, В.В. Попов, С.Г. Рассолов, Металлофиз. новейшие технол. **31**, 1271 (2009).
8. S.V. Vasiliev, O.V. Kovalenko, K.A. Svyrydova, A.I. Limanovskii, V.I. Tkatch, J. Mater. Sci. **54**, 5788 (2019).
9. Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом, Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов, С.А. Семилетов (ред.), Наука, Москва (1979).
10. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
11. В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, Т.Н. Моисеева, В.В. Попов, ФММ **104**, 497 (2007).
12. С.Г. Рассолов, Е.А. Свиридова, В.В. Максимов, В.К. Носенко, И.В. Жихарев, Д.В. Матвеев, Е.А. Першина, В.И. Ткач, Металлофиз. новейшие технол. **37**, 1089 (2015).
13. В.Н. Новиков, Е.И. Харьков, ФММ **54**, 1210 (1982).
14. N. Nishiyama, M. Horino, A. Inoue, Materials Transactions **41**, 1432 (2000).

S.V. Terekhov

THERMAL CHANGES IN THE STATE OF METAL GLASSES

The influence of temperature changes on the state of metal glasses is investigated. Polynomial approximations of the dependences of temperature T_x and crystallization rate v_x on the heating rate q for amorphous alloys of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ and $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ are found. It is shown that in the case of the second alloy, for which the volume fraction of the crystal phase and the crystallization rate have been calculated for the heating rate ranging from 5 to 200 K/min, the dependence of v_x on $\ln q$ is nonlinear in contrast to other characteristics. The adequacy of the model applied to the description of mono- and multistage crystalliza-

tion is demonstrated. The calculation of thermally induced changes in the sample volume in the course of melt vitrification and heating of metal glass is carried out. It is shown that the cooling of the melt at relatively small (less than 0.05 K/min) or high (more than 1200 K/min) velocities results in the replacement of the fracture on the said straight line by a smooth transition from the supercooled liquid straight line to the glass straight line. Heating of metal glass at speeds greater than 500 K/min is associated with a significant expansion of the temperature range of the phase transition. The relation of the surface energy density to the temperature and the volume fraction of the crystalline phase in the nucleus is established.

Keywords: metal glass, phase, volume fraction, crystallization rate, Gibbs energy, chemical potential, temperature

Fig. 1. Dependences of temperature T_x (a) and the maximum crystallization rate v_x (b) on the heating rate q ($z = \ln q - 1.9$) for the samples of disordered alloys $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (curves 1) and $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (curves 2): points – experiment, solid lines – approximation

Fig. 2. Temperature dependences of the volume fraction x_1 (a) and the first derivative v_1 (b) for the crystalline phase in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ amorphous alloy at varied heating rate q , K/min: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 40, 5 – 80, 6 – 120, 7 – 160, 8 – 200

Fig. 3. Temperature dependence of the volume fraction of crystalline phase (the first derivative on the inset) in the $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ amorphous alloy at the heating rate $q = 10$ (1) and 40 (2) K/min (solid lines – theory, dashed ones – experiment)

Fig. 4. Thermal flux measured by DSC (a), and chart of change of the volume fraction of crystalline phase (b) in the $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ metal glass at the heating rate $q = 10$ K/min (solid lines – theory, dashed ones – experiment)

Fig. 5. Temperature dependences of the volume of metal glass (a) and increase of area of glass transition (b) at the rate of cooling (I) and heating (II) q , K/min: 1 – ≈ 0.1 , 2 – 5, 3 – 200, 4 – 2500