

DOI:

УДК 536.425:538.91

**Г.Г. Горанский**, к.т.н., ведущий научный сотрудник, georggoran@rambler.ru

Научно-технологический парк “Политехник”, Белорусский Национальный технический университет, г. Минск

**Б.Б. Хина**, д.ф.-м.н., доцент, главный научный сотрудник, khina@tut.by

Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск

**Б.П. Серета**, д.т.н., профессор

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское

## АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОКОМПОНЕНТНОГО АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

*С помощью метода мгновенного фиксирования электродвижущей силы (МФЭДС) выполнено измерение разности химического потенциала железа между многокомпонентным аморфным сплавом системы Fe – Si – B – Ni, полученным атриторной обработкой расплавленного порошка сплава, и контрольным электродом из армко-железа. Разработан теоретический метод расчета парциальных термодинамических величин для железа (основы аморфного сплава) на основе данных экспериментальных измерений. В предложенном методе использована концепция избыточной энтропии смешения, которая существует только в аморфных фазах. В результате расчетов определены химический потенциал и парциальная молярная энтальпия железа в многокомпонентной аморфной фазе. Разработанный метод может быть использован для анализа влияния интенсивной пластической деформации аморфных сплавов на их термодинамические свойства.*

**Ключевые слова:** аморфный сплав, термодинамические характеристики, избыточная энтропия смешения, химический потенциал, парциальная молярная энтальпия.

*Using the method of momentary fixing of electromotive force, the difference between the chemical potential of iron in a multicomponent Fe – Si – B – Ni amorphous alloy, which was produced by attritor processing of atomized alloy powder, and a reference electrode made from Armco-Fe was measured. A theoretical method is developed for calculating partial thermodynamic functions for iron (the alloy base) on the basis of the experimental data. The proposed method employs the concept of excess entropy of mixing, which exists only in amorphous phases. As a result of calculations, the chemical potential and partial molar enthalpy of iron in the multicomponent amorphous phase are determined. The developed method can be used for studying the effect of intensive plastic deformation of amorphous alloys on their thermodynamic properties.*

**Keywords:** amorphous alloy, thermodynamic characteristics, excess entropy of mixing, chemical potential, partial molar enthalpy.

### Постановка проблемы

Аморфные сплавы обладают уникальными свойствами, в частности высокой упругостью, коррозионной стойкостью в различных средах, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, и вследствие этого широко используются в качестве материалов и покрытий. Традиционно их получают путем быстрого охлаждения металлического расплава различными методами, например, спинингованием (выдавливанием струи расплава на вращающийся водоохлаждаемый барабан), распылением и др., а также путем механического легирования порошков в энергонапряженных устройствах (вибрационных и планетарных шаровых мельницах, атриторах) [1]. Для производства деталей из аморфных сплавов полученные ленты или порошки компактируют путем изостатического прессования или спекания под давлением при температуре ниже точки кристаллизации. Аморфные порошки используются для напыления покрытий на быстроизнашивающиеся детали машин. Поскольку многие применяемые в промышленности аморфные сплавы содержат большое количество дорогостоящих компонентов,

таких как никель, в последние годы большое внимание уделяется созданию более дешевых многокомпонентных сплавов на основе железа [2].

#### Формулировка цели исследования

Для создания новых многокомпонентных аморфных сплавов и определения их области температурной стабильности важно знать их термодинамические (ТД) характеристики. Подобное направление исследований, которое активно развивается в последние десятилетия, называют термодинамическим моделированием [3]. Оно широко применяется в современном материаловедении для оценки ТД параметров равновесных и метастабильных материалов, расчета диаграмм состояния, и служит основой для анализа механизмов взаимодействия и фазообразования при синтезе новых материалов с улучшенными функциональными свойствами.

В связи с этим целью данной работы является экспериментальное исследование и теоретическая интерпретация термодинамических характеристик аморфного сплавов на основе железа системы  $Fe - Si - B - Ni$ . Данный сплав разработан в научно-технологическом парке «Политехник» Белорусского Национального технического университета и применяется для напыления защитных износостойких покрытий на детали высоконагруженного металлургического оборудования (ролики прокатных станков). При напылении происходит кристаллизация аморфного сплава, а при эксплуатации покрытия — вторичная аморфизация под действием трения. В связи с этими особенностями работы материала важно знать его термодинамические характеристики.

#### Изложение основного материала

##### Экспериментальное исследование

Четырехкомпонентный сплав состава  $Fe - 7,3\% Si - 14,2\% B - 8,26\% Ni$  (% масс.) выплавляли в вакуумной печи и расплав распыляли аргоном. Скорость охлаждения при распылении оказалась недостаточной для полной аморфизации, и полученные аморфно-кристаллические порошки подвергали интенсивному размолу в атриторе. Фазовый состав при различных временах атриторной обработки (АО) определяли с помощью количественного рентгеноструктурного анализа. После 12 ч АО была достигнута полная аморфизация.

Для термодинамического исследования полученного 100 %-но аморфного сплава применяли метод мгновенного фиксирования электродвижущей силы (МФЭДС) [4]. Измерения проводили при комнатной температуре с использованием электрохимической ячейки. В качестве катода применяли армко-железо (100 %  $\alpha$ -Fe), анода — аморфный сплав на основе железа, а электролитом служил раствор хлористого калия и сульфата железа в безводном этиловом спирте.

В результате измерена величина  $\Delta\mu_{Fe}$  — разность значений химического потенциала железа (основы сплава) между аморфной фазой и чистым  $\alpha$ -железом. Полученное значение для аморфной фазы составляет  $\Delta\mu_{Fe} = 3830$  Дж/моль. Следует отметить, что понятие химического потенциала  $\mu_i$  (парциальной молярной свободной энергии)  $i$ -го компонента какой-либо фазы в термодинамике определено для однофазной системы, а для неравновесной многофазной системы (применительно к данному случаю это аморфно-кристаллический сплав) строгое определение отсутствует. Поэтому в данной работе рассмотрен только полностью аморфный сплав.

Для перехода от измеренной разности  $\Delta\mu_{Fe}$  к значению химического потенциала железа в аморфной фазе  $\mu_{Fe}$  и определения других важных парциальных термодинамических характеристик этого компонента необходимо разработать метод теоретического расчета.

##### Теоретическое исследование

Химический потенциал железа в аморфной фазе  $\mu_{Fe}$  связан с измеренной величиной  $\Delta\mu_{Fe}$  по простой формуле

$$\mu_{Fe} = \Delta\mu_{Fe} + G_{\alpha-Fe}, \quad (1)$$

где  $G_{\alpha-Fe}$  — энергия Гиббса чистого  $\alpha$ -железа (материала катода), поскольку для чистых элементов  $\mu \equiv G$ .

В современной вычислительной термодинамике и, в частности, в CALPHAD-подходе (Calculation of Phase Diagrams — расчет диаграмм состояния) [6], который широко применяется

в материаловедении, для описания энергии Гиббса  $G$ , энтальпии  $H$  и энтропии  $S$  чистых элементов в конденсированном состоянии используют не термодинамические таблицы [5], а базу данных (БД) SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [7]. В БД SGTE содержатся данные для расчета энергии Гиббса элементов в различных фазовых состояниях, в том числе метастабильных, для широких температурных интервалов. Для  $\alpha$ -железа в интервале температур  $298,15 \leq T \leq 1811$  К

$$G_{\alpha-Fe} = H_{Fe}^{SER} + 12257 + 124,134T - 23,514T \ln T - 4,398 \cdot 10^{-3} T^2 - 5,893 \cdot 10^{-8} T^3 + 77359T, \quad (2)$$

где  $H_{Fe}^{SER} = 4489$  Дж/моль — стандартная поправка для Fe.

Тогда из (1) и (2) получим  $\mu_{Fe} = 190,41$  Дж/моль при комнатной температуре  $T=298$  К.

Химический потенциал определен как

$$\mu_{Fe} = h_{Fe} - Ts_{Fe}, \quad h_{Fe} = h_{Fe}^0 + h_{Fe}^{(ex)}, \quad (3)$$

где  $h_{Fe}$  и  $s_{Fe}$  — соответственно парциальная молярная энтальпия и энтропия железа в аморфной фазе,  $h_{Fe}^0$  — его энтальпия в стандартном состоянии для этой фазы,  $h_{Fe}^{(ex)}$  — избыточная парциальная энтальпия смешения, которая связана с химическим взаимодействием атомов разных сортов.

Для аморфных фаз стандартным состоянием для всех компонентов является жидкое (переохлажденный расплав), и для железа величина  $h_{Fe}^0 \equiv H_{Fe,liq}$  рассчитана на основе БД SGTE [7].

В аморфных телах, в отличие от кристаллических, наряду с идеальной (конфигурационной) энтропией, существует еще избыточная энтропия  $S_{\sigma}$ , которая связана с различием атомных диаметров  $d_i$ . Эта величина определяется по формулам [8]:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{\sigma} = R \left\{ 1.5(\zeta^2 - 1)y_1 + 1.5(\zeta - 1)^2 y_2 - [(\zeta - 1)(\zeta - 3)/2 + \ln \zeta](1 - y_3) \right\}, \\ y_1 = (1/\sigma_3) \sum_{j \geq i=1}^N (d_i + d_j)(d_i - d_j)^2 x_i x_j, \quad y_2 = (\sigma_2/\sigma_3^2) \sum_{j \geq i=1}^N d_i d_j (d_i - d_j)^2 x_i x_j, \\ y_3 = \sigma_2^3/\sigma_3^2, \quad \sigma_n = \sum_{i=1}^N x_i d_i^n, \quad i \neq j, \quad n = 2, 3, \end{array} \right. \quad (4)$$

где  $x_i$  — атомная доля  $i$ -го компонента, а коэффициент  $\zeta$  имеет простой вид  $\zeta = 1/(1 - \xi)$ ,  $\xi = 0.64$ .

Парциальные молярные величины для  $i$ -го компонента  $z_i$  (энтальпия  $h_i$  и энтропия  $s_i$ ) определяются из соответствующих интегральных величин  $Z$  ( $Z \equiv H, S, S_{\sigma}$ ) с помощью уравнения

$$z_i = Z + \sum_{j=2}^k (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial Z}{\partial x_j}, \quad i = 1, \dots, k, \quad (5)$$

где  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера ( $\delta_{ij}=1$  при  $i=j$ ,  $\delta_{ij}=0$  при  $i \neq j$ ),  $k$  — число компонентов (в данной системе  $k=4$ ),  $i$  — номер компонента, и за компонент с номером  $i=1$  принято железо (основа сплава).

Тогда парциальная молярная энтропия железа, входящая в выражение (3), запишется в виде

$$s_{Fe} = s_{Fe}^0 + s_{\sigma, Fe} + s_{id, Fe}, \quad s_{id, Fe} = -R \ln x_{Fe}, \quad (6)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $s_{id, Fe}$  — идеальная парциальная молярная энтропия,  $s_{Fe}^0$  — энтропия железа в стандартном (жидком) состоянии.

Значение  $s_{Fe}^0$ , входящее в формулу (6), рассчитывается на основе данных SGTE [7], поскольку для аморфного состояния  $s_{Fe}^0 \equiv S_{Fe,liq}$ . Величина  $s_{\sigma, Fe}$  находится путем применения уравнения (5), в которое следует положить  $Z = S_{\sigma}$ , к выражениям (4).

В результате расчетов получены следующие значения парциальных термодинамических величин для железа в аморфной фазе:  $h_{Fe} = 15,807$  кДж/моль,  $h_{Fe}^{(ex)} = -9,87$  кДж/моль. Рассчитанный выше химический потенциал железа в аморфной фазе ( $\mu_{Fe} = 190,41$  Дж/моль) существенно ниже, чем энергия Гиббса переохлажденного жидкого железа  $G_{Fe,liq} = 12,74$  кДж/моль. Парциальная молярная энтальпия железа в аморфной фазе ниже, чем в переохлажденном расплаве при комнатной температуре ( $H_{Fe,liq} = 25,676$  кДж/моль), а избыточная парциальная молярная энтальпия  $h_{Fe}^{(ex)}$  является отрицательной. Следовательно, устойчивость аморфной фазы в четырехкомпонентном сплаве связана с химическим взаимодействием атомов, приводящим к снижению парциальных молярных величин для железа (основы сплава).

Следует отметить, что поскольку аморфный сплав подвергался интенсивной пластической деформации во время обработки в атриторе, то полученные в результате расчетов данные несут информацию о запасенной в нем энергии пластической деформации. Последняя связана с изменением структуры аморфной фазы, т.е. разработанный метод может быть использован для термодинамической интерпретации таких изменений.

#### Выводы

Таким образом, разработан метод расчета парциальных молярных величин компонентов аморфного сплава на основе электрохимических измерений разности химических потенциалов металлических компонентов методом МФЭДС. Этот подход может быть использован для оценки термодинамической стабильности многокомпонентных аморфных фаз. Кроме того, известно, что аморфные сплавы (металлические стекла) имеют атомно-кластерное строение, которое может изменяться не только в зависимости от состава и температуры, но и пластической деформации [9]. Следовательно, предложенный теоретический метод дает возможность связать парциальные термодинамические характеристики компонентов аморфной фазы с ее атомно-кластерной структурой и условиями обработки, что открывает перспективу контролировать свойства металлических стекол путем холодной пластической деформации.

#### Список использованной литературы

1. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю. К. Ковнеристый, Э. К. Осипов, Е. А. Трофимова. – М. : Наука, 1983. – 145 с.
2. Stoica M. Fe-based bulk metallic glasses: understanding the influence of impurities on glass formation / M. Stoica. – Wiesbaden: Springer, 2017. – 126 p.
3. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем / Г.В. Белов, Б.Г. Трусов. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.
4. Куценок И.Б., Соломонова И.В., Томилин И.А. Термодинамическая стабильность аморфных металлических сплавов / И.Б. Куценок, И.В. Соломонова, И.А. Томилин // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66. – № 12. – С. 3198–3204.
5. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термехимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. – М. : Металлургия, 1982. – 392 с.
6. Lukas H.L. Fries S.G., Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman. – Cambridge : Cambridge University Press, 2007. – 313 p.
7. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements / A. T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – V. 15. – P. 317–425.
8. Takeuchi A., Inoue A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys / A. Takeuchi, A. Inoue // Materials Transactions JIM. – 2000. – V. 41. – P. 1372–1378.
9. Greer A.L. Metallic glasses on the threshold / A.L. Greer // Materials Today. – 2009. – V. 12. – No. 1-2. – P. 14–22.

## ANALYSIS OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF A MULTICOMPONENT AMORPHOUS IRON-BASE ALLOY: EXPERIMENTAL STUDY AND THEORETICAL INTERPRETATION

Goranskiy G.G., Khina B.B., Sereda B.P.

### Abstract

The paper is devoted to the theoretical interpretation of experimental data on partial thermodynamic characteristics of the base component (here iron) of a multicomponent amorphous alloy, and combines experimental measurements and theoretical studies.

The research object is a quaternary Fe–Si–B–Ni amorphous alloy developed at the Technological park “Polytechnic” of the Belorussian National Technical University. The alloy is used for spray deposition of wear-resistant coating on the rollers of a rolling mill. At spraying the alloy undergoes partial crystallization, and during service it amorphizes under the action of friction. Hence it is important to characterize the thermodynamic stability of the amorphous alloy.

The Fe–Si–B–Ni amorphous alloy was produced by attritor processing of atomized alloy powder. Experimental measurements of the difference between the chemical potential of iron in the amorphous alloy and in a reference electrode made from Armco-Fe were performed using an electrochemical method based on momentary fixing of the electromotive force.

A theoretical method is developed for calculating partial thermodynamic functions for iron (the alloy base) on the basis of the experimental data. The method employs the concept of excess entropy of mixing, which exists only in amorphous phases.

As a result of calculations, the chemical potential and partial molar enthalpy of iron in the multicomponent amorphous phase are determined. It is demonstrated that the chemical potential and partial molar enthalpy of iron (the main component of the alloy) in the amorphous phase are lower, i.e. more negative than in supercooled molten iron, which testifies to better thermodynamic stability of the multicomponent amorphous phase. Since the fully amorphous phase was subjected to intensive plastic deformation, the parameters calculated using the developed method bear information about the stored energy of plastic deformation, which reveal itself in changes of the atomic structure of the amorphous phase. Thus, the developed method can be used for studying the effect of intensive plastic deformation of amorphous alloys on their thermodynamic properties and for linking these parameters to the atomic-cluster structure of amorphous phases.

### References

- [1] Kovneristyi Yu.K., Osipov E.K., and Trofimova E.A. *Fiziko-himicheskie osnovy sozdaniya amorfnykh metallicheskih splavov* [Physicochemical basics for development of amorphous metallic alloys]. Moscow, 1983. 145 p. (in Russian).
- [2] Stoica M. *Fe-based Bulk Metallic Glasses: Understanding the Influence of Impurities on Glass Formation*. Wiesbaden: Springer, 2017. 126 p.
- [3] Belov G.V. and Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie himicheski reagiruyushchih system* [Thermodynamic modeling of chemically reacting systems]. Moscow, 2013. 96 p. (in Russian).
- [4] Kutsenok I.B., Solomonova I.V., and Tomilin I.A. *Termodinamicheskaya stabil'nost' amorfnykh metallicheskih splavov* [Thermodynamic stability of amorphous metal alloys]. *Zhurnal fizicheskoy himii – Journal of Physical Chemistry*, 1992, vol. 66, no. 12, pp.3198-3204 (in Russian).
- [5] Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1979, 386 p.
- [6] Lukas H.L., Fries S.G., and Sundman B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 313 p.
- [7] Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *Calphad*, 1991, vol. 15, pp. 317–425.
- [8] Takeuchi A. and Inoue A. “Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys,” *Materials Transactions JIM*, 2000, vol. 41, pp. 1372–1378.
- [9] Greer A.L. “Metallic glasses on the threshold,” *Materials Today*, 2009, vol. 12, no. 1-2, pp. 14–22.