

PACS: 61.43.Dg, 64.70.pe, 81.10.Aj

С.В. Терехов, А.И. Лимановский

«ФАЗА ПУСТОТЫ» И РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2018 года

Показана связь ранее предложенной простейшей термодинамической модели кристаллизации в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ с моделью Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами (КДМА). Изучено влияние «фазы пустоты» на температурные и временные зависимости объемных долей фаз в аморфном материале. Установлено, что равновесность этой подсистемы противоречит экспериментальным данным, а ее неравновесность, наоборот, приводит к адекватному совпадению между модельными представлениями и натурными результатами.

Ключевые слова: модель, энергия Гиббса, химический потенциал, объемная доля, металлическое стекло, параметр порядка, «фаза пустоты»

Введение

Процессы кристаллизации [1,2] и фазовых превращений в конденсированных средах [3–7] характеризуются рядом общих закономерностей, связанных с появлением температурных и временных интервалов изменения некоторых характеристик (размытый фазовый переход) вблизи точки перехода. Эти явления описываются кинетическим уравнением Колмогорова [8–10] (модель КДМА). Экспериментальные исследования кристаллизации металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [11,12] показали, что при возрастании скорости нагрева материала до величин более 100 К/мин наблюдается отклонение кинетической кривой от теоретического графика по модели КДМА.

В этой связи в работе [13] была предложена термодинамическая модель, базирующаяся на использовании локального равновесия выделенной области. В таком случае справедливы все соотношения классической термодинамики, но характеристические функции зависят от места расположения области и времени t . Если при экспериментальном исследовании определяющих параметров a_i материала они переносятся частицами с объемами ω_i и существенно изменяются на расстояниях $L_i \propto a_i/|\nabla a_i|$, то характерный размер локально-равновесной области l удовлетворяет неравенствам: $\max \sqrt[3]{\omega_i} \ll l \ll \min L_i$.

Если обозначить через t_1 время протекания релаксационных процессов, а через t_2 – время перехода всей системы в равновесие, то время установления термодинамического равновесия в локальной области t_e будет ограничено

выполнением неравенств: $t_1 \ll t_e \ll t_2$. Отметим, что для конденсированных фаз $t_1 \sim 10^{-8}$ s, а величина t_2 может исчисляться достаточно большими промежутками времени. Следовательно, равновесным областям можно поставить в соответствие локальные значения экстенсивных и интенсивных переменных, а также использовать все соотношения классической термодинамики. Этот подход позволил получить явную зависимость объемной доли кристаллической фазы от температуры и времени [13]. Теоретические кинетические кривые адекватно описывают массив экспериментальных данных [11,12] при любых значениях скорости нагрева аморфного материала.

Однако невыясненным остался вопрос о влиянии «свободного» объема на кинетику процессов в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$. Поэтому целью работы является не только установление соответствия между феноменологическими параметрами модели [13] и кинетическими величинами теории КДМА, но и выявление роли пустого пространства внутри металлического стекла на термодинамику вещества и получение температурной зависимости объемных долей сосуществующих фаз.

1. Связь модели идеальных фаз с теоретическим построением КДМА

В приближении идеальных фаз [13] объемная доля кристаллитов $x_1(T, t)$ в аморфной матрице описывается формулой

$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[1 - \text{th} \left(\frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right) \right]. \quad (1)$$

Здесь T – температура; t – время; k_B – постоянная Больцмана; $g_1(T, t) = \mu_{10} - \mu_{20}$, где $\mu_{\sigma 0}$ – стандартное значение химического потенциала фазы σ (кристаллиты – фаза 1, аморфная матрица – фаза 2).

В работе [13] величина

$$\alpha = \frac{g_1(T, t)}{2k_B T} = \frac{f(T, t)}{T} = a \left(\frac{T_x}{T} - 1 \right) + b \frac{T_x t_x}{T} \left(\frac{t}{t_x} - 1 \right) + c \frac{T_x}{T}, \quad (2)$$

где $a = -\partial f(T_x, t_x) / \partial T$; $b T_x = \partial f(T_x, t_x) / \partial t$; $c T_x = f(T_x, t_x)$; T_x и t_x – соответственно температура и время, при которых на графиках функции (1) наблюдаются точки перегиба.

Выясним условия, при которых уравнение (1) переходит в формулу модели КДМА, для чего преобразуем его к виду

$$x_1 = \frac{1}{2} [1 - \text{th} \alpha] = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\text{sh} \alpha}{\text{ch} \alpha} \right] = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{e^\alpha + e^{-\alpha}} \right] = \frac{1}{2} \frac{2e^{-\alpha}}{e^\alpha + e^{-\alpha}} = \frac{1}{1 + e^{2\alpha}}. \quad (3)$$

При выполнении сильного неравенства $e^{2\alpha} \ll 1$ воспользуемся разложением в ряд Маклорена функции $\frac{1}{1+x} \approx 1-x$ [14, с. 678] с ограничением ряда линейным членом. Тогда функция x_1 принимает вид

$$x_1 = \frac{1}{1 + e^{2\alpha}} \approx 1 - \exp(2\alpha). \quad (4)$$

Сравнение (4) с равенством (4.11) [1, с. 54] модели КДМА в формулировке Аврами приводит к соотношению (показатель степени $3 \leq n \leq 4$)

$$2\alpha = -k(T, t)t^n, \quad (5)$$

т.е. функция $f(T, t)$ из (2) равна

$$f(T, t) = -\frac{1}{2}k(T, t)Tt^n. \quad (6)$$

Таким образом, феноменологические коэффициенты a , b и c в разложении (2) задаются формулами

$$a = -\left. \frac{\partial f(T, t)}{\partial T} \right|_{T=T_x; t=t_x} = -\left(1 + \left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \right|_{T=T_x; t=t_x} \right) \frac{f(T_x, t_x)}{T_x}, \quad (7)$$

$$b = \frac{1}{T_x} \left. \frac{\partial f(T, t)}{\partial T} \right|_{T=T_x; t=t_x} = \left(n + \left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \right|_{T=T_x; t=t_x} \right) \frac{f(T_x, t_x)}{T_x t_x}, \quad (8)$$

$$c = \frac{f(T_x, t_x)}{T_x} = -\frac{1}{2}k(T_x, t_x)t_x^n. \quad (9)$$

Тогда разложение (2) можно переписать в виде

$$\frac{g_1}{2k_B T} = c \left[\beta_1 \left(\frac{T_x}{T} - 1 \right) + \beta_2 \left(\frac{t}{t_x} - 1 \right) + \beta_3 \right], \quad (10)$$

здесь коэффициенты $\beta_1 = -\left(1 + \left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \right|_{T=T_x; t=t_x} \right)$, $\beta_2 = \frac{T_x}{T} \left(n + \left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln t} \right|_{T=T_x; t=t_x} \right)$ и $\beta_3 = \frac{T_x}{T}$.

Из формулы (10) видно, что при стремлении кинетического коэффициента $k(T, t)$ к нулю в точке (T_x, t_x) доля объема, в котором произошло фазовое превращение, по модели Аврами становится равной 1. В модели идеальных фаз [13] равновесный параметр порядка $\eta_0 = x_1 - x_2 = -\text{th} \left(\frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right)$ обращается

в нуль, что соответствует равенству объемных долей кристаллической и аморфной фаз (формула (1)): $x_1 = x_2 = 0.5$. Это противоречие разрешимо тогда, когда коэффициент $k(T_x, t_x) \neq 0$, т.е. все коэффициенты a , b , c отличны от нуля. Отметим, что параметр β_1 обращается в нуль при выполнении равенства $\left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \right|_{T=T_x; t=t_x} = -1$, а параметр β_2 – при $\left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln t} \right|_{T=T_x; t=t_x} = -n$. Этим случаям

отвечают различные типы кристаллизации:

Тип 1. $\beta_1 \neq 0, \beta_2 = 0, \beta_3 \neq 0$. Формула (10) приобретает вид

$$\frac{g_1}{2k_B T} = c\beta_1 \left(\frac{\beta_1 + 1}{\beta_1} \frac{T_x}{T} - 1 \right), \quad (11)$$

который при выполнении сильного неравенства $\beta_1 \gg 1 \Rightarrow \frac{\beta_1 + 1}{\beta_1} \approx 1$ соответствует типу 1 из работы [13]. Следовательно, в этом случае параметр $a = c\beta_1$.

Тип 2. $\beta_1 = 0, \beta_2 \neq 0, \beta_3 \neq 0$. Равенство (10) задается выражением

$$\frac{g_1}{2k_B T} = c(\beta_2 - \beta_3) \left(\frac{\beta_2}{\beta_2 - \beta_3} \frac{t}{t_x} - 1 \right). \quad (12)$$

Если справедливо неравенство $\beta_2 \gg \beta_3 \Rightarrow \frac{\beta_2}{\beta_2 - \beta_3} \approx 1$ (или $n + \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \Big|_{T=T_x; t=t_x} \gg 1$),

то происходит «изотермическая» кристаллизация по типу 2 из работы [13], а параметр $b_1 = c\beta_2$.

Таким образом, сравнение результатов работ [13] и [1,10] позволяет связать параметры термодинамической модели с кинетическими коэффициентами, чтобы определять феноменологические параметры модели [13] по экспериментальным данным и прогнозировать температурные изменения объемных долей фаз.

Кроме того, в рамках модели [13] не выяснена роль «свободного» объема в сосуществовании локальных областей с различными фазовыми состояниями.

2. Влияние «фазы пустоты» на упорядочение аморфной матрицы

Пусть металлическое стекло $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ состоит из локально-равновесных областей. Для них справедливы все формулы равновесной термодинамики, но обобщенные координаты и потенциалы, а также характеристические функции системы зависят от времени и пространственного аргумента. Кроме того, каждая область представляет гомогенную часть объекта исследования, т.е. находится в строго определенном фазовом состоянии.

Особенностью любого аморфного материала является наличие в нем объема V_0 , свободного от частиц. Согласно [15] часть объема системы, которая занята небольшим числом корпускул того или иного вещества, будем называть «фазой пустоты». При дискретном подходе «свободный» объем образца заполняется квазичастицами, которые назовем «кавитонами» (от итальянского «cavità» – пустота, пустотность). Тогда любая среда будет плотно упакована атомами (молекулами) и кавитонами. Например, если объемная доля кавитонов и их число значительно меньше объемной доли и числа частиц, то среда находится в кристаллическом состоянии, при этом кавитон, который замещает частицу в узле кристаллической решетки, называют вакансией. Если объемная доля кавитонов невелика, но их число сопоставимо с числом корпускул, то локальная область принадлежит аморфной матрице, или содержит «замо-

роженную» жидкую фазу. В случае, когда объемная доля кавитонов и их число значительно превышают объемную долю и число атомов, то область находится в «замороженном» разреженном состоянии, или образует «фазу пустоты». Следовательно, локальная область аморфного материала находится в одном из 3 фазовых состояний: кристаллическом (кристаллиты – фаза 1); «замороженном» жидком (аморфная матрица – фаза 2); газовом («фаза пустоты» – фаза 3).

Изменение объемных долей фаз происходит двумя способами. Первый связан с индивидуальным ростом соответствующих локальных областей. Второй способ определяется синергетической реакцией локальных областей системы с одинаковым фазовым состоянием, приводящей к их слиянию (образуется зернистоподобная структура) и вытеснению из объема системы «фазы пустоты».

Следует подчеркнуть, что равновесность локальных областей материала не обеспечивает автоматически равновесные значения характеристик элементов, образующих объект. Поэтому рассмотрим равновесную (химический потенциал кавитонов равен нулю: $\mu_0 = 0$) и неравновесную ($\mu_0 \neq 0$) «фазы пустоты».

1. *Равновесная «фаза пустоты».* Так как объемная доля кавитонов $x_0 = V_0 / V$ (V – объем системы), объемные доли фаз связаны соотношением

$$x_1 + x_2 + x_0 = 1 \Rightarrow x_1 + x_2 = 1 - x_0 = v. \quad (13)$$

Для термодинамически равновесных кавитонов их химический потенциал равен нулю, т.е. выполняются равенства

$$\mu_0(P, T) = \mu_{00}(P, T) + k_B T \ln x_0(P, T) = 0, \quad (14)$$

где $\mu_{00}(P, T)$ – стандартное значение химического потенциала кавитонов при атмосферном давлении P и комнатной температуре T . Из второго равенства (14) находим, что объемная доля «фазы пустоты»

$$x_0(P, T) = \exp(-\beta \mu_{00}(P, T)), \quad (14a)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$. Формула (14a) показывает, что при равновесии объемная доля кавитонов определяется давлением P и температурой T .

Вводя в рассмотрение параметр порядка

$$\eta = x_1 - x_2 \quad (15)$$

и учитывая последнее равенство (13), получаем

$$x_1 = (v + \eta) / 2, \quad x_2 = (v - \eta) / 2. \quad (16)$$

Энергия Гиббса из расчета на единицу объема системы

$$\begin{aligned} g &= \mu_{10} x_1 + \mu_{20} x_2 + k_B T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = \\ &= \frac{1}{2} \{ g_0 v + g_1 \eta + k_B T [(v + \eta) \ln(v + \eta) + (v - \eta) \ln(v - \eta)] \}, \quad (17) \end{aligned}$$

где коэффициенты $g_0 = \mu_{10} + \mu_{20} - 2k_B T \ln 2$, $g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}$.

Экстремум функции (17) найдем из системы равенств

$$\left. \frac{dg}{d\eta} \right|_{\eta=\eta_1} = 0 \Rightarrow g_1 + k_B T \ln \left(\frac{v + \eta_1}{v - \eta_1} \right) = 0. \quad (18)$$

После несложных преобразований из (18) следует, что равновесное значение параметра порядка η_1 задается формулой подобия

$$\eta_1 = -v \operatorname{th} \left(\frac{g_1}{2k_B T} \right) = v \eta_0, \quad (19)$$

а равновесные доли фаз

$$x_1 = \frac{v}{2} \left[1 - \operatorname{th} \left(\frac{g_1}{2k_B T} \right) \right], \quad x_2 = \frac{v}{2} \left[1 + \operatorname{th} \left(\frac{g_1}{2k_B T} \right) \right], \quad x_0 = 1 - v. \quad (20)$$

Таким образом, присутствие в аморфном материале равновесных кавитонов приводит к снижению объемной доли кристаллической фазы, что не соответствует экспериментальным данным. Поэтому перейдем к рассмотрению случая, когда кавитонная подсистема не находится в тепловом равновесии.

2. *Неравновесная подсистема кавитонов*, для которых химический потенциал (14) отличен от нуля. В этом случае помимо параметра порядка η , введенного по формуле (15), определим второй параметр порядка

$$\xi = x_1 - x_0. \quad (21)$$

Параметры η и ξ являются независимыми аргументами энергии Гиббса (17) с учетом энергетического вклада кавитонов.

Объемные доли фаз связаны с ними соотношениями

$$x_1 = (1 + \eta + \xi) / 3, \quad x_2 = (1 - 2\eta + \xi) / 3, \quad x_0 = (1 + \eta - 2\xi) / 3, \quad (22)$$

а энергия Гиббса локальной области определяется формулой

$$\begin{aligned} g &= \mu_{10} x_1 + \mu_{20} x_2 + \mu_{00} x_0 + k_B T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0) = \\ &= \frac{1}{3} \{ g_0 + g_{11} \eta + g_{12} \xi + k_B T [(1 + \eta + \xi) \ln(1 + \eta + \xi) + \\ &+ (1 - 2\eta + \xi) \ln(1 - 2\eta + \xi) + (1 + \eta - 2\xi) \ln(1 + \eta - 2\xi)] \}, \quad (23) \end{aligned}$$

где коэффициенты $g_0 = \mu_{10} + \mu_{20} + \mu_{00} - 3k_B T \ln 3$, $g_{11} = \mu_{10} - 2\mu_{20} + \mu_{00}$, $g_{12} = \mu_{10} + \mu_{20} - 2\mu_{00}$.

Экстремумы функции (23) определяются системой уравнений

$$\frac{dg}{d\eta} = 0, \quad \frac{dg}{d\xi} = 0, \quad (24)$$

которая в явном виде представляет собой систему нелинейных алгебраических уравнений

$$\frac{(1+\eta+\xi)(1+\eta-2\xi)}{(1-2\eta+\xi)^2} = \lambda_1, \quad \frac{(1+\eta+\xi)(1-2\eta+\xi)}{(1+\eta-2\xi)^2} = \lambda_2, \quad (25)$$

где $\lambda_1 = \exp(-\beta g_{11})$, $\lambda_2 = \exp(-\beta g_{12})$, $\beta = (k_B T)^{-1}$. Разделив первое равенство (25) на второе и выполнив простые преобразования, получим

$$\xi = \psi_0 + \psi_1 \eta, \quad (26)$$

где $\psi_0 = \frac{1-\kappa}{2+\kappa}$, $\psi_1 = \frac{1+2\kappa}{2+\kappa}$, $\kappa = 3\sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}}$. Подстановка (26) в первое равенство (25) и приведение подобных членов дают квадратное уравнение

$$A\eta^2 + B\eta + C = 0. \quad (27)$$

Здесь коэффициенты

$$A = \lambda_1(\psi_1 - 2)^2 + (\psi_1 + 1)(2\psi_1 - 1),$$

$$B = 2\lambda_1(\psi_0 + 1)(\psi_1 - 2) + (\psi_0 + 1)(2\psi_1 - 1) + (\psi_1 + 1)(2\psi_0 - 1),$$

$$C = \lambda_1(\psi_0 + 1)^2 + (\psi_0 + 1)(2\psi_0 - 1).$$

В зависимости от знака дискриминанта $D = B^2 - 4AC$ уравнение (27): 1) не имеет корней ($D < 0$); 2) имеет два совпадающих корня $\eta_{1,2} = -\frac{B}{2A}$ ($D = 0$); 3) имеет два различающихся корня

$$\eta_{1,2} = \frac{-B \mp \sqrt{D}}{2A} \quad (D > 0). \quad (28)$$

Первые два случая не описывают экспериментальное изменение объемной доли кристаллической фазы при любых значениях параметров. При $D > 0$ физический смысл имеет корень $\eta_1 = \frac{-B - \sqrt{D}}{2A}$, так как второй корень приводит к значениям объемной доли фазы 1 вне интервала $[0; 1]$.

Представим параметры κ и λ_1 в виде

$$\kappa = \exp\left[a_1 \left(\frac{T_{xx}}{T} - 1\right)\right], \quad (29)$$

$$\lambda_1 = \exp\left[a_2 \left(\frac{T_{xx}}{T} - 1\right)\right], \quad (30)$$

где a_1 и a_2 определены из сравнения теоретических и экспериментальных кривых для металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, полученного при скорости

нагрева $q = 80$ K/min: $a_1 = 15.0$, $a_2 = -279.809$, $T_{xx} = 694.6$ (рис. 1). На рис. 2 показаны температурные зависимости объемных долей фаз, а на рис. 3 – графики параметров порядка $\eta_1(T)$ и $\xi_1(T)$ в $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

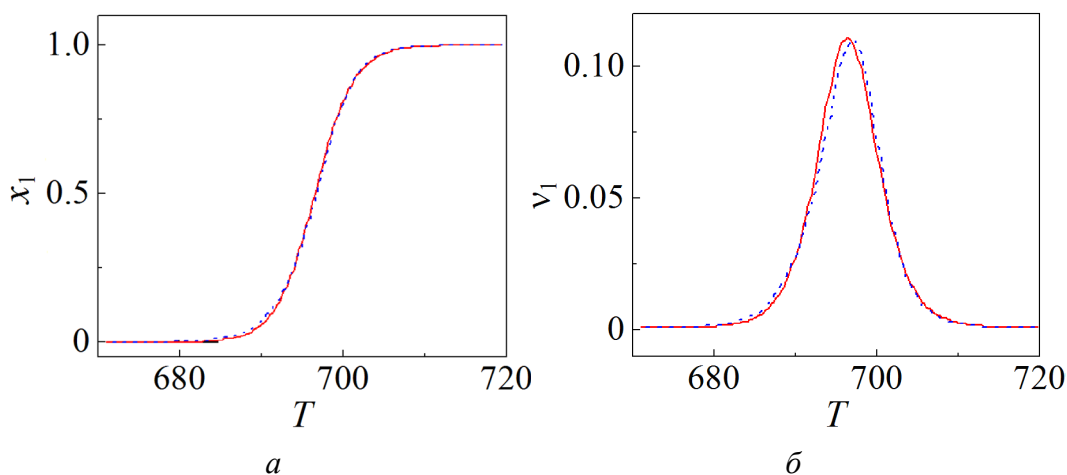


Рис. 1. Зависимость объемной доли фазы 1 (а) и скорости ее изменения (б) от температуры при скорости нагрева аморфного материала 80 K/min: — — теория, ... — эксперимент

Присутствие «фазы пустоты» в металлическом стекле существенно влияет на вид температурных зависимостей объемных долей фаз и скоростей их изменения. Кавитоны изменяют характеристики локальных областей материала как в окрестности термодинамического равновесия, так и вдали от него. Равновесная «фаза пустоты» не дает вклада в энергию Гиббса и снижает объемную долю закристаллизованного вещества, что противоречит экспериментальным данным.

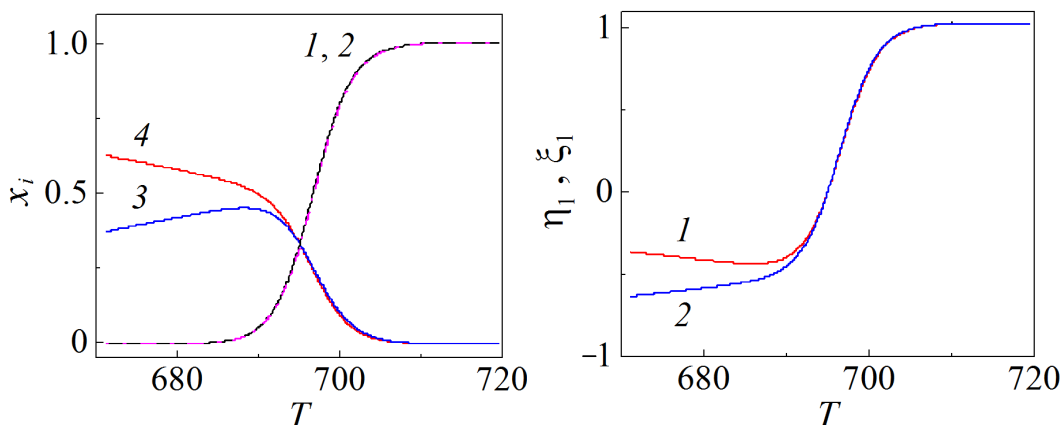


Рис. 2. Зависимости объемных долей фаз в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ от температуры: 1 – x_1 по формуле (1); 2 – x_1 (22); 3 – x_2 (15); 4 – x_0 (21)

Рис. 3. Изменения параметров порядка η_1 (1) и ξ_1 (2) металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в зависимости от температуры

Неравновесность кавитонной подсистемы приводит к появлению в энергии Гиббса дополнительного слагаемого и оказывает влияние на процесс кристаллизации, что проявляется в снижении температуры, при которой наблюдается перегиб графика объемной доли фазы 1, а также в усложнении вида теоретических формул для расчета объемной доли кристаллитов и скорости ее изменения.

Выводы

1. Показано, что феноменологические параметры a , b и c ранее предложенной простейшей термодинамической модели [13] могут определяться по экспериментальным массивам данных о кинетике процесса кристаллизации в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, что повышает прогностические возможности модели [13].

2. Установлено, что равновесная «фаза пустоты» понижает объемную долю кристаллической фазы, не внося вклада в энергию Гиббса, что противоречит экспериментальным результатам.

3. Продемонстрировано, что учет наличия неравновесных кавитонов в аморфном материале $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ приводит к дополнительному вкладу в энергию Гиббса, вызывающему смещение температуры T_x , при которой наблюдаются: перегиб графика объемной доли фазы 1, усложнение расчетных формул модели без увеличения точности вычислений, возрастание доли закристаллизовавшегося вещества при температуре T_x ($x_1(T_x) = 0.513$).

Авторы искренне признательны д-ру ф.-м. н. В.И. Ткачу за предоставленные экспериментальные данные по аморфному сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

1. Дж. Кристьян, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
2. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
3. Б.Я. Любов, Кинетическая теория фазовых превращений, Металлургия, Москва (1969).
4. Б.Я. Любов, Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах, Наука, Москва (1981).
5. Б.Я. Любов, Диффузионные изменения дефектной структуры твердых тел, Металлургия, Москва (1985).
6. М. Фольмер, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
7. К.П. Гуров, Е.А. Смирнов, А.Н. Шабалин, Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах, МИФИ, Москва (1990).
8. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. № 3, 355 (1937).
9. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).
10. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
11. О.В. Коваленко, С.Г. Рассолов, ФТВД **28**, № 1, 76 (2018).
12. S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov, J. of Alloys and Compounds (2018); DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.059.

13. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
14. М.Я. Выгодский, Справочник по высшей математике, АСТ: Астрель, Москва (2006).
15. В.И. Фистуль, В.И. Петровский, Н.С. Рытова, П.М. Гринштейн, Физика и техника полупроводников **13**, 1402 (1979).

S.V. Terekhov, A.I. Limanovsky

«PHASE OF EMPTINESS» AND BLURRED PHASE TRANSITION

A relation between the simplest thermodynamics model of crystallization in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass offered before and the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami (KJMA) model is shown. The effect of the «phase of emptiness» on temperature and time dependences of the volume fractions of phases in an amorphous material is studied. It is found that equilibrium of this subsystem conflicts with the experimental data. Vice versa, non-equilibrium state results in an adequate coincidence between modeling and experimental data.

Keywords: model, Gibbs energy, chemical potential, volume fraction, metal glass, order parameter, «phase of emptiness»

Fig. 1. Temperature dependence of the volume fraction of phase 1 (a) and the rate of the change (b) at the amorphous material heating rate of 80 K/min: — — theory, — experiment

Fig. 2. Temperature dependences of the volume fraction of phases in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass: 1 — x_1 by formula (1); 2 — x_1 (22); 3 — x_2 (15); 4 — x_0 (21)

Fig. 3. Temperature dependences of the order parameters of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass η_1 (1) and ξ_1 (2)