

УДК 536;539.2

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛА СМЕШЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

© 2023 г. С. В. Терехов\*

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,  
ул. Розы Люксембург, 72, Донецк, ДНР, 83114 Россия

\*e-mail: svlter@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 28.08.2023 г.

Принята к публикации 31.08.2023 г.

Восстановлены значения коэффициента теплового линейного расширения бора по экспериментальным данным для температурной зависимости его плотности. С использованием правила смешения компонентов аморфного сплава проведена оценка теплофизических свойств аморфного сплава  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  в рамках модели двухфазной локально-равновесной области. Продемонстрирована доминирующая роль атомов железа при формировании неупорядоченной среды. Полученные теоретические результаты являются прогностическими и требуют экспериментальной проверки.

**Ключевые слова:** теплопроводность, теплоемкость, коэффициент теплового линейного расширения, температуропроводность

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090142, **EDN:** GBSPQC

### ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы относятся к особому классу твердых тел. В силу высокоскоростного охлаждения их расплава возникает неупорядоченная структура с наличием только ближнего порядка. Срок безопасной эксплуатации технического изделия из такого материала зависит от характеристик использованных компонентов, скорости внутреннего деградационного процесса, агрессивности внешней среды и т.д. В частности, из аморфного сплава  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  (прочность  $\sigma_{\text{в}} = 3600$  МПа, высокие пластичность и коррозионная стойкость) изготавливают маховики для установки в двигателях внутреннего сгорания с целью уменьшения расхода топлива и снижения загрязнения атмосферы. Этот сплав также применяют для производства сердечников трансформаторов, т.к. он является ферромагнетиком с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. Однако широкое применение аморфного сплава  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  ограничивается его температурной и временной стабильностью [1–3].

Эти характеристики определяются условиями получения и обработки материала (например, изотермический отжиг [4] или применение интенсивной пластической деформации для изменения структуры сплава [5]). Согласно [5], механизм нанокристаллизации аморфного материала под

действием интенсивной пластической деформации пока не установлен. Образование нанокристаллической фазы при обработке нестабильной неупорядоченной среды высоким давлением сопровождается выделением тепла, что может привести к возникновению на локальном уровне таких необратимых процессов, как термодиффузия и др. Реализация этих процессов напрямую зависит от теплофизических свойств сплава: теплопроводности  $\lambda$ , теплоемкости  $C_p$  или удельной теплоемкости  $c_p$ , коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и температуропроводности  $a$  [6].

Первые работы по исследованию условий формирования нанокристаллического состояния были проведены на аморфных сплавах с числом компонентов не менее трех [5]. Поэтому выбор аморфного сплава  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  в качестве объекта исследования связан с рядом преимуществ: малокомпонентность сплава облегчает трактовку результатов эксперимента; подробно изучены фазовые превращения как в компонентах сплава, так и при распаде аморфной матрицы; этот аморфный сплав является базовым при создании на его основе других сплавов [5].

Согласно диаграмме фазовых равновесий Fe–B, сплав  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  соответствует эвтектике, т.е. при кристаллизации образуется механическая смесь, состоящая из колоний кристаллов  $\alpha$ -Fe и соединения  $\text{Fe}_3\text{B}$ .

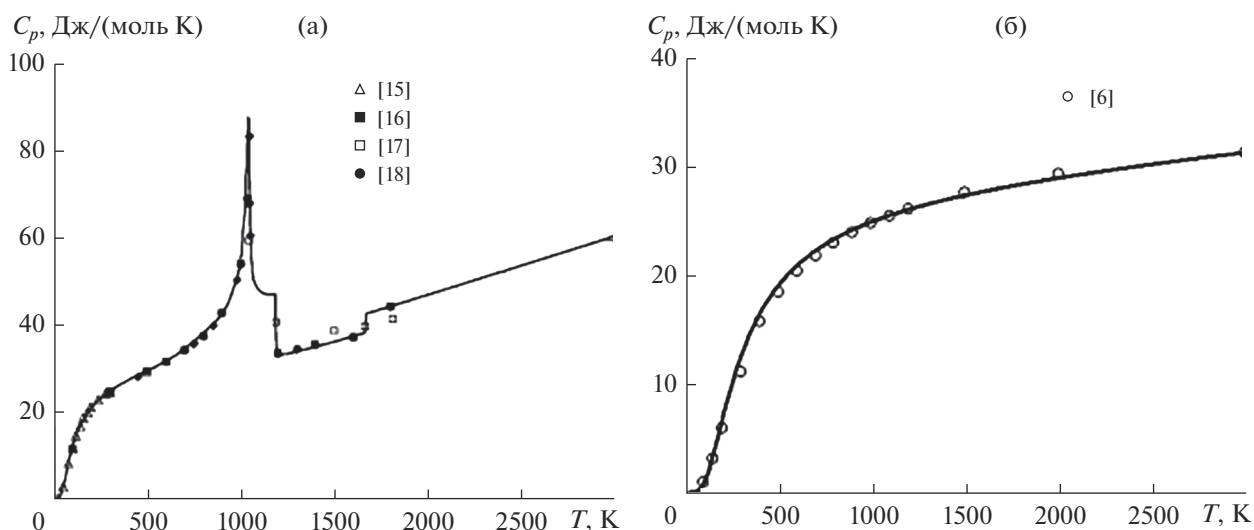


Рис. 1. Изменение теплоемкостей железа Fe (а) и бора В (б) при возрастании температуры (здесь и далее сплошная – теоретическая кривая).

Согласно [7], термическая стабильность аморфного сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> обусловлена сохранением индивидуальных свойств атомов железа и сильными изменениями электронной плотности атомов бора. Следовательно, реакция сплава на внешние воздействия зависит от свойств образующих его элементов. Поэтому проведение точных или оценочных вычислений теплофизических свойств сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> по свойствам его компонентов представляет актуальную задачу теории неупорядоченных сред.

Целью данной работы является оценка теплофизических свойств аморфного сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> с использованием правила смешения [8] его компонентов.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В работе [9] предложена модель двухфазной локально-равновесной области, с помощью которой были успешно описаны: кривая одно- и многостадийной кристаллизации, теплоемкости различных твердых веществ, их коэффициенты теплового расширения и т.п. (см., например, [10–13]). Так, теплоемкость твердого тела при отсутствии фазовых переходов описывается формулой [11]

$$C_b = k_1T + k_2x, \tag{1}$$

а при их наличии формулой [13]

$$C_p = C_b + k_3Tu, \tag{2}$$

где  $k_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – постоянные коэффициенты,  $T$  – абсолютная температура,  $x$  и  $u = dx/dT$  – фазовый состав и его первая производная по температуре.

Объемная доля упорядочивающейся фазы локальной области задается соотношением

$$x = [1 - \text{th}\{a_0[(T_{x0}/T) - 1]\}]/2, \tag{3}$$

где  $a_0$  и  $T_{x0}$  – теоретические параметры.

Формула (1) описывает базисную линию теплоемкости, т.е. температурную зависимость при учете вкладов электронной и ей подобных подсистем (первое слагаемое в (1)); подсистем, упорядочивающих атомы (второе слагаемое в (1)). В формуле (2) возникает дополнительный вклад, связанный со структурными, полиморфными, магнитными и агрегатными переходами. Оценка постоянных модельных величин для металлов приведена в [14]. На рис. 1 показаны зависимости от температуры теплоемкостей железа Fe (рис. 1а, см. [14]) и кристаллического бора В (рис. 1б, см. [4]:  $k_1 = 0.00157$ ,  $k_2 = 40.9$ ,  $a_0 = 0.4$ ,  $T_{x0} = 637$ ). На рис. 1а пик при  $T = 1043$  К описывает магнитный фазовый переход. При температурах  $T = 1183$  и  $1665$  К происходят структурные превращения  $\beta \rightarrow \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \delta$  соответственно.

Второе правило Грюнайзена (см., например, [19], с. 13) позволяет вычислить коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР)  $\alpha$  по формуле вида

$$\alpha/c = \gamma \approx \text{const}, \tag{4}$$

где удельная теплоемкость  $c = \frac{C}{m}$ ,  $C$ ,  $m$  – теплоемкость и масса образца,  $\gamma$  – параметр Грюнайзена из интервала [1.5; 2.5]. Отсюда следует, что КТЛР элемента можно вычислить по формулам типа (1) и (2): при отсутствии фазовых переходов

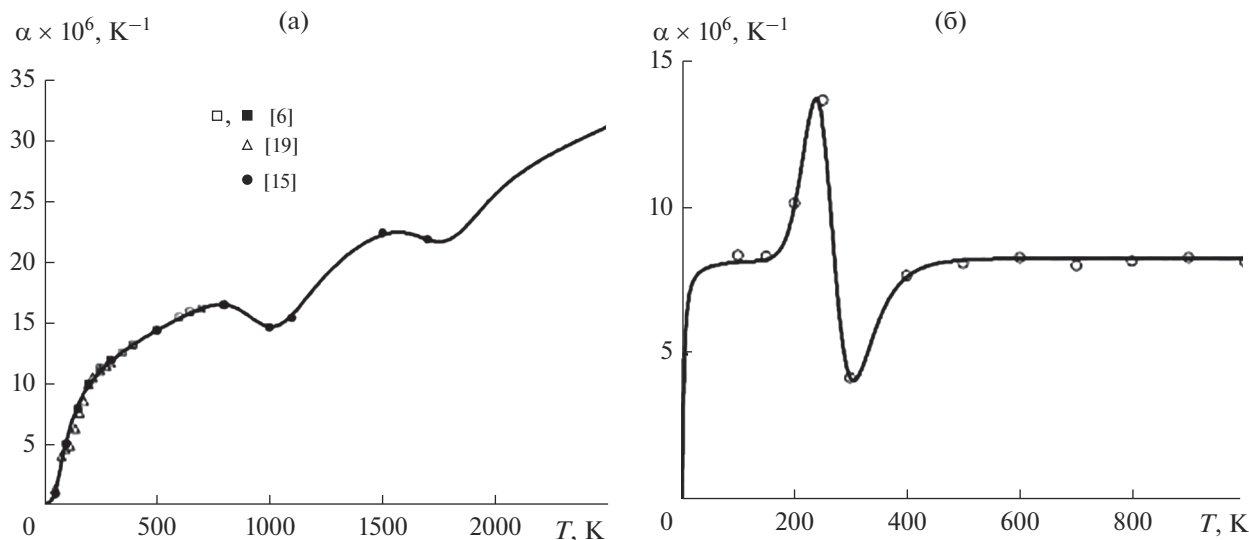


Рис. 2. Температурные зависимости КТЛР железа Fe (а) и бора В (б) (белые кружки – восстановленные по плотности бора [6] значения).

$$\alpha_b \times 10^6 = q_1 T + q_2 x, \quad (5)$$

при их наличии

$$\alpha \times 10^6 = \alpha_b \times 10^6 + q_3 T u, \quad (6)$$

где  $q_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – постоянные коэффициенты.

В соответствии с правилом смешения (см., например, [8]) коэффициент теплового объемного расширения (КТОР)  $\alpha_V$  локальной области равен

$$\alpha_V = \alpha_{1V} x + \alpha_{2V} (1 - x) = \alpha_{2V} + x \Delta \alpha, \quad (7)$$

где  $\alpha_{iV}$  ( $i = 1, 2$ ) – КТОР фазы  $i$ ,  $\Delta \alpha = \alpha_{1V} - \alpha_{2V}$  – коэффициент теплового различия фаз. КТЛР  $\alpha$  локальной области связан с (4) выражением ([20], с. 18)

$$\alpha \approx \alpha_V / 3. \quad (8)$$

Формула (8) позволяет по известным значениям плотности  $\rho(T)$  элемента в зависимости от температуры восстановить данные по КТЛР в соответствии с формулой

$$\alpha \times 10^6 = (\rho(T_0) - \rho(T)) \times 10^6 / [3(T - T_0)\rho(T)], \quad (9)$$

где  $\rho(T_0)$  – плотность элемента при заданной температуре  $T_0$ .

На рис. 2 продемонстрированы температурные изменения КТЛР железа Fe и бора В (рис. 2б, см. [6]:  $q_1 = 0$ ,  $q_2 = 9.6$ ,  $a_{00} = 0.92$ ,  $T_{x0} = 7$ ; переходы –  $q_{31} = 13.7$ ,  $a_{01} = 5$ ,  $T_{x1} = 276$ ;  $q_{32} = -13.4$ ,  $a_{02} = 5.2$ ,  $T_{x2} = 285$ ), вычисленные с использованием формул (5), (6) и (9). На рис. 2а, 2б последовательность пиков и ям связана с реализацией в компонентах полиморфных превращений.

Данные по теплопроводности  $\lambda$  элемента при разных температурах позволяют вычислить его

температуропроводность  $a$  по формуле (см., например, [21], с. 58)

$$a = \lambda / (c_p \rho), \quad (10)$$

где  $\lambda$ , Вт/(м К) = кг м/(с<sup>3</sup> К) – теплопроводность;  $c_p = C_p/m_a$ , Дж/(кг К) = м<sup>2</sup>/(с<sup>2</sup> К) – изобарная удельная теплоемкость;  $m_a$ , г/моль = 10<sup>-3</sup> кг/моль – атомная масса металла;  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup> – плотность.

При известных свойствах компонентов аморфного сплава правило смешения позволяет оценить соответствующие свойства сплава. Предположим, что свойство  $A_i$  ( $i = 1, 2$ ) дает вклад в аналогичное свойство  $A$  системы пропорционально своей массовой доле  $n_i$  ( $i = 1, 2$ ), тогда по правилу смешения (по формуле сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub>:  $n_1 = 0.954$ ,  $n_2 = 0.046$ )

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2. \quad (11)$$

Оценка теплофизических свойств аморфного сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> проводилась с использованием табл. 1 и 2 по соотношению (11). В табл. 1 приведены теплофизические свойства железа Fe, в табл. 2 – бора В, полученные с применением данных [6, 16, 22, 23]. Знание найденных величин позволяет провести оценку теплофизических свойств сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub>. Результаты получены с использованием (11) и приведены на рис. 3, а также в табл. 3. На рис. 3б пик при температуре  $T \sim 800$  К, по-видимому, связан с полиморфным превращением в железе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисленные теоретические величины являются прогностическими и нуждаются в экспери-

**Таблица 1.** Теплофизические свойства железа

$T, K$	$\lambda$ [16]	$c_p$	$\alpha \times 10^6$ ([21], с. 224)	$\rho$	$a \times 10^6$	$a \times 10^6$ [16]	$a \times 10^6$ [6]
50	385 [22]	52	0.98	7880	932.01	—	—
100	91.3 [6]	218	5.09	7897	53.09	—	53.4
200	79.6 [6]	380	9.81	7896	26.56	30.9	26.3
300	79.9	450	11.87	7872	22.56	22.7	20.3
400	69.4	496	13.24	7841	17.85	18.1	16.7
500	61.8	534	14.36	7804	14.83	14.9	13.9
600	55.1	573	15.36	7764	12.38	12.4	11.5
700	48.7	625	16.20	7721	10.1	10.2	9.6
800	42.7	690	16.52	7681	8.06	8.18	8
900	37.2	767	15.74	7655	6.34	6.3	6.7
1000	32	984	14.72	7636	4.26	4.06	5.6

Примечание. Размерности параметров см. в тексте.

**Таблица 2.** Теплофизические свойства бора

$T, K$	$\lambda$ ([21], с. 340)	$c_p$	$\alpha \times 10^6$	$\rho$	$a \times 10^6$	$a \times 10^6$ [16]
100	190	65.4	8.40	2342	1240.5	818
150	93.5	284	8.35	2339	140.8	131
200	55.1	590	10.16	2337	40	42
250	37.1	886	13.67	2335	17.9	19.5
300	27	1138	4.24	2331	10.2	11.2
400	16.8	1510	7.68	2325	4.8	5.7
500	12.5	1758	8.11	2319	3.1	3.7
600	10.6	1932	8.29	2313	2.4	2.8
700	9.81	2061	8.05	2307	2.1	2.4
800	9.6	2162	8.19	2302	1.93	2.1
900	9.69	2242	8.29	2296	1.88	2.0
1000	9.85	2310	8.17	2291	1.86	1.9

Примечание. Размерности параметров см. в тексте.

ментальной проверке. Однако они позволяют сделать ряд существенных выводов:

– теплофизические свойства металлического стекла определяются основным компонентом сплава, т.е. атомами железа;

– сохранение индивидуальных свойств атомов железа и сильные изменения электронной плотности атомов бора определяют в диапазоне температур от 150 до 400 К вид температурной зависимости КТЛР сплава, который отличен от ана-

логичных зависимостей компонентов сплава (см. рис. 3б и 2а, 2б);

– с повышением температуры температуропроводность сплава  $Fe_{80}B_{20}$  приближается к соответствующей характеристике железа.

Эти выводы позволяют утверждать, что теплофизические свойства аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  формируются в основном атомами железа, поэтому нестабильность сплава связана с перестройками в этой атомарной подсистеме.

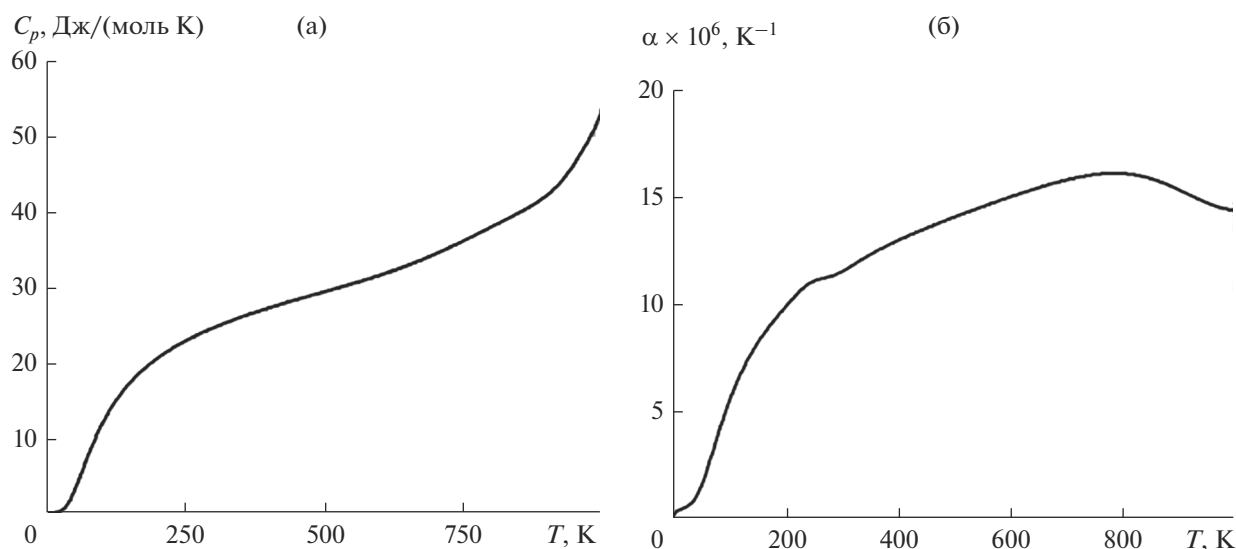


Рис. 3. Оценка температурных зависимостей теплоемкости и КТЛР сплава  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ .

Таблица 3. Теплофизические свойства аморфного сплава  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

$T, \text{K}$	$\lambda$	$c_p$	$\alpha \times 10^6$	$\rho$	$a \times 10^6$
100	95.8	210.8	5.23	7642	59.5
150	103.5	318.4	8.07	7645	42.5
200	78.5	389.3	9.81	7640	26.4
250	—	441.2	11.07	7630	—
300	77.5	481.6	11.51	7617	21.1
400	67	542.7	12.98	7587	16.3
500	59.5	590.2	14.08	7552	13.3
600	53.1	635.8	15.03	7513	11.1
700	46.9	690.7	15.83	7472	9.1
800	41.2	757.6	16.14	7434	7.32
900	35.9	834.9	15.40	7408	5.8
1000	31	1044.8	14.43	7390	4.01

Примечание. Размерности параметров см. в тексте.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценочные расчеты позволяют определить доминирующую роль того или иного компонента сплава, спрогнозировать поведение аморфного сплава при различных воздействиях со стороны внешней среды, установить температурные и временные рамки безопасной эксплуатации технического изделия из используемого материала.

Предложенный подход применим ко всем аморфным сплавам с эвтектическим типом кристаллизации. Кроме того, он может послужить основой при создании автоматического комплекса по проектированию новых материалов. Простота полученных соотношений и их применимость к

расчету свойств различных твердых веществ являются главными преимуществами модели двухфазной локально-равновесной области.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buschow K.H.J., Beekmans N.M. Thermal Stability of Amorphous Alloys // Solid State Commun. 1980. V. 35. № 3. P. 233–236. (80)90487-1 <https://doi.org/10.1016/0038-1098>
2. Buschow K.H.J. Thermal Stability of Amorphous Alloys // J. Phys. Colloques. 1980. V. 41 (C8). P. C8-559–C8-562. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:19808140.jpa-00220239>
3. Лысов В.И., Цареградская Т.Л., Турков О.В., Саенко Г.В. Исследование закономерностей процесса старения металлических стекол // Уч. записки Таврического

- национального университета им. В.И. Вернадского. Сер. Физика. 2009. Т. 22(61). № 1. С. 142–148.
4. Попель П.С., Сидорова В.Е., Кальво-Дальборг М., Дальборг У., Молоканов В.В. Влияние термической обработки жидкого сплава на его свойства в расплавленном состоянии и после аморфизации // Расплавы. 2020. № 3. С. 223–245. <https://doi.org/10.31857/S023501062003007X>
  5. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Добаткин С.В., Зверькова И.И., Матвеев Д.В., Рыбченко О.Г., Татьяна Е.В. Нанокристаллизация аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  под действием интенсивной пластической деформации // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 6. С. 983–989.
  6. Шелудяк Ю.Е., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем / Под ред. Силина Н.А. М.: НПО “Информация и технико-экономические исследования”, 1992. 184 с.
  7. Валенчик Л., Гуцин В.С., Абрамов В.О., Дементьев А.П., Евдокименко О.А., Леоненко В.С. Магнитооптическая и Оже-спектроскопия сплавов  $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$  в аморфном и кристаллическом состояниях // Вестн. МГУ, Сер. 3. Физика. Астрономия. 1987. Т. 28. № 5. С. 62–66.
  8. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. С. 325.
  9. Терехов С.В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  // Физика и техника высоких давлений. 2018. Т. 28. № 1. С. 54–61.
  10. Терехов С.В. Моно- и мультстадийная кристаллизация аморфных сплавов // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 7. С. 731–736.
  11. Терехов С.В. Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы // Физика твердого тела. 2022. Т. 64. № 8. С. 1077–1083.
  12. Терехов С.В. Теплоемкость и тепловое расширение вещества. Справочник. Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина, 2022. 168 с.
  13. Терехов С.В. Тепловые свойства вещества // Физика и техника высоких давлений. 2022. Т. 32. № 3. С. 21–34.
  14. Терехов С.В. Тепловые свойства металлов. Справочник. Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина, 2023. 184 с.
  15. Новицкий Л.А., Кожевников И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
  16. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
  17. Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // Геодинамика и тектонофизика. 2012. Т. 3. № 2. С. 129–166. <https://doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067>
  18. Desai P.D. Thermodynamic Properties of Iron and Silicon // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. № 3. P. 967–983. <https://doi.org/10.1063/1.555761>
  19. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
  20. Петрунин Г.И., Попов В.Г. Теплофизические свойства вещества Земли. Ч. 1. М.: МГУ, 2011. 68 с.
  21. Теплофизические свойства титана и его сплавов. Справочник / Под ред. Пелецкого В.Э., Чеховского В.Я., Бельской Э.А. и др. М.: Металлургия, 1985. 103 с.
  22. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
  23. Ларионов Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1985. 437 с.