

На правах рукописи



Гамов Павел Александрович

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ
ПРИ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ**

Специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов
02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск

2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет) на кафедре металлургии и литейного производства.

Научные руководители: Рощин Василий Ефимович
доктор технических наук, профессор

Дрозин Александр Дмитриевич
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Цепелев Владимир Степанович
доктор технических наук, профессор, директор
исследовательского центра физики металличе-
ских жидкостей ФГАОУ ВПО «УрФУ имени
первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Пащенко Сергей Витальевич
кандидат технических наук, директор научно-
внедренческого центра ЗАО «Ферросплав»

Ведущая организация: Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук.

Защита состоится 11 июня 2014 г., в 14 ч 00 мин, в ауд. 1001 (гл. уч. к) на заседании диссертационного совета Д 212.298.01 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, lilia.if@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ). Объявление о защите, диссертация и автореферат размещены в сети Интернет по адресу: <http://susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229801/gamov-pavel-aleksandrovich>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет. Тел. (351) 267-91-23, факс (351) 267-92-28.

Автореферат разослан “___” апреля 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
проф. докт. физ.-мат. наук



Мирзаев Джалал Аминулович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время в значительных промышленных масштабах освоено производство аморфных и нанокристаллических сплавов, которые используются в качестве магнитомягких материалов, проводников, полупроводников, диэлектриков и т.п. В частности, широко применяются нанокристаллические магнитомягкие сплавы типа «FINMET», представителем которых является сплав 5БДСР ($\text{Fe}_{73.3}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$). Сплавы обладают низкой коэрцитивной силой, высокой магнитной проницаемостью и намагниченностью, малыми потерями на перемагничивание, превосходя по своим характеристикам другие магнитомягкие сплавы, в том числе аморфные. Такой комплекс свойств обеспечивается структурой сплава, которая состоит из ферромагнитных кристаллитов размером 10...30 нм, равномерно распределённых в аморфной матрице, занимающей от 20 до 40 процентов объёма. Сплавы такого типа получают частичной кристаллизацией твёрдого аморфного состояния. Выбор того или иного содержания компонентов сплава, а также режима термообработки производят опытным путем.

Однако экспериментальный подбор этих параметров связан с большими материальными и временными затратами, с постановкой большого числа экспериментов. Кроме того, экспериментальное изучение процесса образования и роста кристаллов в аморфных сплавах в реальном времени затруднено малыми размерами кристаллов, высокой температурой и скоростью процесса. Исследователи вынуждены использовать лишь косвенные данные, получаемые после кристаллизации.

В связи с этим, возможность предварительного расчета параметров процесса роста нанокристаллов в тех или иных условиях могла бы существенно сократить число поисковых дорогостоящих физических экспериментов, существенно упростив количественный и качественный подбор состава конкретного сплава и режима его термообработки. Вместе с тем, существующие методы теоретического описания процесса роста кристаллов при кристаллизации аморфных сплавов имеют ряд существенных упрощений, которые значительно искажают истинную картину процесса.

Все это указывает на актуальность проблемы и необходимость детального изучения процесса роста кристаллов в аморфных многокомпонентных сплавах при нагреве.

Цель работы.

Целью работы является математическое описание роста кристаллов при нанокристаллизации аморфных сплавов.

Задачи исследования.

1. Экспериментальное изучение процесса роста кристалла $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ в аморфном сплаве 5БДСР.

2. Построение общей математической модели роста нанокристаллов в аморфном сплаве, основанной на общих положениях равновесной и неравновесной термодинамики без априорного задания какой-либо модели роста. Создание программы для ЭВМ для проведения расчетов по построенной модели.

3. Теоретический анализ процесса роста кристаллов α -Fe(Si) в аморфном сплаве 5БДСР на основе результатов расчетов. Изучение влияния на процесс роста кристаллов различных факторов, в частности, режима термообработки аморфного сплава и изменения содержания в нем различных компонентов.

4. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными и литературными данными. Сравнение различных режимов получения нанокристаллической структуры сплавов типа FINMET.

Степень разработанности.

Диссертация является законченной научной работой, в которой результатом теоретических и экспериментальных исследований явилось создание математической модели и соответствующей компьютерной программы, позволяющих рассчитывать влияние легирующих компонентов и режима термообработки на процесс роста кристаллов при нанокристаллизации аморфных сплавов.

Объекты исследования.

Объектами исследования явились сплавы типа «FINMET», в частности сплав 5БДСР, а также процессы роста кристаллов при термообработке аморфных сплавов. Кроме того, объектами исследования выступили методы математического описания роста частицы новой фазы.

Методы исследования.

Для решения поставленных задач использованы методы математического моделирования роста частицы новой фазы, основанные на общих положениях равновесной и неравновесной термодинамики. При проведении экспериментальных исследований использованы современные инструментальные средства (оптическая и электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия).

Научная новизна.

1. Впервые дано математическое описание роста нанокристаллов в аморфном сплаве, не использующее априорного задания какой-либо модели роста. Построение модели основано на общих положениях равновесной и неравновесной термодинамики. В модели одновременно учтены тепловые и диффузионные процессы в аморфном сплаве и растущем кристалле, тепловые и химические процессы на границе кристалл–аморфная фаза. Модель позволяет определять изменение размера кристалла во времени, температуру и концентрации компонентов в любой точке аморфной и кристаллической фаз в любой момент времени.

2. На основе результатов расчета по разработанной математической модели количественно определено изменение состава аморфной и кристаллической

фаз в процессе роста кристалла. Установлено влияние состава аморфной фазы вблизи границы кристалла на скорость его роста.

3. Выделены две стадии процесса роста кристалла. На первой стадии скорость роста определяется скоростью массопереноса компонентов, составляющих кристаллическую фазу, через поверхность раздела кристалл–аморфная фаза. На второй стадии лимитирующим процессом является отвод малорастворимых в кристаллической фазе компонентов от границы кристалла вглубь аморфной фазы.

4. Установлено влияние изменения содержания в сплаве малорастворимых в кристаллической фазе компонентов, а также температуры термообработки на размер кристалла и скорость его роста. Показано, что совместное использование обоих факторов расширяет возможности управления процессом роста кристалла.

Достоверность результатов.

Достоверность теоретических результатов обеспечена тем, что в основе математического описания роста нанокристаллов в аморфных сплавах лежат общие положения равновесной и неравновесной термодинамики. Данные, полученные в результате расчетов, полностью согласуются с результатами собственных экспериментальных исследований, а также с результатами других исследователей. Достоверность экспериментальных результатов обусловлена применением современных средств физико-химического анализа фазовых превращений, происходящих в результате роста кристаллов в аморфном сплаве.

Практическая значимость.

1. На основе математической модели разработана компьютерная программа, позволяющая вести поисковые работы по подбору требуемого состава аморфизируемого сплава и режима его термообработки. Программа позволяет заменить часть первичных натуральных опытов соответствующими расчетами.

2. Разработанный подход к исследованию процесса роста нанокристаллов в аморфных сплавах может быть использован для более детального изучения процесса кристаллизации аморфных сплавов, учитывающего одновременно как процессы образования кристаллов, так и их роста.

Реализация результатов.

1. В результате теоретических исследований разработана компьютерная программа на языке C++, позволяющая анализировать рост кристаллов в многокомпонентных аморфных сплавах различного химического состава.

2. На основе расчетных данных, а также результатов экспериментального исследования установлены характерные особенности роста нанокристаллов в аморфном сплаве 5БДСР, определено влияние различных физико-химических факторов на процесс роста.

Положения, выносимые на защиту.

1. Математическая модель роста кристалла в аморфном сплаве.
2. Результаты расчета по математической модели, описывающие изменение физико-химических параметров системы в процессе роста кристалла α -Fe(Si) в аморфном сплаве 5БДСР.
3. Результаты оценки степени влияния содержания Nb в сплаве и температуры термообработки на размер кристалла α -Fe(Si) и скорость его роста.
4. Результаты экспериментального исследования роста кристаллов α -Fe(Si) в аморфном сплаве 5БДСР.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертационная работа соответствует паспорту научных специальностей ВАК 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» п. 20. Математические модели процессов производства черных, цветных и редких металлов, п. 4. Термодинамика и кинетика металлургических процессов, п. 7. Тепло- и массоперенос в низко- и высокотемпературных процессах, и 02.00.04 – «Физическая химия» п.б. Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах, п. 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на двух международных конференциях «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2010, 2013); Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново 2010); Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (Курган, 2010); Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2011); Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Астрахань, 2012); Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Физика и химия наноразмерных систем» (Екатеринбург, 2012); Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2013).

Публикации.

По диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 2 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 7 работ в материалах всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора.

Автору принадлежит постановка задач теоретических и экспериментальных исследований, составление разностной модели роста кристаллов в аморфном сплаве, разработка алгоритма и составление программы для ЭВМ, реали-

зующей расчет по математической модели, а также обработка и анализ полученных результатов расчетов. Кроме того, автором выполнено обобщение и анализ экспериментальных результатов, полученных при изучении кристаллизации сплава 5БДСР, проведено сопоставление экспериментальных результатов с результатами расчета по математической модели, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту.

Структура диссертации.

Диссертация изложена на 185 страницах, включая 21 рисунка, 8 таблиц, список цитируемой литературы из 129 наименований. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка литературы и 6-и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Состояние вопроса

В настоящее время изучается большое количество магнитомягких сплавов на основе Fe с добавлением легирующих компонентов. Большинство таких работ носит экспериментальный характер. При этом анализируют влияние легирующих компонентов на формирование структуры и магнитных свойств сплавов, на базе полученных результатов выявляют степень влияния каждого компонента на тот или иной процесс. И хотя получено большое количество достоверных экспериментальных данных, их недостаточно для прогнозирования процесса образования композиционной аморфно-нанокристаллической структуры, одним из определяющих факторов в формировании которой является рост нанокристаллов. Поэтому теоретическое описание процесса роста кристаллов в таких системах позволило бы выявить степень влияния различных физико-химических факторов, определяющих процесс роста, а значит сократить временные и финансовые затраты на поисковые работы по выбору оптимального состава аморфизируемого сплава и режима его термообработки.

Обзор теоретических исследований, посвященных росту кристаллов в аморфных сплавах, подтверждает сложность процессов кристаллизации, протекающих в этих материалах при отжиге. Рост новой фазы происходит, как правило, в результате протекания нескольких гетерофазных химических реакций на поверхности раздела фаз. Кристаллы обычно имеют сложный состав. Вследствие малых размеров большую роль при росте играют капиллярные эффекты. При росте нанокристаллов большую роль играют также тепловые процессы.

Необходимо отметить, что существующие математические модели роста кристаллов при кристаллизации аморфных сплавов создавались со значительными упрощениями и априорно задаваемыми зависимостями, которые в значительной мере искажали истинную картину процесса.

Экспериментальное исследование роста кристаллов в сплаве 5БДСР

Для корректной постановки задачи моделирования необходимы детальные данные, характеризующие процесс роста кристалла при нанокристаллизации конкретного аморфного сплава. Материалом исследования служили аморфные ленты сплава 5БДСР, имеющие ширину 10 мм и толщину от 20 до 30 мкм.

Для изучения процесса роста кристаллов в аморфном сплаве 5БДСР методом ДСК определены температуры фазовых переходов. Путем проведения рентгеноструктурного анализа определено количество кристаллической фазы, образовавшейся в процессе термообработки, а также её средний размер и состав. Кроме того, с помощью сканирующего электронного микроскопа определен состав структурных элементов сплава после его полной кристаллизации.

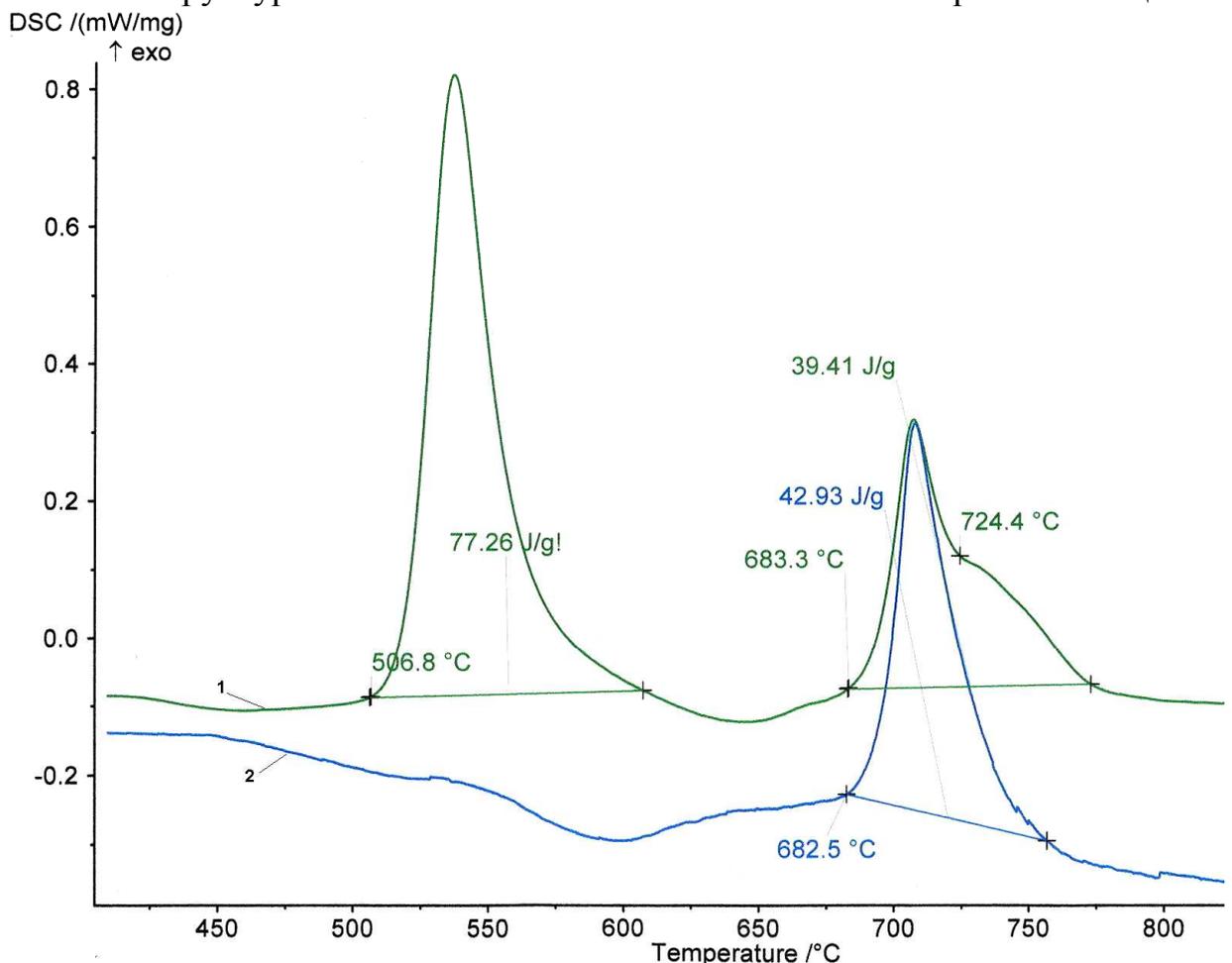


Рис. 1. Кривые ДСК для сплава 5БДСР при нагреве в атмосфере аргона со скоростью 20 К/мин.: 1 – нагрев кусочков аморфной ленты; 2 – нагрев кусочков отожженной при 590°С ленты

Подтверждено (рис. 1), что процесс кристаллизации аморфного сплава 5БДСР протекает в две стадии, которые проявляются в виде двух экзотермических тепловых эффектов. Первая стадия кристаллизации реализуется в температурном интервале 507...630 °С, тепловой эффект при этом составляет 77,26 Дж/г, вторая – в интервале температуры 680...780 °С с тепловым эффектом 39,41 Дж/г.

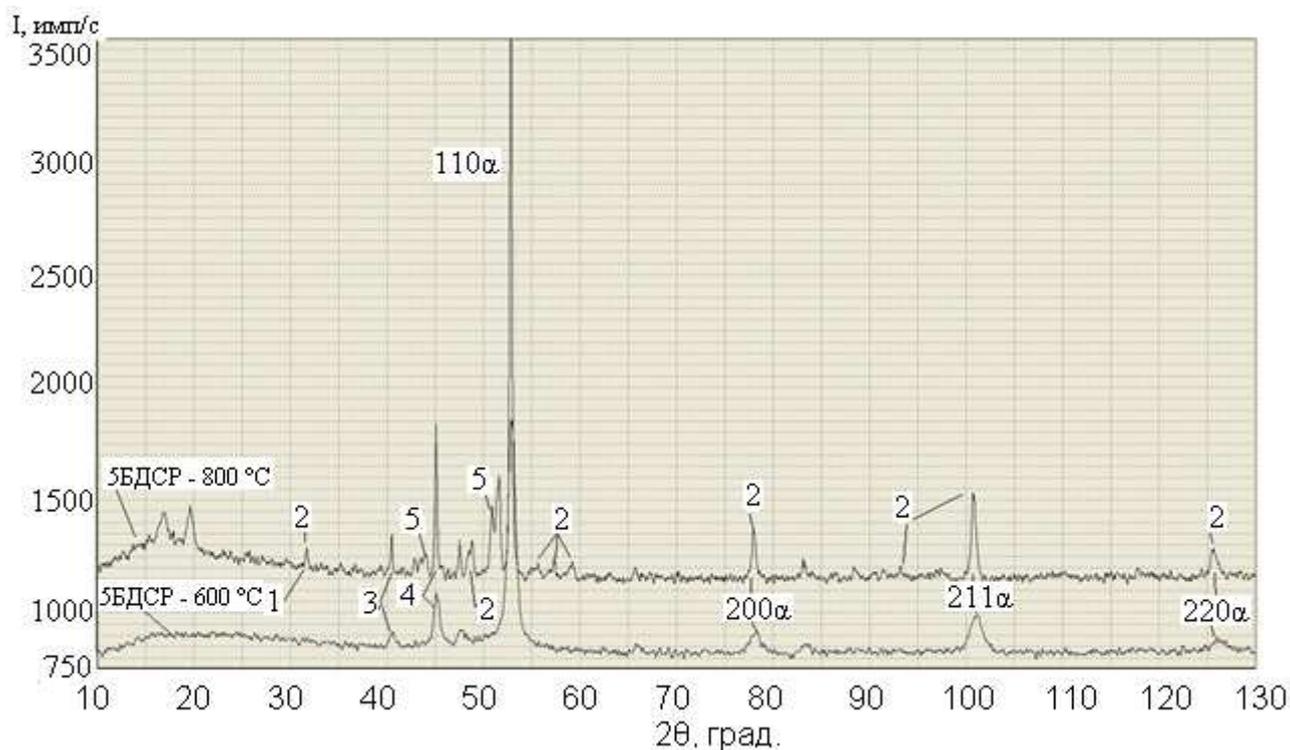


Рис. 2. Дифрактограммы лент сплава 5БДСР после отжига в вакууме в излучении железного анода при температурах 600 и 800°С: 1 – Fe₃Si; 2 – FeB; 3 - 110β(Nb); 4 - 110α(Nb); 5 – Fe_{3,5}B.

Анализ дифрактограмм (рис. 2) ленты сплава 5БДСР, отожженной при различной температуре, показывает, что отжиг в первом температурном интервале приводит к кристаллизации не более чем 55 % от всего объема сплава. При этом на дифрактограмме на фоне первого гало появляется острый пик 110α, а также возникают другие слабые отражения 200α и 211α кристаллической фазы α-Fe(Si). Средний размер кристаллов в первом температурном интервале составляет 10...20 нм. Образование других кристаллических фаз в этом интервале в больших количествах не наблюдается. В то же время уже кратковременная выдержка в течение 15 минут в конце второго температурного интервала (800°С) привела к практически полному завершению кристаллизации с образованием 90% кристаллической фазы. При этом обнаруживаются промежуточные твердые растворы ниобия, силицид железа, а также бориды переменного состава.

Структуру и химический состав фаз кристаллического сплава 5БДСР исследовали на сканирующем электронном микроскопе с использованием волнового энергодисперсионного анализатора. На рис. 3 приведены результаты исследования. Перекрестьем отмечены точки, в которых проводилось определение элементного состава (площадь анализа порядка 2 мкм).

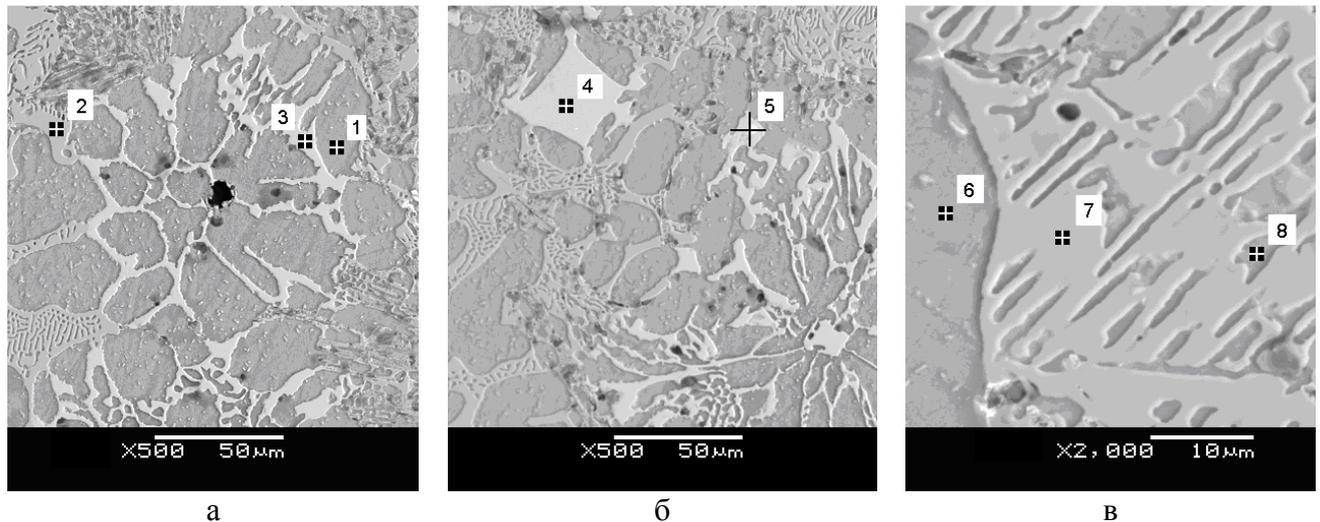


Рис. 3. – Структура исходного сплава и элементный состав фазы в точке анализа

Таблица – Химический состав фаз в исходной кристаллической заготовке сплава 5БДСР

Содержание элементов, масс. %								
№	В	С	О	Si	Ti	Fe	Cu	Nb
1	-	-	4,02	10,81	-	85,17	-	-
2	-	-	-	8,39	-	77,58	-	14,03
3	-	3,75	-	10,09	-	51,90	0,66	33,59
4	-	3,45	-	10,28	-	53,28	-	32,99
5	-	15,21	-	-	0,81	2,93	-	81,05
6	-	1,65	3,38	10,46	-	83,88	0,63	-
7	10,19	2,29	-	7,17	-	69,23	-	11,13
8	-	4,41	7,20	9,19	-	72,88	-	6,32

Анализ структуры сплава 5БДСР после полной кристаллизации позволяет сделать вывод о том, что основная серая матрица, занимающая большую часть площади микрошлифа, представляет собой α -твердый раствор кремния в железе. Светлые области, располагающиеся по границам основной матрицы и в двойной эвтектике, содержат повышенную концентрацию ниобия в количестве до 16...18 ат. % (рис. 3) и меньше кремния и железа по сравнению с большими серыми областями, то есть представляют собой α -твердый раствор Si и Nb в Fe, в котором также могут находиться медь и бор.

Полученные результаты говорят о том, что при кристаллизации сплава 5БДСР в первом температурном интервале основной кристаллической фазой являются кристаллы α -Fe(Si). Рост этих кристаллов приводит к увеличению количества кристаллической фазы. При этом процесс роста сопровождается перераспределением компонентов в системе. Поскольку растворимость Nb и В в фазе α -Fe(Si) практически отсутствует, то одновременно протекают два диффузионных процесса: отток атомов этих элементов от границы растущего зерна и насыщение ими остаточной аморфной фазы, а также встречная диффузия кремния, обладающего широким пределом растворимости в α -Fe. Первый процесс обеспечивает не только насыщение остаточной аморфной фазы Nb и В и увели-

чение её стабильности по отношению к кристаллизации (основную роль играет Nb), но и контролирует скорость роста зерен $\alpha\text{-Fe(Si)}$, которая определяется скоростью «очистки» пограничной зоны кристаллитов, в первую очередь, от ниобия.

Проведенные экспериментальные исследования позволили получить количественные и качественные данные, характеризующие процесс роста кристалла при нанокристаллизации аморфного сплава 5БДСР. В совокупности с литературными данными это позволило составить общую картину процесса и сформулировать принципы, заложенные в основу модели роста кристалла.

Теоретическое изучение роста частицы новой фазы в аморфном сплаве

Основой для теоретического описания процесса роста частицы новой фазы послужили работы А.Д. Дрозина¹, в наиболее общем виде описывающие процесс роста частиц многокомпонентных продуктов гетерофазных химических реакций в растворе, содержащем неограниченное число реагентов. Предложенная математическая модель была трансформирована применительно к описанию процесса роста кристалла в аморфном сплаве. Переход компонентов из раствора в кристалл рассматривался как одна из возможных химических реакций. Однако согласно базовой модели частицы новой фазы растут до тех пор, пока не будут полностью израсходованы соответствующие компоненты во всём объеме материнской фазы. В разработанной нами модели роста нанокристаллов существенным явился факт замедления роста частицы в результате блокировки её поверхности не участвующими в формировании новой фазы компонентами сплава.

Пусть имеется некоторый раствор (фаза Ψ) из m элементов $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_m$, первые n ($\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_n$) из которых могут образовывать новую фазу Φ . Рассмотрим систему, состоящую из раствора фазы Ψ , в котором находится и растет частица фазы Φ . Переход элементов, которые могут присутствовать в обеих фазах, из одной фазы в другую можно отобразить схемой



Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из частицы фазы Φ и раствора фазы Ψ . Система находится при постоянном внешнем давлении P^E и не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией. Считаем, что между фазами находится плёнка \mathcal{F}^γ нулевой толщины, обладающая поверхностным натяжением с коэффициентом γ . При этом саму плёнку в рассматриваемую термодинамическую систему не включаем, то есть считаем её действие внешним фактором. Частицу считаем сферической (рис. 4).

¹ Дрозин А.Д. Рост микрочастиц продуктов химических реакций в жидком растворе: монография / А.Д. Дрозин. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 56 с.

1. В фазе растущей частицы протекают процессы теплопроводности и диффузии реагентов:

1) уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^\Phi}{\rho^\Phi c_p^\Phi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (2)$$

где T – температура в данной точке; t – время; λ – коэффициент теплопроводности; ρ – плотность; c_p – теплоемкость; r – расстояние от центра частицы.

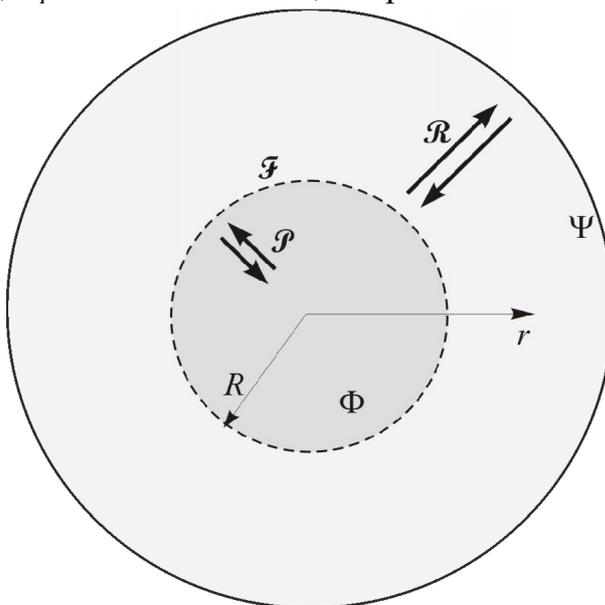


Рис. 4. Графическая модель роста частицы. Стрелками показаны потоки вещества исходных реагентов (\mathcal{R}) в исходной фазе Ψ и продуктов реакций (\mathcal{P}) в зародыше новой фазы Φ .

2) уравнения диффузии компонентов фазы Φ :

$$\frac{\partial c_i^\Phi}{\partial t} = D_i^\Phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r} \right), \quad i = 1, \dots, n-1, \quad (3)$$

где c_i – массовая концентрация i -го компонента; D_i^0 – коэффициент диффузии i -го компонента.

2. В фазе Ψ окружающей частицу раствора также протекают процессы теплопроводности и диффузии реагентов. Однако вследствие перемещения границы раздела фаз соответствующие уравнения будут несколько сложнее:

1) уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^\Psi}{\rho^\Psi c_p^\Psi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \left(\frac{\rho_F^\Phi}{\rho_F^\Psi} - 1 \right) \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial T}{\partial r}, \quad (4)$$

где ρ_F – плотность на границе зародыша; R – радиус зародыша.

2) уравнения диффузии компонентов фазы Ψ :

$$\frac{\partial c_i^\Psi}{\partial t} = D_i^\Psi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right) + \left(\frac{\rho_F^\Phi}{\rho_F^\Psi} - 1 \right) \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r}, \quad i = 1, \dots, m-1. \quad (5)$$

3. Поверхность раздела фаз:

1) уравнение теплопередачи, связывающее тепловые потоки из фаз Φ и Ψ к поверхности раздела фаз с выделением на ней тепла химических реакций (1):

$$\lambda^\Phi \frac{\partial}{\partial r} T[t, R(t) - 0] - \lambda^\Psi \frac{\partial}{\partial r} T[t, R(t) + 0] + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i = 0, \quad (6)$$

где I_i – мольная скорость перехода i -го компонента из фазы Ψ в макрофазу Φ ; ΔH_i – мольная энтальпия перехода i -го компонента из фазы Ψ в макрофазу Φ .

2) уравнение массопереноса компонентов в фазе Φ :

$$\rho^\Phi D_i^\Phi \frac{\partial}{\partial r} c_i^\Phi [t, R(t) - 0] + c_i^\Phi (t, R(t)) \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i = 0, \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (7)$$

где M_i – Молярная масса i -го компонента

3) уравнение массопереноса компонентов в фазе Ψ :

$$\begin{cases} \rho^\Psi D_i^\Psi \frac{\partial}{\partial r} c_i^\Psi [t, R(t) + 0] + c_i^\Psi (t, R(t)) \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i = 0, & i = 1, \dots, n \\ \rho^\Psi D_i^\Psi \frac{\partial}{\partial r} c_i^\Psi [t, R(t) + 0] + c_i^\Psi (t, R(t)) \sum_{k=1}^n M_k I_k = 0, & i = n+1, \dots, m \end{cases} \quad (8)$$

4) уравнения распределения –

$$a_j^\Psi - a_i^\Phi K_i(T) \exp\left(\frac{2\gamma\tilde{v}_i}{RR_T}\right) = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (9)$$

где a_i – химическая активность компонента i ; K_i – константа распределения i -го компонента; γ – коэффициент межфазного натяжения между фазами Φ и Ψ ; \tilde{v}_i – парциальный мольный объём i -го компонента.

4. Уравнение роста частицы:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho_\Phi} \sum_{i=1}^n M_i I_i \quad (10)$$

5. Граничные условия:

$$1) \frac{\partial T}{\partial r}(t, 0) = 0; \quad (11)$$

$$2) \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r}(t, 0) = 0, i = 1, \dots, n - 1; \quad (12)$$

$$3) T(t, \infty) = T^0; \quad (13)$$

$$4) c_i^\Psi(t, \infty) = c_i^{0\Psi}, i = 1, \dots, m - 1. \quad (14)$$

Полученная модель позволяет проводить расчет роста нанокристаллов. Она описывает изменение размера нанокристалла во времени, а также изменение концентрации компонентов в любой точке аморфной и кристаллической фаз. Модель дает возможность определять температуру на фронте роста кристалла и в объеме фаз. Модель позволяет проводить эти расчеты при изменяющейся по заданному закону температуре аморфной фазы (при произвольном режиме термообработки).

Математическая модель роста наночастицы новой фазы

На основе полученных уравнений построена математическая модель роста наночастицы новой фазы в бесконечном пространстве. Для того чтобы по уравнениям модели можно было проводить реальные вычисления совершен переход от задачи с движущейся границей к задаче с фиксированным положением границы методом выпрямления фронтов.

Уравнения модели достаточно сложны и могут быть решены лишь численными методами. Поэтому совершен переход от дифференциальных уравнений к разностным, после чего составлена соответствующая неявная разностная задача. Разработан алгоритм решения полученной разностной задачи, использующий вложенные друг в друга итерации. Для расчета по разработанному алгоритму создана компьютерная программа на языке C++, обеспечивающая ввод основных данных в интуитивно понятной форме, решение системы уравнений на каждой итерации, а также вывод значений переменных в пригодном для анализа виде.

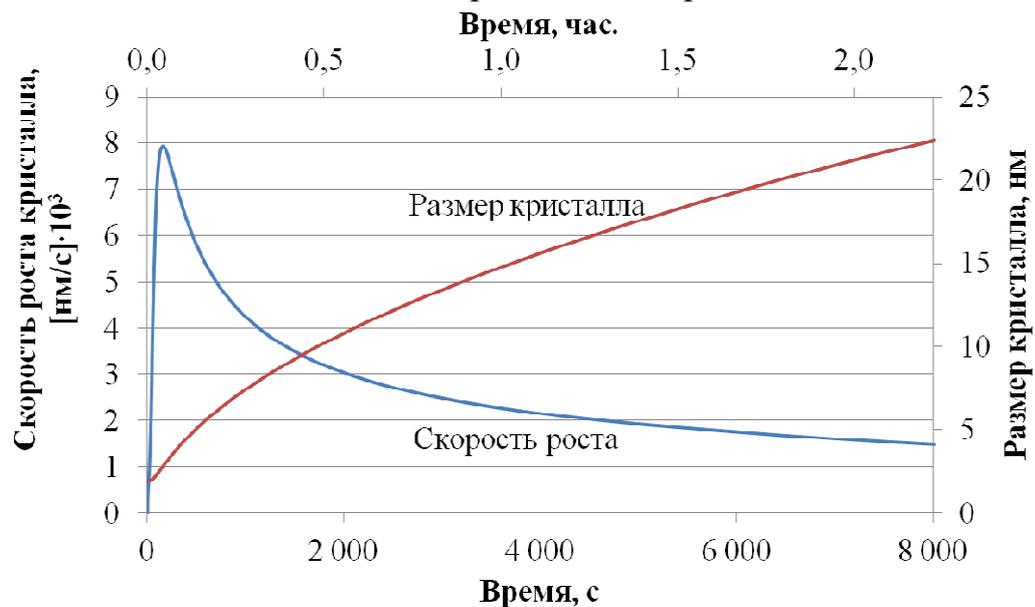


Рис. 5. Влияние времени выдержки сплава при температуре 863 К на размер кристалла и скорость его роста

Для первичной оценки результатов расчета по предлагаемой модели проанализированы результаты расчета для температуры 863 К (590 °С), входящей в первый интервал кристаллизации (507...630 °С) для сплава 5БДСР ($\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{V}_9$). Принято, что исходный кристалл содержит 1,5 % Si и 98,5 % Fe, а его начальный размер составляет 2 нм. Изменение размера кристалла во времени, а также скорости его роста представлены на рис. 5.

Видно (рис. 5), что интенсивный рост начинается в первые минуты термической обработки. В течение нескольких минут размер кристалла увеличивается более чем в 2 раза с 2 нм до 4...5 нм. Затем скорость роста резко замедляется.

Такой характер роста можно объяснить исходя из того, что кристаллическая фаза содержит лишь часть компонентов, присутствующих в аморфной фазе, поэтому во время роста происходит перераспределение компонентов в системе: одни компоненты поступают в кристаллическую фазу, а другие уходят из её объема. Основные процессы массопереноса из одной фазы в другую происходят на поверхности раздела кристаллической и аморфной фаз. Изменение концентраций компонентов на границе аморфной и кристаллической фаз во времени представлено на рис. 6а, б. Наложение кривой изменения скорости роста кристалла на график концентраций компонентов на границе раздела фаз дает возможность установить связь между этими характеристиками. Видно, что наиболее интенсивное изменение концентраций компонентов на границе раздела фаз происходит вблизи максимального значения скорости роста.

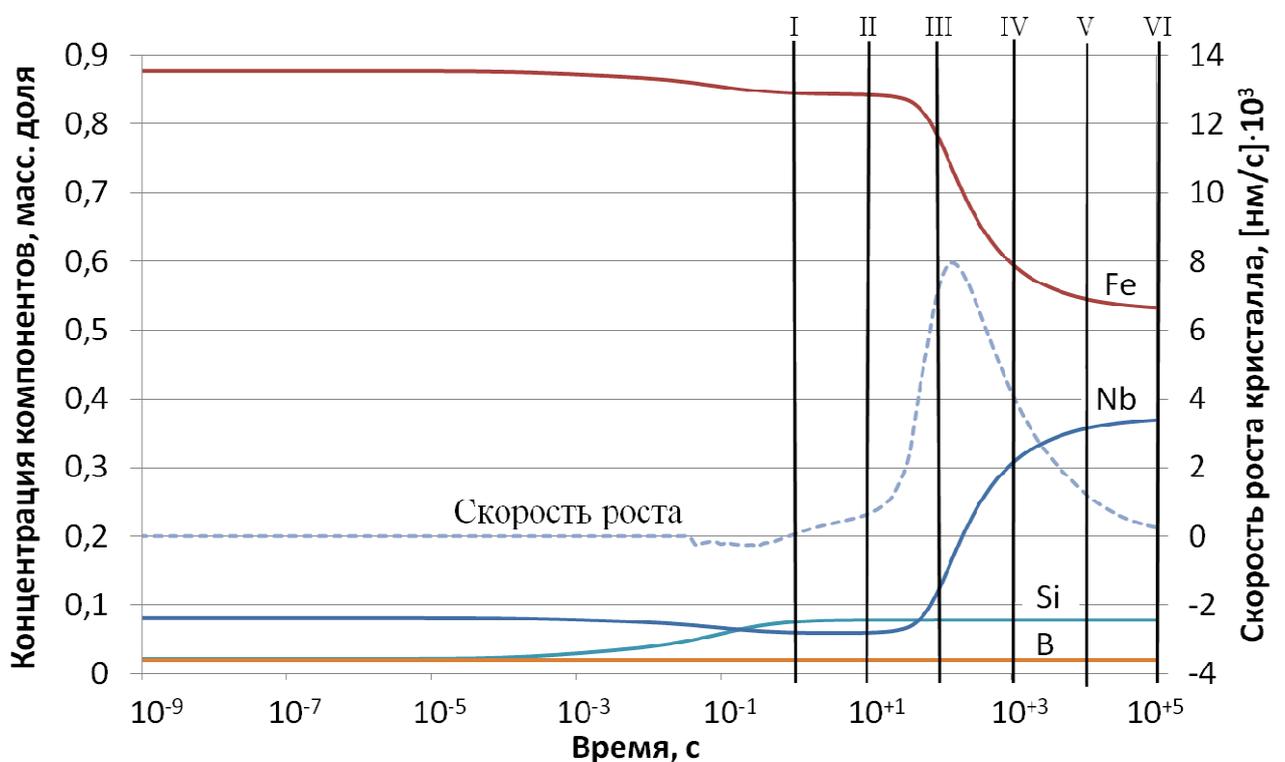


Рис. 6а. Влияние времени выдержки на скорость роста кристалла и концентрацию компонентов в аморфной фазе на границе с кристаллом

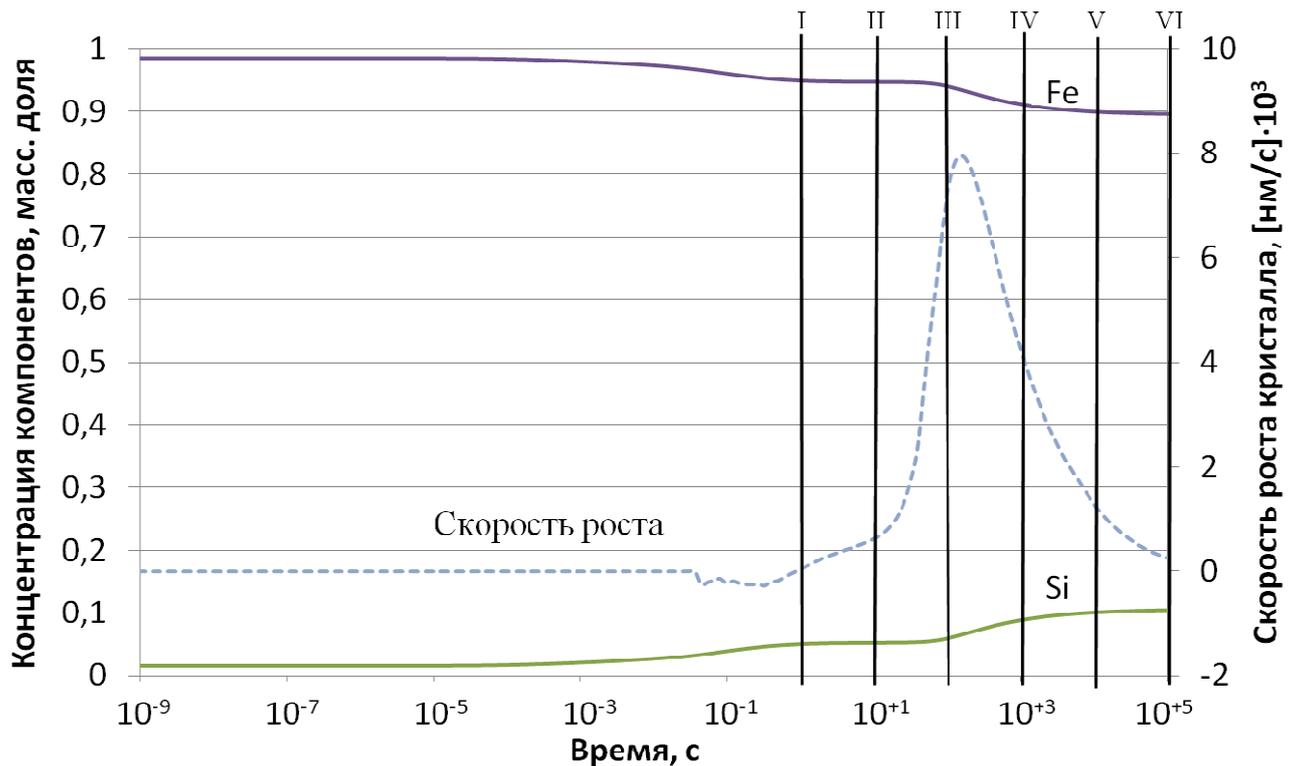


Рис. 6б. Влияние времени выдержки на скорость роста кристалла и концентрацию компонентов в кристаллической фазе на границе с аморфной

Однако для анализа процессов, происходящих в системе, необходимо знать не только изменение концентраций компонентов на границе раздела фаз, но и распределение концентраций внутри самих фаз. Для этого через определенные промежутки времени, обозначенные на рис. 6 цифрами I – VI построены графики распределения концентраций компонентов по сечению каждой из фаз. На рис. 7 представлены графики распределения концентраций компонентов по сечению фаз в момент возрастания скорости роста кристалла, и после преодоления ею максимального значения.

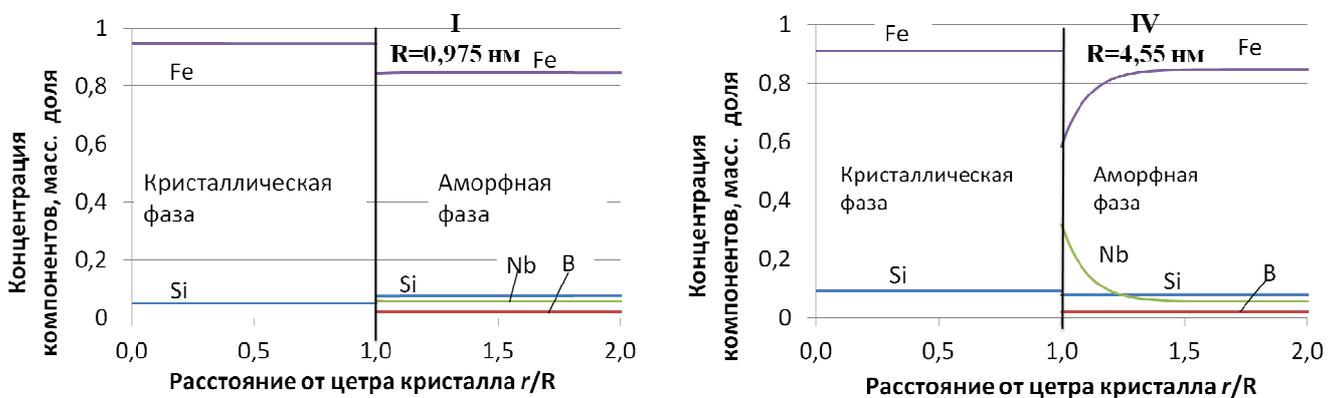


Рис. 7. Графики распределения концентраций компонентов по сечению каждой из фаз в различные периоды времени: I – 1 с; IV – 1000 с

Из представленных данных видно, что в процессе роста частицы происходит перераспределение компонентов в системе. Обеспечивающие рост кристалла Fe и Si переходят из аморфной фазы в кристаллическую, в то время как малорастворимые в α -Fe(Si) компоненты В и Nb скапливаются возле границы. Это создает вблизи поверхности кристалла слой с низким содержанием Fe и Si, что резко замедляет скорость роста кристалла. Поскольку скорость диффузии В значительно превышает скорость диффузии Nb, то рост кристалла лимитирует процесс отвода Nb от границы кристалла вглубь аморфной фазы.

В результате процесс роста кристалла можно разделить на два этапа (рис. 6). На первом (до 100 с), скорость роста определяется скоростью массопереноса компонентов через поверхность раздела кристалл – аморфная фаза. На втором (более 100 с), рост кристалла лимитирует процесс отвода Nb от границы кристалла вглубь аморфной фазы.

Сопоставление результатов расчета размера кристаллов при различной температуре отжига с экспериментальными данными, а также данными из литературных источников, приведено на рис. 8.

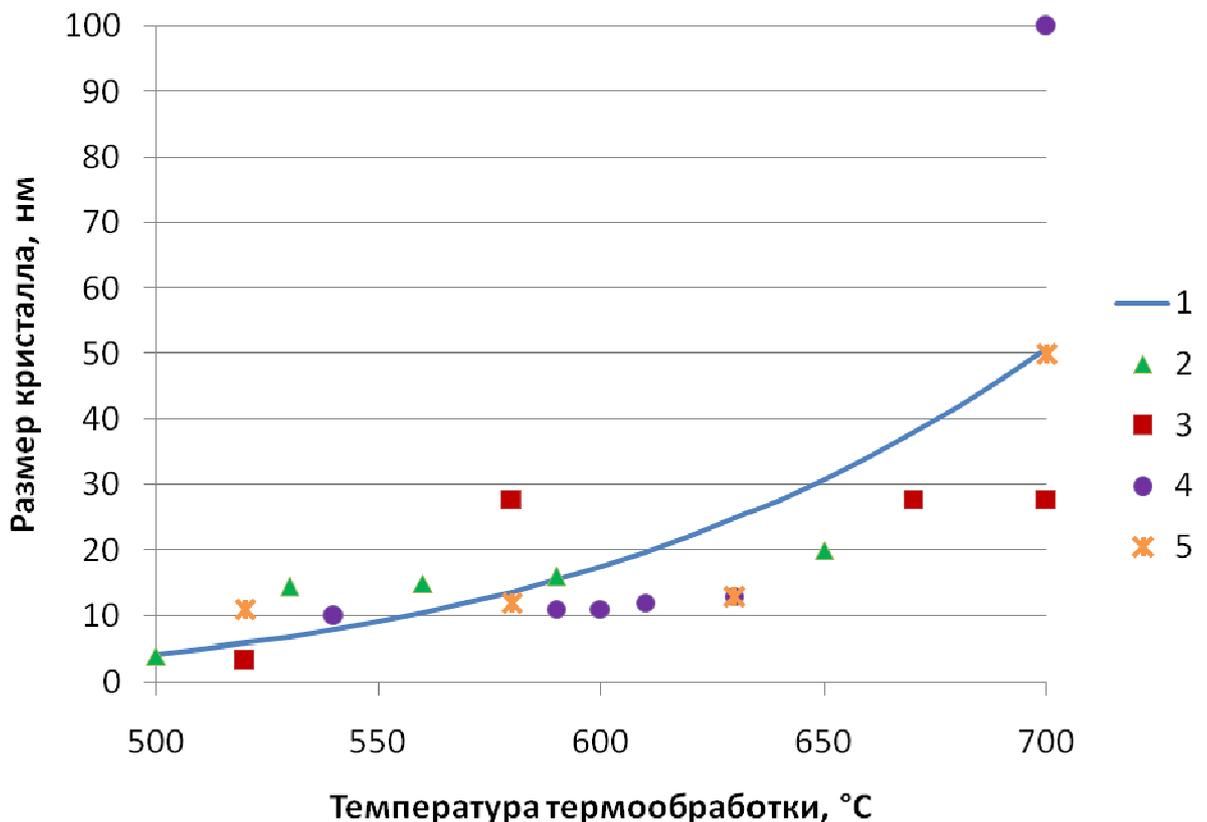


Рис. 8. Изменение размера кристаллов в зависимости от температуры часовой выдержки: 1 – результаты расчета; 2 – экспериментальные данные; 3 – Назипов Р.А. Процессы нанокристаллизации в аморфных сплавах системы Fe-Cu-Nb-Si-B / Р.А. Назипов, А.В. Митин, Н.А. Зюзин // Ученые записки Казанского государственного университета. – 2005. – Т.147. – С. 80-96.; 4 – Herzer G. Nanocrystalline Soft Magnetic Materials Physica Scripta. Vol. T49, 307-314, 1993; 5 – Кекало И.Б. Нанокристаллические магнитномягкие материалы: курс лекций. / И.Б. Ке М: МИСиС, 2000. - С. 227.

На рисунке видно, что результаты расчета размеров кристаллов (линия 1), а также данные измерений среднего размера кристаллитов по уширению первой интерференционной линии твердого раствора (группа точек 2) согласуются с экспериментальными результатами аналогичных измерений других авторов. Средний размер кристаллитов сплава 5БДСР после отжига при температуре 500 ...550 °С составил 5...15 нм. Отжиг в интервале 550...600°С привел к росту до 10...20 нм. Повышение температуры в область второго интервала кристаллизации (> 680 °С) приводит к увеличению размера до 30...50 нм и более.

Проведенное моделирование режимов термической обработки сплава 5БДСР показывает, что расчетные данные согласуются с экспериментальными. Это дает возможность говорить о применимости разработанного подхода для прогнозирования конечного размера кристаллов при различных режимах термообработки аморфного сплава 5БДСР. Изменяя температурный режим термообработки, а также содержание Nb в сплаве можно управлять процессом роста кристаллов.

Проведены расчеты 100 различных режимов термообработки для 5 сплавов с различным содержанием Nb. Влияние этих параметров на размер кристалла после часовой выдержки представлено на рис. 9. Видно, что при высоком содержании (9,735 %) Nb и высокой температуре (923...953 К) кристалл имеет размер чуть более 30 нм, в то время как при содержании 1,735 % Nb в этом интервале температуры размер достигает 60 нм.

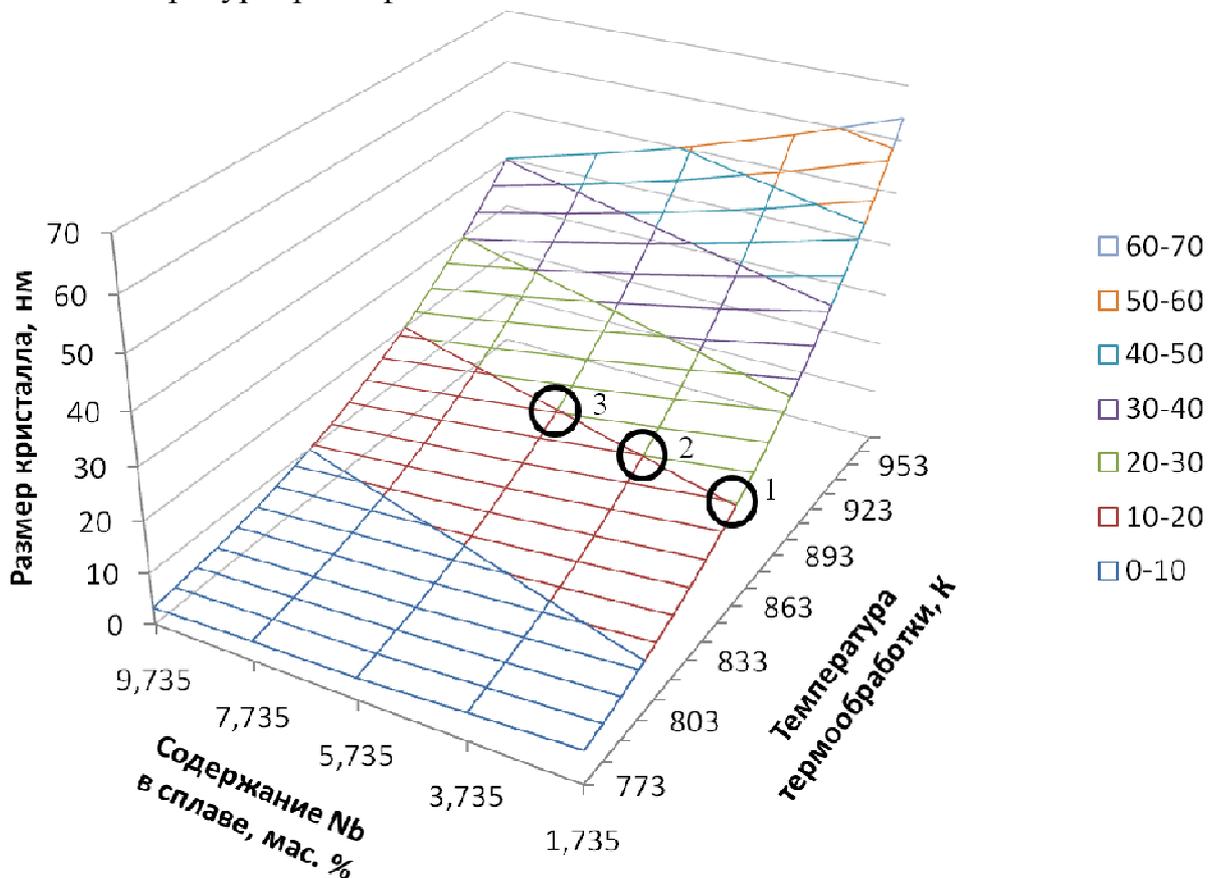


Рис. 9. Влияние содержания Nb и температуры термообработки на размер кристалла после часовой выдержки

На практике наилучшими магнитными свойствами обладают нанокристаллические сплавы с кристаллами размером примерно 20 нм. Такой размер кристалла образуется при выдержке сплава с концентрацией 5,735 % Nb в течении одного часа при температуре 863 К (точка 3, рис. 9). Этот же размер кристалла получится при часовой выдержки с температурой 853 К сплава с содержанием 3,735 % Nb (точка 2, рис. 9). А при температуре 843 К размер кристалла 20 нм будет характерен для сплава с 1,735 % Nb (точка 1, рис. 9). Исходя из этого, можно предположить, что наилучшим будет являться режим, при котором параметры соответствуют точке 1 на рис. 9. Однако одним из важнейших параметров является изменение скорости роста с течением времени. Чем выше скорость, тем сложнее контролировать этот процесс.

Изменение скорости роста кристалла во времени в каждом из трех описанных случаев показано на рис. 10. В начальный временной отрезок скорость роста выше кристалла, содержащего 1,735 % Nb (линия 1 рис. 10.), хотя температура обработки здесь минимальная. Однако уже через 5 мин скорость резко падает, оказываясь меньше, чем в сплаве, содержащем 5,735 % Nb. С течением времени скорость продолжает снижаться, в итоге оказываясь самой низкой.

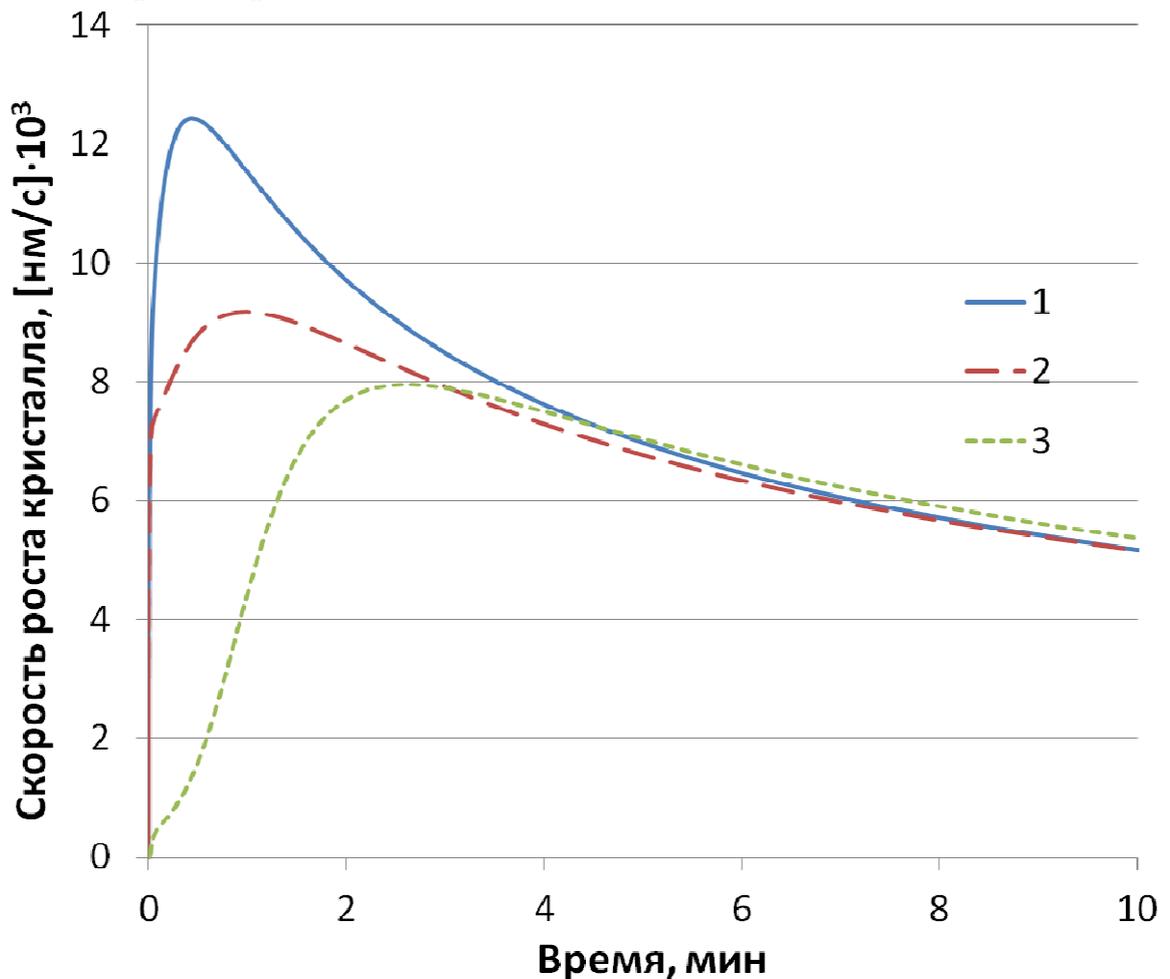


Рис. 10. Изменение скорости роста кристалла в зависимости от времени выдержки для сплавов, с различным содержанием Nb:

1 – 1,753 % Nb, T = 843K; 2 – 3,753 % Nb, T = 853 K; 3 – 5,753 % Nb, T = 863 K.

И хотя после часовой выдержки в каждом из трех сплавов размеры кристаллов будут практически одинаковыми (рис. 9), каждый из трех способов термообработки имеет свои особенности. При обработке сплава с 1,735 % Nb при температуре 843 К (точка 1, рис. 9, линия 1 рис. 10) наблюдается самая высокая скорость роста, причем пик скорости смещен максимально влево. Учитывая, что процесс кристаллизации сопровождается значительным выделением тепла, интенсификация роста в данном случае может привести к неконтролируемому повышению температуры и нарушению режима термообработки. С этой точки зрения режим, соответствующий линии 1 рис. 10, является наиболее нестабильным. И наоборот, режим, представленный линией 3 рис. 10, из трёх представленных является наиболее равномерным, и потому наиболее предпочтительным. Выбор именно такого режима (состава сплава и температуры термообработки) в качестве оптимального подтверждается и экспериментально. В этом случае обеспечивается средний размер кристаллов порядка 20 нм, что обеспечивает уникальный комплекс магнитных свойств сплава.

Универсальность разработанной модели допускает возможность расчета роста кристаллов в различных системах с произвольным количеством компонентов. Поэтому таким способом можно подбирать режимы термообработки для различных аморфных сплавов, что при удовлетворительной точности значительно ускоряет такую работу в сравнении с экспериментальным подбором.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально изучен процесс роста кристаллов α -Fe(Si) при нанокристаллизации аморфного сплава 5БДСР. Получены количественные и качественные данные, характеризующие процесс роста кристалла. Сформулированы принципы, заложенные в основу модели роста кристалла.
2. Разработана математическая модель роста нанокристаллов в аморфном сплаве. Модель построена без каких-либо априорных допущений о характере процесса. Модель построена на принципах равновесной и неравновесной термодинамики, учитывает тепловые и диффузионные процессы в аморфном сплаве и растущем кристалле, тепловые и химические процессы на границе кристалл–аморфная фаза. Модель позволяет определять изменение размера кристалла во времени, температуру и концентрации компонентов в любой точке аморфной и кристаллической фаз в любой момент времени. Модель позволяет проводить расчеты при изменяющейся по заданному закону температуре аморфной фазы. Создана компьютерная программа, позволяющая выполнять необходимые расчеты.
3. Проведенные расчеты показали, что в процессе роста частицы происходит перераспределение компонентов в системе. Обеспечивающие рост кристалла Fe и Si переходят из аморфной фазы в кристаллическую, в то время как малорастворимые компоненты В и Nb скапливаются возле границы. Это создает вблизи кристалла слой с низким содержанием Fe и Si, что резко замедляет ско-

рость его роста. Поскольку скорость диффузии В значительно превышает скорость диффузии Nb, то рост кристалла лимитирует процесс отвода Nb от границы кристалла вглубь аморфной фазы.

4. Процесс роста кристалла можно разделить на два этапа. На первом скорость роста определяется скоростью массопереноса компонентов через поверхность раздела кристалл–аморфная фаза. На втором рост кристалла лимитирует процесс отвода Nb от границы кристалла вглубь аморфной фазы.

5. Моделирование процесса термической обработки сплава 5БДСР в первом температурном интервале дает удовлетворительное совпадение размера кристаллов с результатами экспериментов. Разработанная модель и созданная на её основе компьютерная программа дают возможность прогнозирования и анализа режимов получения нанокристаллической структуры. Комбинируя выбор режима термообработки с изменением содержания Nb в сплаве, можно определить необходимые условия роста нанокристаллов в реальных процессах производства. Это может позволить заменить часть первичных дорогостоящих натурных опытов соответствующими расчетами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

В журналах, рекомендованных ВАК

1. Гойхенберг Ю.Н. Структура аморфизирующегося сплава 5БДСР, используемого для производства нанокристаллической ленты / Ю.Н. Гойхенберг, П.А. Гамов, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2012. – № 39. – С. 128–133.
2. Гамов П.А. Модель роста нанокристаллов в аморфном сплаве / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Metally. – 2012. – №6. – С. 101–106.
Gamov P.A. Model for Nanocrystal Growth in an Amorphous Alloy / P.A. Gamov, A.D. Drozin, M.V. Dudorov, V.E. Roshchin // Russian Metallurgy (Metally). – Vol. 2012. – No. 11. – pp. 1002–1005.

Другие публикации

3. Гамов П.А. Кристаллизация эвтектических металлических расплавов при сверхглубоком переохлаждении / П.А. Гамов, В.Е. Рошин, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // Современные проблемы электрометаллургии стали. Часть I. Издательский центр ЮУрГУ. – 2010. – С. 148–152
4. Гамов П.А. Математическое описание процесса кристаллизации при закалке металлических расплавов / П.А. Гамов, В.Е. Рошин, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании. ОАО «Издательство «Иваново» – 2010. – С. 138.

5. Гамов П.А. Образование кристаллической фазы при глубоком переохлаждении металлического расплава / П.А. Гамов, В.Е. Роцин, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. Труды X – го Российского семинара. Издательство Курганского государственного университета. – 2010. – С. 86 – 88.
6. Гамов П.А. Математическая модель роста нанокристаллов в твердом аморфном сплаве / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Роцин // МиШР-13. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: труды 13-ой Российской конференции. – Екатеринбург: Из-во ИМЕТ УрО РАН, – 2011. – Том 4. – С. 58-61.
7. Гамов П.А. Моделирование роста нанокристалла в аморфном сплаве при термической обработке / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Роцин // Физика и химия наноразмерных систем: сборник тезисов докладов Всероссийской молодежной конференции. – Екатеринбург: УрФУ. – 2012. – С. 141-142.
8. Гамов П.А. Рост кристаллов в аморфном сплаве 5БДСР / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, Ю.Н. Гойхенберг, В.Е. Роцин // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): труды международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политехнического Ун-та. – 2013. – С. 550 - 551.
9. Гамов П.А. Рост нанокристаллов при термической обработке аморфного сплава 5БДСР / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, Ю.Н. Гойхенберг, В.Е. Роцин // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XV Международной конференции: в 2 частях. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. – 2013. – Ч. 1. – С 125–131.