

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.22:539.219.3:548.51

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ПОДАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$

© 2023 г. Е. А. Свиридова^{a, b, *}, С. В. Васильев^{a, b}, В. И. Ткач^a

^aФГБНУ “Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина”, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283114 Россия

^bФГБОУ ВО “Донбасская национальная академия строительства и архитектуры”,

ул. Державина, 2, Макеевка, 286123 Россия

*e-mail: ksvir@list.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.

После доработки 13.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

В рамках формализма классической теории кристаллизации (гомогенное зарождение, линейный изотропный рост и кинетика по модели Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами), оценены критические скорости охлаждения, необходимые для подавления кристаллизации расплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Для оценок использовали расчетные изотермические диаграммы “время–температура–превращение” и интегральное уравнение Колмогорова, записанное для случая непрерывного охлаждения. Температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов рассчитывали с использованием как термодинамических и кинетических параметров, контролирующих формирование кристаллов в аморфной фазе, так и предложенной в работе трехпараметрической зависимостью коэффициента диффузии от температуры. Для различных комбинаций уравнений, описывающих зарождение и рост кристаллов, определены критические скорости охлаждения и установлены условия для корректного прогноза склонности расплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ к аморфизации.

Ключевые слова: металлические стекла, кристаллизация, зарождение и рост кристаллов, кинетика, ВТП диаграммы, критическая скорость охлаждения

DOI: 10.31857/S0015323023600892, **EDN:** EDOWZU

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация стекол, в особенности металлических, впервые полученных в 1960 г., более полувека является объектом многочисленных экспериментальных исследований и теоретического анализа. Основные фундаментальные и практические задачи, на решение которых направлены эти исследования, заключаются в установлении: (i) закономерностей формирования кристаллов в условиях, далеких от равновесия при температурах $0.5\text{--}0.6T_m$ (T_m – температура плавления); (ii) влияния природы легирующих элементов на кинетические и термодинамические параметры, контролирующие скорости зарождения и роста кристаллов; (iii) температурно-временных диапазонов существования аморфного состояния и сохранения его физических характеристик; (iv) режимов контроля параметров микроструктур (в частности, нанокомпозитных), формирующихся в аморфной фазе; (v) условий аморфизации (подавления кристаллизации) расплавов при охлаждении. Учитывая исключительно высокий уровень ряда физических характеристик аморфных металлических сплавов, анализу

и прогнозированию склонности расплавов к аморфизации уделяли и уделяется большое внимание. К настоящему времени разработано несколько десятков критериев, которые согласно предложенной в работе [1] классификации подразделяются на 4 группы: структурные (топологические), термодинамические, физико-химические и кинетические.

В основе структурных критериев лежат сравнительные оценки устойчивости жидкого состояния. Термодинамические критерии используют соотношения характеристических температур: плавления, стеклообразного перехода и температуры кристаллизации аморфной фазы при нагреве, которые определяются термографическими методами. Физико-химический подход базируется на сопоставлении характеристик компонентов сплавов и особенностях их взаимодействия, отраженных на диаграммах состояния. И только в рамках кинетического подхода рассматриваются условия протекания процесса кристаллизации, при которых формируется некоторая экспериментально обнаруживаемая доля кристаллической фазы X (от 10^{-2} до 10^{-6}).

Первоначальный вариант кинетического подхода, предложенный Ульманом [2] и позднее развитый Дэвисом [3], заключался в расчете промежутков времени t_x , необходимых для формирования определенной доли кристаллической фазы при различных температурах в диапазоне от температуры плавления T_m до температуры стеклообразного перехода T_g , при которой замораживается структура жидкой фазы. Для описания кинетики формирования кристаллической фазы было использовано классическое изотермическое уравнение Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами [4–6] $X(t) = 1 - \exp[-(\pi/3)JU^3t^4]$, где J и U – скорости зарождения и роста кристаллов соответственно. Ввиду малости величины X значения t_x рассчитываются по величине показателя экспоненты (расширенного объема), т.е. как $t_x = [3X/(\pi JU^3)]^{1/4}$. Поскольку скорости зарождения и роста кристаллов имеют куполообразные температурные зависимости, то изменения t_x с температурой, построенные в координатах “температура–время” (диаграммы “время–температура–превращение” – ВТП) имеют С-образную форму. Координаты точки выступа такой кривой (t_n и T_n) используются для расчета средней скорости охлаждения, при которой образуется заданная доля кристаллической фазы $q_x = (T_m - T_n)/t_n$.

Основными проблемами для расчетов ВТП-диаграмм является выбор моделей, описывающих температурные зависимости J и U , и определение значений входящих в них параметров. Изначально для расчетов t_x использовали классические модели стационарного гомогенного зарождения и линейного изотропного роста [7], в которых атомная подвижность на границе жидкой и кристаллической фаз характеризуется не коэффициентом диффузии, а величиной динамической вязкости. В качестве дополнительных приближений предполагали [2], что работа образования критического зародыша при приведенном переохлаждении, $\Delta T_r = 0.2$, составляет $50 kT$ (k – постоянная Больцмана), а термодинамическая движущая сила превращения аппроксимируется уравнением $\Delta G = \Delta H_m \Delta T_r T_r$ (ΔH_m – молярная теплота плавления, T_r – приведенная температура). В рамках этих приближений было получено соотношение, описывающее время образования доли кристаллической фазы X при различных температурах [3]:

$$t_x = \frac{9.32\eta(T)}{kT} \left\{ \frac{a_0^3 X}{f^3 N_0} \frac{\exp[1.024/(T_r^3 \Delta T_r^2)]}{[1 - \exp(-\Delta H_r^m \Delta T_r / RT)]^3} \right\}^{1/4}. \quad (1)$$

Здесь η – динамическая вязкость; a_0 – средний атомный диаметр; N_0 – объемная концентрация атомов; $T_r (= T/T_m)$ и $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ – приве-

денные температура и переохлаждение соответственно; f – доля мест на поверхности кристаллита, в которых возможно присоединение атомов ($f = 1$ для шероховатых и $0.2\Delta T_r$ для гладких границ раздела). Из уравнения (1) следует, что для построения ВТП-диаграммы необходимо знать температуру и теплоту плавления сплава, а также температурную зависимость его вязкости.

Поскольку вязкость большинства металлических расплавов может быть измерена в относительно узком диапазоне температур вблизи точки плавления, то предполагается, что при температуре стеклообразного перехода вязкость составляет 10^{12} Па·с [2], и оцененные таким образом значения аппроксимировали трехпараметрическим эмпирическим соотношением Фогеля–Фулчера–Таммана $\eta(T) = A \exp[B/(T - T_0)]$. Расчеты ВТП-диаграмм для ряда материалов, проведенные в рамках этого подхода, дали значения критических скоростей охлаждения, качественно согласующиеся с экспериментом: $\text{SiO}_2 - 2 \times 10^{-4}$ К/с; $\text{GeO}_2 - 7 \times 10^{-2}$ К/с; $\text{H}_2\text{O} - 10^7$ К/с; $\text{Ag} - 10^{10}$ К/с [2]; $\text{Ni} - 10^{10}$ К/с; $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18} - 7 \times 10^3$ К/с; $\text{Pd}_{0.775}\text{Si}_{0.165}\text{Cu}_{0.06} - 2 \times 10^2$ К/с [3]. Однако более поздние расчеты, проведенные в работе [8] с использованием уточненных значений вязкости, дали для сплавов $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ и $\text{Pd}_{0.775}\text{Si}_{0.165}\text{Cu}_{0.06}$ более высокие значения q_{cr} : 2×10^4 и 1×10^3 К/с соответственно. Для устранения возникшего противоречия было предложено для оценки критических скоростей охлаждения использовать диаграммы неизотермических превращений, получаемые перестройкой диаграмм ВТП [9]. Действительно, перестроенные диаграммы дают примерно вдвое сниженные значения критических скоростей охлаждения, однако, как показал анализ, основные погрешности расчетных ВТП-диаграмм обусловлены приближенным характером моделей процесса кристаллизации, лежащих в их основе.

Открытие объемно аморфизирующихся сплавов позволило экспериментально определить времена начала кристаллизации расплава в широком диапазоне температур ниже температуры плавления. Построенная таким образом ВТП-диаграмма для сплава $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ имела С-образную форму, координаты выступа (51 с при 850 К) [10] которой соответствовали $q_{cr} \approx 1.8$ К/с, что хорошо согласуется с экспериментом [11]. Однако ВТП-диаграммы для этого сплава, рассчитанные в рамках ряда кинетических подходов, базирующихся на модели гомогенного зарождения, имели более высокие температуры выступа, что, по мнению авторов [10], вероятно обусловлено гетерогенным механизмом зарождения. Хорошее согласие с экспериментальной оценкой критической скорости охлаждения расплава эквивалентного состава CuZr получили авторы работы

[12], однако расчетные значения q_{cr} для других сплавов этой системы отличались на порядки величины от экспериментально оцененных. По этим причинам в ряде исследований [2, 13, 14] расчетные диаграммы ВТП использовали для выбора механизмов процессов зарождения и роста кристаллов и оценки их параметров путем подгонки под экспериментально определенные значения q_{cr} для конкретных сплавов.

Недавно проведенный анализ ВТП-диаграмм сплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, рассчитанных с использованием классических уравнений для скоростей зарождения и роста с параметрами, количественно описывающими кристаллизацию аморфных фаз [15], дал значение $q_{cr} = 52770$ К/с, которое практически на два порядка выше экспериментальных оценок для этого сплава, склонного к объемной аморфизации [16, 17]. Эта оценка качественно согласуется с оценкой Морриса [18] (10^5 – 10^6 К/с) для сплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ по ВТП-диаграмме, построенной с использованием температурных зависимостей скоростей зарождения и роста в аморфной фазе. Причинами значительного разнесения оценок q_{cr} , сделанных по ВТП-диаграммам, с экспериментальными данными могут быть некорректная экстраполяция температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов, контролирующих кристаллизацию аморфной фазы, в область температур кристаллизации расплава, а также некорректность метода использования ВТП-диаграмм для оценок критических скоростей охлаждения.

Для проверки этих гипотез в настоящей работе приведены температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов, рассчитанные в рамках различных моделей. Рассмотрено их влияние на ВТП-диаграммы, а также проведено сравнение критических скоростей охлаждения, определенных по ВТП-диаграммам, и рассчитанных путем интегрирования уравнения кинетики кристаллизации. В качестве объекта анализа был взят сплав $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, производимый в промышленных масштабах под торговой маркой Metglas 2826 [19], исследованиям кристаллизации которого и измерениям физических свойств посвящено большое число публикаций.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ БАЗИС

Многочисленными исследованиями (напр., [18, 20–23]) установлено, что кристаллизация стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ протекает по механизму гомогенного зарождения и линейного изотропного роста, контролируемого диффузией на межфазной границе. Для расчета температурных скоростей зарождения (J) и роста (U) кристаллов в аморфной фазе и в расплаве использовали уравнения классической теории кристаллизации [3], в

рамках которых анализировали процессы зарождения и роста во многих работах [3, 15, 18, 23]:

$$J_{st}(T) = \frac{N_0 D_0}{a_0^2} \exp\left(-\frac{Q_D}{T}\right) \exp\left[-\frac{16\pi\sigma(T)^3 V_m^2}{3kT\Delta G(T)^2}\right] \quad (2)$$

и

$$U(T) = [D_{eff}(T)/a_0]\{1 - \exp[-\Delta G(T)/RT]\}, \quad (3)$$

где D_0 и Q_D – соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации коэффициента эффективной диффузии атомов на границе раздела кристаллической и аморфной фаз D_{eff} , σ – удельная свободная энергия границы аморфной и кристаллической фаз; V_m – молярный объем аморфной фазы; ΔG – разность термодинамических потенциалов Гиббса аморфной и кристаллической фаз. Разность свободных энергий рассчитывали по приближенному двухпараметрическому уравнению Томсона–Спейдена [24]:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)}, \quad (4)$$

где ΔH_m и T_m – скрытая теплота и температура плавления соответственно.

Проведенный в рамках данной модели анализ неизотермической кристаллизации стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ позволил определить все параметры, входящие в уравнения (2) и (3), и в предположении $\sigma = \text{const} = 0.147$ Дж/м² [20] получить следующие соотношения:

$$J(T) = 1.63 \times 10^{59} \exp(-43800/T) \times \exp\left[-7.57 \times 10^8 (T_m + T)^2 / T^3 (T_m - T)^2\right], \quad (5)$$

$$U(T) = 4.4 \times 10^{20} \exp(-43800/T) \times \{1 - \exp[-1.98(T_m - T)/(T_m + T)]\}. \quad (6)$$

Как видно из рис. 1, значения $J_1(T)$ (кривая 1), рассчитанные по ур. (4), находятся в разумном согласии с экспериментальными оценками скорости зарождения [18, 21, 22], а скорости роста $U_1(T)$ в диапазоне температур исследования кристаллизации стекла (650–714 К) близки к оценкам Морриса [18] (рис. 2).

Ряд упрощений, в частности, предположение о температурно-независимой удельной свободной энергии границы раздела σ , на основании которых были получены соотношения (4) и (5), стимулировали дополнительные исследования кинетики кристаллизации стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ в широком диапазоне (5–200 К/мин) скоростей нагрева методом дифференциальной сканирующей калориметрии [23]. Проведенное в этой работе сопоставление экспериментальных данных с рассчитанными из уравнений (2) и (3) позволило определить значения всех параметров, входящих в эти соотношения, которые составили $N_0 = 8.9 \times 10^{28}$ м⁻³; $V_m =$

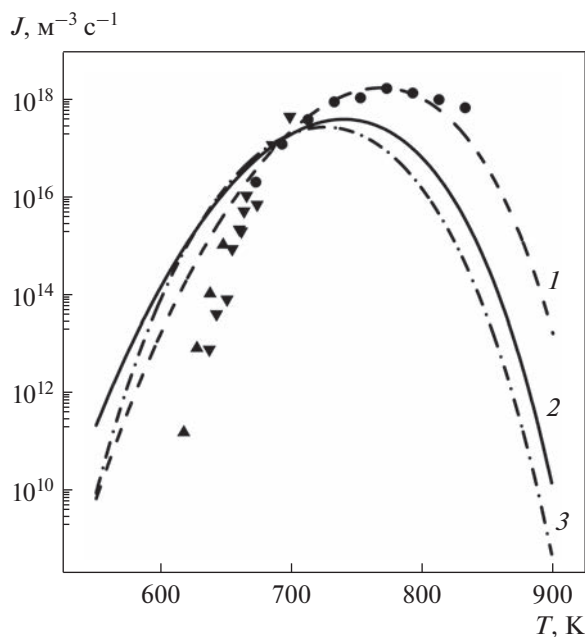


Рис. 1. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) значения скорости зарождения кристаллов в стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$: 1 – ур. (5) [20], 2 – ур. (2) с параметрами из [23], 3 – ур. (2) с D_{VFT} , ▲ – [21], ▼ – [22], ● – [18].

$= 6.77 \times 10^{-6} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; $\sigma(T) = 0.141 + 2.80 \times 10^{-5} T \text{ Дж/м}^2$; $D_0 = 2.56 \times 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$; $Q_D = 41\,196 \text{ К}$; $a_0 = 2.38 \times 10^{-10} \text{ м}$; $T_m = 1180 \text{ К}$; $\Delta H_m = 10270 \text{ Дж/моль}$. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, расчеты с использованием уточненных параметров дают более низкое значение максимальной скорости зарождения (J_2) при более низкой температуре ($3.97 \times 10^{17} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при 740 К по сравнению с $J_1 = 1.66 \times 10^{18} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при 768 К). Значения скорости роста U_2 , рассчитанные с использованием температурной зависимости коэффициента диффузии из работы [23], практически совпадают с $U_1(T)$ в области температур кристаллизации стекла, но их максимальное значение (79.4 м/с при 1148 К) значительно ниже, чем $U_1^{\text{max}} = 318.7 \text{ м/с}$ при 1150 К. Рассчитанная по данным Морриса [18] температурная зависимость скорости роста имеет промежуточное значение максимума (170.8 м/с) при практически той же температуре 1150 К (см. рис. 2).

Сравнение расчетных значений U_{max} в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ с имеющимися в литературе экспериментальными оценками максимумов скорости роста кристаллов в переохлажденных расплавах [25] показало, что величины U порядка десятков метров в секунду характерны для чистых элементов (Ni, Ge, Si), в то время как в склонном

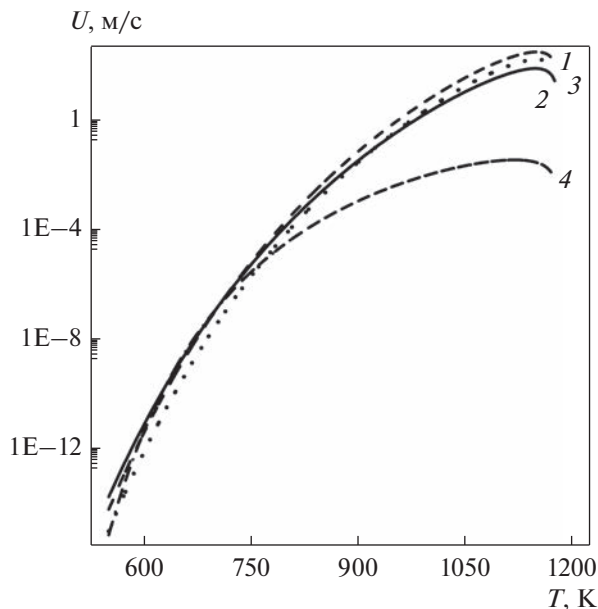


Рис. 2. Температурные зависимости скорости роста кристаллов, рассчитанные по соотношению (3) с использованием экспоненциальных зависимостей $D(T)$, определенных по экспериментально оцененным значениям U : 1 – ур. (6) [20], 2 – [23], 3 – [18], 4 – ур. (3) с D_{VFT} .

к аморфизации расплаве CuZr они лежат в пределах 12–25 мм/с [25, 26]. Еще более низкие значения скорости роста кристаллов (10^{-7} – 10^{-5} м/с) наблюдали в другом склонном к объемной аморфизации сплаве $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [27]. Ввиду отсутствия экспериментальных оценок скорости роста в расплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, в настоящей работе по аналогии с работой [28] температурная зависимость $U(T)$ была рассчитана с использованием объемного коэффициента диффузии D_V . Значения D_V при температурах 1180 и 1200 К были рассчитаны по уравнению Стокса–Эйнштейна $D_V = kT/(3\pi a_0 \eta)$ с использованием приведенной в работе [29] температурной зависимости динамической вязкости (η) расплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$:

$$\eta(T) = 3.518 \times 10^{-4} \exp(4520/T). \quad (7)$$

Вторая группа значений коэффициента в диапазоне температур кристаллизации стекла (617–720 К) была рассчитана по уравнению:

$$D_{\text{eff}}(T) = 2.56 \times 10^9 \exp(-41\,200/T), \quad (8)$$

описывающему температурную зависимость коэффициента эффективной диффузии [23]. Рассчитанные таким образом по соотношениям (7) и (8) в разных диапазонах температур две группы точек были аппроксимированы следующим трех-

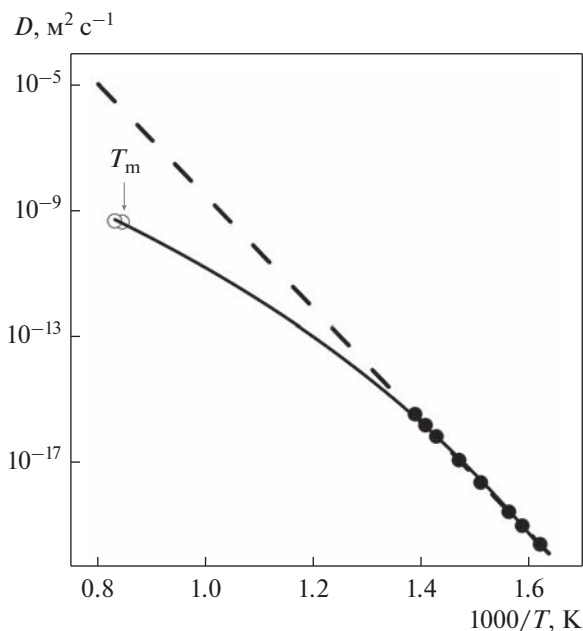


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, контролирующей зарождение и рост кристаллов в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$: ● — значения D_{eff} , определенные по кинетике кристаллизации аморфной фазы [23], штриховая линия — экстраполяция значений D_{eff} уравнением (8) к температуре плавления, ○ — значения D_V , рассчитанные по вязкости из уравнения (7), сплошная линия — $D_{\text{VFT}}(T)$, рассчитанные по уравнению (9).

параметрическим соотношением типа уравнения Фогеля—Фулчера—Таммана:

$$D_{\text{VFT}}(T) = 2.443 \times 10^{-8} T \times \exp[-9322.8/(T - 344.2)]. \quad (9)$$

Как видно из рис. 3, уравнение (9) хорошо связывает значения коэффициентов эффективной диффузии в диапазоне температур (617–720 К) и объемной диффузии в расплаве, в то время как значение $D_{\text{eff}}(1180)$, рассчитанное по соотношению (8) составляет 1.7×10^{-6} , что почти на 4 порядка величины больше, чем D_V , рассчитанное по вязкости. Соответственно, вязкость в точке плавления, рассчитанная по значению D_{eff} (4.2×10^{-6} Па с), значительно ниже экспериментально определенной (0.169 Па с) [29].

Использование соотношения (9) в уравнениях (2) и (3) показало, что $D_{\text{VFT}}(T)$ относительно слабо влияет на скорость зарождения (несколько снижает J_{max} и T_{max} до $2.98 \times 10^{17} \text{ м}^{-3} \text{ м}^{-1}$ и 726 К соответственно) (рис. 1) и на значения $U(T)$ в диапазоне температур кристаллизации стекла (рис. 2). Однако при температурах ≥ 800 К скорости роста, рассчитанные с коэффициентом D_{VFT} , становятся существенно ниже и достигают максимального

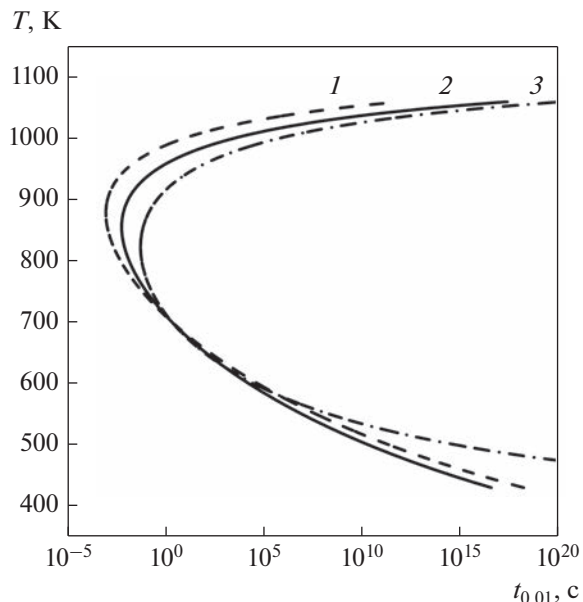


Рис. 4. ВТП-диаграммы сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, рассчитанные с использованием различных температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов: 1 — ур. (5) и (6), 2 — ур. (2) и (3) с параметрами [23], 3 — ур. (2) и (3) с $D_{\text{VFT}}(T)$ из ур. (9).

значения 0.037 м/с при температуре 1119 К. Рассчитанное таким образом значение $U_{\text{VFT}}^{\text{max}}$ находится в хорошем согласии с приведенными выше максимальными значениями скорости зарождения в переохлажденном расплаве CuZr [26], что свидетельствует о корректности использованной в работе процедуры модификации температурной зависимости коэффициента диффузии, контролирующего зарождение и рост кристаллов.

РАСЧЕТЫ ВТП ДИАГРАММ

Приведенные в предыдущем разделе уравнения, описывающие температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, были использованы для расчетов ВТП диаграмм — времени образования 1% кристаллической фазы в широком диапазоне температур. Как следует из рис. 4, положение С-образных кривых существенно зависит от выбора уравнений для $J(T)$ и $U(T)$. В частности, выступ ВТП диаграммы, рассчитанной по уравнениям (5) и (6), с наиболее высокими значениями J_{max} и U_{max} , имеет координаты $T_n = 863$ К и $t_n = 9.0 \times 10^{-4}$ с.

Рассчитанная для этой кривой критическая скорость охлаждения $q_{\text{cr}}^1 (= (1180 - T_n)/t_n)$ составляет 3.5×10^5 К/с. Примечательно, что это значение критической скорости охлаждения совпадает с приведенной выше оценкой Морриса (10^5 – 10^6 К/с) [18]. Такое совпадение неудивительно,

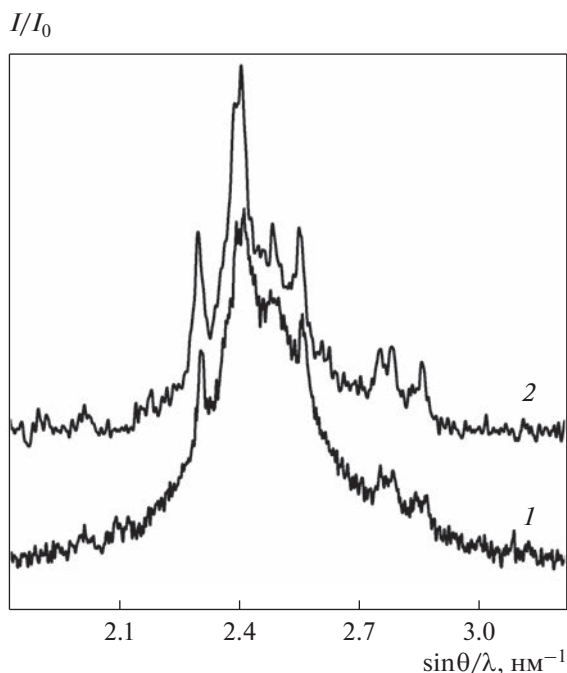


Рис. 5. Дифрактограммы образцов сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ с аморфно-кристаллической структурой: 1 – лента, после нагрева до 665 К [34]; 2 – свободная сторона ленты толщиной 60 мкм [30].

учитывая хорошее согласие зависимостей $J_1(T)$ и $U_1(T)$ с данными Морриса (см. рис. 1, рис. 2).

Снижение максимальных значений скоростей зарождения и роста, рассчитанных по уравнениям (2) и (3) с использованием параметров работы [23], и их сдвиг к более низким температурам приводит к небольшому снижению температуры выступа (до 857 К), но заметному увеличению t_n (до 5.9×10^{-3} с) (кривая 2 на рис. 4). Соответственно, значение q_{cr} , оцененное для этих условий, снижается почти на порядок величины до 5.5×10^4 К/с, что практически совпадает с результатом работы [15] (в расчетах округлены значения некоторых параметров).

Как и следовало ожидать, расчеты по уравнениям (2) и (3) с использованием модифицированных (более низких) значений коэффициента диффузии $D_{VFT}(T)$, ур. (7) приводят к дальнейшему сдвигу t_n примерно на порядок величины (5.4×10^{-2} с). Поэтому, несмотря на некоторое снижение температуры выступа до 823 К, критическая скорость, оцененная по диаграмме ВТП под номером 3 (см. рис. 4), снижается также почти на порядок величины до 6.62×10^3 К/с.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованный в работе аморфный сплав $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ относится к промышленным и вы-

пускается в форме лент толщиной 30–50 мкм, скорости охлаждения которых лежат в диапазоне 10^5 – 10^6 К/с [30]. Однако, как было показано в ряде работ [16, 17, 31], экспериментально наблюдаемая относительно низкая склонность к стеклообразованию этого сплава обусловлена доминирующей ролью гетерогенного механизма зарождения. Действительно, обработка расплава флюсом B_2O_3 (удаление потенциальных центров гетерогенного зарождения) позволила получить в аморфном состоянии прутки диаметром d от 1.2 [16] до 2.5 мм [17]. Как следует из приближенного соотношения $q = 1000/d^2(\text{мм})$ [32], средние скорости охлаждения таких прутков лежат в диапазоне 833–400 К/с, который заметно ниже минимального значения критической скорости охлаждения (6.62×10^3 К/с), предсказываемой ВТП-диаграммой (см. рис. 3).

Одной из причин несоответствия может быть использование изотермических ВТП-диаграмм для описания неизотермического процесса затвердевания. Действительно, как показано в ряде работ [9, 33], диаграммы “непрерывное охлаждение–превращение”, перестроенные из ВТП-диаграмм, предсказывают более низкие критические скорости охлаждения. Однако это снижение q_{cr} составляет примерно 50%, что недостаточно для утверждения о хорошем согласии экспериментальных и расчетных оценок.

Еще одной причиной переоценки критической скорости охлаждения диаграммой ВТП могут быть различия механизмов кристаллизации аморфной фазы и расплава. Для проверки этого предположения были проведены рентгенографические исследования образцов с аморфно-кристаллическими структурами, сформированными в условиях неполной аморфизации [30] и на начальной стадии кристаллизации стекла [34] (рис. 5). Как следует из анализа этих данных, наряду с аморфной фазой в структуре обеих образцов присутствуют кристаллы интерметаллида $(\text{FeNi})_3(\text{PB})$, который является доминирующей фазой в процессе кристаллизации этого стекла [18, 21], что указывает на единый механизм превращения.

В таком случае представляется интересным рассчитать критические скорости охлаждения расплава путем интегрирования кинетического уравнения Колмогорова, которое для изотермической кристаллизации имеет вид [4]:

$$X(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t J(t') \left[\int_{t'}^t U(t'') dt'' \right]^3 dt' \right\}. \quad (10)$$

Для случая охлаждения с постоянной скоростью q , закон изменения температуры имеет вид

$T(t) = T_m - qt$, а уравнение (10) преобразуется к виду:

$$X(T) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3q^4} \int_{T_m}^T J(T'') \left[\int_{T'}^T U(T''') dT''' \right]^3 dT'' \right\}. \quad (11)$$

Последовательная подстановка в соотношение (9) сочетаний уравнений для $J(T)$ и $U(T)$: (5) и (6), (2) и (3) с параметрами из работы [23], а затем комбинации уравнений (2) и (3) с уравнением (7), описывающим модифицированную температурную зависимость коэффициента диффузии, и численное интегрирование дали следующие значения скоростей охлаждения, при которых образуется 1% кристаллической фазы — 3.51×10^4 , 5560 и 750 K/с соответственно. Из сопоставления этих данных с приведенными выше оценками значений q_{cr} из диаграмм ВТП, рассчитанных для идентичных сочетаний уравнений для $J(T)$ и $U(T)$ (3.5×10^5 , 5.5×10^4 и 6.62×10^3 K/с соответственно), следует, что расчеты по уравнению (11) дают результаты примерно на порядок величины меньше. При этом величина критической скорости охлаждения расплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, рассчитанная для случая трехпараметрической температурной зависимости коэффициента диффузии по уравнению (9), лежит в диапазоне оценок q_{cr} (833–400 K/с) по максимальным толщинам отливок с аморфной структурой [16, 17].

Последний результат свидетельствует как о принципиальной возможности описания процессов зарождения и роста кристаллов в расплаве $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ и в аморфной фазе в рамках единой модели гомогенного зарождения и линейного роста с единым набором параметров, так и о необходимости корректировки аррениусовской температурной зависимости коэффициента эффективной диффузии, определенной по экспериментальным данным в относительно узком температурном диапазоне кристаллизации стекла.

Следует отметить, что согласие расчетных значений скоростей роста кристаллов в переохлажденном расплаве $Zr_{50}Cu_{50}$ с экспериментальными было достигнуто в предположении, что температурная зависимость коэффициента эффективной (контролирующей рост) диффузии описывается уравнением типа Фогеля–Фулчера–Таммана, а не Аррениуса [25, 26]. Аналогичный (типа Φ - Φ - T) характер температурной зависимости был экспериментально установлен для коэффициента гетеродиффузии Zr в расплаве $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ в диапазоне температур от плавления до стеклообразного перехода и для коэффициента диффузии, контролирующего релаксационные процессы в расплаве $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ [35]. Кроме того, молекулярно-динамические расчеты температурной зависимо-

сти коэффициента диффузии переохлажденного расплава $Al_{50}Ni_{50}$ показали, что при понижении температуры она отклоняется от аррениусовской [36, 37] и хорошо аппроксимируется трехпараметрической зависимостью типа Φ - Φ - T . Эти результаты позволяют предположить, что не-аррениусовское поведение коэффициентов диффузии в расплавах, вероятно связанное с изменениями кооперативного вклада [36], носит универсальный характер, однако обоснованность этого предположения нуждается в дополнительной проверке.

Примечательно, что несмотря на большое число публикаций (в частности, цитированных выше) по использованию ВТП-диаграмм, о количественном согласии расчетной и экспериментальной оценок критической скорости охлаждения сообщается только в работе [10]. Однако это согласие наблюдали для ВТП-диаграммы сплава $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, построенной по экспериментально определенным временам начала кристаллизации, в то же время ВТП-диаграммы для этого сплава, рассчитанные с использованием различных теоретических моделей, имели более низкие температуры выступов. Примечательно, что численное дифференцирование уравнения (11) дает температуры максимумов скорости превращений dX/dT в неизотермических условиях приблизительно на 100 K выше, чем температуры выступов на соответствующих ВТП-диаграммах (см. рис. 4), которые соответствуют максимумам скорости изотермической кристаллизации. Очевидно, что более высокие температуры выступов соответствуют более низким критическим скоростям охлаждения, и, вероятно, этими особенностями процесса кристаллизации обусловлены полученные по ВТП-диаграммам повышенные значения критических скоростей охлаждения. Еще одной причиной отличия критических скоростей охлаждения, рассчитанных по ВТП-диаграммам, может быть нестационарный характер скорости зарождения кристаллов в аморфной фазе сплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, который не учитывали в настоящем анализе. Очевидно, что для решения проблем, связанных с использованием ВТП-диаграмм для анализа кристаллизации расплавов и стекол, необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования на более широком круге сплавов.

ВЫВОДЫ

Проведенный в настоящей работе анализ подходов (по расчетным диаграммам “время–температура–превращение” и интегральному уравнению Колмогорова) к прогнозированию условий аморфизации расплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ с использованием температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов, описывающих

кристаллизацию аморфной фазы, позволяет сделать следующие выводы.

1. Установлено, что использование в расчетах ВТП-диаграмм уравнений температурных зависимостей скоростей стационарного гомогенного зарождения и линейного изотропного роста, которые количественно описывают кристаллизацию аморфной фазы в диапазоне температур 617–720 К с параметрами, определенными с различной степенью строгости, приводит к заметному изменению координат точек выступа и соответственно значений критических скоростей охлаждения. В частности, анализ, проведенный на основе уравнений с более строго определенными параметрами, дает более низкую почти на порядок величины критическую скорость охлаждения (5.5×10^4 вместо 3.5×10^5 К/с), которая тем не менее существенно выше экспериментальной оценки (≤ 1000 К/с).

2. Сравнение расчетных зависимостей $J(T)$ и $U(T)$ с экспериментальными и литературными данными показало, что наиболее вероятной основной причиной завышенных оценок q_{cr} являются высокие значения скоростей роста кристаллов в области высоких (≥ 850 К) температур, что обусловлено экстраполяцией в эту область аррениусовской температурной зависимости коэффициента эффективной диффузии, контролирующей скорости зарождения и роста в аморфной фазе.

3. Для проверки этой гипотезы по экспериментально измеренным значениям динамической вязкости расплава вблизи точки плавления с помощью уравнения Стокса–Эйнштейна были рассчитаны значения коэффициента объемной диффузии, а затем две группы значений коэффициентов эффективной и объемной диффузии были аппроксимированы трехпараметрической температурной зависимостью типа Фогеля–Фулчера–Таммана. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по этой зависимости, практически совпадают с D_{eff} в области температур кристаллизации аморфной фазы, а рассчитанные с их использованием максимальные скорости роста близки к приведенным в литературе значениям U в склонных к аморфизации металлических расплавах.

4. Рассчитанная с использованием трехпараметрической температурной зависимости коэффициента диффузии ВТП-диаграмма смещается в область более низких температур и больших времен и предсказывает более низкую критическую скорость охлаждения, равную 6.62×10^3 К/с.

5. Расчеты кинетики кристаллизации по интегральному уравнению Колмогорова для тех же температурных зависимостей $J(T)$ и $U(T)$ дали значения критических скоростей охлаждения примерно на порядок величины ниже, чем оцен-

ки q_{cr} , по ВТП-диаграммам (3.51×10^4 , 5560 и 750 К/с соответственно). Хорошее согласие последнего значения с экспериментальными оценками свидетельствует об отличной от аррениусовской температурной зависимости коэффициента эффективной диффузии и о возможности описания кинетики кристаллизации расплава и аморфной фазы в сплаве $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ в рамках единой модели с единым набором параметров.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковнеристый Ю.К., Осунов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983. 145 с.
2. Uhlmann D.R. A kinetic treatment of glass formation // J. Non-Cryst. Sol. 1972. V. 7. P. 337–348.
3. Davies H.A., Aucote J., Hull J.B. The kinetics of formation and stabilities of metallic glasses // Scr. Metallurg. 1974. V. 8. P. 1179–1189.
4. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. № 3. С. 355–360.
5. Johnson W.A., Mehl R.E. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth // Trans. Amer. Inst. Min. Met. 1939. V. 135. P. 416–434.
6. Avrami M. Kinetics of phase change I. General theory // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 1103–1112.
7. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. М.: Мир, 1978. 806 с.
8. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. Viscous behaviour of undercooled metallic melts // J. Non-Cryst. Sol. 1977. V. 24. P. 109–120.
9. Anderson P.M. III, Steinberg J., Lord A.E. Jr. Continuous cooling (CT) versus isothermal transformation (TTT) diagrams in metallic alloy glasses // J. Non-Cryst. Sol. 1979. V. 34. P. 267–272.
10. Kim Y.J., Busch R., Johnson W.L., Rulison A.J., Rhim W.K. Experimental determination of a time-temperature-transformation diagram of the undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy using the containerless electrostatic levitation processing technique // J. Appl. Phys. 1996. V. 68. P. 1057–1059.
11. Kim Y.J., Bush R., Johnson W.L., Rulison A.J., Rhim W.K. Metallic glass formation in highly undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ during containerless electrostatic levitation processing // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 2136–2138.
12. Ganorkar S., Lee S., Lee Y.-H., Ishikawa T., Lee G.W. Origin of glass forming ability of Cu-Zr alloys: A link between compositional variation and stability of liquid and glass // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 115606.
13. Castellero A., Fiore G., Van Steenberge N., Battezzati L. Processing a $Fe_{67}Mo_{4.5}Cr_{2.3}Al_2Si_3C_7P_{8.7}B_{5.5}$ metallic glass: Experimental and computed TTT and CCT curves // J. Alloys Compds. 2020. V. 843. 156061.
14. Castellero A., Battezzati L. Thermophysical parameters governing the glass formation and crystallization of CuZr // J. Non-Cryst. Sol. 2023. V. 610. 122311.

15. Васильев С.В., Костыря С.А., Ткач В.И. Оценка склонности расплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ к аморфизации с использованием диаграмм время-температура-превращение // Физ. техн. выс. давл. 2023. Т. 33. № 1. С. 101–113.
16. Shen T.D., Schwarz R.B. Bulk ferromagnetic glasses in the Fe–Ni–P–B system // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 837–847.
17. Li Q. Formation of ferromagnetic bulk amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ alloys // Mater. Lett. 2006. V. 60. P. 3113–3117.
18. Morris D.G. Crystallization of the Metglas 2826 amorphous alloy // Acta Metallurg. 1981. V. 29. P. 1213–1220.
19. Metglass Alloy 2826 // Alloy Digest. 1976. Nov. P. 4–5.
20. Набережных В.П., Лимановский А.И., Ткач В.И., Кукса Л.В., Каменева В.Ю. Влияние скорости нагрева на размер зерна и кинетику кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ // ФММ. 1988. Т. 66. № 1. С. 169–177.
21. Tiwari R.S. Analysis of steady state crystal nucleation in Metglas 2826 // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 83. P. 126–133.
22. Limoge Y., Barbu A. Cinetique et mecanisme de cristallisation par decomposition eutectique d'un alliage metallique amorphe: le systeme $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ // Acta Metall. 1982. V. 30. № 12. P. 2233–2243.
23. Vasiliev S.V., Kovalenko O.V., Svyrydova K.A., Limanovskii A.I., Tkatch V.I. Crystallization kinetics of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass in an extended range of heating rates // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 7. P. 5788–5801.
24. Thompson C.V., Spaepen F. On the approximation of the free energy change on crystallization // Acta Metallurg. 1979. V. 22. № 12. P. 1855–1859.
25. Wang Q., Wang L.-M., Ma M.Z., Binder S., Volkmann T., Herlach D.M., Wang J.S., Xue Q.G., Tian Y.J., Liu R.P. Diffusion-controlled crystal growth in deeply undercooled $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ melt on approaching the glass transition // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 014202.
26. Galenko P.K., Wonneberger R., Koch S., Ankudinov V., Kharanzhevskiy E.V., Rettenmayr M. Bell-shaped “dendrite velocity-undercooling” relationship with an abrupt drop of solidification kinetics in glass forming Cu–Zr(–Ni) melts // J. Cryst. Growth. 2020. V. 532. P. 125411.
27. Kim J.H., Kim S.G., Inoue A. In situ observation of solidification behavior in undercooled Pd–Cu–Ni–P alloy by using a confocal scanning laser microscope // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 615–622.
28. Fokin V.M., Abyzov A.S., Rodrigues A.M., Pompermayer R.Z., Macena G.S., Zanotto E.D., Ferreira E.B. Effect of non-stoichiometry on the crystal nucleation and growth in oxide glasses // Acta Mater. 2019. V. 180. P. 317–328.
29. Steinberg J., Tyagi F., Lord A.E. Jr. The viscosity of molten $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ and $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ // Acta Metallurg. 1981. V. 29. № 7. P. 1309–1319.
30. Tkatch V.I., Denisenko S.N., Beloshov O.N. Direct measurements of the cooling rates in the single roller rapid solidification technique // Acta Mater. 1997. V. 45. № 7. P. 2821–2826.
31. Tkatch V.I., Rassolov S.G., Popov V.V., Kostyrya S.A. Crystallization of glassy $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ alloy on heating and the melt amorphization during melt-spinning processing // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. V. 98. P. 052011.
32. Lin X.H., Johnson W.L. Formation of Ti–Zr–Cu–Ni bulk metallic glasses // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. № 11. P. 6514–6519.
33. Macfarlane D.R. Continuous cooling (CT) diagrams and critical cooling rates: a direct method of calculation using the concept of additivity // J. Non-Cryst. Sol. 1982. V. 53. P. 61–72.
34. Ткач В.И., Крысов В.И., Каменева В.Ю., Лимановский А.И., Рассолов С.Г., Крысова С.К., Попов В.В. Изменения структуры и свойств металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в условиях непрерывного нагрева // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 1. С. 46–48.
35. Meyer A., Busch R., Schober H. Time-temperature superposition of structural relaxation in a viscous metallic liquid // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 24. P. 5027–5029.
36. Yang Q., Liu H., Peng H. Crystal growth in deeply undercooled $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$: Signature of the ordering sequence at the interface // J. Chem. Phys. 2021. V. 154. P. 194503.
37. Rozas R.E., Ankudinov V., Galenko P.K. Kinetics of rapid growth and melting of $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloying crystals: phase field theory versus atomistic simulations revisited // J. Phys.: Condens. Matter. 2022. V. 34. P. 494002.