

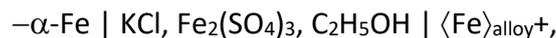
**ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТОВ
АМОРФНЫХ СПЛАВОВ**

д-р физ.-мат. наук., доц. Б.Б. ХИНА
(Физико-технический институт НАН Беларуси)
канд. техн. наук. Г.Г. ГОРАНСКИЙ
**(Научно-технологический парк «Политехник»,
Белорусский Национальный технический университет)**

Данная работа относится к быстроразвивающейся области моделирования сложных систем, а именно применение математического моделирования и, в частности, термодинамического моделирования (ТМ), в материаловедении. Использование ТМ позволяет оценить термодинамические (ТД) характеристики равновесных и метастабильных материалов, сопоставить расчетные данные с экспериментальными, определить механизмы взаимодействия при их синтезе, связать ТД параметры со строением материалов и оценить области применимости тех или иных теорий, что открывает путь к получению новых материалов с улучшенными функциональными свойствами для конкретных применений.

Предметом исследований являются аморфные сплавы на основе железа, которые обладают уникальными свойствами – в частности, высокой упругостью, износостойкостью, хорошей коррозионной стойкостью в различных средах, низким коэффициентом трения, и широко используются в качестве материалов и покрытий [1]. Кроме того, их применяют для получения нанокристаллических сплавов и аморфно-кристаллических композитов путем полной или частичной кристаллизации при нагреве [2]. Целью работы является экспериментальное исследование и теоретический анализ парциальных термодинамических характеристик аморфных сплавов на основе железа.

Сплавы состава (% мас.) Fe – 7.3% Si – 14.2% В – 8.26% Ni (сплав 1) и Fe – 6.68% Ni – 6.42% Мо – 8.88% Cr – 2.42% Со – 0.32% Si – 4.8% В (сплав 2) выплавляли в вакуумной печи и расплав распыляли аргоном. Полученные аморфно-кристаллические порошки подвергали интенсивному размолу в атриторе, и при 12 ч обработки была достигнута полная аморфизация. Фазовый состав изучали с помощью количественного рентгеноструктурного анализа. Методом мгновенного фиксирования электродвижущей силы (МФЭДС) [3, 4] определяли значение $\Delta\mu_{Fe}$ - разность химических потенциалов железа (основы сплавов) между аморфно-кристаллическим материалом или 100%-но аморфной фазой и чистым α (ОЦК)-железом. Для измерений использовали электрохимическую ячейку



где в электролита состоял из раствора KCl и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в безводном этиловом спирте, $-\alpha\text{-Fe}$ означает катод из чистого ARMCO-железа, $\langle \text{Fe} \rangle_{\text{am}^+}$ означает анод, роль которого играет железо в составе аморфной фазы.

Разработан теоретический метод для расчета парциальных термодинамических характеристик железа (основы сплавов), а именно химического потенциала $\mu_{Fe}^{(am)}$, пол-

ной $h_{Fe}^{(am)}$ и избыточной $h_{ex,Fe}^{(am)}$ парциальной молярной энтальпии на основе экспериментальных значений $\Delta\mu_{Fe}$. Используя аналогию с работой [5], для неравновесного аморфно-кристаллического многофазного сплава запишем

$$\mu_{Fe}^{(am)} = \left(\Delta\mu_{Fe} - \sum_{\varphi=2}^N \mu_{Fe}^{(\varphi)} X_{\varphi} + G_{\alpha-Fe} \right) / X_{am}, \quad (1)$$

где φ – номер фазы, $\varphi=1$ соответствует аморфной фазе (am), X_{φ} – мольная доля фазы, N – число фаз, $G_{\alpha-Fe}$ – энергия Гиббса α (ОЦК)-Fe.

На основе уравнения Гиббса-Дюгема парциальная молярная термодинамическая величина i -го компонента фазы φ ($z_i^{(\varphi)} \equiv \mu_i^{(\varphi)}, h_i^{(\varphi)}, h_{ex,i}^{(\varphi)}, s_i^{(\varphi)}$) определяется из соответствующей интегральной величины ($Z \equiv G, H, H_{ex}, S$) как

$$z_i^{(\varphi)} = Z_{\varphi} + \sum_{j=2}^k (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial Z_{\varphi}}{\partial x_j}, \quad i = 1, \dots, k, \quad (2)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера ($\delta_{ij}=1$ при $i=j$, $\delta_{ij}=0$ при $i \neq j$). k – число компонентов; за 1-й компонент ($i=1$) принят элемент-основа сплава (Fe), x_j – мольная доля j -х атомов.

Для расчета энергии Гиббса G кристаллических фаз, присутствующих в многофазном сплаве, использован CALPHAD-подход (Calculation of Phase Diagrams – расчет диаграмм состояния) [6]. При этом для многокомпонентных α (ОЦК) и γ (ГЦК) твердых растворов на основе Fe использовали модель регулярных растворов с описанием избыточной энтальпии смешения H_{ex} в виде полиномов Редлиха-Кистера-Муггиану, а значения параметров брали из работы [7]. Для расчета величины G соединений (интерметаллидов Fe_2Mo , $FeSi$ и σ -фазы Fe-Cr и боридов Fe_2B , FeB), входящих в состав многофазных сплавов до момента их полной аморфизации, применяли модель Хиллберта-Стаффансона [8]. Для чистых элементов в разных фазовых состояниях, входящих в состав различных соединений и твердых растворов, использовали базу данных SGTE [9]. В результате расчетов из энергии Гиббса всех фаз с помощью уравнения (2) определены химические потенциалы железа во всех фазах, а из формулы (1) – величина $\mu_{Fe}^{(am)}$ для сплавов 1 и 2.

В аморфных фазах, в отличие от кристаллических, наряду с идеальной (конфигурационной) энтропией смешения

$$S_{id} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad (3)$$

имеется избыточная энтропия S_{σ} , связанная с различием диаметров атомов d_i [10, 11]:

$$S_{\sigma} = R \left\{ 1.5(\zeta^2 - 1)y_1 + 1.5(\zeta - 1)^2 y_2 - [(\zeta - 1)(\zeta - 3)/2 + \ln \zeta](1 - y_3) \right\}, \quad (4)$$

$$y_1 = (1/\sigma_3) \sum_{j \geq i=1}^N (d_i + d_j)(d_i - d_j)^2 x_i x_j, \quad y_2 = (\sigma_2/\sigma_3^2) \sum_{j \geq i=1}^N d_i d_j (d_i - d_j)^2 x_i x_j,$$

$$y_3 = \sigma_2^3 / \sigma_3^2, \quad \sigma_n = \sum_{i=1}^N x_i d_i^n, \quad n = 2, 3.$$

где R – универсальная газовая постоянная, а параметр $\zeta=2,778$ для плотной хаотичной упаковки сферических частиц.

Тогда, используя уравнение (2), из рассчитанного химического потенциала железа в аморфной фазе можно определить его парциальную молярную энтальпию

$$\mu_{Fe}^{(am)} = h_{Fe}^{(am)} - T s_{Fe}^{(am)}, \quad h_{Fe}^{(am)} = h_{Fe}^{0(am)} + h_{ex,Fe}^{(am)}, \quad (5)$$

где в качестве стандартного состояния ($h_{Fe}^{0(am)}$) для железа в аморфной фазе является жидкое.

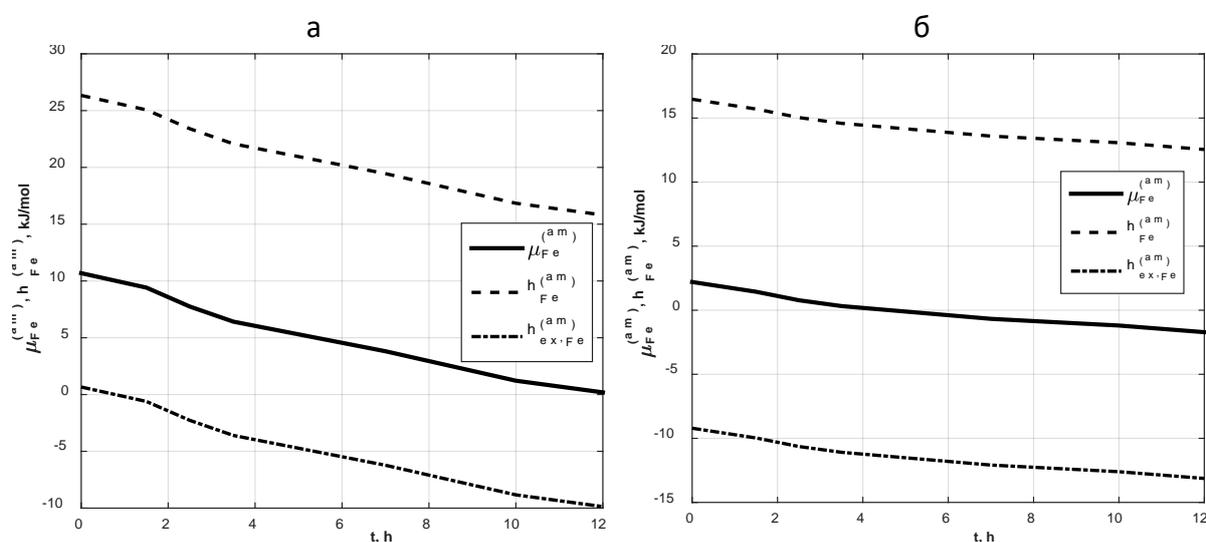


Рисунок 1. – Зависимости парциальных молярных характеристик железа в аморфной фазе от времени обработки в атриторе: а – сплав 1, б – сплав 2

Снижение химического потенциала Fe обусловлено поглощением энергии при размоле, что изменяет атомно-кластерную структуру аморфной фазы [13]. Таким образом, разработанный подход позволяет связать парциальные термодинамические характеристики железа (основы сплава) в аморфной фазе с ее структурой.

Также выполнен теоретический расчет химического потенциала и парциальной молярной энтальпии Fe в аморфной фазе с использованием полуэмпирической модели Миедымы [12], которая описывает изменение энтальпии ΔH_{chem} при образовании аморфной фазы из элементов, т.е. ее избыточную энтальпию смешения H_{ex} . Установлено, что значения $\mu_{Fe}^{(am)}$ и $h_{Fe}^{(am)}$, рассчитанные по модели Миедымы, существенно отличаются от величин, полученных из экспериментальных данных. Это связано с тем, что модель Миедымы предназначена для оценки для энтальпии образования аморфных фаз, причем для многокомпонентных фаз она дает существенную ошибку [14]. Следовательно, в данной работе показано, что модель Миедымы не годится для оценки парциальных молярных величин компонентов аморфных фаз.

Литература

1. Stoica, M. Fe-Based Bulk Metallic Glasses: Understanding the Influence of Impurities on Glass Formation / M. Stoica. – Springer, 2017. – 126 p.
2. Глезер, А.М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения / А.М. Глезер // Успехи Физических Наук. – 2012. – Т. 182, № 5. – С. 559–566.
3. Куценко, И.Б. Термодинамическая стабильность аморфных металлических сплавов / И.Б. Куценко, И. В. Соломонова, И. А. Томилин // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66, № 12. – С. 3198–3204.
4. Термодинамические свойства аморфных сплавов системы Co-Fe-Si-B / О.Я. Васильева [и др.] // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67, № 6. – С. 1153–1155.
5. Inzelt, G. Crossing the bridge between thermodynamics and electrochemistry. From the potential of the cell reaction to the electrode potential / G. Inzelt // Chem Texts. – 2014. – Vol. 1. – P. 2–11.
6. Lukas, H.L. Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman. – Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2007. – 313 p.
7. Miettinen, J. Approximate thermodynamic solution phase data for steels / J. Miettinen // Calphad. – 1998. – Vol. 22, No.2. – P. 275–300.
8. Hillert, M. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts / M. Hillert, L.-I. Staffansson // Acta Chemica Scandinavica. – 1970. – Vol. 24. – P. 3618–3626.
9. Dinsdale, A.T. SGTE data for pure elements / A.T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – Vol. 15, No.4. – P. 317–425.
10. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres / G. A. Mansoori [et al.] // Journal of Chemical Physics. – 1971. – Vol. 54, No.4. – P. 1523–1525.
11. Takeuchi, A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys / A. Takeuchi, A. Inoue // Materials Transactions JIM. – 2000. – Vol. 41, No.11. – P. 1372–1378.
12. Miedema, A.R. Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model / A.R. Miedema, P.F. de Chatel, F.R. de Boer // Physica B. – 1980. – Vol. 100. – P. 1–28.
13. Greer, A.L. Metallic glasses on the threshold / A.L. Greer // Materials Today. – 2009. – Vol. 12, No.1–2. – P. 14–22.
14. Zhang, B. Formation energy of ternary alloy systems calculated by an extended Miedema model / B. Zhang, W.A. Jesser // Physica B: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 315, No. 1–3. – P. 123–132.