

УДК 536.653:546.56

Абдулов А. Р., Агравал П. Г., Турчанин М. А.

### СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ОБЛАСТЕЙ АМОРФИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Повышенный интерес исследователей к аморфным сплавам связан с присущим им комплексом механических, физических и химических свойств, который делает перспективным их применение в различных отраслях промышленности. Также, интерес связан с возможностью получения на их основе нанокристаллических материалов. Дальнейший прогресс в разработке таких материалов связан с разработкой новых подходов для выбора круга систем склонных к аморфизации и прогнозирования концентрационных областей, в которых могут быть получены аморфные сплавы.

Условно данные подходы можно разделить на три большие группы: эмпирические, термодинамические и кинетические.

В основу эмпирического подхода положено рассмотрение физико-химических свойств компонентов и анализ особенностей их взаимодействия. При рассмотрении физико-химических свойств компонентов принимают во внимание соотношение атомных радиусов, разницу в валентностях и в электроотрицательностях компонентов сплава. Для большинства аморфизирующихся сплавов отношение атомных радиусов компонентов составляет  $r_1/r_2 < 0,88$  или  $r_1/r_2 > 1,12$  [1]. В склонных к аморфизации системах на основе переходных металлов или переходных металлов и металлоидов разница валентностей компонентов  $\Delta N$  (разница номеров групп компонентов в Периодической таблице) должна быть больше трех [2]. Расположение элементов в различных группах способствует аморфизации расплавов. Очевидно, этот фактор определяет критерий электроотрицательности, согласно которому аморфообразующая склонность расплавов растет с ростом разности электроотрицательности компонентов [1]. Однако, перечисленные выше критерии не соблюдаются для ряда систем. Наиболее строго выполняется критерий, связанный с размерным фактором. Более того, все выше перечисленные критерии в большей мере применимы к двойным системам. Если же количество компонентов системы увеличивается, то появляются трудности с распространением данных подходов на многокомпонентные сплавы.

Эмпирические критерии, связанные с характером взаимодействия компонентов, могут быть распространены на многокомпонентные системы. Анализ вида диаграммы состояния систем и их морфологических особенностей позволил установить, что аморфообразующими являются системы с глубокими эвтектиками. Предполагается, что для сплавов, расположенных вблизи глубоких эвтектик, разность между температурой ликвидус  $T_L$  и температурой стеклования  $T_g$  незначительна, поэтому сплав такого состава обладает более высокой склонностью к аморфизации. Для большинства сплавов, проявляющих высокую склонность к аморфизации, выполняется условие  $T_g/T_L = 0,45-0,65$  [3]. Необходимость информации о  $T_g$  сплава делает полезность данного критерия для поиска новых систем очень ограниченной. Также была отмечена связь между склонностью к аморфизации и образованием в системе интерметаллических соединений со сложной кристаллической решеткой, таких как фазы Франка-Каспера или Лавеса [4]. В качестве эмпирического критерия склонности к аморфизации может выступать характер взаимодействия компонентов в жидком состоянии. Данные по термодинамике расплавов стеклообразующих систем указывают на отрицательные отклонения их термодинамических функций смешения от идеальности [5].

Целью настоящей работы является анализ эффективности различных методов прогнозирования концентрационных областей аморфизации.

В работе [6] сопоставление эффективности различных эмпирических критериев для прогнозирования аморфообразующей способности расплавов методом закалки из жидкости в качестве модельной системы было проведено на примере системы Cu–Ti–Zr. Все рассмотренные в [6] эмпирические критерии подтверждают высокую склонность расплавов системы Cu–Ti–Zr к аморфизации. Однако они не позволяют прогнозировать концентрационные области, в которых могут быть получены аморфные сплавы. На составы сплавов, которые могут аморфизоваться, указывают только составы эвтектик. Вместе с тем, концентрационная области получения аморфных сплавов [7] оказывается значительно шире концентрационной области, соответствующей составам эвтектик [8]. Таким образом, рассмотренные выше эмпирические критерии больше пригодны для определения круга систем, обладающих высокой склонностью к аморфизации, чем для прогнозирования концентрационных областей аморфизации.

В ряде работ для решения данной задачи были использованы различные методики в рамках термодинамического подхода. Концентрационная зависимость склонности к аморфизации расплавов систем Cu–Ti–Zr и Cu–Zr была оценена [9, 10] через анализ движущих сил кристаллизации. Движущая сила кристаллизации фазы  $\Delta G^m/RT$ , где  $\Delta G^m$  –разница между энергией жидкой и кристаллической фазы, была рассчитана с использованием параметров моделей фаз, полученных при термодинамическом описании систем Cu–Ti–Zr [9] и Cu–Zr [10] в рамках CALPHAD-метода. Результаты расчета для системы Cu–Zr [10] представлены на рис. 1, а, для разреза  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45-x}\text{Ti}_x$  трехкомпонентной системы – на рис. 1, б. Авторы [9, 10] предполагали, что минимальное значение движущей силы кристаллизации, рассчитанное при температуре близкой к температуре кристаллизации, будет соответствовать сплаву, который проявляет самую высокую склонность к аморфизации. В системе Cu–Zr это сплавы составов  $\text{Cu}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}$  и  $\text{Cu}_{0,53}\text{Zr}_{0,47}$  [10]. В системе Cu–Ti–Zr вдоль разреза  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45-x}\text{Ti}_x$  это сплавы с содержанием  $x_{\text{Zr}} = 0,07-0,10$  и  $x_{\text{Zr}} = 0,28-0,29$  [9]. Полученные данные согласуются с экспериментальной информацией об аморфизации расплавов, согласно которой в этой концентрационной области образуются объемные аморфные сплавы в двойной и тройной системе. Вместе с тем, полученные в [9] результаты и использованный подход не позволяют прогнозировать концентрационной области аморфизации расплавов в целом.

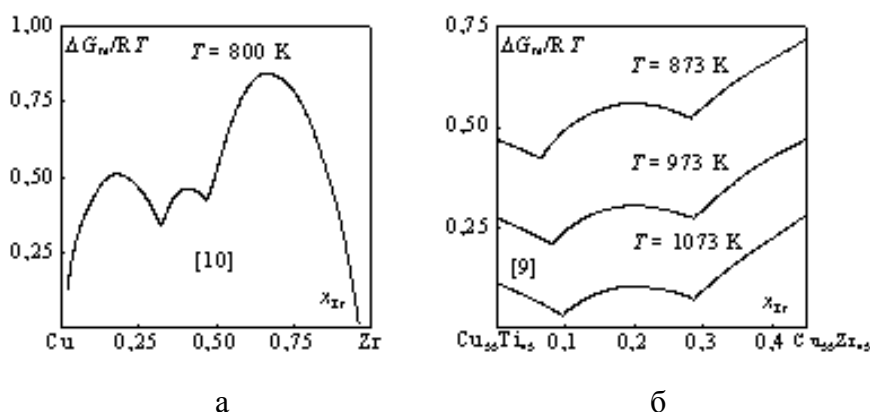


Рис. 1. Движущая сила кристаллизации для сплавов систем Cu–Zr (а) и Cu–Ti–Zr (б)

В [11] концентрационная область аморфизации в системе Cu–Ti–Zr была оценена на основании рассмотрения степени ближнего химического порядка в расплавах с использованием эмпирического правила, сформулированного ранее для ряда двухкомпонентных систем [12]. В качестве величины, характеризующей количество частиц, которые принимают участие в формировании ближнего химического порядка в расплавах, может быть использована суммарная мольная доля ассоциатов  $\Sigma x_{\text{асс}}$ . была рассчитана в рамках модели ассоциированного раствора [13], которая предполагает существование в расплаве динамического равновесия

между разноразными частицами и ассоциатами из них. Параметры модели ассоциированного раствора – состав и число ассоциатов, энтальпии и энтропии их образования – находятся при описании термодинамических свойств соответствующих двойных и тройных расплавов.

Чем больше сумма  $\Sigma x_{\text{асс}}$ , тем больше степень ближнего химического порядка в расплаве. Согласно правилу [12], аморфизация закалкой из жидкости протекает успешно в интервале составов, суммарная мольная доля ассоциатов в котором при температурах близких к температуре стеклования превышает 0,3–0,5. На рис. 2 показаны изотермы суммарного содержания ассоциатов  $\Sigma x_{\text{асс}}$  рассчитанные при температуре 700 К, которая, согласно данным работы [14], близка к значениям температуры стеклования для тройных расплавов. Наблюдается удовлетворительное согласие между прогнозируемой (граница области находится между изотермами  $\Sigma x_{\text{асс}} = 0,3$  и  $0,5$ ) и установленной экспериментально концентрационными областями аморфизации сплавов.

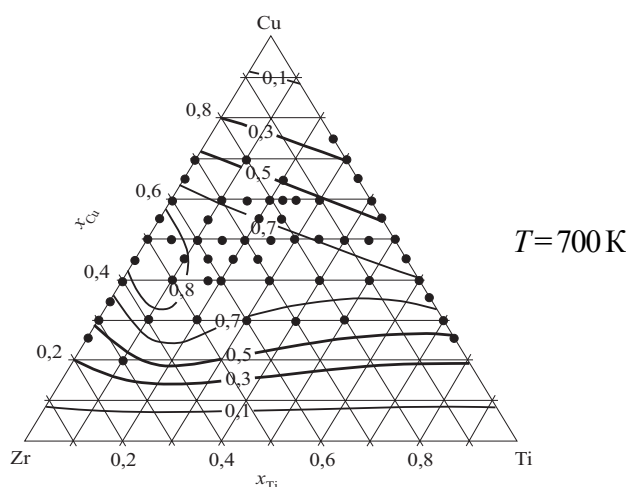


Рис. 2. Суммарная мольная доля ассоциатов  $\Sigma x_{\text{асс}}$  расплавов системы Cu–Ti–Zr

В рамках термодинамического подхода [8] оценка концентрационного интервала легкой аморфизации расплава может быть проведена на основе сопоставления энергии Гиббса конкурирующих фаз. В основу подхода положено представление об аморфном сплаве как о переохлажденной до температуры стеклования жидкости, находящейся в метастабильном состоянии. Термодинамическая стабильность переохлажденной жидкости может быть сопоставлена со стабильностью всех возможных кристаллических фаз системы, включая равновесные и метастабильные интерметаллические фазы, или с термодинамической стабильностью граничных твердых растворов. В последнем случае предполагается, что образование интерметаллических соединений в ходе аморфизации сплава подавлено кинетически.

Сопоставление результатов проведенных расчетов для аморфообразующих бинарных систем (Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf) в работе [15] с известными концентрационными интервалами аморфизации показало, что при поиске предельных составов жидких сплавов, способных к морфизации закалкой, целесообразно руководствоваться относительным положением метастабильных линий ликвидуса граничных твердых растворов и положением соответствующих линий  $T_0^{\text{Ж}/\phi}$  при температуре стеклования. Линия  $T_0^{\text{Ж}/\phi}$  представляет собой геометрическое место точек, отвечающих равенству энергии Гиббса жидкой фазы и соответствующего твердого раствора  $\phi$ . Параметры термодинамических моделей фаз [8] были использованы для расчетов метастабильных превращений с участием переохлажденной жидкой фазы,  $\beta$ -фазы и (Cu)-фазы. Расчеты были проведены вдоль ряда сечений с различным соотношением титана и циркония. На рис. 3, а представлен рассчитанный политермический разрез  $\text{Ti}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{-Cu}$ , на котором показаны равновесные превращения с участием всех возможных равновесных фаз: Ж (жидкая фаза),  $\alpha$  (ГПУ раствор на основе  $\alpha$ -Ti и  $\alpha$ -Zr),  $\beta$  (ГЦК раствор на основе  $\beta$  – Ti

и  $\beta$ -Zr),  $\gamma$  (линейное соединение  $\text{CuZr}_2\text{-CuTi}_2$ ), (Cu),  $\tau_1$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ ,  $\text{CuZr}$ ,  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ,  $\text{CuTi}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ . При исключении из расчетов всех интерметаллических фаз данный разрез трансформируется в метастабильную диаграмму состояния между жидкостью и граничными твердыми растворами  $\beta$  и (Cu), рис. 3, б. На рис. 3, б также показаны соответствующие линии  $T_0^{\text{Ж}/(\text{Cu})}$  и  $T_0^{\text{Ж}/\beta}$ , а также отмечены прогнозируемые области получения быстрозакаленных аморфных сплавов. Для переохлажденной жидкой (аморфной) фазы получен широкий концентрационный интервал относительной термодинамической стабильности, ограниченный положением метастабильных линий ликвидус. Согласно принятому в [8] подходу, этим концентрационным интервалам при температурах аморфизации отвечает возможность образования объемных аморфных сплавов. Результаты расчетов, выполненных для ряда сечений системы  $\text{Cu-Ti-Zr}$  и двойных систем  $\text{Cu-Ti}$  и  $\text{Cu-Zr}$  обобщены на рис. 4. Как следует из рис. 4, прогнозируемые подобным образом концентрационные области получения быстрозакаленных и объемных аморфных сплавов удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

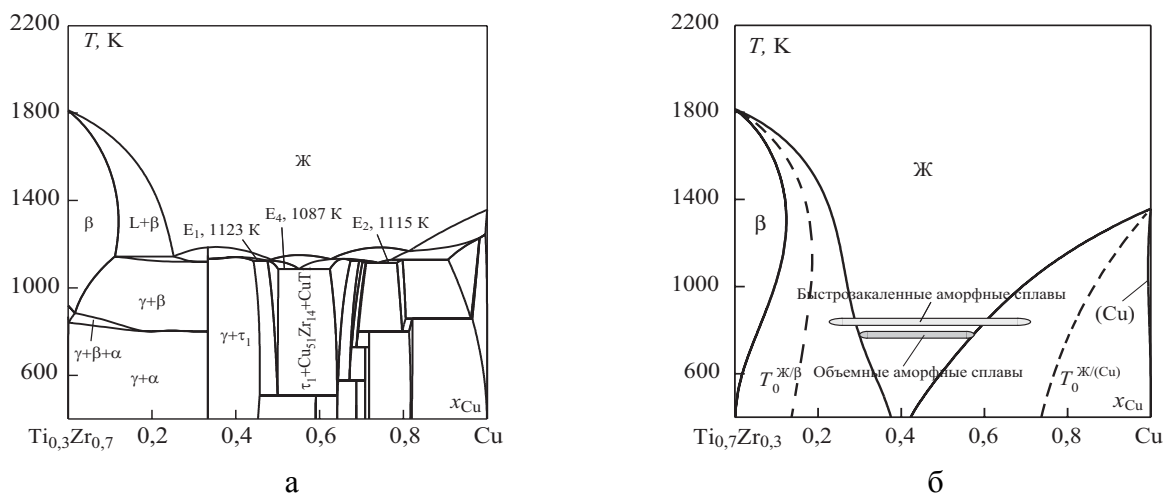


Рис. 3. Политермический разрез  $\text{Ti}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{-Cu}$  системы  $\text{Cu-Ti-Zr}$  (а) и диаграмма метастабильных превращений с участием переохлажденной жидкости вдоль него (б), а также прогнозируемые интервалы получения быстрозакаленных и объемных аморфных сплавов

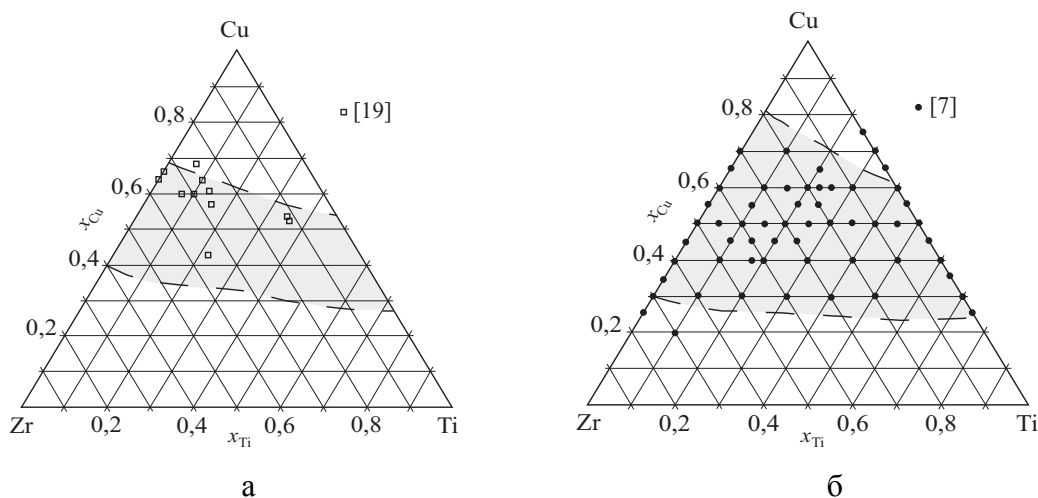


Рис. 4. Экспериментально установленные составы [7, 19] и прогнозируемые концентрационные области (показаны заливкой) получения быстрозакаленных (а) и объемных (б) аморфных сплавов в системе  $\text{Cu-Ti-Zr}$

Упрощенный термодинамический подход был предложен в работах [16, 17], в которых прогнозирование областей аморфизации расплавов системы Cu–Ti–Zr осуществлялось путем сопоставления энтальпии фаз, конкурирующих в ходе закалки – аморфной фазы и твердого раствора. Согласно [16, 17] аморфная фаза образуется в концентрационном интервале, в котором энтальпия образования аморфной фазы  $\Delta H^{AM}$  меньше энтальпии образования твердого раствора  $\Delta H^{TB}$ . Энтальпия образования фаз двухкомпонентных систем была оценена в рамках модели Миедемы. Расчет вклада тройного взаимодействия в энтальпию образования трехкомпонентных растворов в [16] осуществлялся с использованием модели Колера [18]. В работе [17] вклад тройного взаимодействия в энтальпию образования фаз не учитывался. Результаты расчета концентрационных областей аморфизации расплавов тройной системы Cu–Ti–Zr в [16, 17] представлены на рис. 5. Принятые в этих работах приближения и упрощения приводят к тому, что прогнозируемые в них концентрационные интервалы оказываются слишком широкими.

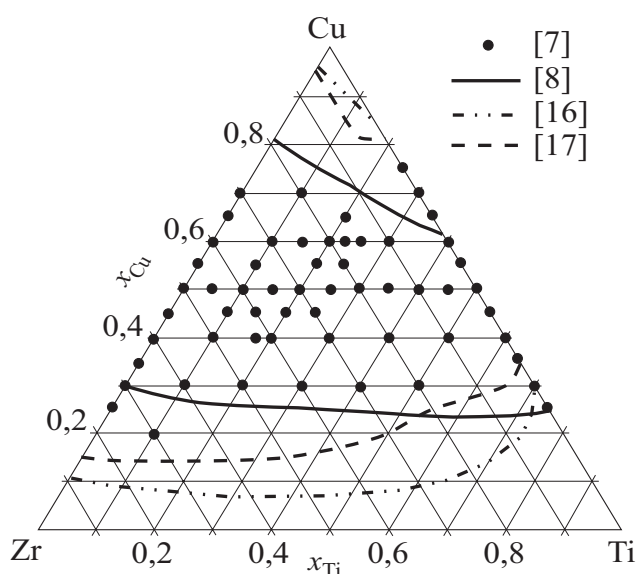


Рис. 5. Экспериментальные данные о составах аморфных сплавов и результаты прогноза, согласно различным термодинамическим подходам

Комбинирование термодинамического моделирования и кинетического подхода позволило авторам работы [20] оценить склонность расплавов системы Cu–Ti–Zr к аморфизации. Для ряда сплавов системы были рассчитаны ГТТ кривые с использованием кинетического уравнения Дэвиса-Ульмана в рамках классической теории зародышеобразования. Время, необходимое для образования объемной доли зародышей  $X$  в переохлажденной жидкой фазе при зародышеобразовании и росте новой кристаллической фазы в приближении Джонсона-Мэла-Аврами рассчитывалось с использованием следующего выражения:

$$t \approx \frac{9,3z}{kT} \left\{ \frac{a_0^9 X \exp(\Delta G^* / kT)}{f^3 N_x [1 - \exp(-\Delta G_m / RT)]^3} \right\}^{1/4}, \tag{1}$$

где  $\eta$  – вязкость расплава;  $k$  – константа Больцмана;  $a_0$  – среднее межатомное расстояние;  $f$  – эмпирическая структурная константа;  $N_v$  – средняя концентрация атомов в единице объема;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\Delta G^*$  – энергия активации процесса зародышеобразования;  $\Delta G_m$  – разность энергий жидкого и кристаллического сплава. Энергия активации процесса зародышеобразования  $\Delta G^*$  оценивалась по выражению:

$$\Delta G^* = \frac{16p}{3N_A} (y_m^3 / \Delta \Delta_f^m)^3, \quad (2)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $\sigma_m = 0,41\Delta H_f^m$  – поверхностная энергия, где  $\Delta H_f^m$  – теплота плавления.

Из представленных выше выражений следует, что для проведения расчетов, помимо температур стеклования и ряда констант, необходима информация от температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств фаз, вязкости расплавов и поверхностной энергии. Нет необходимости подчеркивать, что решение каждой из этих задач сопряжено со значительными трудностями.

В работе [20] для расчета термодинамических свойств фаз было использовано термодинамическое описание системы Cu–Ti–Zr [21]. Температурная зависимость  $\Delta G_m$  была описана двумя различными выражениями Турнбулла и Томпсона-Спаепена. Для оценки вязкости переохлажденных расплавов были использованы выражения Дуллитла в рамках модели свободного объема. Результатом расчетов выполненных в [20] стали построенные ТТТ – диаграммы для 13 сплавов системы Cu–Ti–Zr и их критические скорости закалки  $RC$ . Значения  $RC$  для тройных расплавов составили  $1,38 \cdot 10^2 - 7,34 \cdot 10^5$  К/с (по уравнению Турнбулла) и  $0,64 - 1,36 \cdot 10^4$  К/с (по уравнению Томпсона-Спаепена).

Авторы работы [20] путем сравнения рассчитанных значений  $RC$  и данных по критической толщине аморфного слоя, заимствованных из литературы, установили качественное согласие между ними: максимальным толщинам аморфного слоя соответствуют минимальные критические скорости охлаждения. В работе [20] не были прогнозированы концентрационные интервалы аморфизации расплавов тройной системы. Хотя, как показывали данные авторов работы [22], это вполне осуществимая задача. Вместе с тем, рассмотренный кинетический подход больше подходит для уточнения технологических условий получения аморфного сплава данного состава или прогнозирования возможности получения аморфного сплава данного состава в заданных технологических условиях.

Менее подходящим данное приближение является для поиска новых стеклообразующих систем и прогнозирования областей аморфизации в них. Как следует из сопоставления результатов расчета концентрационных областей аморфизации, проведенных в работах [8, 11, 16, 17], наилучшего результата удалось добиться в работах [8, 11]. Это указывает на то, что корректные результаты прогноза могут быть получены с использованием методик, в которых учитываются экспериментальные данные о термодинамических свойствах тройных расплавов. Данные методики были с успехом использованы для прогнозирования областей аморфизации расплавов целого ряда трехкомпонентных систем Cu–Ni–Ti, Cu–Ni–Zr, Cu–Fe–Ti и Ni–Ti–Zr. Можно ожидать, что применение предложенных в [8, 11] подходов, при наличии соответствующих данных о термодинамических свойствах жидких сплавов, окажется эффективным методом для выполнения корректных оценок областей аморфизации не только тройных, но и для многокомпонентных систем.

## ВЫВОДЫ

На примере системы Cu–Ti–Zr, которая известна высокой склонностью к аморфизации, рассмотрена эффективность применения различных подходов для прогнозирования концентрационных областей получения аморфных сплавов. Все рассмотренные подходы – эмпирические, термодинамические и кинетические – указывают на высокую склонность расплавов системы Cu–Ti–Zr к аморфизации закалкой из жидкости. Но их эффективность для прогнозирования соответствующих концентрационных интервалов различна.

Для прогнозирования концентрационных областей аморфизации расплавов металлических систем эффективны подходы, основывающиеся на сопоставлении термодинамической стабильности конкурирующих фаз и анализе степени ближнего химического порядка,

оцененных с использованием экспериментальных данных о термодинамических свойствах жидких сплавов. Эти подходы были успешно применены для ряда тройных аморфообразующих систем, и ожидается, что они могут быть с успехом распространены на расплавы многокомпонентных систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Takayama S. *Amorphous structures and their formation and stability* / S. Takayama. – *J. Mater Sci*, 1976. – V. 11. – No. 1. – P. 164–185.
2. Polk D. E. In *Metallic glasses* / D. E. Polk, B. C. Giessen. – ASM. Metals Park (Ohio), 1976. – P. 348.
3. Davies H. A. *The formation of metallic glasses* / H. A. Davies. – *Phys. Chem. Glasses*, 1976. – V. 17. – No 5. – P. 159–173.
4. Giessen B. C. *Structure and properties of noncrystalline metallic alloys produced by rapid quenching of liquid alloys* / B. C. Giessen, C. N. J. Wagner // *Liquid Metals, Chemistry and Physics*. – New York : Dekker, 1972. – P. 633–695.
5. Inoue A. *Bulk Amorphous Alloys. Preparation and Fundamental Characteristics* / A. Inoue. – *Materials Science Foundations 4, Trans. Tech. Publications, Netherlands*, 1998. – P. 1–116.
6. Abdulov A. *Modern approaches to prediction of composition ranges of glass formation in metallic systems* / A. Abdulov, P. Agraval, M. Turchanin. – *Proceedings of 9th International Conference «Research and Development in Mechanical Industry»*. – RaDMI 2009, Volume 2, Vrnjačka Banja, Serbia, 16–19 September 2009. – P. 965–973.
7. Shindo T. *Prediction of critical compositions for bulk glass formation in La-based, Cu-based and Zr-based ternary alloys* / T. Shindo, Y. Waseda, A. Inoue. – *Mater. Trans. JIM*, 2003. – V. 44, No 3. – P. 351–357.
8. Термодинамическое описание системы Cu–Ti–Zr. Часть III. Система Cu–Ti–Zr / М. А. Турчанин, Т. Я. Великанова, П. Г. Агравал, А. Р. Абдулов, Л. А. Древаль // *Порошковая металлургия*. – 2008. – № 9/10. – С. 106–130.
9. Kim D. *Thermodynamic approach for predicting the glass forming ability of amorphous alloys* / D. Kim, B. Lee, N. J. Kim // *Intermetallics*. – 2004. – No 12. – P. 1103–1107.
10. Abe T. *Thermodynamic modeling of the undercooled liquid in the Cu–Zr system* / T. Abe, M. Shimono, M. Ode, H. Onodera. – *Acta Mater*, 2006. – V. 54. – No 4. – P. 909–915.
11. Абдулов А. Р. Применение модели идеального ассоциированного раствора для прогнозирования областей аморфизации трехкомпонентных расплавов / А. Р. Абдулов, М. А. Турчанин, П. Г. Агравал // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2006. – Т. 28. – С. 1247–1256.
12. Турчанин М. А. Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVA–металлами / М. А. Турчанин, И. В. Белоконенко, П. Г. Агравал. – *Расплавы*, 2001. – No 3. – С. 53–60.
13. Turchanin M. A. *Application of ideal associated solution theory for describing the temperature-composition dependence of thermodynamic properties of binary melts* / M. A. Turchanin, I. V. Belokonenko, P. G. Agraval // *Rasplavy*. – 2001. – No 1. – P. 58–69.
14. Men H. *Glass-forming ability and mechanical properties of Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50-x</sub>Ti<sub>x</sub> alloys* / H. Men, S. J. Pang, T. Zhang. – *Mater. Sci. Eng. A*. – 2005. – V. 408. – P. 326–329.
15. Turchanin M. A. *Thermodynamic properties and glass forming ability of (Co, Ni, Cu)–(Ti, Zr, Hf) binary liquid alloys* / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, A. R. Abdulov // *Thesis. In : Proc. Intern. Conf. odern «Materials Science : Achievements and Problems – MMS 2005» Kiev, Ukraine, 26–30. September 2005. – Edited by Valery V. Skorokhod, 2005. – P. 146.*
16. *Glass formation in the Cu–Ti–Zr system and its associated binary systems* / J. A. Somoza, L. J. Gallego, C. Rey, H. M. Fernandez. – *Philos. Mag. B*, 1992. – V. 65, No 5. – P. 989–1000.
17. Basu J. *Glass forming ability: Miedema approach to (Zr, Ti, Hf)–(Cu, Ni) binary and ternary alloys* / J. Basu, B. S. Murty, S. Ranganathan // *J. of Alloys and Compounds*. – 2008. – No 465. – P. 163–172.
18. Kohler F. *Estimation of the thermodynamic data for a ternary system from the corresponding binary systems* / F. Kohler // *Monatshefte fuer Chemie*. – 1960. – No 91. – P. 738–740.
19. *A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys* / Z. Z. Yuan, S. L. Bao, Y. Lu, D. P. Zhang, L. Yao // *J. of Alloys and Compounds*. – 2008. – No 459. – P. 251–260.
20. *Prediction of the glass forming ability in Cu–Zr binary and Cu–Zr–Ti ternary alloys* / L. Ge, X. Hui, E. R. Wang, G. L. Chen, R. Arroyave, Z. K. Liu // *Intermetallics*. – 2008. – No 16. – P. 27–33.
21. Arroyave R. *Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system* / R. Arroyave, T. W. Eagar, L. Kaufman // *Alloys and Compounds*. – 2003. – V. 351, Issues 1–2. – P. 158–170.
22. Saunders N. *Thermodynamic aspects of amorphous phase formation* / N. Saunders, A. P. Miodownik // *J. Mater. Res*. – 1996. – V. 1, No 1. – P. 38–46.