

Термодинамічний аналіз процесу кристалізації сплавів системи Ni-Zr

Т.Л. Цареградська, В.І. Лисов, О.О. Каленик, Ю.А. Куницький

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

(Одержано 10.01.2018, опубліковано online 25.08.2018)

Теоретично досліджено закономірності процесу кристалізації бінарних аморфних сплавів системи Ni-Zr. За допомогою розрахунків, проведених в рамках модифікованої теорії гомогенної нуклеації для бінарних систем, показано, що процес кристалізації бінарних аморфних сплавів системи Ni-Zr є двоскладним. Показано, що гартування зі швидкістю 10^6 K/c дозволяє отримувати аморфний стан, а область аморфізації бінарних сплавів системи Ni-Zr знаходиться в районі евтектичної концентрації: (27-41) ат.% цирконію, що добре узгоджується з експериментальними даними.

Ключові слова: Аморфний сплав, Процес кристалізації, Відносна інтегральна вільна енергія Гіббса, Об'ємна частка кристалічної фази.

DOI: [10.21272/jnep.10\(4\).04008](https://doi.org/10.21272/jnep.10(4).04008)

PACS numbers: 64.70.pe, 61.43.Dq, 71.23.Cq

ВСТУП

Аморфні металеві сплави завдяки особливій структурі мають комплекс структурно-чутливих властивостей, що робить їх незамінними в практичному використанні. Сплави системи Ni-Zr завдяки унікальним фізичним властивостям, особливо магнітним, широко використовуються як функціональні матеріали [1]. Незважаючи на наявність значної кількості наукових публікацій в галузі досліджень аморфних сплавів, залишається відкритим питання про вплив процесів фазоутворення в аморфних сплавах на їх структуру та властивості. Аморфні сплави є термодинамічно нестабільними системами, тому актуальними є дослідження закономірностей процесу кристалізації цих об'єктів. Проведені теоретичні дослідження процесів фазоутворення в бінарних сплавах системи Ni-Zr дають змогу визначити оптимальний склад сплаву, який можна аморфізувати і передбачати можливі структурні зміни, що виникають при нагріванні аморфного сплаву та призводять до зміни його структури та фізичних властивостей.

1. РІВНЯННЯ ОПИСУ ВІДНОСНОЇ ІНТЕГРАЛЬНОЇ ВІЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ ГІББСА АМОРФНОЇ ТА КРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ В СИСТЕМІ Ni-Zr

Основним параметром, що визначає кінетику процесу кристалізації бінарних сплавів є концентраційні залежності вільних енергій Гіббса аморфної фази та кристалічних фаз, що виникають в процесі фазоутворення. Відносна інтегральна вільна енергія Гіббса аморфної фази описується наступним виразом [2]

$$\begin{aligned} \Delta G^a(c_{Zr}, T) = & f_{\Delta H} + \\ & + RT(c_{Zr} \ln c_{Zr} + (1 - c_{Zr}) \ln(1 - c_{Zr}) - \\ & - 10,7(0,5 + \frac{3,5 \times 10^5}{T^2}) f_{\Delta V/V_0}) + \\ & + \frac{\Delta H_0^{Ni}(T_0^{Ni} - T)}{T_0^{Ni}}(1 - c_{Zr}) + \frac{\Delta H_0^{Zr}(T_0^{Zr} - T)}{T_0^{Zr}} c_{Zr}. \end{aligned} \quad (1)$$

В рівнянні (1) функція $f_{\Delta H}$ має сенс ентальпії та описується функцією концентрації вигляду (2). Другий доданок – це добуток температури та ентропії, яка описується в наближенні регулярних розчинів з урахуванням зміни об'єму при утворенні сплаву $f_{\Delta V/V}$, чисельні коефіцієнти враховують густину пакування для даної системи. Третій та четвертий доданки враховують поправку на стандартний стан, ΔH_0^{Ni} , ΔH_0^{Zr} , T_0^{Ni} , T_0^{Zr} – ентальпії та температури плавлення нікелю та цирконію. Функції $f_{\Delta H}$ та $f_{\Delta V/V_0}$ дають можливість врахувати експериментальні залежності $\Delta H(c_{Zr}, T)$ і $\frac{\Delta V}{V_0}(c_{Zr}, T)$ для різних температур і концентрацій, та аналітично описуються наступними співвідношеннями:

$$\begin{aligned} f_{\Delta H, \Delta V/V_0} = & \frac{a_{\Delta H, \Delta V/V_0}(1 - c_{Zr})c_{Zr}}{1 + b_{\Delta H, \Delta V/V_0}c_{Zr}}, \quad (2) \\ a_{\Delta H, \Delta V/V_0} = & \frac{\beta_{\Delta H, \Delta V/V_0}}{\alpha_{\Delta H, \Delta V/V_0}^2}, \quad b_{\Delta H, \Delta V/V_0} = \frac{1 - 2\alpha_{\Delta H, \Delta V/V_0}}{\alpha_{\Delta H, \Delta V/V_0}^2}, \end{aligned}$$

де $\alpha_{\Delta H}$ – положення екстремуму концентраційної залежності ентальпії $\Delta H(c_{Zr}, T)$, $\beta_{\Delta H}$ – абсолютне значення цієї величини в точці екстремуму, $\alpha_{\Delta V/V_0}$ – положення екстремуму величини $\frac{\Delta V}{V_0}(c_{Zr}, T)$, $\beta_{\Delta V/V_0}$ – абсолютне значення цієї величин в точці екстремуму; дані параметри визначаються з експериментальних та розрахункових даних.

Параметри концентраційної залежності відносної інтегральної вільної енергії Гіббса аморфної фази системи Ni-Zr отримані на основі аналізу діаграми стану та експериментальних даних [3] представлено у таблиці 1.

Таблиця 1 – Параметри розрахунку концентраційної залежності відносної інтегральної вільної енергії Гіббса аморфної фази системи Ni-Zr

$\alpha_{\Delta H} = 0,36$	$\beta_{\Delta H} = -50 \cdot 10^3$
$a_{\Delta H} = -385,8 \cdot 10^3$	$b_{\Delta H} = 2,16$
$\alpha_{\Delta V/V_0} = 0,8$	$\beta_{\Delta V/V_0} = -0,2$
$a_{\Delta V/V_0} = -0,31$	$b_{\Delta V/V_0} = -0,94$

Відносні інтегральні енергії Гіббса двох кристалічних фаз β і γ , що утворюються в системі Ni-Zr описуються залежностями

$$\Delta G^{\beta,\gamma}(c_{Zr}, T) = A^{\beta,\gamma}(T)(c_{Zr} - c_m^{\beta,\gamma})^2 + \Delta G_0^{\beta,\gamma}(T), \quad (3)$$

де $c_m^{\beta,\gamma}$ – концентрація цирконію, що відповідає мінімальному значенню функції $\Delta G^{\beta,\gamma}(c_{Zr}, T)$, $\Delta G_0^{\beta,\gamma}(c_{Zr}, T)$ – мінімальне значення цієї функції.

В таблиці 2 представлені параметри розрахунку відносної інтегральної вільної енергії Гіббса двох кристалічних фаз, що спостерігаються в процесі фазоутворення в сплавах системи Ni-Zr.

Таблиця 2 – Параметри розрахунку відносної інтегральної вільної енергії Гіббса кристалічних фаз системи Ni-Zr

$\Delta G_0^{\beta}(T) = -50 \cdot 10^3 + 0,18RT$ (Дж/моль)	$\Delta G_0^{\gamma}(T) = -70 \cdot 10^3 + 0,18RT$ (Дж/моль)
$A^{\beta} = -\frac{\Delta G_0^{\beta}(T)}{(0,04)^2}$	$A^{\gamma} = -\frac{\Delta G_0^{\gamma}(T)}{(0,04)^2}$
$C_m^{\beta} = 0,66$	$C_m^{\gamma} = 0,42$

Згідно рівнянь (1-3) були розраховані та побудовані концентраційні залежності відносних інтегральних вільних енергій Гіббса $\Delta G(c_{Zr}, T)$ системи Ni-Zr: α -фази (аморфна фаза) та, відповідно, кристалічних β і γ фаз.

На рис. 1 наведено розраховані концентраційні залежності відносних інтегральних вільних енергій Гіббса $\Delta G(c_{Zr}, T)$ для α -фази та, відповідно, для двох кристалічних фаз (β і γ).

Отримані рівняння дають змогу розрахувати параметри процесу кристалізації сплавів системи Ni-Zr

2. Результати розрахунків параметрів ПРОЦЕСУ кристалізації сплавів СИСТЕМИ Ni-Zr

Застосовуючи теорію гомогенного зародкоутворення [4] з урахуванням отриманих рівнянь (1-3) для концентраційних залежностей відносних інтегральних вільних енергій Гіббса $\Delta G_0^{\beta,\gamma}(c_{Zr}, T)$, було розраховано об'ємні частки фаз, що утворюються в процесі неперервного нагріву аморфного сплаву Ni₆₄Zr₃₆ та загальну об'ємну частку кристалічної фази $X(T)$ (рис. 2).

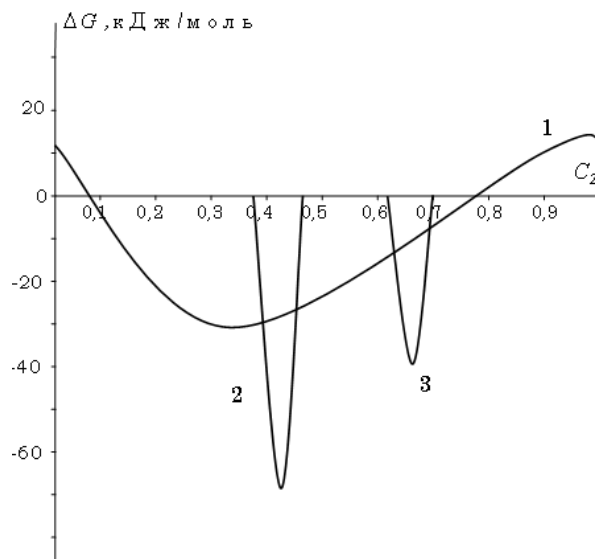


Рис. 1 – Концентраційна залежність інтегральної відносної вільної енергії Гіббса початкової аморфної α -фази (1), кристалічних β (2) і γ (3) системи Ni-Zr

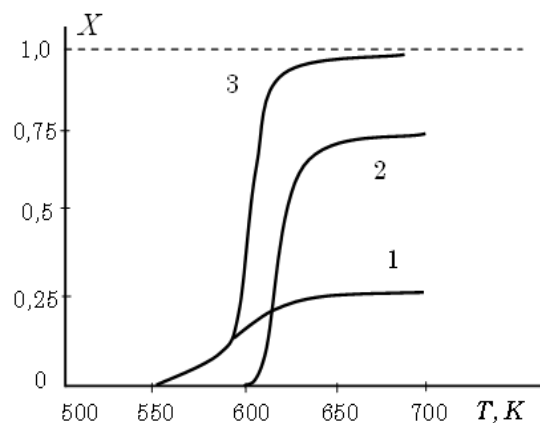


Рис. 2 – Температурна залежність об'ємних часток кристалічних фаз, які з'являються в процесі неперервного нагрівання аморфного сплаву Ni₆₄Zr₃₆: 1 – частка аморфної β -фази X_{β} , 2 – частка кристалічної γ -фази X_{γ} , 3 – загальна об'ємна частка кристалічної фази X

Розрахунки параметрів кінетики кристалізації показали, що процес кристалізації сплаву Ni₆₄Zr₃₆ відбувається в дві стадії у відповідності до діаграми стану бінарної системи Ni-Zr [3]. Даний результат розрахунку також добре узгоджується з експериментальними даними, наведеними в [4]. Теоретична інтегральна крива температурної залежності об'ємної частки кристалічної фази $X(T)$ характеризуються наявністю "полички", яка свідчить про двостадійність процесу кристалізації. На відміну від систем Fe-B та Fe-Zr, в яких на початковому етапі кристалізації утворюються розчини бору або цирконію в α -Fe в широкому інтервалі концентрацій, в системі Ni-Zr послідовно кристалізуються хімічні сполуки Ni₃Zr та NiZr₂, що обумовлено низькою розчинністю цирконію в нікелі [3].

Розглянемо закономірності кінетики кристалізації в високотемпературній області, які визначають

можливості отримання сплавів системи Ni-Zr в аморфному стані. На рисунку 3 наведено результати теоретичних розрахунків, проведених в рамках модифікованої теорії гомогенної нуклеації [4], для температурної залежності об'ємної частки кристалічної фази $X(T)$, яка відображає кінетику фазоутворення сплаву із концентрацією цирконію $c_{Zr0} = 36\%$ (ат) при швидкості гартування 10^6 K/c.

На рисунку 3 наведена розрахована температурна залежність об'ємної частки кристалічної фази, що утворюється в сплаві $Ni_{64}Zr_{36}$ при надшвидкому охолодженні (швидкість гартування 10^6 K/c).

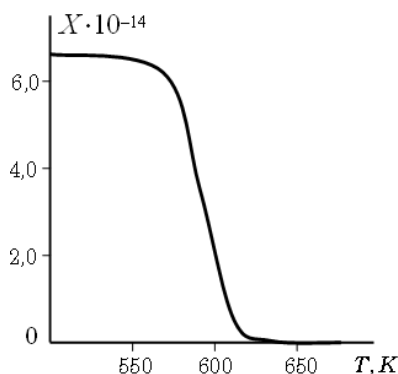


Рис. 3 – Кінетика кристалізації сплавів системи Ni-Zr з початковою концентрацією цирконію $c_{Zr0} = 36\%$ (ат.) Zr

Розрахунок показав, що область інтенсивної кристалізації $T = (550-650)$ K знаходиться у вузькому температурному інтервалі $\Delta T \approx 100$ K, загальна об'ємна частка кристалічної фази при цьому складає $X = 10^{-14}$, тобто загартування $\left(\frac{dT}{dt} = 10^6$ K/c) дає змогу отримувати аморфний стан сплаву, оскільки загальний критерій аморфного стану: $X < 10^{-6}$.

Результати розрахунків по визначенню області концентрації c_{Zr0} , в якій загартування дозволяє зафіксувати аморфний стан сплаву, наведено на рисунку 4.

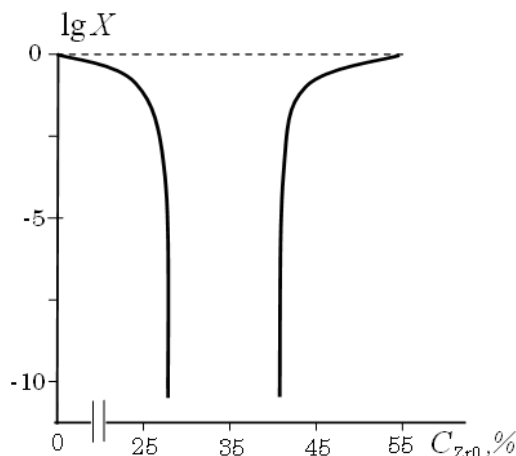


Рис. 4 – Концентраційна залежність об'ємної частки кристалічної фази в системі Ni-Zr при швидкості гартування 10^6 K/c

Аналіз результатів розрахунків, представлених на рисунку 4 дає змогу дійти висновку, що область аморфізації сплавів системи Ni-Zr знаходиться в межах (27-41) ат.% цирконію, тобто в районі евтектичної концентрації, що добре узгоджується з експериментальними даними [4].

ВИСНОВКИ

За допомогою розрахунків, проведених в рамках модифікованої теорії гомогенної нуклеації для бінарних систем показано, що процес кристалізації бінарних аморфних сплавів системи Ni-Zr є двостадійним: спочатку кристалізується хімічна сполука Ni_3Zr , потім $NiZr_2$. Показано, що загартування зі швидкістю 10^6 K/c дає можливість отримувати аморфний стан сплаву $Ni_{64}Zr_{36}$. Розрахована область аморфізації бінарних сплавів системи Ni-Zr знаходиться в межах (27-41) ат.% цирконію, що добре узгоджується з літературними експериментальними даними.

Термодинамический анализ процесса кристаллизации сплавов системы Ni-Zr

Т.Л. Цареградская, В.И. Лысов, А.А. Каленик, Ю.А. Куницкий

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская 64/13, 01601 Киев, Украина

Теоретически исследованы закономерности процесса кристаллизации бинарных аморфных сплавов системы Ni-Zr. С помощью расчетов, проведенных в рамках модифицированной теории гомогенной нуклеации для бинарных систем показано, что процесс кристаллизации бинарных аморфных сплавов системы Ni-Zr является двухстадийным. Показано, что закалка со скоростью 10^6 K/c позволяет зафиксировать аморфное состояние, а область аморфизации бинарных сплавов системы Ni-Zr находится в районе эвтектической концентрации: (27-41)% ат. циркония, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Ключевые слова: Аморфный сплав, Процесс кристаллизации, Относительная интегральная свободная энегия Гиббса, Объемная доля кристаллической фазы.

Thermodynamic Analysis of the Crystallization Process of Alloys Ni-Zr System

T.L. Tsaregradskaya, V.I. Lysov, O.O. Kalenyk, Yu.A. Kunitskiy

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine

The regularities of the crystallization process of binary amorphous alloys of the Ni-Zr system have been theoretically studied. Using the calculations carried out within the framework of the modified theory of homogeneous nucleation for binary systems, it was shown that the process of crystallization of binary amorphous alloys of the Ni-Zr system takes place in two stages. It is shown that quenching at 10^6 K/s allows fixing an amorphous state, and the region of amorphization of binary alloys of the Ni-Zr system is in eutectic concentration: (27-41)% at. zirconium, which is well in agreement with experimental data.

Keywords: Amorphous alloy, Crystallization process, Relative integral free Gibbs' energy, Volume part of crystalline phase.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.М. Глезер, *Рос. хим. ж.*, **XLVI** No5, 57 (2002) (A.M. Glezer, *Ros. chym. j.* **XLVI** No 5, 57 (2002)).
2. V.I. Lysov, T.L. Tsaregradskaya, O.V. Turkov, G.V. Saenko, *Rus. J. Phys. Chem. A* **81** No10, 1571 (2007).
3. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х т.: Т.3. Кн.1.* (Под общ. ред. Н.П. Лякишева) (М.: Машиностроени: 2001) (*Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih sistem: Spravochnik: V 3-kh t.: T.3. Kn.1.* (Pod obshch. red. N.P. Lyakisheva) (M.: Mashinostroyeni: 2001)) [In Russian].
4. А.П. Шпак, В.И. Лисов, Ю.А. Куницкий, Т.Л. Цареградская, *Кристаллизация и аморфизация металлических систем* (Киев: Академперіодика: 2002) (A.P. Shpak, V.I. Lysov, Yu.A. Kunitskiy, T.L. Tsaregradskaya, *Kristalizatsiya i amorfizatsiya metallicheskih sistem* (Kiev: Akadempriodika: 2002)) [In Russian].