

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ АМОРФНОЙ ФАЗЫ

Г.Г. Горанский, Б.Б. Хина, В.И. Жорник, А.И. Поболь

УДК 536.425:538.91

### РЕФЕРАТ

*АМОРФНАЯ ФАЗА, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ТЕРМОДИНАМИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ, ЭНЕРГИЯ ГИББСА, ЭНТАЛЬПИЯ*

*Объект исследования – аморфные сплавы, выступающие в качестве прекурсоров для получения нано- и субмикрорекристаллических материалов и покрытий путем контролируемого нагрева, в процессе которого протекает кристаллизация аморфной фазы. Предмет исследования – термодинамика процессов зародышеобразования при кристаллизации многокомпонентных аморфных систем с оценкой энергии активации процесса и его экзотермического эффекта.*

*Цель работы – разработка теоретических методов оценки устойчивости аморфных сплавов к кристаллизации и расчета выделяющейся теплоты превращения, включающих построение физической модели процесса кристаллизации многокомпонентных аморфных систем, позволяющей осуществлять количественный расчет изменения энергии Гиббса и энтальпии.*

*В статье рассмотрены термодинамические аспекты зародышеобразования при кристаллизации аморфных сплавов и предложена основанная на методах CALPHAD термодинамическая модель для теоретической оценки энергии активации превращения многокомпонентной аморфной фазы в кристаллические, а также определения выделяющейся при этом теплоты. Оперировав запасенной в аморфном порошке энтальпией неравновесного фазового перехода как новым технологическим параметром, можно повышать энергоэффективность процессов консолидации аморфных дисперсий в макрообъемы, управлять их строением и свойствами, формируя субмикронные и нанокристаллические структуры, и создавать различные типы многофункциональных покрытий и изделий.*

### ABSTRACT

*AMORPHOUS PHASE, CRYSTALLIZATION, THERMODYNAMICS OF NUCLEATION, GIBBS ENERGY, ENTHALPY*

*The thermodynamic model based on CALPHAD methods for the theoretical evaluation of the activation energy of the conversion of a multicomponent amorphous phase in submicron and nanocrystalline phases and for calculation of heat released at the same time is proposed. It is shown that the enthalpy of nonequilibrium phase transition stored in an amorphous powders can be considered as a new technological parameter of the crystallization process of the amorphous phase, which can be used for control of structure and properties of crystallizing materials, for improve of energy efficiency of consolidation of amorphous dispersions into macro volume as well as for formation of different types of multifunctional coatings and products.*

## ВВЕДЕНИЕ

Эффективным направлением повышения функциональных свойств материалов и покрытий является формирование в них аморфной, квазикристаллической, нано- или субмикрорекристаллической структуры. Аморфные сплавы (АС) обычно получают путем закалки металлических расплавов со скоростью охлаждения  $\sim 10^4 - 10^7$  К/с [1]. Альтернативным способом получения аморфных металлических материалов, не требующим применения высоких температур и термического оборудования, является механическое легирование (МЛ) – длительный интенсивный размол смеси металлических порошков или смеси металлов с неметаллическим компонентами в энергонапряженной шаровой мельнице (вибрационной, планетарной и др.) или атриторе [2]. Аморфные сплавы обладают рядом уникальных свойств, включая физические (магнитные), химические (высокая коррозионная стойкость) и механические (износостойкость, низкий коэффициент трения, высокие упругие свойства и др.) [3]. Особенностью таких материалов являются низкие значения коэффициента диффузии [4], что обуславливает стабильность свойств в температурной области существования АС. К числу недостатков АС относится их хрупкость и низкая термическая стабильность – при нагреве до определенной температуры они переходят в кристаллическое состояние. В связи с этим для определения стабильности многокомпонентных АС и уточнения условий их использования важно оценить термодинамические характеристики аморфного состояния.

Перспективным является использование АС как прекурсоров для получения нано- и субмикрорекристаллических материалов и покрытий путем контролируемого нагрева, при котором происходит кристаллизация АС [5, 6]. При этом возможно получение полностью нанокристаллической структуры, либо композитной – наноразмерные зерна кристаллической фазы в аморфной матрице. Так, при кристаллизации аморфного алюминиевого сплава системы *Al-Y-Fe* при печном нагреве (245 °С, 10 мин) получен *in situ* композитный материал, содержащий нанокристаллические включения размером 20 нм (до 30 % по объему) в аморфной матрице [5].

Предметом интенсивных исследований является получение объемных нано- и субмикрорекристаллических материалов с использованием методов интенсивной пластической деформации (ИПД), например, равноканально-угловое (РКУ) прессование [7], винтовая экструзия [8], обработка в наковальнях Бриджмена и др. Эти процессы имеют ограниченное применение, прежде всего из-за проблем с термической стабильностью структуры. В этой связи важно подчеркнуть, что границы зерен кристаллизационного происхождения, присутствующие в полностью закристаллизованных АС, являются более устойчивыми к нагреву (то есть к росту зерен в процессе рекристаллизации), чем границы деформационного происхождения (фактически – дислокационные стенки, то есть границы субзерен) в сплавах, подвергнутых ИПД [9]. В этом состоит одно из возможных преимуществ использования закристаллизованных АС: высокая стабильность микроструктуры и, следовательно, механических свойств при нагреве.

Аморфные металлические сплавы являются термодинамически неравновесными – они содержат избыточную, или «запасенную» энергию (точнее, энтальпию), которая выделяется при неравновесном фазовом переходе «аморфная фаза → кристалл». Однако в вышеупомянутых процессах получения композиционных аморфно-нанокристаллических или полностью нано- или субмикрорекристаллических материалов это тепловыделение обычно не используется и никак не влияет на конечный результат.

Для получения износостойких покрытий на деталях машин широко применяют газопламенное напыление порошков самофлюсующихся сплавов на основе никеля. Нагрев порошковых частиц происходит во время их пролета в газопламенной струе, при этом часто их температура, достигаемая к моменту столкновения с основой, является недостаточной для формирования качественного покрытия. В то же время существует потенциальная возможность использовать аморфизированные порошковые сплавы для получения качественных нано- или субмикрорекристаллических износостойких материалов и покрытий, утилизируя при этом запасенную в аморфизированных порошках энтальпию неравновесного фазового перехода для повыше-

ния температуры формирования материала или покрытия. При этом повышается энергоэффективность процесса и открывается перспектива управления структурой и свойствами получаемых покрытий.

Спекание изделий из аморфизированных порошковых композиций может протекать более интенсивно с формированием мелкодисперсной зеренной структуры, обуславливающей их повышенные физико-механические и функциональные свойства.

На основании сказанного можно констатировать, что «запасенная» энергия аморфной фазы является дополнительным технологическим параметром, управляя которым можно целенаправленно изменять структурно-фазовое состояние и свойства консолидированного порошкового материала или покрытия.

Цель настоящей работы состояла в разработке теоретических методов оценки устойчивости аморфных сплавов к кристаллизации и расчета выделяющейся теплоты превращения, в построении физической модели процесса кристаллизации многокомпонентных аморфных систем, позволяющей осуществлять количественный расчет изменения энергии Гиббса и энтальпии, то есть определять энергию активации процесса и его экзотермический эффект.

#### АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Теоретические исследования процесса кристаллизации аморфной фазы обусловлены двумя обстоятельствами.

1. При сильном переохлаждении металлического расплава ниже температуры равновесной кристаллизации  $T_m$  его вязкость увеличивается, и при некоторой температуре  $T_g$  происходит стеклование, проявляющееся в катастрофическом возрастании вязкости. При этом тепловыделения не происходит (рис. 1), и АС часто рассматривают как застывшую жидкость. Однако при нагреве АС до некоторой температуры ниже  $T_g$  происходит его кристаллизация. Следует отметить, что теплота, выделяющаяся при кристаллизации аморфного сплава  $\Delta H_{a-cr}$  (при  $T < T_g$ ), отличается от теплоты плавления/кристаллизации  $\Delta H_m$  (при  $T_m$ ). Это связано с различием теплоемкости металлического стекла и жидкого металла того

же состава, что проявляется в разном наклоне линии энтальпии для сильно переохлажденного расплава в интервалах температуры выше и ниже  $T_g$  (рис. 1). В связи с этим необходимо определить теплоту  $\Delta H_{a-cr}$ , выделяющуюся при кристаллизации АС.

2. Энергия активации кристаллизации аморфного сплава  $E_c$ , которую обычно определяют путем обработки данных дифференциального термического анализа по методу Киссинджера (Kissinger) [11], для многих металлических стекол оказывается очень большой, и объяснение этому в литературе отсутствует. Например, для АС состава  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  получено значение  $E_c = 400$  кДж/моль [12], то есть около 4 эВ. Для аморфных сплавов  $Zr_{1-x}Cu_x$  величина  $E_c$  составляет 3,87–5,37 эВ в интервале составов  $x = 0,45-0,62$  [13]. В [14] приведены значения энергии активации кристаллизации для следующих металлических стекол:  $Co_{33}Zr_{67} - E_c = 4,0$  эВ,  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9 - E_c = 3,7$  эВ,  $Fe_{90}Zr_{10} - E_c = 3,4-3,6$  эВ.

Энергия активации любого многостадийного процесса (химической реакции или фазового превращения) измеренная экспериментально, относится к лимитирующей (наиболее медленной) стадии. При рассмотрении изотермических фазовых превращений в бинарных или многокомпонентных сплавах обычно полагают, что при росте частиц новой фазы процесс контро-

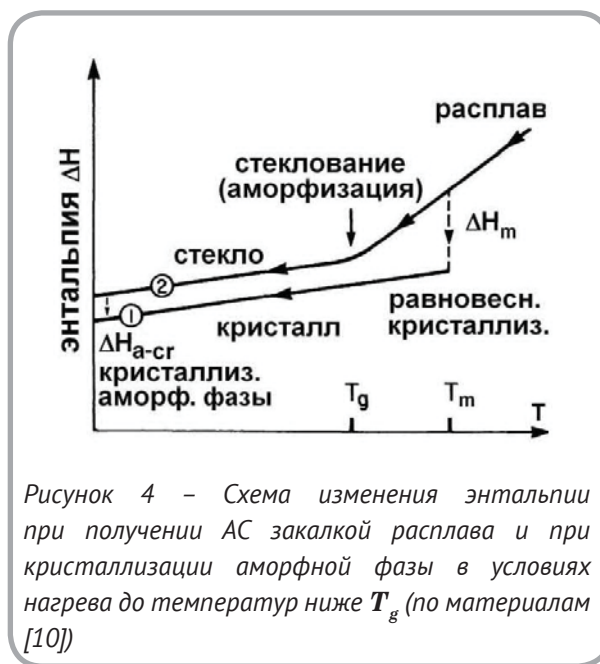


Рисунок 4 – Схема изменения энтальпии при получении АС закалкой расплава и при кристаллизации аморфной фазы в условиях нагрева до температур ниже  $T_g$  (по материалам [10])

лируется твердофазной диффузией в матрице, то есть зародышеобразование не является лимитирующей стадией [15]. Однако в АС типичное значение энергии активации диффузии  $E_d = 1-3 \text{ эВ} \approx 100-300 \text{ кДж/моль}$  [4], что ниже экспериментально измеренных значений энергии активации их кристаллизации  $E_c$ . Следовательно, лимитирующей стадией кристаллизации АС является не диффузия в аморфной матрице, а образование зародышей новых (кристаллических) фаз. Таким образом, необходимо теоретически объяснить наличие высокой энергии активации рассматриваемого процесса.

Согласно [16], скорость нуклеации  $I$  (поток зародышей для гомогенного и гетерогенного механизма зародышеобразования), определяется в виде

$$I = k_z N_o \exp\left(-\frac{G^*}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $k$  – частота присоединения атомов к критическому зародышу,  $z$  – фактор Зельдовича, описывающий отклонение распределение зародышей по размеру от равновесного,  $N_o$  – число мест в единице объема, где возможна нуклеация,  $G^*$  – энергия Гиббса образования критического зародыша, имеющая смысл энергии активации,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Фактор Зельдовича определяется как

$$z = \sqrt{\frac{G^*}{3\pi k_B T n_*^2}},$$

где  $n_*$  – число атомов в критическом зародыше.

В формуле (1) важнейшим параметром, имеющим смысл энергии активации кристаллизации АС (выше обозначенная как  $E_c$ ), является  $G^*$ . Поскольку в АС отсутствуют границы зерен и другие двумерные дефекты, которые могут служить местами для гетерогенной нуклеации зерен новых фаз, при кристаллизации АС имеет место гомогенное зародышеобразование.

Рассмотрим образование равноосных кристаллитов новой фазы, и для простоты (как в [16]) примем, что они имеют сферическую форму. Определим энергию Гиббса  $G$  образования зародыша радиуса  $r$  с учетом энергии возни-

кающей границы между аморфной матрицей и кристаллитом новой фазы:

$$G(r) = -\frac{4\pi r^3}{3} \frac{\Delta G}{\omega} + 4\pi r^2 \gamma, \quad (2)$$

где  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса при фазовом переходе в расчете на 1 моль,  $\omega$  – мольный объем кристаллической фазы,  $\gamma$  – энергия границы «аморфная фаза – кристалл» на единицу площади.

В формуле (2) первое слагаемое в правой части описывает объемное изменение энергии, а второй член – вклад поверхностной энергии. Знак «-» при первом слагаемом означает снижение энергии Гиббса при фазовом переходе, а знак «+» при втором члене – ее увеличение из-за возникновения отсутствующей ранее поверхности раздела фаз.

Зародыш радиуса  $r$  становится критическим, то есть может расти, когда выполняется условие  $\partial G / \partial r = 0$ ; это соответствует критическому радиусу  $r^*$ . Тогда из (2) получаем

$$\frac{\partial G}{\partial r} = -\frac{4\pi r^2 \Delta G}{\omega} + 8\pi r \gamma. \quad (3)$$

Из формулы (3) при  $\partial G / \partial r = 0$  определим размер критического зародыша  $r^*$ :

$$r^* = 2\gamma\omega / \Delta G. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (2), получим энергию образования критического зародыша  $G^* = G(r^*)$ , то есть энергию активации зародышеобразования:

$$G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3 \omega^2}{(\Delta G)^2}. \quad (5)$$

Для расчетов и сравнения с экспериментальными данными по  $G^*$  необходимо определить изменение энергии Гиббса при неравновесном фазовом превращении аморфной фазы в кристаллическую  $\Delta G$  и энергию границы возникающих кристаллов с аморфной фазой  $\gamma$ .

Данные по энергии границы «кристалл – аморфная фаза» в литературе отсутствуют. Од-

нако известны значения  $\gamma$  для границы «кристалл – расплав» для ряда чистых металлов и некоторых бинарных сплавов при точке плавления  $T_m$ , а также измеренные и рассчитанные с использованием теории гомогенной нуклеации значения энергии границы «твердый зародыш – расплав» ( $\gamma_{sm}$ ) для чистых металлов, переохлажденных ниже точки равновесной кристаллизации на величину  $\Delta T$  [17]. Например, для **Fe** при  $\Delta T = 295$  К,  $\gamma_{sm} = 0,204$  Дж/м<sup>2</sup>, для **Ni** при  $\Delta T = 319$  К,  $\gamma_{sm} = 0,255$  Дж/м<sup>2</sup>, для **Co** при  $\Delta T = 330$  К,  $\gamma_{sm} = 0,234$  Дж/м<sup>2</sup> [17]. Существуют формулы для расчета этих величин при  $T_m$  [18], которые для чистых металлов дают хорошее согласование с экспериментом. В работе [19] приведены оценочные формулы и выполнен расчет для энергии границы «чистый металл (**Ag**, **Cu**, **Ni**) – переохлажденный расплав» в зависимости от температуры. Существует простая полуэмпирическая формула для оценки энергии границы «кристалл – расплав» в условиях переохлаждения в зависимости от температуры [18]

$$\gamma = 0,211a_1\Delta H_m / \omega + 0,52 \cdot 10^{-7}T / \omega^{2/3}, \quad (6)$$

где  $a_1$  – средний диаметр атома в расплаве,  $\Delta H_m$  – энтальпия плавления,  $\omega$  – мольный объем кристаллической фазы.

Средний диаметр атома, входящий в формулу (6), можно определить исходя из мольного объема расплава  $\omega_m$  [20]:

$$a_1 = (\omega_m / N_A)^{1/3} = [\mu_m / (\rho_m N_A)]^{1/3}, \quad (7)$$

где  $\mu_m$  – молекулярная масса расплава,  $\rho_m$  – его плотность,  $N_A$  – число Авогадро.

Поскольку аморфный металл часто рассматривают как переохлажденный расплав, в первом приближении можно использовать эти данные и подходы для оценки энергии границы «кристалл – аморфная фаза»  $\gamma$ , экстраполируя их на более низкие температуры.

Необходимо дать теоретическую оценку изменения энергии Гиббса  $\Delta G$ , входящей в формулу (5), и энтальпии  $\Delta H$  превращения АС → кристалл. Последняя величина позволит оценить теплоту, выделяющуюся при кристаллизации ме-

таллических стекол.

Опыт показывает, что указанные величины лучше всего оценивать на основе термодинамических данных для различных фаз (соединений и твердых растворов), используемых для расчета равновесных диаграмм состояния по методам вычислительной термодинамики (CALPHAD – калькуляция фазовых диаграмм) [21]. При таком подходе выполняется оптимизация данных из разных источников, и построенные расчетные диаграммы достаточно хорошо согласуются с экспериментальными. Однако для тех многокомпонентных систем, которые представляют практический интерес при создании износостойких покрытий (**Ni-Fe-Cr-Si-B** и **Ni-Co-Fe-Cr-Mo-Si-B**), расчетные диаграммы и термодинамические данные для твердых растворов отсутствуют. В этой связи использование подхода, лежащего в основе вышеуказанного метода, необходимо совместить с аппроксимированными данными других экспериментальных методик и расчетов.

#### РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА И ЭНТАЛЬПИИ

Данный расчет в итоге позволяет оптимизировать составы аморфных порошковых композиций на основе железа и, варьируя режимами их предварительной обработки (диспергирование и аморфизация в размольных агрегатах), целенаправленно изменять их термодинамическую активность, то есть управлять стабильностью и технологичностью порошка, в частности, при нанесении покрытий, используя запасенную в материале энтальпию неравновесного фазового перехода.

При распаде аморфной фазы на несколько кристаллических фаз (соединения и твердые растворы) изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  в расчете на 1 моль аморфной фазы имеет вид:

$$\Delta G = \Delta G_{am} - \sum_i \Delta G_{cr,i}, \quad (8)$$

а изменение энтальпии

$$\Delta H = \Delta H_{am} - \sum_i \Delta H_{cr,i}. \quad (9)$$



Здесь нижний индекс «*am*» означает аморфную фазу, то есть многокомпонентный аморфный твердый раствор, индекс «*cr*» относится к кристаллической фазе, *i* – её номер,  $\Delta G_{cr,i}$  и  $\Delta H_{cr,i}$  – энергия Гиббса и энтальпия *i*-й кристаллической фазы при температуре превращения соответственно.

Энергия Гиббса при данной температуре описывается как

$$\Delta G_k = \Delta H_k - TS_k, \quad (10)$$

где индекс *k* означает любую фазу (аморфную или *i*-ю кристаллическую) или чистый элемент, *S* – энтропия *k*-й фазы.

При данной температуре *T* энтальпия и энтропия любого кристаллического вещества вычисляются по формулам

$$\begin{aligned} \Delta H(T) &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T c_p(T) dT, \\ S(T) &= S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{c_p(T)}{T} dT, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\Delta H_{298}^0$  – стандартная энтальпия образования фазы и  $S_{298}^0$  – ее энтропия при *T* = 298 К, *c<sub>p</sub>* – теплоемкость, которая зависит от температуры.

Стандартные значения энтальпии и энтропии чистых элементов, твердых кристаллических фаз (интерметаллидов, силицидов и боридов систем *Ni-Co-Fe-Cr-Mo-Si-B* и *Ni-Fe-Cr-Si-B*) и их теплоемкостей в виде полиномиальной зависимости от температуры *c<sub>p</sub>(T)* имеются в термодинамических справочниках [22 – 29]. Исходя из этих данных, по формулам (11) и (10) можно вычислить энтальпию, энтропию и энергию Гиббса кристаллических фаз; при этом входящие в формулу (11) интегралы легко вычисляются аналитически.

При распаде аморфной фазы многокомпонентных систем, содержащих никель и железо, наряду с соединениями образуются твердые растворы на основе *Ni* и *Fe*. Поскольку в данных системах радиусы атомов близки, то они являю-

тся растворами замещения, и для определения их термодинамических параметров (энергии Гиббса и энтальпии) можно использовать модель регулярного раствора [30]. В этой модели энергия Гиббса *i*-й фазы  $\Delta G_i = \Delta G_i(T)$ , состоящей из трех компонентов, обозначенных *A*, *B* и *C*, где *A* – основа сплава, описывается в виде

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= x_A G_A^i + x_B G_B^i + x_C G_C^i + x_A x_B L_{A,B}^i + \\ &+ x_A x_C L_{A,C}^i + x_B x_C L_{B,C}^i + x_A x_B x_C L_{A,B,C}^i + \\ &+ RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь *x<sub>n</sub>*, *n* = *A*, *B*, *C* – мольная концентрация компонента *n* в твердом растворе в долях единицы (для трехкомпонентного раствора  $x_A + x_B + x_C = 1$ ),  $G_n^i = G_n^i(T)$  – энергия Гиббса *n*-го компонента раствора (фазы *i*), *L<sup>i</sup>* – параметры парного (*A-B*, *A-C* и *B-C*) и тройного (*A-B-C*) взаимодействия атомов в фазе *i*, которые характеризуют избыточную энтропию смешения компонентов по отношению к «идеальному раствору», в котором все *L<sup>i</sup>* = 0, *R* – универсальная газовая постоянная. В формуле (12) последнее слагаемое в правой части, содержащее множитель *RT*, описывает энтропию смешения компонентов.

Следует отметить, что в модели регулярного раствора замещения используется только конфигурационная энтропия, то есть избыточная энтропия смешения отсутствует. Во многих случаях параметры *L<sup>i</sup>* зависят от температуры и/или концентрации компонентов.

Для вещества-основы твердого раствора (элемент *A*) величина  $G_A^i(T)$  определяется по формулам (10) и (11) исходя из его стандартных термодинамических параметров. Для компонентов (*B* и/или *C*), тип кристаллической решетки которых в стандартном состоянии отличается от решетки фазы *i* (твердого раствора на основе металла *A*), вводится так называемый параметр стабильности  $F_n^i$ , *n* = *B*, *C*, характеризующий изменение энтальпии данного элемента при гипотетической перестройке его кристаллической решетки в решетку фазы *i* [30]:

$$G_n^i = \Delta H_n - TS_n + F_n^i, \quad (13)$$

где энтальпия  $\Delta H_n$  и энтропия  $S_n$   $n$ -го компонента при температуре  $T$  определяются по формулам (11),  $n = B, C$ .

Поскольку в модель регулярного раствора входит энтальпия смешения, описываемая параметрами  $L^i$ , то для определения энтальпии  $i$ -го твердого раствора  $\Delta H_i = \Delta H_i(T)$  формула (12) преобразуется к виду

$$\Delta H_i = x_A H_A^i + x_B H_B^i + x_C H_C^i + x_A x_B L_{A,B}^i + x_A x_C L_{A,C}^i + x_B x_C L_{B,C}^i + x_A x_B x_C L_{A,B,C}^i \quad (14)$$

Если кристаллическая решетка одного из компонентов ( $B$  и/или  $C$ ) отличается от решетки матрицы твердого раствора, то его вклад в энтальпию раствора ( $\Delta H_n^i$ ,  $n = B, C$ ) определяется по формуле, следующей из выражения (13):

$$\Delta H_n^i = \Delta H_n - F_n^i \quad (15)$$

Значения параметров  $L^i$  и  $F_n^i$ , необходимые для проведения расчетов энергии Гиббса и энтальпии по формулам (12) – (15) для конкретных систем, отсутствуют в термодинамических справочниках [22 – 29]. Их можно найти в статьях по термодинамическому расчету соответствующих бинарных и тройных равновесных диаграмм состояния (журналы Calphad, Journal of Alloys and Compound и другие), а для некоторых систем – в книгах [21, 30, 31].

Для многокомпонентной аморфной фазы возникают трудности с оценкой энергии Гиббса и энтальпии, поскольку она является неравновесной и не фигурирует в расчетах равновесных многокомпонентных диаграмм состояния по методу CALPHAD. В первом приближении можно рассматривать аморфную фазу как переохлажденный расплав, и использовать модель регулярного раствора для тройной или четверной системы, составляющей основу аморфной фазы (например, тройная диаграмма *Ni-Fe-Si* для сплава *Ni-Fe-Cr-Si-B*).

Значения параметров регулярного раствора ( $L^i$  в формулах (5), (7)) для переохлажденного расплава следует брать из работ по расчету

соответствующей тройной или четверной диаграммы, например, в [32] для диаграммы состояния *Ni-Fe-Si*. Для расплава параметры стабильности отсутствуют, то есть в формулах (12), (13) и (14)  $F_n^i = 0$ , где  $i = am$  (аморфная фаза).

Значения энтальпии  $\Delta H_n^i$  и энтропии  $\Delta S_n^i$  компонентов переохлажденного расплава, входящие в формулы (12) – (14), можно рассчитать следующим образом.

Рассмотрим термодинамический цикл, или ящик Вант-Гоффа: нагрев элемента  $n$  ( $n = A, B, C$ ) от температуры  $T = 298$  К до точки плавления  $T_m$  и переохлаждение ниже  $T_m$  до интересующей нас температуры распада аморфной фазы  $T < T_m$ . Тогда энтальпия и энтропия компонента  $n$  определяются как

$$\Delta H_n^{am}(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_m} c_{p,s}(T) dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^T c_{p,m}(T) dT, \quad (16)$$

$$S_n^{am}(T) = S_{298}^0 + \int_{298}^{T_m} \frac{c_p(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_m}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{c_p(T)}{T} dT, \quad n = A, B, C, \quad (17)$$

где  $\Delta H_m$  – энтальпия плавления данного чистого металла,  $c_{p,s}$  и  $c_{p,m}$  – его теплоемкость в твердом (нижний индекс  $s$ ) и расплавленном состоянии (нижний индекс  $m$ );  $\Delta H_m / T_m$  – изменение энтропии вещества при плавлении.

Для чистых веществ все параметры, входящие в формулы (16), (17), известны в справочной литературе [22 – 29].

При твердофазных превращениях развиваются внутренние напряжения, влияющие на величину энергии активации превращения  $AC$  в кристаллические фазы. Эти напряжения ( $\sigma$ ) можно оценить по данным рентгеноструктурного анализа закристаллизованного материала. Тогда формула (8) для изменения энергии Гиббса при кристаллизации  $AC$ , то есть энергия активации кристаллизации, примет вид

$$\Delta G = \Delta G_{am} - \sum_i (\Delta G_{\sigma,i} + E_{el,i}), \quad (18)$$

где  $E_{el,i}$  – упругая энергия в  $i$ -й кристаллической фазе.

Зная величину  $\sigma$ , энергию, связанную с упругой деформацией кристаллической фазы (в Дж/моль), можно в первом приближении оценить по формуле, известной в теории упругости [33]:

$$E_{el} = \frac{\sigma^2 \mu}{2Y \rho}, \quad (19)$$

где  $Y$  – модуль упругости,  $\rho$  – плотность и  $\mu$  – молекулярная масса кристаллической фазы.

Поскольку величина  $\Delta G$ , определяемая по формуле (18), в выражении (5) для энергии активации образования критического зародыша  $G^*$  находится в знаменателе и во второй степени, то малое изменение энергии Гиббса фазового перехода  $\Delta G$  может дать заметное изменение

величины  $G^*$ , имеющей смысл энергии активации процесса. Влияние упругой энергии на выделяющуюся теплоту при фазовом превращении мало, так что при оценке изменения энтальпии (формула (9)) этот фактор можно не учитывать.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена основанная на методах CALPHAD термодинамическая модель для теоретической оценки энергии активации превращения многокомпонентной аморфной фазы в кристаллические, а также определения выделяющейся при этом теплоты.

Рассматривая запасенную в аморфном порошке энтальпию неравновесного фазового перехода как новый технологический параметр, можно повысить энергоэффективность процессов консолидации аморфных дисперсий в макрообъемы, управлять их строением (формируя субмикроскопические и наноструктуры) и свойствами, создавать различные типы многофункциональных покрытий и изделий

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ (REFERENCES)

1. Suryanarayana, C., Inoue, A. (2011), *Bulk Metallic Glasses*. Boca Raton, FL, CRC Press., 523 p.
2. Suryanarayana, C. (2004), *Mechanical Alloying and Milling*, New York, Marcel Dekker, 466 p.
3. Greer, A.L. (2009), Metallic glasses on the threshold. *Materials Today*, (1-2), pp. 14–22.
4. Mehrer, H. (2007), *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Berlin, Springer-Verlag, 651 p.
5. Perepezko, J.H., Allen, D.R., Foley, J.C. (1998), Nanocrystal development during primary crystallization of amorphous alloys. *Acta Materialia*, (20), pp. 431–440.
6. Глезер, А.М. (2012), Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения. *Успехи физических наук*, (5), С. 559–566.  
Glezer, A.M. (2012), Principles of creation of multipurpose constructional materials of new generation. [Principy sozdaniya mnogofunkcionalnykh konstruykcionnykh materialov novogo pokoleniya], *Успехи физических наук – Achievements of physical sciences*, (5), pp. 559–566.
7. Segal, V.M., Beyerlein, I.J., Tome, C.N., Chuvildeev, V.N., Kopylov, V.I. (2010), *Fundamentals and Engineering of Severe Plastic Deformation*. Hauppauge, NY, Nova Science Publ., Inc., 542 p.
8. Бейгельзимер, Я.Е., Варюхин, В.Н., Орлов, Д.В., Сынков, С.Г. (2003), *Винтовая экструзия - про-*



- цесс накопления деформации. Донецк, Фирма ТЕАН, 87 с.  
Beygel'zimer, Y.E., Varyuhin, V.N., Orlov, D.V., Syinkov, S.G. (2003), *Vintovaya ekstruziya – process nakoplenia deformacii* [Screw extrusion - deformation accumulation process], Donezk : Firma TEАН, 87 p.
9. Горелик, С.С., Добаткин, С.В., Капуткина, Л.М. (2005), *Рекристаллизация металлов и сплавов*, Москва, МИСиС, 432 с.  
Gorelik, S.S., Dobatkin, S.V., Kaputkina, L.M. (2005), *Рекристаллизация металлов и сплавов* [Recrystallization of metals and alloys], 3-е ed. Moscow, МИСиС, 432 p.
10. Green, P.F. (2005), *Kinetics, Transport, and Structure in Hard and Soft Materials*. Boca Raton, FL, CRC Press, 347 p.
11. Kissinger, H.E. (1957), Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, (11), pp.1702–1706.
12. Watanabe, T., Scott, M. (1980), The crystallization of the amorphous alloy  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ . *Journal of Materials Science*, (5), pp. 1131–1139.
13. Buschow, K.H.J. (1981), Thermal stability of amorphous  $ZrCu$  alloys. *Journal of Applied Physics*, (5), pp. 3319–3323.
14. Damson, B., Wurschum, R. (1996), Correlation between the kinetics of the amorphous-to-nanocrystalline transformation and the diffusion in alloys. *Journal of Applied Physics*, (2), pp. 747–751.
15. Любов, Б.Я. (1969), *Кинетическая теория фазовых превращений*, Москва, Metallurgy, 264 с.  
Lubov, B.Y. (1969), *Kineticheskaya teoriya fazovih prevracheniy* [Kinetic theory of phase transformations], Moscow, Metallurgy, 264 p.
16. Markov, I.V. (2003), *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*, London, World Scientific, 546 p.
17. Миссол, В. (1978), *Поверхностная энергия раздела фаз в металлах*, Москва, Metallurgy, 176 с.  
Missol V. (1978), *Poverhostnaya energiya razdela faz v metallah* [Superficial energy of the section of phases in metals], Moscow, Metallurgy, 176 p.
18. Jones, H. (2002), The solid-liquid interfacial energy of metals: Calculations versus measurements. *Materials Letters*, (4–5), pp. 364–366.
19. Jian, Z., Li, N., Zhu, M., Chen, J., Chang, F., Jie, W. (2012), Temperature dependence of the crystal-melt interfacial energy of metals. *Acta Materialia*, (8), pp. 3590–3603.
20. Белащенко, Д.К. (1970), *Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках*, Москва, Атомиздат, 400 с.  
Belachenko, D.K. (1970), *Yavleniya perenosa v zhidkih metallah i poluprovodnikah* [The transfer phenomena in liquid metals and semiconductors], Moscow, Atomizdat, 400 p.
21. Lukas, H.L., Fries, S.G., Sundman, B. (2007), *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 313 p.
22. Кубашевский, О., Олкокк, С.Б. (1982), *Металлургическая термохимия*, Москва, Metallurgy, 392 с.  
Kubashevskiy, O., Olkock, S.B. (1982), *Metallurgicheskaya termohimiya* [Metallurgical thermochemistry]. Moscow, Metallurgy, 392 p.
23. Barin, I., Knacke, O. (1973), *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Berlin, Springer-Verlag, 921 p.

24. Barin, I., Knacke, O., Kubashevski, O. (1977), *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Supplement, Berlin, Springer-Verlag, 949 p.
25. Термические константы веществ (1979), Под ред. В. П. Глушко, Москва, ВИНТИ, 192 с. *Termicheskie konstanti vechestv* [Thermal constants of substances]. (1979). Under edition V.P. Glushko, Moscow, 192 p.
26. Термодинамические свойства индивидуальных соединений (1982), Под ред. В.П. Глушко, Москва, Наука, (1–4), 1234 с. *Termodinamicheskie svoystva individual'nyh soedineniy* [Thermodynamic properties of individual connections]. (1982), Under edition V.P. Glushko. Moscow, Nauka – Science, (1–4), 1234 p.
27. Barin, I. (1995), *Thermochemical Data of Pure Substances*. Third Edition, New York, NY, VCH Publishers, 2003 p.
28. Chase, M. W. (1998), NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th edition. *Journal of Physics and Chemistry Reference Data*, (9), pp. 1–1963.
29. Binnewies, M., Milke, E. (2002), *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 928 p.
30. Кауфман, Л., Бернштейн, Х. (1972), *Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ*, Москва, Мир, 326 с. Kaufman, L., Bernsteyn, H. (1972), *Raschet diagram sostoyaniya s pomochyu EVM* [Calculation of charts of a state by means of the PC]. Moscow, Mir – Peace, 326 p.
31. Saunders, N., Miodownik, A.P. (1998), *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, Oxford, Elsevier Science Ltd., 479 p.
32. Dan Hao, Biao Hu, Kai Zhang, Lijun Zhang, Yong Du (2014), The quaternary Al-Fe-Ni-Si phase equilibria in Al-rich corner: Experimental measurement and thermodynamic modeling. *Journal of Materials Science*, (3), pp. 1157–1169.
33. Timoshenko, S., Young, D. (1962), *Elements of Strength of Materials*. Princeton: D.Van Nostrand Comp., Inc., 377 p.

Статья поступила в редакцию 30.10.2014 г.