

ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ: СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОДХОДОВ

¹Б.Б. Хина, ²Г.Г. Горанский

¹Физико-технический институт НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь

²Белорусский Национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь

Теоретически исследована термодинамика многокомпонентного аморфного сплава на основе железа с помощью полуэмпирической модели Миедемы и модели Шао, связанной с CALPHAD-подходом. В рамках двух моделей определен химический потенциал и парциальная молярная энтальпия элемента-основы сплава (Fe). Выполнено сравнение данных, полученных в обеих моделях, между собой и с экспериментальными измерениями. Выявлены причины расхождения результатов и показаны недостатки обоих подходов.

Ключевые слова: аморфный сплав, термодинамические свойства, химический потенциал, парциальная молярная энтальпия, энтропия несоответствия атомных размеров, модель Миедемы, CALPHAD-подход, модель Шао

TERMODYNAMICS OF MULTICOMPONENT AMORPHOUS ALLOYS: COMPARISON OF DIFFERENT APPROACHES

¹B.B. Khina, ²G.G. Goranskiy

¹Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

²Belorussian National Technical University,
Minsk, Republic of Belarus

The thermodynamics of iron-base multicomponent amorphous alloy is studied theoretically using the semi-empirical Miedema model and the Shao model which is linked to the CALPHAD approach. In both models, the chemical potential and partial molar enthalpy of the base metal (Fe) are determined. The values obtained within these models are compared with each other and with the experimental data. Reasons for the discrepancy of the results are revealed and the drawbacks of these approaches are demonstrated.

Keywords: amorphous alloy, thermodynamic properties, chemical potential, partial molar enthalpy, mismatch entropy, Miedema model, CALPHAD approach, Shao model

E-mail: khina@tut.by

Введение

Аморфные сплавы, или металлические стекла обладают уникальными физическими, механическими и химическими свойствами, например, высокой упругостью, хорошей коррозионной стойкостью в различных средах, низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью и др. Они приобретают все более широкое применение в современной промышленности, особенно в высокотехнологичных областях, в качестве материалов и покрытий [1]. Их получают в виде лент или проволоки путем быстрого охлаждения (заковки) металлических расплавов, а также в виде порошков методом механического легирования (МЛ) в планетарных и вибрационных мельницах, атриторах и подобных размалывающих устройствах [2]. Далее ленты или порошки компактируют путем изостатического прессования или спекания под давлением при температуре ниже точки кристаллизации. Аморфные порошки используются для напыления покрытий на быстроизнашивающиеся детали машин. При этом во время нагрева в плазменной/газопламенной струе они могут частично закристаллизоваться, что приводит к формированию композиционной аморфно-кристаллической структуры с наноразмерными зёрнами, обладающей высокими эксплуатационными свойствами.

Для разработки новых многокомпонентных аморфных сплавов и определения их области температурной стабильности важно знать их термодинамические характеристики. Энтальпию образования аморфных сплавов обычно оценивают с помощью полуэмпирической модели Миедемы (A.R.Miedema) [3], которую используют для анализа способности переохлажденных расплавов к аморфизации при быстрой заковке [4]. Однако для тройных аморфных сплавов эта модель дает большое отличие от экспериментальных значений H_{exp} . Так, по данным [5], относительное отклонение $|H_{Miedema} - H_{exp}|/H_{exp}$ для сплавов Fe-Ni-V составляет 18%, для системы Fe-Ni-Zr — 14%, для Ni-Cu-Al — около 60%, для Cu-Ag-Au — от 14 до 82%, для Au-Sb-Zn — 17–29%, для Y-Cu-Mg — 14–43%, для Pb-Sn-Sb — от 29 до 115%, для Pb-Sn-Zn — 44–57%, для сплавов Cu-Pd-Si — от 24% до 50%. Кроме того, как известно из термодинамики, стабильность фаз (как равновесных, так и метастабильных) определяется не энтальпией, а энергией Гиббса $G = H - TS$, где S — энтропия, T — температура. При этом измерить экспериментально можно только энтальпию H .

Вместе с тем существует относительно простой электрохимический способ измерения разности химических потенциалов металла-основы между однофазным аморфным сплавом и электродом из чистого металла ($\Delta\mu_M$) путем мгновенного фиксирования электродвижущей силы (МФЭДС) [6]. Ранее этот метод был применен нами для определения химического потенциала μ , т.е. парциальной молярной энергии Гиббса, элемента-основы (железа) многокомпонентных аморфных сплавов [7]. При этом путем теоретических исследований была разработана методика, позволяющая связать экспериментально измеряемые значения $\Delta\mu_{Fe}$ с искомой величиной μ_{Fe} для синтезированных сплавов [7].

Для анализа физического смысла данных, полученных на основе экспериментов, необходимо сравнить их с предсказаниями существующих термодинамических теорий аморфного состояния. Это позволит также более строго определить области их применимости для многокомпонентных аморфных металлических фаз. Именно в этом заключается цель данной работы. Следует также отметить, что в известных на

сегодняшний день теориях отсутствуют формулы для оценки парциальных молярных величин (химического потенциала и парциальной молярной энтальпии) компонентов, поэтому для достижения цели требуется выполнить большой объем теоретических исследований.

Все расчеты будут проведены для семикомпонентного аморфного сплава Fe — 0,32 % Si — 4,8 % В — 6,68 % Ni — 2,42 % Со — 8,88 % Cr — 6,42 % Мо (мас. %), который в предыдущей работе [7] был получен путем закалки из жидкого состояния с последующей обработкой в атриторе, причем максимальная доля аморфной фазы достигала 98 %. В данной работе за счет модификации условий получения сплава удалось довести долю аморфной фазы до 100 %. Данные экспериментальных измерений, обработанные по методике [7], будут приведены ниже в сравнении с теоретическими результатами.

Термодинамические теории аморфного состояния

В настоящее время известны два метода описания термодинамических характеристик аморфных фаз: полуэмпирическая модель Миедымы [3], которая широко используется в литературе, и значительно менее распространенная теория Шао (G. Shao) [8–10]. Последняя, в отличие от модели Миедымы, связана с CALPHAD-подходом (CAL-culation of PHase Diagrams), применяемым для расчета равновесных диаграмм состояния [11].

Модель Миедымы для энтальпии образования аморфной фазы

Полуэмпирическая модель Миедымы описывает энтальпию образования аморфной фазы из чистых компонентов, находящихся в стандартном состоянии для этой фазы. В расчете на 1 моль раствора имеем [3, 12]

$$\Delta H^{chem} = \sum_{j>i=1}^N x_i x_j (x_j^s \Delta H_{i \text{ in } j}^{chem} + x_i^s \Delta H_{j \text{ in } i}^{chem}) f_{ij}, \quad (1)$$

где x_i — молярная концентрация i -го компонента, x_i^s — концентрация атомов i -го сорта на границе ячеек Вигнера-Зейца (Wigner-Seitz), $\Delta H_{i \text{ in } j}^{chem}$ — энтальпия растворения элемента i в j , $i \neq j$, N — число компонентов, параметр f_{ij} зависит от типа фазы.

Величина x_i^s имеет смысл доли поверхности атомов i , которая контактирует с атомами j , $i \neq j$, и для каждой пары $i-j$ она определяется как

$$x_i^s = x_i V_i^{2/3} / (x_i V_i^{2/3} + x_j V_j^{2/3}), \quad x_j^s = 1 - x_i^s, \quad (2)$$

где V_i — молярный объем i -го элемента, значения которого для некоторых веществ откорректированы с учетом типа кристаллической решетки [12].

Параметр f_{ij} , $i \neq j$, имеет вид

$$f_{ij} = 1 + \gamma (x_i^s + x_j^s)^2, \quad (3)$$

где коэффициент $\gamma = 5$ для аморфного состояния [13].

Величины $\Delta H_{i \text{ in } j}^{chem}$, входящие в формулу (2), выражаются в следующем виде [3, 12] и имеют размерность электрон-вольт (eV) на атом:

$$\Delta H_{i \text{ in } j}^{chem} = \frac{2P_{ij} V_i^{2/3}}{n_i^{-1/3} + n_j^{-1/3}} \left[-(\phi_i^* - \phi_j^*)^2 e + \frac{Q}{P_{ij}} (n_i^{1/3} - n_j^{1/3})^2 - \frac{R}{P_{ij}} \right]. \quad (4)$$

Здесь e — элементарный электрический заряд (заряд электрона), ϕ_i^* — параметр электроотрицательности для i -го компонента, n_i — параметр электронной плотности на границе ячейки Вигнера-Зейца, P_{ij} и R/P_{ij} — численные параметры, зависящие от при-

роды элементов $i-j$, величина $Q/P_{ij} = 9,4$ для всех веществ. Значения параметров V_p , φ_i^* , n_i для семи компонентов аморфного сплава (Fe, Si, B, Ni, Co, Cr, Mo), а также величины P_{ij} и отношения R/P_{ij} для всех возможных парных сочетаний компонентов $i-j$ содержатся в работах [3, 12].

В модели Миедымы использованы специфические размерности величин, которые здесь, как и в оригинале [3, 12], приведем в английских обозначениях: $[V_p] = \text{cm}^3$, $[R/P_{ij}] = V^2e$, $[n_i] = \text{d.u.}$, $[\varphi_i^*] = V$, $[Q/P_{ij}] = V^2e(\text{d.u.})^{-2/3}$, $[P_{ij}] = V^{-1}\text{cm}^{-2}(\text{d.u.})^{-1/3}$, где $V \equiv$ Вольт, e — заряд электрона, $\text{cm} \equiv$ см, d.u. (density unit) — единица электронной плотности: $1 \text{ d.u.} \approx 6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [3]. Из этих определений видно, что в формуле (4) параметр e нужен лишь для соблюдения размерностей, т.е. здесь $e = 1$. Для пересчета величин $\Delta H_{i \rightarrow j}^{chem}$ из эВ в Дж/моль используется переводной коэффициент: $1 \text{ Дж/моль} = 1,6021 \cdot 10^{-19} N_A \text{ эВ}$, где $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ — число Авогадро.

Для того, чтобы связать величину ΔH^{chem} с энтальпией и энергией Гиббса аморфной фазы, воспользуемся некоторыми положениями CALPHAD-подхода [11]. При этом необходимо рассмотреть энтропию аморфной фазы.

Применение CALPHAD-подхода к аморфному состоянию вещества

Энергия Гиббса G_φ , энтальпия H_φ и энтропия S_φ любой фазы, обозначаемой греческой буквой φ , в рамках CALPHAD-подхода имеют следующий вид:

$$G_\varphi = \sum_{i=1}^N x_i G_i^\varphi + H_{ex}^\varphi - TS_{mix}^\varphi, \quad (5)$$

$$H_\varphi = \sum_{i=1}^N x_i H_i^\varphi + H_{ex}^\varphi, \quad (6)$$

$$S_\varphi = \sum_{i=1}^N x_i S_i^\varphi, \quad (7)$$

$$G_i^\varphi = H_i^\varphi - TS_i^\varphi. \quad (8)$$

Здесь S_{mix}^φ — энтропия смешения в фазе φ , H_{ex}^φ — избыточная энтальпия смешения, связанная с химическим взаимодействием атомов, T — температура, G_i^φ , H_i^φ и S_i^φ — энергия Гиббса, энтальпия и энтропия чистого компонента i в фазовом состоянии φ .

Из сравнения формул (1), (5) и (6) видно, что при использовании модели Миедымы величина ΔH^{chem} имеет смысл избыточной энтальпии смешения компонентов, т.е. $H_{ex}^\varphi = \Delta H^{chem}$.

В аморфных фазах стандартным состоянием для чистых компонентов является жидкое (liquid) [14]. Для жидкого состояния ($\varphi = l$) величины G_i^l , H_i^l и S_i^l , и входящие в формулы (5)–(8), определяются в виде полиномов

$$G_i^l = a_i^l + b_i^l T + c_i^l T \ln T + \sum_n d_{i,n}^l T^n + H_i^{SER} + G_{i,pres}^l, \quad (9)$$

$$H_i^l = a_i^l - c_i^l T - \sum_n (n-1) d_{i,n}^l T^n + H_i^{SER} + H_{i,pres}^l, \quad (10)$$

$$S_i^l = b_i^l - c_i^l - c_i^l \ln T - \sum_n n d_{i,n}^l T^{n-1} + S_{i,pres}^l, \quad (11)$$

Здесь $G_{i,pres}^l$, $H_{i,pres}^l$ и $S_{i,pres}^l$ — величины, описывающие вклад давления в энергию Гиббса, энтальпию и энтропию i -го элемента в жидком состоянии (l), H_i^{SER} — стандартное значение (Standard Element Reference), a_i^l , b_i^l , c_i^l и $d_{i,n}^l$ — численные параметры для

i -го элемента в данном фазовом состоянии, n — целое число, которое может принимать значения — 1, 2 и 3. Величина $H_i^{SER} = H_i(T = 298) - H_i(T = 0)$ невелика и имеет смысл поправки при переходе от $T = 298$ К к $T = 0$ К как к стандартной температуре отсчета для термодинамических величин.

Значения параметров, входящих в формулы (9)–(11), приведены в базе данных (БД) SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [15] для всех элементов в различных фазовых состояниях.

Величины, описывающие роль давления в формулах (9)–(11), выражаются как

$$G_{pres} = AP(1 + a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1}), \quad (12)$$

$$H_{pres} = AP(1 - a_1T^2/2 - 2a_2T^3/3 + 2a_3T^{-1}), \quad (13)$$

$$S_{pres} = -AP(a_0 + a_1T + a_2T^2 - a_3T^{-2}), \quad (14)$$

где P — давление (в данном случае $P = 0,1$ МПа), A и a_n , $n = 0,1,2,3$ — параметры, приведенные в БД SGTE [15] с указанием элементов и фаз, для которых вклад давления надо учитывать.

В CALPHAD-подходе энтропия смешения, входящая в выражение (5), определена только как идеальная, или конфигурационная энтропия $S_{mix}^{\phi} = S_{id}$, которая связана с хаотичным распределением атомов разных сортов в объеме (для жидкости) или в кристаллической решетке (для неупорядоченных кристаллических фаз, таких как твердые растворы замещения):

$$S_{id} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i, \quad (15)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Энтропия несоответствия атомных размеров в аморфной фазе

В аморфных фазах, наряду с идеальной энтропией смешения S_{id} (см. формулу (15)), необходимо учитывать избыточную энтропию смешения S_{σ} [16, 17], т.е.

$$S_{mix} = S_{id} + S_{\sigma}. \quad (16)$$

Величина S_{σ} — так называемая «mismatch entropy», связанная с различием атомных размеров компонентов. Она определяется по следующим формулам [16, 17]:

$$S_{\sigma} = R \left\{ \frac{3}{2}(\zeta^2 - 1)y_1 + \frac{3}{2}(\zeta - 1)^2 y_2 - \left[\frac{1}{2}(\zeta - 1)(\zeta - 3) + \ln \zeta \right] (1 - y_3) \right\}, \quad (17)$$

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

$$y_2 = (\sigma_2/\sigma_3^2) \sum_{j \geq i=1}^N d_i d_j (d_i - d_j)^2 x_i x_j, \quad (18)$$

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

Здесь $\zeta = 1 / (1 - \xi)$, где $\xi = 0,64$ для плотной хаотичной упаковки сферических частиц, d_i — диаметр атомов i -го сорта.

Таким образом, формулы (1)–(18) описывают интегральные (на 1 моль раствора) термодинамические характеристики многокомпонентной аморфной фазы с использо-

ванием полуэмпирической модели Миеды для определения избыточной энтальпии смешения H_{ex} и с учетом энтропии несоответствия атомных размеров S_{σ} .

Модель Шао для энергии Гиббса аморфной фазы

В работах Г. Шао [8–10] предложена теория стабилизации аморфной фазы по отношению к расплаву того же состава, которая основана на CALPHAD-подходе. Поэтому для описания термодинамических свойств аморфной фазы надо сначала определить соответствующие функции для жидкой фазы l . В рамках CALPHAD-подхода они выражаются формулами (5)–(8), где избыточная энтальпия смешения H_{ex}^l имеет вид

$$H_{ex}^l = \sum_{j>i=1}^N x_i x_j L_{ij}^l + \sum_{k>j>i=1}^N x_i x_j x_k L_{ijk}^l, \quad i \neq j \neq k, \quad (19)$$

где параметры парного L_{ij} и тройного L_{ijk} взаимодействия в атомов в расплаве описываются полиномами Редлиха-Кистера-Муггиану

$$L_{ij}^l = \sum_n^n L_{ij}^l (x_i - x_j)^n, \quad i \neq j, \quad n \geq 0, \quad (20)$$

$$L_{ijk}^l = {}^0L_{ijk}^l + {}^iL_{ijk}^l x_i + {}^jL_{ijk}^l x_j + {}^kL_{ijk}^l x_k, \quad i \neq j \neq k. \quad (21)$$

В теории Шао использована аналогия с термодинамическим описанием магнитного превращения в металлических фазах. Изменение энергии Гиббса $\Delta G_{l \rightarrow am}$ при превращении переохлажденной жидкости l в аморфную фазу am выражается как

$$\Delta G_{l \rightarrow am} = RT \ln(1 + \alpha) f(\tau), \quad \tau = T/T_g. \quad (22)$$

Здесь α — параметр стабилизации, характеризующий повышение термодинамической стабильности аморфного сплава по сравнению с переохлажденной жидкостью при $T < T_g$, где T_g — температура стеклования (Каузмана — Kauzmann), которая зависит от состава; для чистых металлов $T_g = (0.25–0.64)T_m$, где T_m — точка плавления.

Функция $f(\tau)$ определена как

$$f = \begin{cases} 1 + a_1 \tau^{-1} + a_2 \tau^3 + a_3 \tau^9 + a_4 \tau^{15} & \text{при } \tau \leq 1 \\ b_1 \tau^{-5} + b_2 \tau^{-15} + b_3 \tau^{-25} & \text{при } \tau > 1, \end{cases} \quad (23)$$

где параметры a_n и b_n , $n = 1–4$, имеют следующие значения: $a_1 = -0,9917$, $a_2 = -0,1117$, $a_3 = -4,966 \times 10^{-3}$, $a_4 = -1,117 \times 10^{-3}$, $b_1 = -0,1054$, $b_2 = -3,3474 \times 10^{-3}$, $b_3 = -7,0296 \times 10^{-4}$ [8, 9].

Используя фундаментальное термодинамическое соотношение

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, M_i}, \quad (24)$$

где M_i — число молей i -го компонента, из (22) и (23) получим изменение энтальпии при стекловании переохлажденного расплава:

$$\Delta H_{l \rightarrow am} = RT \ln(1 + \alpha) q(\tau), \quad (25)$$

$$q = -T \frac{\partial f(\tau)}{\partial T} = \begin{cases} a_1 \tau^{-1} - 3a_2 \tau^3 - 9a_3 \tau^9 - 15a_4 \tau^{15} & \text{при } \tau \leq 1 \\ 5b_1 \tau^{-5} + 15b_2 \tau^{-15} + 25b_3 \tau^{-25} & \text{при } \tau > 1. \end{cases} \quad (26)$$

Параметр стабилизации α , входящий в формулы (22) и (25), описывается аналогично энтальпии многокомпонентной фазы в CALPHAD-подходе (см. формулы (6), (19)–(21)):

$$\begin{aligned}\alpha &= \sum_i x_i \alpha_i + \sum_{i,j} x_i x_j \Lambda_{ij} + \sum_{i,j,k} x_i x_j x_k \Lambda_{ijk}, \\ \Lambda_{ij} &= \sum_n^n \Lambda_{ij} (x_i - x_j)^n, \quad n \geq 0, \\ \Lambda_{ijk} &= x_i^i \Lambda_{ijk} + x_j^j \Lambda_{ijk} + x_k^k \Lambda_{ijk}, \quad i \neq j \neq k,\end{aligned}\quad (27)$$

где параметры Λ_{ij} и Λ_{ijk} , $i \neq j \neq k$, характеризуют парное и тройное взаимодействие атомов.

Аналогично определяется температура стеклования T_g многокомпонентной фазы:

$$\begin{aligned}T_g &= \sum_i x_i T_{g,i} + \sum_{i,j} x_i x_j \Omega_{ij} + \sum_{i,j,k} x_i x_j x_k \Omega_{ijk}, \\ \Omega_{ij} &= \sum_n^n \Omega_{ij} (x_i - x_j)^n, \quad n \geq 0, \\ \Omega_{ijk} &= x_i^i \Omega_{ijk} + x_j^j \Omega_{ijk} + x_k^k \Omega_{ijk}, \quad i \neq j \neq k.\end{aligned}\quad (28)$$

где $T_{g,i}$ — температура Каузмана для чистого i -го компонента, параметры Ω_{ij} и Ω_{ijk} описывают влияние парного и тройного взаимодействия атомов на температуру стеклования T_g .

Следовательно, энергия Гиббса и энтальпия аморфной фазы связаны с соответствующими величинами для расплава при той же температуре:

$$G_{am} = G_l + \Delta G_{l \rightarrow am}, \quad H_{am} = H_l + \Delta H_{l \rightarrow am}. \quad (29)$$

Парциальные молярные величины компонентов фазы

Все приведенные выше формулы относятся к интегральным термодинамическим величинам G , H и S в расчете на 1 моль раствора. Из экспериментальных данных, полученных электрохимическим методом [6], по методике [7] определяли химический потенциал, т.е. парциальную молярную свободную энергию элемента-основы сплава. Связь между интегральными и парциальными величинами в фазе ϕ выражается формулой

$$z_i^{(\phi)} = Z_\phi + \sum_{j=2}^N (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial Z_\phi}{\partial x_j} \quad (30)$$

где $Z_\phi \equiv G_\phi, H_\phi, S_\phi$ — интегральные термодинамические величины, $z_i^{(\phi)}$ — соответствующие парциальные молярные величины для i -го компонента (химический потенциал $\mu_\phi^{(i)}$, парциальная молярная энтальпия $h_\phi^{(i)}$ и энтропия $s_\phi^{(i)}$, δ_{ij} — символ Кронекера: $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$; номер $i = 1$ относится к основе сплава (здесь Fe).

Для определения парциальной молярной характеристики любого компонента аморфной фазы необходимо выполнить дифференцирование соответствующего интегрального параметра по концентрациям всех компонентов, кроме первого (Fe) с учетом того, что $x_1 \equiv x_{Fe} = 1 - \sum_{i=2}^N x_i$. При этом для модели Шао производные величин $\Delta G_{l \rightarrow am}$ и $\Delta H_{l \rightarrow am}$ по концентрации i -го компонента имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta G_{l \rightarrow am}}{\partial x_i} &= \frac{RT}{1 + \alpha} f \frac{\partial \alpha}{\partial x_i} + RT \ln(1 + \alpha) p, \quad p = \frac{\partial f}{\partial x_i}, \\ \frac{\partial \Delta H_{l \rightarrow am}}{\partial x_i} &= \frac{RT}{1 + \alpha} q \frac{\partial \alpha}{\partial x_i} + RT \ln(1 + \alpha) r, \quad r = \frac{\partial q}{\partial x_i}.\end{aligned}\quad (31)$$

Результаты расчетов и их обсуждение

При расчете энергии Гиббса и энтальпии стабилизации аморфной фазы по модели Шао (см. формулы (5)–(15) и (19)–(29)) температуру стеклования компонентов $T_{g,i}$ для

Fe, Ni, Co, Si и В, а также параметры Λ_{ij} и Λ_{ijk} , входящие в выражения (27) и величины Ω_{ij} и Ω_{ijk} , фигурирующие в формулах (28), брали из работ [8–10, 18], а величины $T_{g,i}$ для Cr и Mo определяли как $T_{g,i} = 0.25T_{m,i}$, где $T_{m,i}$ — точка плавления i -го элемента. Из-за отсутствия в литературе значений Λ и Ω для некоторых компонентов их принимали равными нулю. Для расчета избыточной энтальпии смешения H'_{ex} многокомпонентной жидкой фазы (см. выражения (19)–(21)) использовали значения параметров парного L_{ij} и тройного L_{ijk} взаимодействия компонентов металлических расплавов по данным работы [19].

На рис. 1 приведены температурные зависимости энергии Гиббса и энтальпии аморфной фазы указанного выше состава, расплава того же состава и переохлажденного чистого жидкого железа. Видно, что энергия Гиббса и энтальпия переохлажденного семикомпонентного расплава имеют существенно более низкие значения, чем для чистого железа, что связано с наличием избыточной энтальпии смешения H'_{ex} . При $T < T_g$ модель Шао дает более низкие значения энергии Гиббса и энтальпии аморфной фазы, чем модель Миедемы, а при высоких температурах — наоборот. Тот факт, что при $T < T_g$ энергия Гиббса аморфной фазы по обеим моделям ниже, чем расплава, свидетельствует о том, что теоретические модели подтверждают термодинамическую «выгодность» аморфизации.

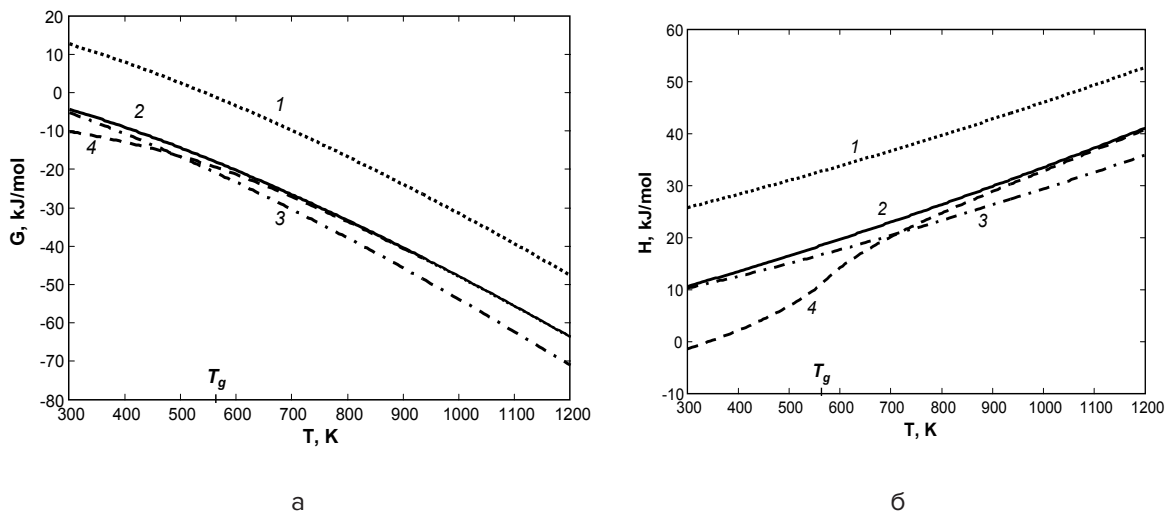


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса (а) и энтальпии (б) от температуры:

1 — чистое жидкое железо, 2 — переохлажденный расплав,
3 — аморфная фаза по модели Миедемы, 4 — аморфная фаза по модели Шао

Расчет химического потенциала и парциальной молярной энтальпии железа в аморфной фазе по двум теориям и в переохлажденном расплаве того же состава представлен на рис. 2. Для сравнения приведены данные для чистого жидкого железа.

Видно, что химический потенциал железа, рассчитанный по модели Шао, во всем интервале температур почти совпадает с данными, полученными в рамках CALPHAD-подхода для многокомпонентного расплава того же состава (линии 2 и 4 на рис. 2 а), а по модели Миедамы — выше чем для расплава, но ниже, чем для чистого жидкого железа (линия 3 на рис. 2 а).

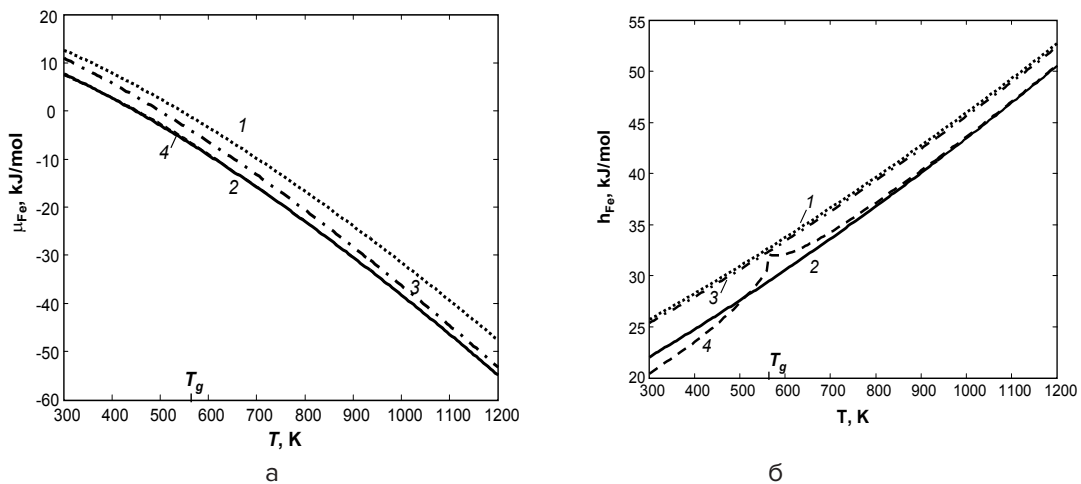


Рис. 2. Температурные зависимости химического потенциала железа (а) и его парциальной молярной энтальпии (б) в различных фазах:

- 1 — чистое жидкое железо, 2 — переохлажденный расплав,
3 — аморфная фаза по модели Миедымы, 4 — аморфная фаза по модели Шао

Парциальная молярная энтальпия железа в аморфной фазе h_{Fe} по модели Миедымы оказывается близкой к значениям для чистого жидкого железа (линия 3 на рис. 2 б), а по модели Шао (линия 4 на рис. 2 б) — ниже, чем для многокомпонентного расплава при $T < 500$ К и выше при более высоких температурах. При этом кривая $h_{Fe}(T)$, полученная по модели Шао, имеет локальный максимум при рассчитанной температуре стеклования T_g . Последнее связано с тем, что функция $q(T)$ (см. формулу (26)), входящая в выражение (25) для энтальпии аморфной фазы, является гладкой, но ее производная по концентрации $r = \partial q / \partial x_r$, которая фигурирует в формуле (31) для парциальной молярной энтальпии, по данным расчетов имеет острый экстремум при $T = T_g$. Это в конечном итоге связано с видом функции $f(T)$ (см. выражение (23)), которая в модели Шао выбрана для описания изменения энергии Гиббса $\Delta G_{l \rightarrow am}$ при превращении переохлажденной жидкости в аморфную фазу (формула (22)).

На рис. 3 приведено сравнение химического потенциала и парциальной молярной энтальпии железа в аморфной фазе, рассчитанных по двум моделям, с данными, определенными нами ранее на основе экспериментальных измерений в зависимости от времени атриторной обработки (АО) [7]. Как показано ранее [7], изменение экспериментальных данных со временем АО (линии 1 и 2 на рис. 3) связано как с растворением твердых фаз (боридов и интерметаллидов), присутствующих в быстрозакаленном сплаве, так и с изменением атомно-кластерной структуры аморфной фазы в процессе АО под действием интенсивной периодической пластической деформации. Некоторое изменение расчетных значений (линии 3–6 на рис. 3) со временем АО связано с тем, что при расчетах учитывали небольшое изменение состава аморфной фазы вследствие растворения в ней кристаллических включений.

Из результатов, представленных на рис. 3, видно, что обе модели дают существенное отклонение от данных, полученных путем обработки экспериментальных измерений по методике [7] — как для химического потенциала Fe в аморфной фазе, так и его парциальной молярной энтальпии. При этом наблюдаемое отклонение для модели Миедымы больше, чем для теории Шао. Это связано с самой структурой моделей — они предназначались для оценки интегральных величин (G и H) аморфной фазы, а не парциальных. Следует отметить, что в многочисленных работах, использующих модель Миедымы, парциальные термодинамические величины не оценивались.

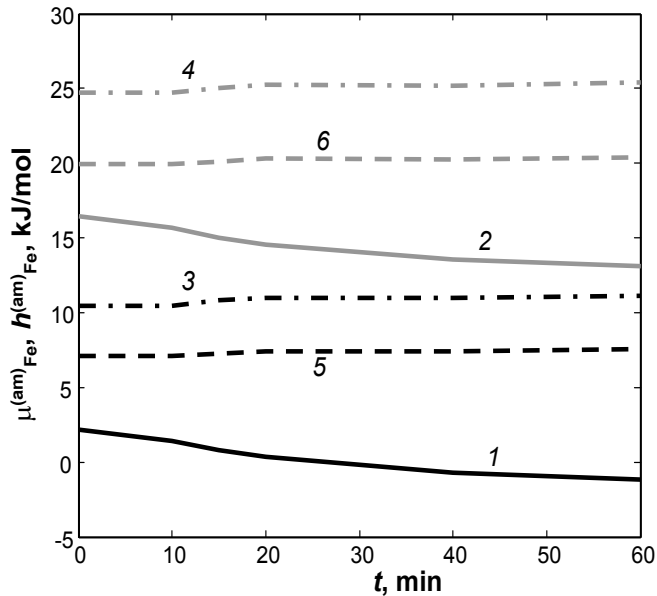


Рис. 3. Изменение химического потенциала $\mu_{\text{Fe}}^{(\text{am})}$ (черные линии 1, 3 и 5) и парциальной молярной энтальпии $h_{\text{Fe}}^{(\text{am})}$ (серые линии 2, 4, 6) железа в аморфной фазе в зависимости от времени АО: 1 и 2 — экспериментальные данные, обчисланные по методике [7], 3 и 4 — расчет по модели Миедемы, 5 и 6 — расчет по теории Шао

Заклучение

Таким образом, показано, что значения $\mu_{\text{Fe}}^{(\text{am})}$ и $h_{\text{Fe}}^{(\text{am})}$, рассчитанные по существующим термодинамическим теориям аморфного состояния (модели Миедемы и Шао) существенно отклоняются от величин, определенных на основе электрохимических измерений, и эта ошибка велика для модели Миедемы. Это связано с тем, что модели Миедемы и Шао были разработаны для оценки интегральных термодинамических параметров (энтальпии и энергии Гиббса) и не рассчитаны на определение парциальных молярных величин элементов в многокомпонентной аморфной фазе. Разработка новых термодинамических моделей аморфных тел для физически корректного описания их парциальных молярных характеристик представляет собой весьма сложную задачу и требует дальнейших фундаментальных исследований.

REFERENCES

1. Miller M., P. Liaw P. (editors). Bulk Metallic Glasses: An Overview. New York, NY, Springer, 2008, 237 p.
2. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. New York, NY, Marcel Dekker, Inc., 2004, 466 p.
3. de Boer F. R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K. Cohesion and Structures. Vol. 1: Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys. Amsterdam, Elsevier, 1988; 758 p.
4. Gallego L. J., Somoza J. A., Alonso J. A. Glass formation in ternary transition metal alloys. Journal of Physics: Condensed Matter, 1990, vol. 2, pp. 6245–6250.
5. Zhang B., Jesser W. A. Formation energy of ternary alloy systems calculated by an extended Miedema model. Physica B: Condensed Matter, 2002, vol. 315, iss. 1–3, pp. 123–132.
6. Kutsenok I. B., Solomonova I. V., Tomilin I. A. Thermodynamic stability of amorphous metallic alloys. Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry, 1992, vol. 66, iss. 12, pp. 3198–3204.
7. Khina B. B., Goranskiy G. G. Thermodynamic properties of multicomponent amorphous alloys in systems Fe–Si–B–Ni and Fe–Si–B–Ni–Co–Cr–Mo. Advanced Materials and Technologies, 2016; iss. 2, pp. 8–15.

8. Shao G. Prediction of amorphous phase stability in metallic alloys. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 88, iss. 7, pp. 4443–4445.
9. Liu Y. Q., Shao G., Homewood K. P. Prediction of amorphous phase stability in the metal-silicon systems. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 90, iss. 2, pp. 724–727.
10. Shao G. Thermodynamic and kinetic aspects of intermetallic amorphous alloys. *Intermetallics*, 2003, vol. 11, iss. 4, pp. 313–324.
11. Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge, U.K., Cambridge University Press, 2007, 313 p.
12. Miedema A. R., de Chatel P. F., de Boer F. R. Cohesion in alloys — fundamentals of a semi-empirical model. *Physica B*, 1980, vol. 100, pp. 1–28.
13. Weeber A. W., Loeff P. I, Bakker H. Glass-forming range of transition metal-transition metal alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of the Less-Common Metals*, 1988, vol. 145, pp. 293–299.
14. Van der Kolk G. J., Miedema A. R., Niessen A. K. On the composition range of amorphous binary transition metal alloys. *Journal of the Less-Common Metals*, 1988, vol. 145, pp. 1–17.
15. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements. *Calphad*, 1991, vol. 15, iss. 4, pp. 317–425.
16. Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E., Leland T. W., jr. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. *Journal of Chemical Physics*, 1971, vol. 54, pp. 1523–1525.
17. Takeuchi A., Inoue A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys. *Materials Transactions JIM*, 2000, vol. 41, pp. 1372–1378.
18. Poletti M. G., Battezzati L. Assessment of the ternary Fe–Si–B phase diagram. *Calphad*, 2013, vol. 43, pp. 40–47.
19. Miettinen J. Approximate thermodynamic solution phase data for steels. *Calphad*, 1998, vol. 22, pp. 275–300.

Статья поступила в редакцию 21.04.17