

Б.Б. ХИНА, д-р физ.-мат. наук,  
Г.Г. ГОРАНСКИЙ, канд. техн. наук (БНТУ)

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Fe-Si-B-Ni-Co-Cr-Mo

**Введение.** Аморфные сплавы (или металлические стекла) обладают уникальными свойствами и широко используются в качестве материалов и покрытий [1]. Кроме того, кристаллизация аморфных фаз при нагреве применяется для получения субмикро- и нанокристаллических сплавов [2]. Для оценки термодинамических (ТД) характеристик переохлажденных расплавов (в первую очередь энтальпии) и их способности к аморфизации при быстрой закалке обычно применяют полуэмпирическую модель Миедемы [3]. Однако в литературе отсутствует сравнение теоретических значений энтальпии аморфных фаз с экспериментальными данными, что связано с трудностью постановки подобных экспериментов. Вместе с тем известен электрохимический способ измерения химического потенциала металла-основы однофазного аморфного сплава путем мгновенного фиксирования электродвижущей силы (МФЭДС) [4, 5]. Следует отметить, что во многих случаях закалка расплава путем спиннингования приводит к получению многофазного аморфно-кристаллического сплава, что связано с большим (на 1–2 порядка) различием скоростей охлаждения на двух сторонах получаемой ленты. Для многофазного сплава не ясен физический смысл ТД-данных, измеренных методом МФЭДС.

В связи с этим целью исследования является разработка теоретического метода расчета химического потенциала металла-основы (Fe) аморфной фазы в многофазном аморфно-кристаллическом сплаве семикомпонентной системы Fe-Si-B-Ni-Co-Cr-Mo на основе экспериментальных данных, полученных методом МФЭДС. Это позволит определить термодинамическое различие между аморфными фазами близкого состава, полученными различными методами, например, быстрым охлаждением расплава и механическим легированием (МЛ), а также связать структурную релаксацию много-

компонентной аморфной фазы при низкотемпературном отжиге с ТД параметрами.

**Проведение экспериментальных исследований.** Быстрозакаленный сплав получали путем спиннингования расплава состава Fe – 0,32 % Si – 4,8 % В – 6,68 % Ni – 2,42 % Со – 8,88 % Cr – 6,42 % Мо (% масс.). Фазовый состав продукта, определенный методом количественного рентгенофазового анализа (РФА), приведен в таблице. После закалки из жидкого состояния доля аморфной фазы составляла 78 %. Для повышения содержания аморфной фазы полученную ленту измельчали и подвергали атриторной обработке (АО). При этом доля аморфной фазы возрастала и при времени размола  $t = 60$  мин составила 98 %, т.е. кристаллические фазы растворились в аморфной, но 100%-я аморфизация не достигалась.

Таблица – Фазовый состав, разность химических потенциалов железа  $\Delta\mu_{Fe}$  для многофазного материала после АО и параметры кристаллизации при отжиге в зависимости от времени АО для быстрозакаленного сплава Fe – 0,32 % Si – 4,8 % В – 6,68 % Ni – 2,42 % Со – 8,88 % Cr – 6,42 % Мо

$t$ , мин	$E_{ads}$ , кДж/г	Фазовый состав, % масс.					$\Delta\mu_{Fe}$ , Дж/ моль	$T_{cr}$ , К	$\Delta T$ , К	$E_a^{(cr)}$ , кДж/ моль
		ам.	$\alpha$ -тв. р-р.	$\sigma$ -FeCr	$\lambda$ -Fe <sub>2</sub> Mo	Fe <sub>2</sub> B				
0	–	82	12	3	2	1	4083	755	220	322,4
10	0,32	82	12	3	2	1	3452	764	245	392,8
15	0,74	86	10	2	1	1	3106	776	285	418,6
20	1,36	88	9	1	1	1	2796	798	310	434,6
40	2,60	96	1	1	1	1	2550	818	370	520,7
60	2,79	98	–	–	1	1	2101	818	385	520,7

При проведении АО измеряли величину поглощенной материалом энергии  $E_{ads}$  как разницу между энергией, подводимой к атритору, и тепловой энергией, выделившейся при АО, которая была затрачена на разогрев всей системы – обрабатываемого материала, измельчающего устройства и охлаждающей воды. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) измеряли температуру начала кристаллизации  $T_{cr}$  и адиабатическое повышение температуры сплава  $\Delta T$ , а также эффективную энергию активации кристаллизации  $E_a^{(cr)}$ , которая рассчитывалась по уравнению Киссинджера

(Kissinger). Методом МФЭДС [4, 5] в электрохимической ячейке измеряли  $\Delta\mu_{\text{Fe}}$  – разность между химическими потенциалами железа в многофазном сплаве и в ОЦК-железе ( $\alpha$ -Fe). При этом анодом (+) служил аморфно-кристаллический сплав, а катодом (–) – чистое  $\alpha$ -железо. В качестве электролита использовали раствор хлорида калия и сульфата трехвалентного железа в абсолютном алкоголе, т.е. электрохимическая ячейка имела вид



где  $\langle \text{Fe} \rangle$  означает железо в составе многофазного многокомпонентного сплава.

Данным методом можно измерять указанную величину для металлических компонентов, содержащихся в сплаве в достаточно большом количестве – обычно для металла-основы.

**Определение ТД-параметров аморфной фазы по электрохимическим данным.** По современным представлениям [6] аморфные металлические фазы имеют сложную атомно-кластерную структуру, которая может изменяться при низкотемпературном отжиге (ниже  $T_{cr}$ ), диффузии компонентов, а также при пластической деформации. В связи с этим рассмотрим физический смысл экспериментальных данных, приведенных в таблице, применительно к аморфной фазе многофазного сплава. Поглощенная энергия  $E_{abs}$  складывается из: работы многократной пластической деформации частиц при АО; энергии, затраченной на стимулирование неравновесных фазовых превращений (растворение кристаллических фаз в аморфной матрице) и диффузии компонентов, и изменения атомно-кластерной структуры аморфной фазы при деформации. Очевидно, что величина  $E_{abs}$  зависит от условий деформации при АО, и на современном уровне знаний разделить перечисленные факторы не представляется возможным. Значения  $T_{cr}$  и  $E_a^{(cr)}$  связаны только с составом и атомно-кластерной структурой аморфной фазы, т.е. с ее ТД свойствами – в частности, энергией Гиббса  $G$ . Величина  $\Delta T$  (адиабатический разогрев при кристаллизации) зависит от фазового состава исходного сплава при  $T = T_{cr}$ , от энтальпии  $H$  аморфной фазы и продуктов кристаллизации, а также от теплоемкости последних – поскольку при таком превращении выделившаяся теплота

расходуется на нагрев конечных продуктов. Эти данные необходимо связать с ТД характеристиками индивидуальной аморфной фазы, которые, в свою очередь, зависят от условий АО – т.е. от величины  $E_{abs}$ .

В экспериментах, выполненных по методике работ [4, 5], измеряли разность ( $\Delta\mu_{Fe}$ ) между эффективным химическим потенциалом железа в многофазном аморфно-кристаллическом сплаве, состоящем более чем на 82 % из аморфной фазы, и энергией Гиббса чистого  $\alpha$ -железа. Поэтому поставлена следующая задача теоретического исследования: на основе значений  $\Delta\mu_{Fe}$  определить химический потенциал железа в аморфной фазе  $\mu_{Fe}^{(am)}$  и его парциальную молярную энтальпию  $h_{Fe}^{(am)}$ . Тогда изменение величин  $\mu_{Fe}^{(am)}$  и  $h_{Fe}^{(am)}$  при АО, в отличие от измеренного параметра  $\Delta\mu_{Fe}$ , не будет связано с эволюцией фазового состава сплава, а будет зависеть только от состава аморфной фазы и изменения ее атомно-кластерной структуры и свободного объема при периодической пластической деформации в процессе АО.

Химический потенциал  $i$ -го элемента в фазе  $\varphi$  ( $\mu_i^{(\varphi)}$ ), т.е. его парциальная молярная свободная энергия в растворе, зависит от состава этой фазы. В равновесном (т.е. хорошо отожженном) многофазном кристаллическом сплаве химический потенциал каждого компонента одинаков во всем объеме материала – в этом и состоит условие ТД равновесия. Исследуемый аморфно-кристаллический сплав является существенно неравновесным, т.е. такое условие выполняться не может в принципе. По аналогии с работой [7], где рассмотрены электрохимические реакции для равновесного многокомпонентного сплава, для неравновесной ситуации примем аддитивное соотношение

$$\mu_i^{ef} = \sum_{\varphi=1}^N \mu_i^{(\varphi)} X_{\varphi}, \quad (1)$$

где  $\mu_i^{ef}$  – эффективный химический потенциал  $i$ -го элемента в многофазном сплаве;  $X_{\varphi}$  – мольная доля фазы  $\varphi$  в сплаве;  $N$  – число фаз.

Тогда измеренная электрохимическим методом величина  $\Delta\mu_{Fe}$  имеет следующий физический смысл:

$$\Delta\mu_{\text{Fe}} = \mu_{\text{Fe}}^{ef} - G_{\text{Fe}}^{(\alpha)} = \sum_{\varphi=1}^N \mu_{\text{Fe}}^{(\varphi)} X_{\varphi} - G_{\text{Fe}}^{(\alpha)}, \quad (2)$$

где  $G_{\text{Fe}}^{(\alpha)}$  – энергия Гиббса чистого  $\alpha$ -железа, т.е. его химический потенциал  $\mu_{\text{Fe}}^{(\alpha)} \equiv G_{\text{Fe}}^{(\alpha)}$ ;  $\varphi$  – номер фазы.

Из выражений (1) и (2) определим химический потенциал железа в аморфной фазе:

$$\mu_{\text{Fe}}^{(am)} = \left( \Delta\mu_{\text{Fe}} - \sum_{\varphi=2}^N \mu_{\text{Fe}}^{(\varphi)} X_{\varphi} + G_{\text{Fe}}^{(\alpha)} \right) / X_{am}. \quad (3)$$

Здесь принято, что аморфной фазе (*am*) соответствует номер  $\varphi = 1$ . Мольная доля фазы  $\varphi$  в многофазном сплаве  $X_{\varphi}$  связана с ее массовой долей  $C_{\varphi}$  по известным формулам

$$X_{\varphi} = \frac{C_{\varphi}/m_{\varphi}}{\sum_{\varphi=1}^N C_{\varphi}/m_{\varphi}}, \quad m_{\varphi} = \sum_{i=1}^N x_i^{(\varphi)} m_i, \quad \sum_{\varphi=1}^N c_i^{(\varphi)} C_{\varphi} = c_i^0, \quad \sum_{\varphi=1}^N x_i^{(\varphi)} X_{\varphi} = x_i^0, \quad (4)$$

где  $m_{\varphi}$  – молекулярная масса фазы  $\varphi$ ;  $m_i$  – молекулярная масса  $i$ -го элемента;  $x_i^{(\varphi)}$  и  $c_i^{(\varphi)}$  – атомная и массовая концентрация  $i$ -го элемента в фазе  $\varphi$ ;  $x_i^0$  и  $c_i^0$  – общее атомное и массовое содержание  $i$ -го элемента в многофазном сплаве.

**ТД описание кристаллических фаз в аморфно-кристаллическом сплаве.** Для использования формулы (3) необходимо вначале рассчитать химический потенциал железа в кристаллических твердых растворах и бинарных соединениях, входящих в состав многофазного сплава (см. таблицу). В многокомпонентной фазе  $\varphi$  парциальные молярные величины для  $i$ -го компонента  $z_i^{(\varphi)} \equiv \mu_i^{(\varphi)}, h_i^{(\varphi)}, s_i^{(\varphi)}, \Delta h_{ex,i}^{(\varphi)}$  (химический потенциал, парциальная энтальпия, парциальная энтропия и избыточная парциальная энтальпия) определяются из соответствующих интегральных термодинамических параметров этой фазы  $Z_{\varphi} \equiv G_{\varphi}, H_{\varphi}, S_{\varphi}, H_{ex}^{\varphi}$  (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия и избыточная энтальпия смешения в расчете на 1 моль раствора) по уравнению [8]

$$z_i^{(\varphi)} = Z_\varphi + \sum_{j=2}^k (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial Z_\varphi}{\partial x_j}, \quad (5)$$

где  $k$  – число компонентов, причем за 1-й компонент ( $i = 1$ ) принят элемент-основа сплава (здесь Fe),  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера:  $\delta_{ij} = 1$  при  $i = j$ ,  $\delta_{ij} = 0$  при  $i \neq j$ .

Для определения энергии Гиббса, которая необходима для вычисления химического потенциала по уравнению (5), будем использовать ТД-модели, применяемые в методе CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams – калькуляция фазовых диаграмм) [9]. Энергия Гиббса многокомпонентной фазы замещения с номером  $\varphi$  (здесь это  $\alpha$ -фаза на основе Fe) в расчете на 1 моль описывается в приближении регулярного раствора:

$$G_\varphi = \sum_{i=1}^k x_i^\varphi \mu_i^{(\varphi)} = \sum_{i=1}^k x_i^\varphi G_i^\varphi + G_{mix,id}^\varphi + G_{ex}^\varphi, \quad (6)$$

$$G_{mix,id}^\varphi = -TS_{id}^\varphi, \quad S_{id}^\varphi = -R \sum_{i=1}^k x_i^\varphi \ln x_i^\varphi,$$

где  $G_i^\varphi$  – энергия Гиббса  $i$ -го компонента в данном фазовом состоянии;  $G_{mix,id}^\varphi$  – идеальная энергия смешения;  $G_{ex}^\varphi$  – избыточная энергия смешения компонентов;  $S_{id}^\varphi$  – идеальная или конфигурационная энтропия смешения;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

В CALPHAD-подходе энергия Гиббса  $i$ -го компонента в фазовом состоянии  $\varphi$  выражается полиномом

$$G_i^\varphi = a_i + b_i T + c_i T \ln T + \sum_n d_{i,n} T^n + H_i^{\text{SER}} + G_{i,pres}^\varphi + G_{i,mag}^\varphi. \quad (7)$$

Здесь  $G_{i,pres}^\varphi$  и  $G_{i,mag}^\varphi$  – величины, описывающие вклады давления и магнитного упорядочения в общую энергию Гиббса  $i$ -го элемента в фазовом состоянии  $\varphi$ ;  $H_i^{\text{SER}}$  – стандартное значение (Standard Element Reference),  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  и  $d_{i,n}$  – численные параметры для  $i$ -го эле-

мента,  $n$  – целое число. Величина  $H_i^{\text{SER}} = H_i(T = 298) - H_i(T = 0)$  имеет смысл поправки для перехода от  $T = 298$  К к  $T = 0$  К в качестве стандартной температуры отсчета для термодинамических величин  $G$  и  $H$ . Значения параметров для большинства элементов в различных фазовых состояниях содержатся в базе данных (БД) SGTE [10]; там же приведены формулы для вычисления как  $G_{i, \text{pres}}^\varphi$ , так и  $G_{i, \text{mag}}^\varphi$  для ферромагнитных и парамагнитных состояний вещества.

Входящая в формулу (6) избыточная энергия смешения  $G_{ex}^\varphi$  (фактически это избыточная энтальпия смешения  $H_{ex}^\varphi$ ) определяется в виде

$$G_{ex}^\varphi = H_{ex}^\varphi = \sum_{i,j} x_i^\varphi x_j^\varphi L_{ij}^\varphi + \sum_{i,j,k} x_i^\varphi x_j^\varphi x_k^\varphi L_{ijk}^\varphi, \quad i \neq j \neq k. \quad (8)$$

Здесь  $L_{ij}^\varphi$  и  $L_{ijk}^\varphi$ ,  $i \neq j \neq k$  – парные ( $i$ - $j$ ) и тройные ( $i$ - $j$ - $k$ ) параметры взаимодействия компонентов в растворе  $\varphi$ . Они описываются полиномами Редлиха-Кистера-Муггиану [9]. Для парного взаимодействия

$$L_{ij}^\varphi = \sum_n^n L_{ij}^{\varphi n} (x_i^\varphi - x_j^\varphi)^n, \quad i \neq j, \quad n \geq 0, \quad (9)$$

где  $n$  – целое неотрицательное число, а для тройного взаимодействия

$$L_{ijk}^\varphi = {}^0L_{ijk}^\varphi + {}^iL_{ijk}^\varphi x_i^\varphi + {}^jL_{ijk}^\varphi x_j^\varphi + {}^kL_{ijk}^\varphi x_k^\varphi, \quad i \neq j \neq k. \quad (10)$$

Температурную зависимость величин  ${}^nL_{ij}^\varphi$ ,  $n \geq 0$ , и  ${}^mL_{ijk}^\varphi$ ,  $m = 0, i, j, k, i \neq j \neq k$ , входящих в формулы (8) и (9), обычно определяют в линейном виде:  $L = A + BT$ .

Для расчета энергии Гиббса  $\alpha$ -фазы на основе Fe по формулам (8)–(10) параметры парного взаимодействия Fe-Cr, Fe-Si, Cr-B, Cr-Ni, Cr-Si, Ni-B, Ni-Mo, Ni-Si и Mo-Si брали из [11], для Fe-B, Fe-Co и Co-B – из [12], для Fe-Ni – из [13], для Fe-Mo – из [14]; па-

раметры тройного взаимодействия Fe-Cr-Ni, Fe-Ni-Mo, Fe-Ni-Si брали по данным [11]. Выражение для химического потенциала Fe в семикомпонентной  $\alpha$ -фазе, полученное путем применения уравнения (5) к формуле (6) с учетом (7)–(10), не приводится из-за чрезмерной громоздкости.

При ТД-описании кристаллических бинарных соединений (см. таблицу) в CALPHAD-подходе используют подрешеточную модель Хиллберта-Стаффансона [8, 9]. Для стехиометрической ромбоэдрической фазы  $\text{Fe}_2\text{B}$  на основе работы [15] на 1 моль раствора, т.е. для формулы  $\text{Fe}_{0,67}\text{B}_{0,33}$ , имеем

$$G_{\text{Fe}_{0,67}\text{B}_{0,33}} = (2G_{\text{Fe}}^{\text{BCC}} + G_{\text{B}}^{\text{rho}} - 81226 + 3,01T)/3. \quad (11)$$

Здесь  $G_{\text{B}}^{\text{rho}}$  – энергия Гиббса бора в состоянии с ромбоэдрической решеткой, а  $G_{\text{Fe}}^{\text{BCC}}$  – энергия Гиббса чистого  $\alpha$ -Fe. Величины  $G_{\text{B}}^{\text{rho}}$  и  $G_{\text{Fe}}^{\text{BCC}}$  определяются на основе параметров из базы данных SGTE [10] и выражения (7).

Тогда из (11), используя (5), получим химический потенциал Fe в  $\text{Fe}_2\text{B}$ :

$$\mu_{\text{Fe}}^{(\text{Fe}_2\text{B})} = G_{\text{Fe}}^{\text{BCC}} - 27075 + 1,0033T. \quad (12)$$

Термодинамическая модель для  $\lambda$ -фазы  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ , представленной в виде соединения с двумя подрешетками  $(\text{Fe}, \text{Mo})_2\text{Mo}_1$ , предложена в работе [14]. В расчете на 1 моль раствора  $\text{Fe}_{0,67}\text{Mo}_{0,33}$  имеем

$$G_{\lambda} = 2G_{\text{Fe}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Mo}}^{\text{BCC}} - 10797,9 - 0,132T, \quad (13)$$

где  $G_{\text{Fe}}^{\text{BCC}}$  и  $G_{\text{Mo}}^{\text{BCC}}$  – свободная энергия чистых Fe и Mo в состоянии с ОЦК решеткой (BCC – base centered cube). Они вычисляются на основе параметров, приведенных в базе данных SGTE [10].

Тогда для фазы  $\lambda$ - $\text{Fe}_2\text{Mo}$  из (13), используя преобразование (5), получим

$$\mu_{\text{Fe}}^{(\text{Fe}_2\text{Mo})} = G_{\text{Fe}}^{\text{FCC}} - 3599,3 + 0,044T. \quad (14)$$

Для фазы  $\sigma$ -FeCr используем ТД модель, предложенную в [16]. Принимая состав  $\sigma$ -фазы  $\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}$ , получим выражение для химического потенциала железа

$$\mu_{\text{Fe}}^{(\sigma)} = \left( 8G_{\text{Fe}}^{\text{FCC}} + 18G_{\text{Fe}}^{\text{hBCC}} + 4G_{\text{Cr}}^{\text{hBCC}} + 72000 - 31T + 18RT \ln \frac{7}{18} \right) / 30, \quad (15)$$

где  $G_{\text{Fe}}^{\text{FCC}}$  – энергия Гиббса железа с решеткой ГЦК (FCC – face centered cube),  $G_{\text{Fe}}^{\text{hBCC}}$  и  $G_{\text{Cr}}^{\text{hBCC}}$  – свободная энергия Fe и Cr в гипотетической фазе с ОЦК решеткой без магнитного упорядочения (парамагнитная ОЦК), Эти параметры определяются по данным SGTE [10].

**ТД характеристики аморфной фазы.** После вычисления химического потенциала Fe в аморфной фазе  $\mu_{\text{Fe}}^{(am)}$  по формулам (3), (5)–(10), (12), (14) и (15), можно найти ТД-характеристики аморфной фазы – парциальную молярную энтальпию железа  $h_{\text{Fe}}^{(am)}$  и избыточную парциальную энтальпию  $\Delta h_{\text{ex,Fe}}^{(am)}$  на основе определений [8, 9]:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Fe}}^{(am)} &= h_{\text{Fe}}^{(am)} - TS_{\text{Fe}}^{(am)} = \mu_{\text{Fe}}^{0(am)} + \Delta h_{\text{ex,Fe}}^{(am)} - TS_{\text{Fe}}^{(am)}; \\ h_{\text{Fe}}^{(am)} &= h_{\text{Fe}}^{0(am)} + \Delta h_{\text{ex,Fe}}^{(am)}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь  $s_{\text{Fe}}^{(am)}$  – парциальная молярная энтропия железа в аморфной фазе;  $\mu_{\text{Fe}}^{0(am)} \equiv G_{\text{Fe}}^{am}$  и  $h_{\text{Fe}}^{0(am)} \equiv H_{\text{Fe}}^{am}$  – соответственно энергия Гиббса и энтальпия чистого железа в аморфном состоянии. Согласно [17], в качестве стандартного состояния элемента-основы в аморфной фазе принято жидкое; величины  $\mu_{\text{Fe}}^{0(am)} = G_{\text{Fe}}^{liq}$  и  $h_{\text{Fe}}^{0(am)} = H_{\text{Fe}}^{liq}$  рассчитываются по БД SGTE [10].

Для расчетов по формулам (16) надо вначале определить парциальную молярную энтропию железа  $s_{\text{Fe}}^{(am)}$  в многокомпонентной аморфной фазе.

Для кристаллических фаз в модели регулярных растворов фигурирует идеальная энтропия смешения  $S_{id}^{\circ}$  – см. формулы (6). В аморфных фазах наряду с  $S_{id}^{am}$ , имеется энтропия несоответствия  $S_{\sigma}^{am}$ , связанная с различием размеров атомов [17], т.е. в ней энтропия смешения  $S_{mix}^{am} = S_{id}^{am} + S_{\sigma}^{am}$ . Тогда для парциальной молярной энтальпии железа в аморфной фазе имеем

$$S_{Fe}^{(am)} = S_{Fe}^{0(am)} + s_{id,Fe}^{(am)} + s_{\sigma,Fe}^{(am)}, \quad s_{id,Fe}^{(am)} = -R \ln x_{Fe}^{(am)}, \quad (17)$$

где  $s_{\sigma,Fe}^{(am)}$  – парциальная молярная энтропия несоответствия для железа в аморфной фазе, а стандартная величина

$$S_{Fe}^{0(am)} = S_{Fe}^{liq} = (H_{Fe}^{liq} - G_{Fe}^{liq})/T.$$

Согласно [18, 19], величина  $S_{\sigma}^{am}$  на 1 моль раствора определяется в виде

$$S_{\sigma}^{am} = R\{1,5(\zeta^2 - 1)y_1 + 1,5(\zeta - 1)^2 y_2 - [(\zeta - 1)(\zeta - 3)/2 + \ln \zeta](1 - y_3)\}, \quad (18)$$

где  $\zeta = 1/(1 - \xi)$ ; для плотной хаотичной упаковки сферических частиц  $\xi = 0,64$ .

Параметры  $y_1$ ,  $y_2$  и  $y_3$ , входящие в (18), вычисляются как [18, 19]

$$\begin{aligned} y_1 &= (1/\sigma_3) \sum_{j \geq i=1}^k (d_i + d_j)(d_i - d_j)^2 x_i x_j; \\ y_2 &= (\sigma_2/\sigma_3^2) \sum_{j \geq i=1}^k d_i d_j (d_i - d_j)^2 x_i x_j; \\ y_3 &= \sigma_2^3/\sigma_3^2; \quad \sigma_n = \sum_{i=1}^k x_i d_i^n, \quad n = 2, 3, \end{aligned} \quad (19)$$

где  $d_i$  и  $d_j$  – диаметры атомов  $i$ -го и  $j$ -го элемента,  $x_i$  и  $x_j$  – их молярные доли.

Парциальная молярная энтропия несоответствия железа в семи-компонентной аморфной фазе  $s_{\sigma, \text{Fe}}^{(am)}$  определяется путем применения уравнения (5) к формулам (18) и (19). Полученное громоздкое выражение здесь не приводится.

**Результаты расчетов и обсуждение.** Для расчетов принимали, что состав  $\alpha$ -твердого раствора постоянен, а состав аморфной фазы определяется из условия баланса массы компонентов (4). При этом состав аморфной фазы при АО почти не изменялся. Рассчитанный химический потенциал железа  $\mu_{\text{Fe}}^{(am)}$ , его парциальная молярная энтальпия  $h_{\text{Fe}}^{(am)}$  и избыточная величина  $\Delta h_{\text{ex, Fe}}^{(am)}$  в аморфной фазе при комнатной температуре  $T = 298 \text{ K}$  показаны на рисунке 1 в зависимости от параметра АО – поглощенной энергии  $E_{\text{ads}}$ . Видно, что с увеличением длительности АО химический потенциал железа и  $\mu_{\text{Fe}}^{(am)}$  и величины  $h_{\text{Fe}}^{(am)}$  и  $\Delta h_{\text{ex, Fe}}^{(am)}$  в аморфной фазе снижаются.

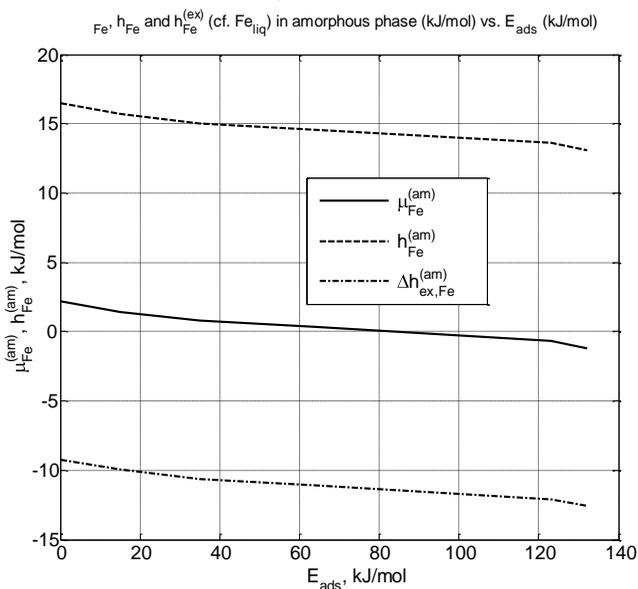


Рисунок 1 – Зависимость парциальных молярных величин железа в аморфной фазе системы Fe-Si-B-Ni-Co-Cr-Mo от энергии, поглощенной при атриторной обработке сплава

Поскольку железо является основным компонентом аморфной фазы, то уменьшение его химического потенциала свидетельствует о снижении энергии Гиббса аморфной фазы, т.е. улучшении ее ТД-стабильности. Таким образом, по мере АО неравновесного сплава происходит не только растворение кристаллических фаз в аморфной матрице, но стабилизация последней, что связано с изменением ее атомно-кластерной структуры из-за периодической деформации.

Поскольку, как отмечено выше, стабильность аморфной фазы связана с ее ТД параметрами, на рисунке 2 показана зависимость экспериментально измеренной температуры начала кристаллизации  $T_{cr}$  от рассчитанного химического потенциала железа  $\mu_{Fe}^{(am)}$ . Снижение химического потенциала железа, который вносит основной вклад в энергию Гиббса аморфной фазы, приводит к повышению  $T_{cr}$ . В связи с тем, что адиабатический разогрев  $\Delta T$  при кристаллизации аморфной фазы связан с ее энтальпией  $H_{am}$ , на рисунке 3 приведена зависимость экспериментальных значений  $\Delta T$  от рассчитанной парциальной молярной энтальпии железа в этой фазе  $h_{Fe}^{(am)}$ , которая вносит основной вклад в величину  $H_{am}$ . Снижение  $h_{Fe}^{(am)}$  при АО сплава приводит к увеличению тепловыделения при кристаллизации.

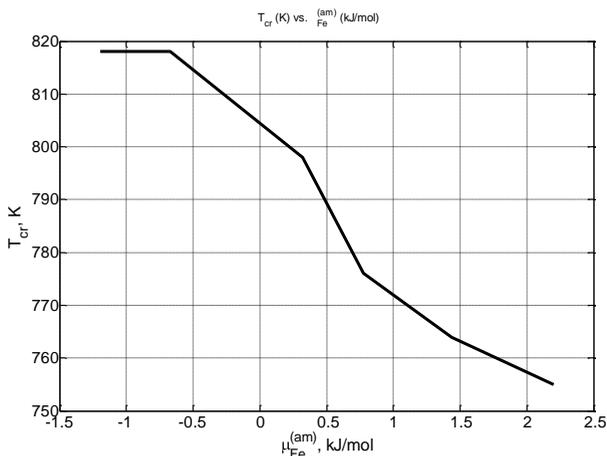


Рисунок 2 – Зависимость температуры начала кристаллизации аморфной фазы системы Fe-Si-B-Ni-Co-Cr-Mo от химического потенциала железа

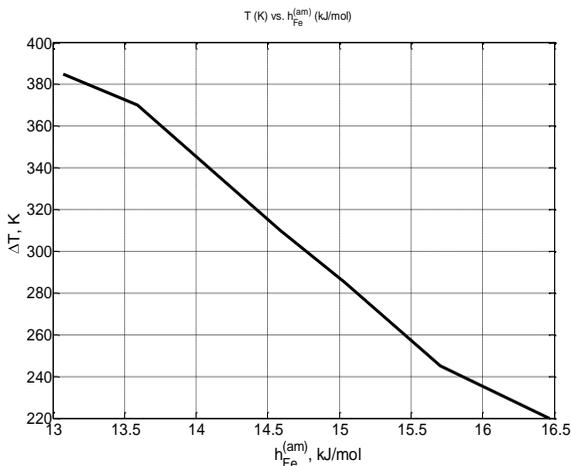


Рисунок 3 – Зависимость адиабатического повышения температуры при кристаллизации аморфной фазы системы Fe-Si-B-Ni-Co-Cr-Mo от парциальной молярной энтальпии железа

Таким образом, графики, построенные с помощью разработанной модели, имеют четкий физический смысл и дают термодинамическую интерпретацию экспериментальных данных по аморфному сплаву для семикомпонентной системы Fe-Si-B-Ni-Co-Cr-Mo. Полученные результаты свидетельствуют о стабилизации аморфной фазы при АО, что может быть связано с изменением ее атомно-кластерной структуры при внешнем деформационном воздействии во время АО.

**Заключение.** Впервые построена ТД модель для определения парциальных молярных величин металла-основы аморфной фазы (в данной системе – железа) по результатам электрохимических исследований многофазного многокомпонентного аморфно-кристаллического сплава. Разработанный подход дает возможность термодинамически корректно оценивать структурную релаксацию аморфных фаз при отжиге ниже температуры кристаллизации, изменение атомно-кластерного строения аморфной фазы при пластической деформации, а также превращения при кристаллизации.

## Литература

1. **Фельц, А.** Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 558 с.
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. **Gallego, L.J.** Glass formation in ternary transition metal alloys / L.J. Gallego, J.A. Somoza, J.A. Alonso // J. Phys. Condens. Matter. – 1990. – V. 2(29). – P. 6245–6250.
4. **Куценко, И.Б.** Термодинамическая стабильность аморфных металлических сплавов / И.Б. Куценко, И.В. Соломонова, И.А. Томилини // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 12. – С. 3198–3204.
5. **Термодинамические свойства** аморфных сплавов системы Co-Fe-Si-B / О.Я. Васильева [и др.] // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 6. – С. 1153–1155.
6. **Cheng, Y.Q.** Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses / Y.Q. Cheng, E. Ma // Progress in Materials Science (Impact Factor: 27.42). 05/2011. – V. 56, No. 4. – P. 379–473.
7. **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. – V. 1. – P. 2–11.
8. **Stolen, S.** Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects / S. Stolen, T. Grande, N.L. Allan. – John Wiley & Sons, 2004. – 398 p.
9. **Lukas, H.L.** Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman. – Cambridge University Press, 2007. – 313 p.
10. **Dinsdale, A.T.** SGTE data for pure elements / A.T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – V. 15. – P. 317–425.
11. **Miettinen, J.** Approximate thermodynamic solution phase data for steels / J. Miettinen // Calphad. – 1998. – V. 22. P. 275–300.
12. **Thermodynamic** optimization of the boron-cobalt-iron system / Y.Q. Liu [et. al.] // J. Alloys Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 4805–4810.
13. **Tokunaga, T.** Thermodynamic study of phase equilibria in the Ni-Fe-B system / T. Tokunaga, H. Ohtani, M. Hasebe // Mater. Trans. JIM. – 2005. – V. 46, No. 06. – P. 1193–1198.

**14. Thermodynamic** description of the Al-Mo and Al-Fe-Mo systems / Z. Du, C. Guo, C. Li, W. Zhang // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2009. – V. 30, No. 5. – P. 487–501.

**15. Poletti, M.G.** Assessment of the ternary Fe-Si-B phase diagram / M.G. Poletti, L. Battezzati // *Calphad.* – 2013. – V.43. – P. 40–47.

**16. Tomiska, J.** The system Fe-Ni-Cr: Revision of the thermodynamic description / J. Tomiska // *J. Alloys Compounds.* – 2004. – V. 379. – P. 176–187.

**17. Van der Kolk.** On the composition range of amorphous binary transition metal alloys / Van der Kolk, A.R. Miedema, A.K. Niessen // *J. Less-Common Metals.* – 1988. – V. 145. – P. 1–17.

**18. Takeuchi, A.** Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys / A. Takeuchi, A. Inoue // *Mater. Trans. JIM.* – 2000. – V. 41. – P. 1372–1378.

**19. Equilibrium** thermodynamic properties of the mixture of hard spheres / G.A. Mansoori [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V. 54. – P. 1523–1525.