

# Metodi di calcolo di proprietà termodinamiche per la nucleazione di cristalli da liquidi e vetri

E. Bosco, M. Baricco

MEMORIE

*In questo articolo vengono studiati gli aspetti termodinamici della trasformazione primaria. Lo studio viene prima applicato alla solidificazione della fase liquida e quindi esteso alla cristallizzazione di una fase amorfa. Vengono illustrati gli aspetti teorici ed i metodi numerici per la determinazione della forza motrice per la nucleazione delle fasi cristalline. Da questa è possibile determinare la composizione del nucleo più probabile. La metodologia viene prima applicata ad alcuni esempi, basati sul modello delle soluzioni regolari. Mediante l'uso di programmi di calcolo delle proprietà termodinamiche CALPHAD (Computer Calculation of Phase Diagrams) la metodologia viene applicata ai sistemi Al-Nd e Fe-B come esempi di sistemi formatori di vetri metallici.*

**Parole chiave: metallurgia fisica, trasformazioni di fase, intermetallici, nanomateriali**

## INTRODUZIONE

La formazione di una fase cristallina da una matrice liquida o amorfa è una trasformazione termicamente attivata del primo ordine termodinamico, e come tale avviene tramite la nucleazione della nuova fase e la sua successiva crescita. Tale processo è alla base della produzione di materiali nanocristallini, ottenuti mediante la cristallizzazione di un vetro in condizioni tali da avere massima frequenza di nucleazione e ridotta velocità di crescita.

La teoria della nucleazione fornisce un'espressione per la frequenza di nucleazione che dipende da parametri cinetici e grandezze termodinamiche, quali l'energia di interfaccia e la differenza di energia libera fra le due fasi. Nel corso di questo lavoro, si focalizza l'attenzione su quest'ultima grandezza in casi di trasformazione primaria, ossia di precipitazione di una fase avente composizione diversa dalla matrice. Assumendo che, a seguito dell'evento di nucleazione, la composizione della matrice risulti sostanzialmente inalterata, analizzando opportunamente le curve di energia libera, si è effettuato il calcolo della composizione della fase nucleante e della forza motrice relativa a tale processo. L'approccio è stato applicato dapprima ad una serie di sistemi ideali basati sul modello delle soluzioni regolari e quindi ad alcuni sistemi reali. Una soluzione analitica del problema non sempre è possibile e, per questo motivo, si è ricorso ad un approccio di tipo numerico usando il metodo CALPHAD (Computer Calculation of Phase Diagrams) che, attraverso l'ottimizzazione di dati sperimentali, rende possibile il calcolo delle grandezze termodinamiche relative alle varie fasi, anche al di fuori delle condizioni di equilibrio stabile.

È stato condotto uno studio su diversi sistemi A-B modello al fine di valutare l'affidabilità e la versatilità del metodo numerico. Si è poi estesa l'applicazione a sistemi reali in grado di formare vetri che, per opportuno trattamento termico, danno origine a nanocristalli.

I risultati dei calcoli sono stati confrontati con i dati sperimentali a disposizione ed hanno permesso di descrivere il meccanismo di cristallizzazione di leghe amorphe nei sistemi considerati.

## MODELLI TERMODINAMICI

Si consideri una trasformazione primaria. Si analizzi la formazione di una singola fase solida da una fase liquida di composizione  $x_B^L$  a una temperatura  $T$ , arbitrariamente minore della temperatura di liquidus,  $T_L$ . Supponiamo ora che l'evento di nucleazione lasci una fase liquida di composizione invariata. Determiniamo poi la forza motrice per la nucleazione mediante il metodo delle tangenti parallele [1]. I potenziali chimici per i due componenti del sistema in fase liquida sono dati dai punti di intersezione con i due assi delle ordinate della tangente alla curva di energia libera della fase liquida alla composizione  $x_B^L$ . Analogamente, i potenziali chimici dei due componenti in fase solida possono essere determinati considerando la curva di energia libera della fase solida. Le differenze di potenziale chimico sono definite come:

$$(1) \quad \Delta\mu_A = \mu_A^S - \mu_A^L \quad e \quad \Delta\mu_B = \mu_B^S - \mu_B^L$$

Risulta evidente che la forza motrice è massima se  $\Delta\mu_A = \Delta\mu_B$ . Dato che il nucleo più probabile è quello avente la composizione che massimizza la forza motrice, la composizione del nucleo più probabile,  $x_B^S$ , corrisponde alla composizione alla quale la tangente alla curva del solido è parallela alla tangente alla curva del liquido, come mostrato in figura 1. Di conseguenza, la composizione del solido che massimizza la forza motrice è la composizione in corrispondenza della quale la tangente alla curva di energia libera del solido è parallela alla tangente alla curva di energia libera del liquido alla composizione  $x_B^L$  fissata.

La condizione necessaria per trovare la composizione del nucleo più probabile è quindi:

$$(2) \quad \left( \frac{\partial G^L}{\partial x_B} \right)_{x_B^L} = \left( \frac{\partial G^S}{\partial x_B} \right)_{x_B^S}$$

E. Bosco, M. Baricco

Dipartimento di Chimica I.F.M. e INFM, Università di Torino

11-12/2001

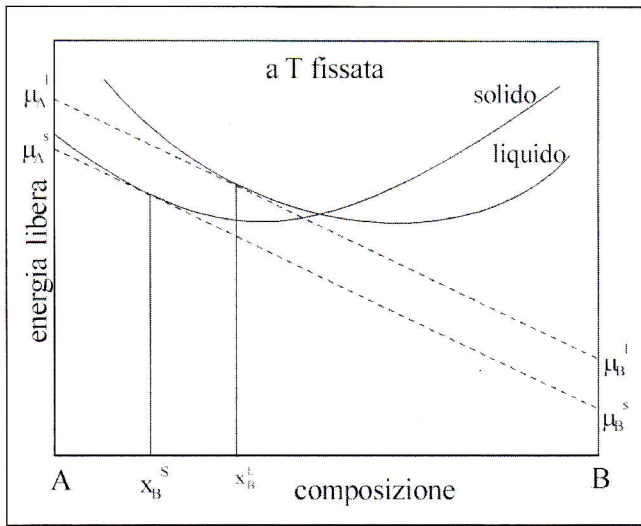


Fig. 1 Energia libera delle fasi liquida e solida in funzione della composizione a temperatura costante.

Fig. 1 - Free energy of liquid and solid phases at constant temperature as a function of composition.

dove  $G^L$  e  $G^S$  sono, rispettivamente, l'energia libera di Gibbs della fase liquida e della fase solida. La forza motrice per la nucleazione può essere definita come

$$(3) \quad \Delta G = \Delta \mu_B = \mu_B^S - \mu_B^L.$$

In base al modello delle soluzioni regolari [2], secondo il quale l'energia libera di una fase  $i$  è data da

$$(4) \quad G^i = (1 - x_B)G_A^i + x_B G_B^i + \Omega_i(1 - x_B)x_B + RT \left[ (1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln x_B \right]$$

dove  $\Omega_i$  è il parametro d'interazione che non dipende né dalla temperatura né dalla composizione, si ha:

$$(5) \quad \frac{\partial G^i}{\partial x_B} = -G_A^i + G_B^i + RT \ln \frac{x_B}{1 - x_B} + \Omega_i - 2\Omega_i x_B$$

dove  $G_A^i$  e  $G_B^i$  sono le stabilità reticolari, rispettivamente, del componente A e B, e  $i = L, S$  a seconda che ci si riferisca rispettivamente alla fase liquida o a quella solida.

**Soluzioni ideali**

Nel caso di soluzione ideale sia allo stato liquido sia allo stato solido, il parametro d'interazione  $\Omega$  è nullo in entrambe le fasi, per cui l'equazione (2) diventa:

$$(6) \quad \left( \frac{\partial G^S}{\partial x_B} \right)_{x_B^S} = -G_A^S + G_B^S + RT \ln \frac{x_B^S}{1 - x_B^S} = G'$$

dove

$$(7) \quad G' = \left( \frac{\partial G^L}{\partial x_B} \right)_{x_B^L} = -G_A^L + G_B^L + RT \ln \frac{x_B^L}{1 - x_B^L}$$

Assumendo poi come riferimento gli elementi puri in fase solida e risolvendo in funzione della composizione del nucleo, si ricava un'espressione analitica per il calcolo della composizione del nucleo più probabile:

$$(8) \quad x_B^S = \frac{e^{\frac{G'}{RT}}}{1 + e^{\frac{G'}{RT}}}$$

La forza motrice per la nucleazione risulta essere:

$$(9) \quad \Delta G = \mu_B^S - \mu_B^L = RT \ln x_B^S - G_B^L - RT \ln x_B^L$$

Dall'equazione (7) si deduce che, fissata la composizione del liquido di partenza,  $G'$  risulta da:

$$(10) \quad (-G_A^L + G_B^L) = -\Delta H_A + T\Delta S_A + \Delta H_B - T\Delta S_B$$

⇒ Se l'entalpia di fusione dei due componenti è uguale ( $\Delta H_A = \Delta H_B$ ), si ha che

$$(11) \quad G' = T\Delta S_A - T\Delta S_B + RT \ln \frac{x_B^L}{1 - x_B^L}$$

Quindi, fissata la composizione del liquido,  $G'/RT$  risulta costante al variare della temperatura. Questo comporta che, applicando l'equazione (8), si ottiene, al variare della temperatura, sempre lo stesso valore per la composizione del nucleo più probabile.

⇒ Se invece, è uguale l'entropia di fusione dei due componenti ( $\Delta S_A = \Delta S_B$ ) e se  $x_B^L = 0.5$ , si ha

$$(12) \quad G' = \Delta H_B - \Delta H_A$$

Nel caso in cui  $\Delta H_B > \Delta H_A$ ,  $G' > 0$  e quindi  $G'/RT$  cresce al diminuire della temperatura. Analogamente si comporta  $x_B^S$ , per cui al diminuire della temperatura si ottiene un nucleo via via più ricco del componente B. Nel caso in cui  $\Delta H_B < \Delta H_A$ ,  $G' < 0$  e quindi  $G'/RT$  diventa sempre più negativo al diminuire della temperatura. Si ottiene pertanto, al crescere del sottoraffreddamento, un nucleo via via meno ricco del componente B rispetto alla composizione di equilibrio.

**Soluzioni regolari**

Se il parametro d'interazione delle due fasi non è nullo, non è possibile determinare in modo analitico la composizione del nucleo più probabile. Non siamo infatti in grado di risolvere in modo analitico l'equazione (2). Si consideri ora, per semplicità, una soluzione ideale allo stato solido ma regolare allo stato liquido. Essendo in possesso di tutti i dati termodinamici necessari, si può far uso dell'equazione [3]:

$$(13) \quad (T_L - T) \cdot (\Delta S_A - \Delta S_B) + RT \ln \frac{x_B^S(1 - x_B^L)}{x_B^L(1 - x_B^S)} = RT_L \ln \frac{x_B^{S,eq}(1 - x_B^L)}{x_B^L(1 - x_B^{S,eq})}$$

dove  $x_B^{S,eq}$  è la composizione della fase solida all'equilibrio. Mediante questa equazione, fissata la composizione della fase liquida, conoscendo la differenza di entropia per la fusione degli elementi e dal diagramma di fase di equilibrio, è possibile calcolare la forza motrice e la composizione del nucleo a qualunque temperatura. Nel caso limite della nucleazione di un elemento puro, per esempio B, l'equazione (3) risulta semplificata

$$(14) \quad \Delta G = \Delta \mu_B = (T_L - T)(\Delta S_B^f - R \ln x_B^L)$$

Questa soluzione vale solo quando si considera per la soluzione liquida un comportamento regolare e per quella solida un comportamento ideale. Nel caso in cui questa condizione non si verifichi, l'equazione (2) può essere risolta solo numericamente.

**Soluzioni reali**

Il problema è risolvibile solo in modo numerico. La condizione fondamentale per trovare la composizione del nucleo è  $\Delta \mu_A = \Delta \mu_B$  dove

$$(15) \quad \Delta \mu_j = \Delta G_j^f + RT \ln \frac{x_j^L}{x_j^S} + \mu_j^{E,L} + \mu_j^{E,S}$$

dove  $\mu_j^{E,L}$  e  $\mu_j^{E,S}$  sono i potenziali chimici di eccesso dell'elemento  $j$  nella fase liquida e solida rispettivamente, e dove  $j = A$  oppure  $B$ . Si pone per la fase solida [4]

$$(16) \quad \varphi(T) = RT \ln \frac{1 - x_B^S}{x_B^S} + \mu_A^{E,S} - \mu_B^{E,S}$$

e per la fase liquida

$$(17) \quad \xi(T) = \Delta G_A^f - \Delta G_B^f + RT \ln \frac{1 - x_B^L}{x_B^L} + \mu_A^{E,L} - \mu_B^{E,L}$$

Fissate la temperatura e la composizione della fase liquida, si calcola  $\xi(T)$ , determinando poi la composizione del nucleo più probabile cercando gli zeri della funzione

$$(18) \quad f(x_B^S) = \varphi(T) - \xi(T)$$

Per ogni composizione corrispondente a uno zero della funzione, si calcola la forza motrice in base all'equazione (3), dove

$$(19) \quad \mu_B^i = \Delta G_B^i + RT \ln x_B^i + \mu_B^{E,i}$$

con  $i = S, L$ . La composizione che massimizza la forza motrice è la composizione del nucleo che ha la maggior probabilità di formarsi.

Nel caso della precipitazione di un composto stechiometrico (un elemento puro o un composto intermetallico) la composizione della fase nucleante non può cambiare. Quindi, il problema si riduce al calcolo della sola forza motrice, determinabile mediante il metodo delle tangenti parallele.

Tutti i dati termodinamici necessari sono stati ricavati mediante il metodo CALPHAD, ed in particolare mediante il programma BINFKT di Lukas [5].

RISULTATI E DISCUSSIONE

Soluzioni regolari

Il metodo numerico elaborato è stato applicato a una serie di casi diversi. In particolare, si è fatto riferimento al generico sistema binario considerato da Pelton [6]. Si consideri un sistema A-B i cui elementi hanno stessa entropia di fusione ( $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e temperatura di fusione di 800 K e 1200 K. Sia per la fase solida che per la fase liquida si assume il modello delle soluzioni regolari con energia libera di Gibbs di eccesso indipendente dalla temperatura. Variando i parametri d'interazione, si generano diversi diagrammi di fase. Fis-

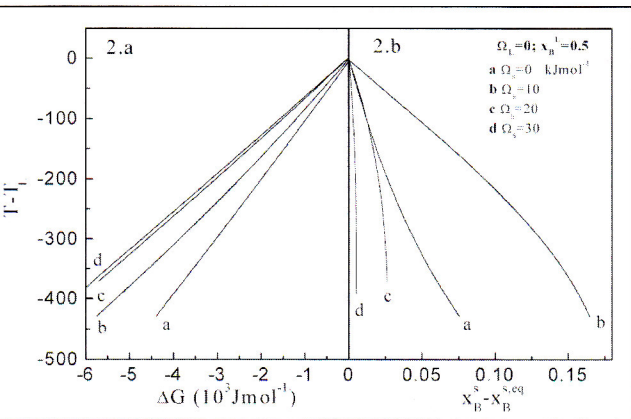


Fig. 2 - Andamento della forza motrice (2.a) e della composizione del nucleo più probabile (2.b) in funzione del sottoraffreddamento  $(T-T_L)$  per un sistema A-B con soluzioni regolari liquida e solida.

Fig. 2 - Driving force for nucleation (2.a) and composition of the nucleus (2.b) as a function of undercooling  $(T-T_L)$  for an A-B system based on the regular solution model for the liquid and solid phases.

sata la soluzione liquida come ideale ( $\Omega_L=0$ ) si è variato il parametro di interazione della fase solida per studiarne l'influenza sulla variazione della composizione del nucleo più probabile e della forza motrice in funzione del grado di sottoraffreddamento. Si è fissata pari a 0.5 la composizione della matrice e si sono considerati i casi in cui  $\Omega_S=0, 10, 20, 30 \text{ kJ/mol}$ . In figura 2 sono riportati gli andamenti di  $(T-T_L)$  in funzione della forza motrice (2.a) e di  $(x_B^S - x_B^{S,eq})$  (2.b). Le quattro rette di figura 2.a hanno andamento confrontabile e si incontrano per  $T=T_L$ , dove la forza motrice è nulla. Hanno tutte pendenza positiva. Infatti, al crescere del sottoraffreddamento, la forza motrice per la nucleazione diviene via via più negativa e quindi, la trasformazione risulta più favorita. Inoltre, la pendenza è tanto maggiore quanto minore è il parametro d'interazione della fase solida: a parità di sottoraffreddamento, la trasformazione risulta tanto più favorita quanto maggiore è  $\Omega_S$ . In figura 2.b, sono riportati i dati relativi alla variazione della composizione del nucleo più probabile, espressa in termini di scostamento dalla composizione del solido di equilibrio. Si possono fare alcune considerazioni: 1) in tutti i casi si ha andamento verso destra, cioè verso composizioni più ricche in B al diminuire della temperatura; 2) al crescere del parametro di interazione della fase solida, la deviazione dalla composizione di equilibrio si riduce, a parità di grado di sottoraffreddamento. Inoltre, mentre la curva a ( $\Omega_S=0$ ) presenta concavità verso l'alto, le altre curve ( $\Omega_S>0$ ) presentano concavità verso il basso. Tale diversità è legata al fenomeno della solubilità rientrante. Swalin [7] ha osservato che la tendenza di un sistema a dare solubilità rientrante è direttamente legata all'entalpia molare parziale relativa  $\Delta H_B^\alpha$  del soluto B nel solvente solido  $\alpha$ , aumentando al crescere di questa. Poiché  $\Delta H_B^\alpha$  è data da

$$(20) \quad \Delta H_B^\alpha = \Omega_S (1 - x_B^S)$$

al crescere del parametro d'interazione della fase solida,  $\Delta H_B^\alpha$  cresce e si ha l'avvicinamento di  $x_B^S$  verso  $x_B^{S,eq}$  osservata in figura 2.b.

Si consideri ora il caso di una soluzione liquida e una soluzione solida regolari, fissando  $\Omega_L=10 \text{ kJ/mol}$  e  $\Omega_S=30 \text{ kJ/mol}$ . Il diagramma di fase ottenuto è mostrato in figura 3. Il sistema è caratterizzato da un eutettico. Si è fissata la composizione della matrice liquida pari a 0.1. In figura 4.a e 4.b la temperatura è riportata in funzione, rispettivamente, della forza motrice per la nucleazione e della composizione del nucleo. Si consideri la figura 4.a, in cui la temperatura è riportata in funzione della forza motrice per la nucleazione

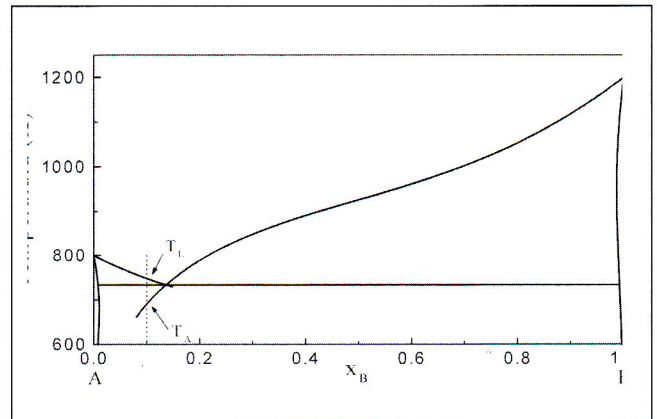


Fig. 3 - Diagramma di fase del sistema A-B con soluzioni regolari liquida ( $\Omega_L=10 \text{ kJ/mol}$ ) e solida ( $\Omega_S=30 \text{ kJ/mol}$ ).

Fig. 3 - Phase diagram for an A-B system based on the regular solution model for the liquid ( $\Omega_L=10 \text{ kJ/mol}$ ) and solid ( $\Omega_S=30 \text{ kJ/mol}$ ) phases.

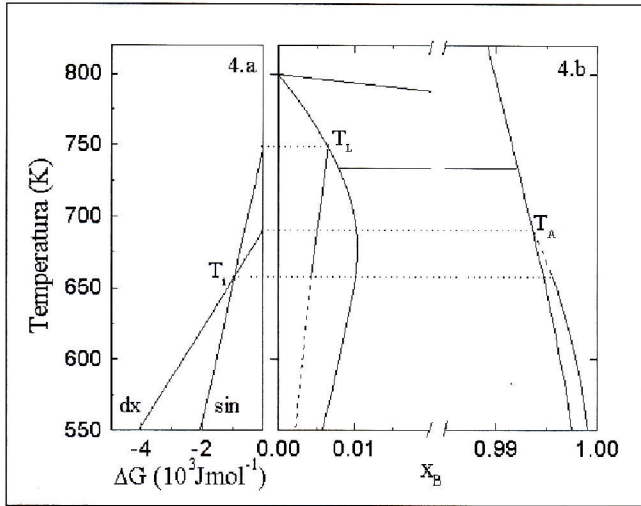


Fig. 4 - Temperatura in funzione di: a)  $\Delta G$  per la nucleazione di un solido ricco in A (sin) e di uno ricco in B (dx) da un liquido con  $x_B=0.1$ ; b) composizione del nucleo più probabile. Le linee del diagramma di stato di fig. 3 vengono riportate per riferimento.

Fig. 4 - Temperature as a function of: a) driving force for nucleation of a A-rich (sin) and B-rich (dx) solid from a liquid with composition  $x_B=0.1$ ; b) composition of the nucleus. The phase diagram of fig. 3 is reported for comparison.

di un solido ricco in B (dx) e di un solido ricco in A (sin): le due rette si incrociano in modo che al di sotto di  $T_i$  risulta più probabile la formazione di un nucleo ricco in B. Per  $T > T_i$  invece, è più probabile la formazione di un nucleo ricco in A. La forza motrice per la nucleazione di un solido ricco in B è nulla a  $T_A$  mentre la forza motrice per la nucleazione di un solido ricco in A è nulla a  $T_L$ . Entrambe dipendono dalla temperatura, ma in modo differente e si incontrano a  $T_i$ , temperatura di inversione. Dalla figura 4.b, si nota che per bassi sottoraffreddamenti ( $T > T_i$ ) il nucleo più probabile (curva a tratto pieno) ha una composizione ricca in A, mentre, per sottoraffreddamenti maggiori ( $T < T_i$ ), il nucleo più probabile è ricco in B. Dal diagramma di fase (fig.3) si nota infatti che a un certo grado di sottoraffreddamento ( $T = T_A$ ), si incontra la curva di liquidus metastabile per cui subentra la possibilità che nuclei un solido ricco in B. Si può concludere che serve un elevato grado di sottoraffreddamento rispetto a  $T_A$  affinché si sviluppi una forza motrice sufficiente alla formazione di un nucleo ricco in B.

**Sistema reale a base Al**

Recentemente è stata rivolta particolare attenzione verso materiali amorfi a base Al contenenti terre rare con concentrazioni di Al fra 80 e 90%at. Tali sistemi mostrano, in seguito a trattamenti termici opportuni, la formazione di una fase  $\alpha$ Al nanocristallina uniformemente distribuita entro la matrice vetrosa. I materiali così prodotti presentano ottime proprietà meccaniche. La nostra attenzione è stata in particolare rivolta al sistema Al-Nd, per il quale è disponibile una ottimizzazione del diagramma di fase e delle funzioni termodinamiche attuata mediante la metodologia CALPHAD [8].

Sulla base delle energie libere delle fasi liquida, amorfa e cristallina si può determinare la forza motrice per la nucleazione in funzione della temperatura e della composizione. La cristallizzazione primaria di Al non varia significativamente la composizione della matrice, per cui la forza motrice per la nucleazione di Al primario può essere definita come la differenza fra i potenziali chimici di Al nel liquido (amorfo) e nelle fasi cristalline  $Al_{fcc}$  e  $Al_{11}Nd_3$ . In termini di composizione del nucleo che si forma, esso è costituito sempre da Al puro o da  $Al_{11}Nd_3$ . Si è considerato il caso di com-

posizione prossima all'eutettico fra  $Al_{fcc}$  e  $Al_{11}Nd_3$ , corrispondente alla composizione  $Al_{97}Nd_3$ , e si è valutata la forza motrice per la nucleazione delle due fasi cristalline a partire dalla fase liquida. Sotto la temperatura di transizione vetrosa, il sistema passa dallo stato di liquido sottoraffreddato allo stato amorfo ed il calcolo è stato effettuato per questa fase. In particolare, la temperatura di transizione vetrosa è stata definita come la temperatura alla quale sono uguali non solo i potenziali chimici, ma anche l'entropia, l'entalpia e l'energia libera delle fasi liquida e amorfa e corrisponde a 638 K per tutte le composizioni [8]. Gli andamenti della forza motrice per la nucleazione di  $Al_{11}Nd_3$  e di  $Al_{fcc}$  sono mostrati in figura 5.a nel caso di una matrice di composizione eutettica e in figura 5.b nel caso di una matrice ipereutettica. Nel caso di una matrice di composizione eutettica, la forza motrice per la nucleazione di  $Al_{fcc}$  è sempre maggiore di quella per la nucleazione del composto intermetallico  $Al_{11}Nd_3$ . La nucleazione primaria di  $Al_{fcc}$  comporta la formazione di aree localmente impoverite di Al, nelle quali il massimo contenuto di Nd può essere approssimato dall'equilibrio metastabile fra  $Al_{fcc}$  e liquido sottoraffreddato. La variazione in composizione nell'intorno dei precipitati primari riduce la forza motrice per l'alluminio e incrementa quella per il composto intermetallico. Così, quest'ultimo può nucleare accanto all'Al puro, portando a una cristallizzazione eutettica. A causa della dipendenza dalla composizione e dalla temperatura dell'energia libera di Gibbs delle fasi liquida e amorfa, la forza motrice per la nucleazione di  $Al_{11}Nd_3$  mostra un massimo a circa 725 K. È da notare che la diminuzione della forza motrice, che eventualmente si annulla intorno ai 450 K, non implica un avvicinamento all'equilibrio ma semplicemente l'uguaglianza dei potenziali chimici degli elementi nelle due fasi. Per leghe di composi-

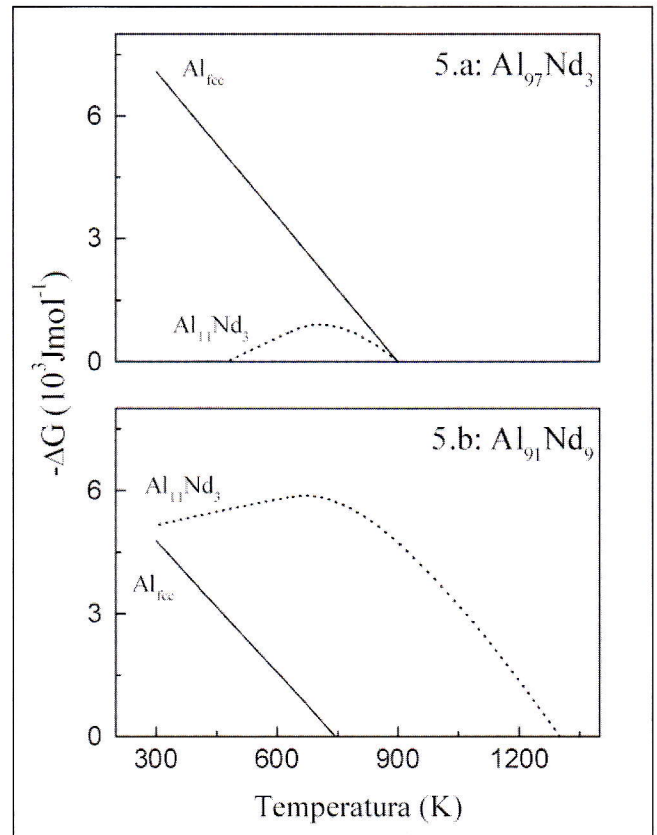


Fig. 5 - Forza motrice per la nucleazione di  $Al_{fcc}$  e di  $Al_{11}Nd_3$  in funzione della temperatura per leghe Al-Nd di composizione pari al 3%at. Nd (a) e 9%at.Nd (b).

Fig. 5 - Driving force for nucleation of  $Al_{fcc}$  and  $Al_{11}Nd_3$  as a function of temperature for Al-Nd alloys: a) 3 at% Nd and b) 9 at% Nd.

zione ipereutettica, la forza motrice per la nucleazione dell'intermetallico è presente per T minori della temperatura di liquidus e resta sempre maggiore di quella per la nucleazione di Al puro. A causa della stabilizzazione della fase liquida ad alto grado di sottoraffreddamento, la nucleazione delle due fasi cristalline mostra forze motrici confrontabili a circa 400 K. Per temperature inferiori, dovrebbe formarsi preferibilmente  $Al_{fcc}$ . Concludendo, la nucleazione di fasi cristalline primarie ad alto grado di sottoraffreddamento (cioè durante la cristallizzazione di una fase amorfa) può essere significativamente diversa da quella suggerita dal diagramma di stato.

Sistema reale Fe-B

L'interesse tecnologico del sistema Fe-B per lo sviluppo e l'applicazione di materiali metallici è ampiamente riconosciuto. È noto infatti che la temprabilità del ferro è notevolmente aumentata dalla presenza del boro. Inoltre, è stato osservato che l'aggiunta di boro gioca un ruolo importante nella formazione di leghe ferrose amorse, che spesso esibiscono proprietà magnetiche superiori rispetto ai materiali cristallini convenzionali. Infine, la dispersione di nanoparticelle di  $Fe_{bcc}$  all'interno di una matrice vetrosa a base Fe-B può determinare interessanti proprietà magnetiche [9]. Vista l'importanza tecnologica di questi materiali, risulta di fondamentale importanza una descrizione termodinamica attendibile del sistema Fe-B, per il quale sono riportati in letteratura alcuni calcoli termodinamici [10, 11, 12]. Recentemente [13] è stata fornita una descrizione ottimizzata del sistema Fe-B, basata su dati sperimentali termochimici e di diagramma di fase, sfruttando il programma Thermo-Calc [14]. La descrizione termodinamica ottimizzata così ottenuta è risultata essere in buon accordo con i dati sperimentali, almeno in relazione alle condizioni di equilibrio stabile. Partendo da questa, è stata aggiunta la fase metastabile  $Fe_3B$ , la cui esistenza è stata segnalata per la prima volta da Kahn [15], per la quale sono state riportate l'entropia e l'entalpia di formazione [16]. La nuova fase viene descritta come un composto stechiometrico senza contributi magnetici all'energia di Gibbs. Questa descrizione sarà in seguito indicata come descrizione SGTE, in quanto utilizza la descrizione delle stabilità reticolari proposte dal gruppo SGTE [17].

Non è stata finora riportata una descrizione termodinamica della fase amorfa per questo sistema, introducendo un calore specifico di eccesso per la fase liquida che rendesse conto di una progressiva stabilizzazione del liquido sottoraffreddato rispetto alle fasi cristalline al diminuire della temperatura. Questo problema è stato affrontato assumendo che l'impaccamento degli atomi di ferro nella struttura amorfa sia vicino all'unità close-packed tipica del  $Fe_\gamma$  [18]. Questa assunzione ha suggerito di estrapolare il calore specifico del ferro liquido dalla temperatura di fusione alla temperatura isoentropica, in cui l'entropia della fase liquida è uguale a quella della fase fcc ( $T_K=863$  K). Al di sotto di questa temperatura, la fase amorfa e quella  $Fe_\gamma$  vengono considerate con lo stesso calore specifico. Tale descrizione verrà nel seguito indicata come descrizione  $C_{p,liq=cost}$ .

Se la descrizione SGTE fornisce una buona rappresentazione del sistema in condizioni di equilibrio, in condizioni di sottoraffreddamento presenta invece delle lacune. Infatti, si è valutato il calore di cristallizzazione, alla temperatura di 650 K, per leghe amorse, descritte come estrapolazione della fase liquida, aventi composizione fra il 13%at. e il 26%at. di B, che formino le fasi  $Fe_{bcc}$  e  $Fe_3B$ . I risultati ottenuti sono mostrati in figura 6, dove il confronto con i dati sperimentali riportati in letteratura [19] evidenzia i limiti della descrizione SGTE in condizioni di sottoraffreddamento. Ripetendo, secondo la descrizione  $C_{p,liq=cost}$ , la determinazione del calore di cristallizzazione, si ottengono valori più vicini a quelli sperimentali, come mostrato in figura 6. D'altra parte,

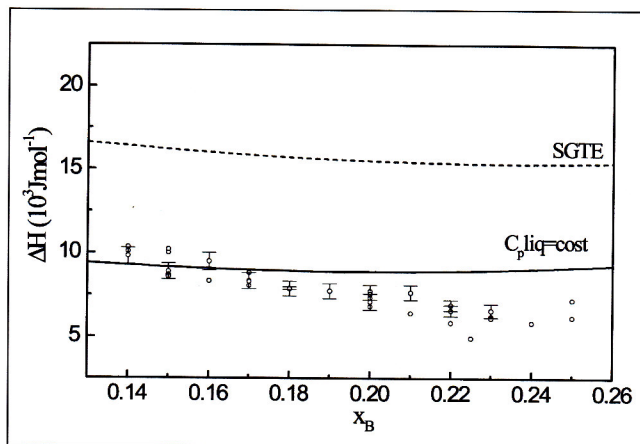


Fig. 6 - Entalpia di cristallizzazione di leghe amorse Fe-B a 650 K in funzione della composizione secondo le descrizioni SGTE e  $C_{p,liq=cost}$  e confronto con i dati di letteratura [19].

Fig. 6 - Enthalpy of crystallisation of Fe-B amorphous alloys at 650 K as a function of composition calculated according to the SGTE and  $C_{p,liq=cost}$  description for the heat capacity of liquid iron. Experimental points [19] are reported for comparison.

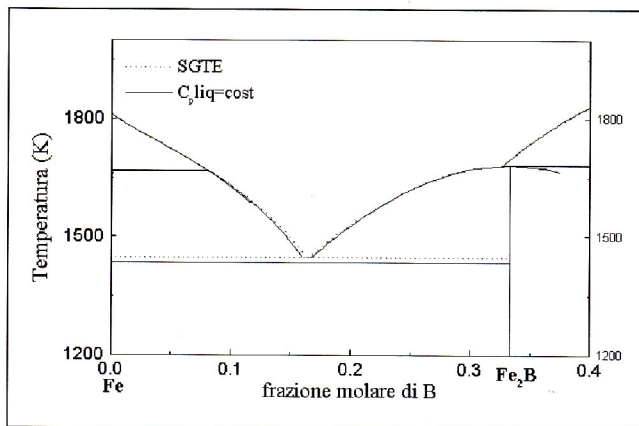


Fig. 7 - Porzione del diagramma di fase Fe-B [14] utilizzando le descrizioni SGTE e  $C_{p,liq=cost}$  per la stabilità reticolare del Fe.

Fig. 7 - Partial Fe-B phase diagram according to the SGTE and  $C_{p,liq=cost}$  description for the heat capacity of liquid iron.

la descrizione  $C_{p,liq=cost}$  determina un abbassamento della temperatura di eutettico di equilibrio fra il Fe e il  $Fe_2B$ , come mostrato in figura 7. Per ottenere una migliore rappresentazione del sistema in condizioni di sottoraffreddamento, sarebbe pertanto necessaria una nuova ottimizzazione del sistema introducendo dati relativi alle fasi metastabili ed imponendo una transizione vetrosa anche per le leghe.

Utilizzando entrambe le descrizioni e fissata la composizione della matrice liquida di partenza al valore dell'eutettico  $Fe_{83}B_{17}$ , si è valutata, mediante l'applicazione del metodo numerico elaborato, la forza motrice per la nucleazione di  $Fe_{bcc}$  puro, di  $Fe_2B$  e di  $Fe_3B$  in funzione della temperatura. I dati ottenuti sono illustrati in figura 8, dove sono riportati tutti i risultati della descrizione SGTE e quelli per il  $Fe_{bcc}$  della descrizione  $C_{p,liq=cost}$ .

Dalla figura 8, si deduce che è sempre il  $Fe_2B$  la fase che ha la maggiore tendenza a nucleare. Analisi sperimentali [19] indicano però, nel caso della cristallizzazione di fasi amorse, la formazione della fase metastabile  $Fe_3B$ . Questo indica che, se la formazione di  $Fe_2B$  è termodinamicamente la più favorita, essa è però cinematicamente sfavorita rispetto alla fase  $Fe_3B$ . Questo fenomeno è stato osservato anche nel caso di leghe liquide sottoraffreddate [16]. Si nota inoltre, che le curve del  $Fe_{bcc}$  e del  $Fe_3B$  si intersecano in due punti. In par-

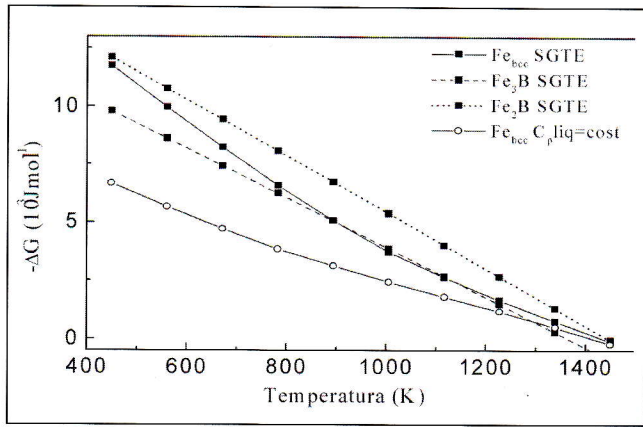


Fig. 8 - Forza motrice per la nucleazione di diverse fasi cristalline in funzione della temperatura per una lega liquida  $Fe_{83}B_{17}$ .

Fig. 8 - Driving force for nucleation of various solid phases from liquid  $Fe_{83}B_{17}$  as a function of temperature.

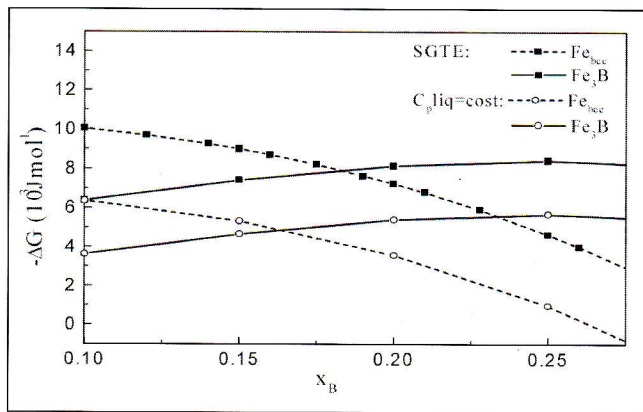


Fig. 9 - Forza motrice per la nucleazione di  $Fe_{bcc}$  puro e di  $Fe_3B$  dalla fase liquida in funzione della composizione a 650 K.

Fig. 9 - Driving force for nucleation of  $Fe_{bcc}$  and  $Fe_3B$  from the liquid at 650 K as a function of composition.

nicolare, le curve si incrociano a circa 900 K e a circa 1100 K. A queste temperature le due fasi hanno la stessa probabilità di formarsi. Nell'intervallo interno a questi due valori di temperatura, si forma preferenzialmente  $Fe_3B$ , mentre per valori di temperatura esterni a tale intervallo è il  $Fe_{bcc}$  a nucleare per primo. Per effetto della stabilizzazione del Fe liquido, la forza motrice per la nucleazione di  $Fe_{bcc}$  ottenuta con la descrizione  $C_p liq=cost$  risulta più bassa rispetto a quella ottenuta mediante la descrizione SGTE. Fissata poi la temperatura al valore di 650 K, si è eseguito il calcolo della forza motrice per la nucleazione di  $Fe_{bcc}$  puro e di  $Fe_3B$  in funzione della composizione, per un intervallo di composizione tipico di leghe formatrici di vetri (cioè tra il 10%at. e il 30%at. di B). I risultati sono mostrati in figura 9. Per composizioni inferiori a quella eutettica, nuclea preferibilmente il  $Fe_{bcc}$ , mentre per composizioni superiori ha invece maggiore tendenza a nucleare il  $Fe_3B$ . Queste osservazioni trovano un riscontro nelle evidenze sperimentali. Infatti, per leghe amorphe con composizioni inferiori a circa il 17%at di B, si ha la cristallizzazione primaria di  $Fe_{bcc}$  [19]. Per composizioni superiori, si ha la formazione eutettica di  $Fe_{bcc} + Fe_3B$ , fino a leghe contenenti il 25%at di B, dove si osserva una cristallizzazione polimorfa. La descrizione  $C_p liq=cost$  presenta l'incrocio della curva del  $Fe_{bcc}$  con quella del  $Fe_3B$  a una composizione più bassa di circa un 2%at. In figura 10 è mostrata la curva di energia libera per la fase amorfa, considerata come semplice estrapolazione a 650 K della fase liquida, in funzione della composizione. In base ad essa, si

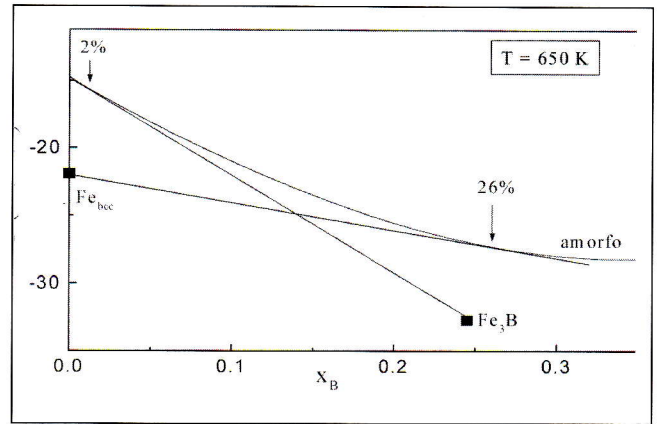


Fig. 10 - Curve di energia libera in funzione della composizione per il sistema Fe-B a 650 K.

Fig. 10 - Free energy curves for Fe-B at 650 K as a function of composition.

può comprendere il meccanismo di cristallizzazione. Per composizioni inferiori al 17%at di B, la cristallizzazione primaria di  $Fe_{bcc}$  lascia una fase amorfa stabile, caratterizzata da una composizione pari a circa il 26%at di B. Al contrario, per composizioni con un più alto contenuto di B, la cristallizzazione primaria di  $Fe_3B$  lascia una fase amorfa instabile, contenente circa il 2%at di B, che tende immediatamente a trasformarsi in una fase cristallina, dando luogo ad una trasformazione eutettica. Ovviamente, eventuali processi di nucleazione eterogenea possono modificare significativamente lo schema proposto.

### CONCLUSIONI

Lo studio dell'aspetto termodinamico della trasformazione primaria, esteso alla cristallizzazione di fasi amorphe, ha portato all'elaborazione di un metodo numerico per il calcolo della forza motrice per la nucleazione, la cui applicazione a diversi sistemi A-B modello ha consentito di valutarne l'affidabilità e la versatilità. Il metodo è stato applicato ai sistemi reali Al-Nd e Fe-B in grado di formare vetri che, per opportuno trattamento termico, danno origine a nanocristalli. Il confronto dei risultati ottenuti con i dati sperimentali a disposizione ha permesso di descrivere il meccanismo di cristallizzazione di leghe amorphe. Il calcolo è potenzialmente estendibile ad altri sistemi, purché si sia in possesso di una descrizione termodinamica soddisfacente anche in condizioni lontane dall'equilibrio.

### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1) J.W.CHRISTIAN, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1965), p.537
- 2) J.H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929), p.69
- 3) C.V.THOMPSON, F.SPAEPEN, Acta Metallurgica 31 (1983), p.2021
- 4) G. TRONCA, Tesi di laurea, Università di Torino (1997)
- 5) H.L.LUKAS, E.TH.HENIG, B. ZIMMERMANN, Calphad 1 (1977), p.225
- 6) A.D.PELTON, Physical Metallurgy, Elsevier Science, Amsterdam (1983), p.328
- 7) R.A.SWALIN, Thermodynamics of Solids, John Wiley

- & Sons Inc., New York (1962), p.149
- 8) M. BARICCO, F. GAERTNER, G. CACCIAMANI, P. RIZZI, L. BATTEZZATI, A.L. GREER, *Materials Science Forum* 269-272 (1998), p.553
- 9) Y. YUSHIZAWA, S. OGUMA, K. YAMAUCHI, *Journal of Applied Physics* 64 (1989), p.6044
- 10) L. KAUFMAN, B. UHRENIUS, D. BIRNIE, K. TAYLOR, *Calphad* 8 (1984), p.25
- 11) H. OHTANI, M. HASEBE, K. ISHIDA, T. NISHIZAWA, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.* 28 (1988), p.1043
- 12) L.M. PAN, N. SAUNDERS, *Calphad Meeting XVIII, Stoccolma* (1989)
- 13) B. HALLEMANS, P. WOLLANTS, J.R. ROOS, Z. Metallkde 85 (1994), p.10
- 14) B. SUNDMAN, B. JANSSON, J.O. ANDERSSON, *Calphad* 9 (1985), p.153
- 15) Y. KAHN, E. KNELLER, M. SOSTARICH, *Z. Metallkde* 73 (1982), p.624
- 16) L. BATTEZZATI, C. ANTONIONE, M. BARICCO, *J. of Alloys and Compounds* 247 (1997), p.164
- 17) A.T. DINSDALE, *Calphad* 15 (1991), p.317
- 18) M.T. CLAVAGUERA-MORA, M.D. BARO, S. SURIÑACH, N. CLAVAGUERA, *Colloque de Physique C4* (1990), p.49
- 19) C. ANTONIONE, L. BATTEZZATI, G. COCCO, F. MARINO, *Z. Metallkde* 75 (1984), p.714

MEMORIE

A B S T R A C T

**THERMODYNAMIC MODELLING OF CRYSTAL NUCLEATION FROM LIQUID AND AMORPHOUS ALLOYS**

*The rate of nucleation of crystals determines the stability of either undercooled melts or glassy phases. In some cases, this rate can be very high so that a nanocrystalline material is produced by crystallization of a metallic glass. The driving force for nucleation of ultrafine crystals can be adequately understood with a detailed description of the thermodynamics of the undercooled liquid and of the amorphous phase.*

*In the present paper, the thermodynamics of primary crystal nucleation from liquid and amorphous alloys is investigated. The driving force for nucleation in primary transformation is related to the difference in the chemical potential of a pure component between the liquid (amorphous) and solid phases. The maximum driving force determines the composition of the nucleus, which can be found with the parallel tangents construction. Examples based on simple thermodynamic models are reported and the effect of different parameters is briefly discussed. In the case of the ideal solution model, the driving force for nucleation and the composition of the nucleus can be calculated by simple formulae. In the case of the regular solution model, the solution of the equations can be only obtained numerically.*

*A thermodynamic analysis of metallic glass-forming systems is reported by means of a CALPHAD assessment, in which account is taken of the short range order in the undercooled liquid through the existence of an excess specific heat. Al-Nd and Fe-B systems have been investigated for Al-rich and Fe-*

*rich compositions, respectively. Experimental data available in the literature for equilibrium and metastable phases have been also collected. For Al-Nd, a reliable description of the metastable phase diagrams can be achieved only by considering thermodynamic data of the amorphous phase. The results demonstrate a stabilization of the liquid phase on undercooling up to the glass transition temperature, where a significant heat capacity difference between liquid and solid phases has been estimated. The thermodynamic properties of intermetallic compounds are also reassessed. For the Fe-B system, different behaviours for the specific heat of liquid iron have been considered. In the case of the SGTE approach, where the heat capacity of undercooled liquid gradually reaches that of the solid phases, the experimental data cannot be well reproduced. On the contrary, considering a  $C_{liq} = C_{sol}$  for pure iron in the temperature range between the melting and the isoentropic temperatures, a better agreement is reached.*

*From the calculated free energies, the driving force for nucleation of a primary phase has been computed as a function of temperature and composition. The crystal nucleation of either a solid solution (fccAl or bccFe) or an intermetallic compound has been considered.*

*Due to the stabilization of the liquid phase at high undercooling, the two crystalline phases show comparable driving forces for the nucleation from the amorphous phase. In conclusion, the nucleation of primary crystalline phases during the crystallization of a metallic glass can be significantly different from what is suggested by the equilibrium phase diagram.*

11-12/2001