

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

С.В. Васильев<sup>1,2</sup>, В.И. Парфений<sup>1,2</sup>, Т.В. Цветков<sup>1</sup>, В.И. Ткач<sup>1</sup>

## СВЯЗЬ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ПРОЦЕССА ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка

Статья поступила в редакцию 6 сентября 2018 года

*Разработаны подходы для расчетной оценки показателя Аврами  $n$  и отношения характеристических времен нестационарности и кристаллизации  $Z$ , характеризующих степень отклонения процесса зарождения кристаллов от стационарного режима в стеклах, кристаллизация которых контролируется диффузией на границе раздела. По результатам расчетов установлена численная связь между параметрами  $n$  и  $Z$ , и на примере широко известного металлического стекла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  по экспериментально определенным значениям показателя Аврами оценены значения характеристических времен нестационарности и кристаллизации. Установлено, что предложенный в работе новый упрощенный метод оценки характеристических времен применим для анализа кинетических кривых процесса кристаллизации с относительно высокой степенью нестационарности ( $n \geq 6$ ).*

**Ключевые слова:** кристаллизация стекла, нестационарное зарождение, показатель Аврами, параметр  $Z$ , характеристические времена нестационарности и кристаллизации

### Введение

Экспериментально обнаруженное явление существенного повышения ряда физических свойств металлических стекол, обусловленное образованием в аморфной матрице наномасштабных кристаллов [1,2], послужило причиной резкого возрастания интереса к разработке методов контролируемого формирования в этих материалах микроструктур с определенными значениями структурных параметров. Очевидно, что структурные параметры частично и полностью закристаллизованных стекол зависят от соотношения скоростей зарождения и роста кристаллов, а следовательно, для разработки указанных методов требуется понимание фундаментальных закономерностей этих процессов, протекающих в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Необходимо отметить, что кристаллизация стекол была объектом многочисленных и многолетних исследований, результаты которых обобщены в ряде обзоров и монографий (напр., [3–5]). Наиболее важ-

ным результатом экспериментального изучения и теоретического анализа этого процесса оказалась установленная принципиальная возможность использования классических теоретических моделей, разработанных для описания скоростей зарождения и роста кристаллов в расплавах при относительно малых переохлаждениях.

Было также показано, что изменения доли закристаллизованного объема  $X(t)$  в большинстве металлических стекол удовлетворительно описываются кинетической моделью массовой кристаллизации, разработанной Колмогоровым [6], Джонсоном, Мэлом [7] и Аврами [8] (модель КДМА). С физической точки зрения эта модель устанавливает связь между реальным закристаллизованным объемом и так называемым расширенным объемом  $X_{\text{ext}}(t)$ , в котором не учитываются столкновения образующихся кристаллов:  $X(t) = 1 - \exp(-X_{\text{ext}})$ . В обобщенном виде для описания кинетики изотермической кристаллизации уравнение КДМА может быть записано как  $X(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n]$  [3] или  $X(t) = 1 - \exp[-(t/\tau)^n]$  [9], где  $K$  – кинетическая константа, зависящая от скоростей зарождения и роста кристаллов,  $\tau = K^{-1/n}$  – некоторое характерное время кристаллизации,  $n$  – параметр (показатель Аврами), характеризующий механизм кристаллизации.

Еще один важный экспериментально установленный факт заключается в том, что в широком спектре металлических стекол, синтезированных до настоящего времени, реализуются всего три механизма роста кристаллов: полиморфный и эвтектический, контролируемые диффузией на межфазной границе, а также первичный, скорость которого зависит от объемной диффузии [10]. Зародыши, объемная плотность которых определяет средний размер кристаллитов, могут формироваться как при затвердевании расплава («закалочные» зародыши) [11], так и при нагреве по гомогенному механизму [12]. В последнем случае центры кристаллизации критического размера образуются из гетерофазных флуктуаций, существующих в материнской (жидкой) фазе, при этом условием постоянства скорости зарождения (стационарный режим) является наличие распределения флуктуаций по размерам, равновесного для каждой температуры [3–5].

Ввиду того, что атомная структура стекла при комнатной температуре представляет собой структуру расплава, замороженного в некотором диапазоне температур (стеклообразного перехода), а для установления стационарного распределения флуктуаций при температуре изучения кристаллизации необходимо определенное время, скорость гомогенного зарождения кристаллов в стеклах в изотермических условиях может зависеть от времени. Действительно, экспериментальные оценки и анализ кинетики кристаллизации ряда металлических и оксидных стекол показали, что скорость зарождения в них кристаллов  $J$  является возрастающей функцией времени [13,14]. Очевидно, что в зависимости от характера изменений  $J(t)$  в процессе кристаллизации структурные параметры закристаллизованного стекла могут су-

щественно изменяться, однако до настоящего времени закономерности нестационарного поведения скорости зарождения в стеклах и факторы, определяющие его характер, остаются практически неизученными.

Одним из важных элементов анализа нестационарного поведения скорости зарождения является выбор параметра, характеризующего этот процесс. В частности, для кристаллизации, контролируемой диффузией на границе раздела фаз, в качестве индикатора нестационарной природы процесса зарождения может служить определенное по экспериментальной кинетической кривой значение показателя Авраами  $n > 4$  [3], что наблюдалось для ряда металлических стекол [9,13,15]. Параметр  $n$  оценивается просто, но его значение не связано непосредственно с параметрами процессов зарождения и роста кристаллов. С другой стороны, как показано в ряде работ [5,9,14], возрастание скорости зарождения наиболее адекватно описывается в рамках модели, предложенной в 1969 г. Д. Кэшиевым [16]. Эта модель содержит единственный параметр – характерное время нестационарности  $\tau_{ns}$ , значение которого определяется путем сопоставления расчетных данных с экспериментальными оценками возрастания плотности центров кристаллизации [14] или доли закристаллизованного объема [9,13,17]. Оценки  $\tau_{ns}$  показали, что значения данного параметра для конкретных стекол снижаются с повышением температуры отжига. Эти изменения удовлетворительно аппроксимируются аррениусовской температурной зависимостью [13,14,17], однако абсолютные значения характерного времени нестационарности не отражают степень отклонения процесса зарождения от его стационарного состояния.

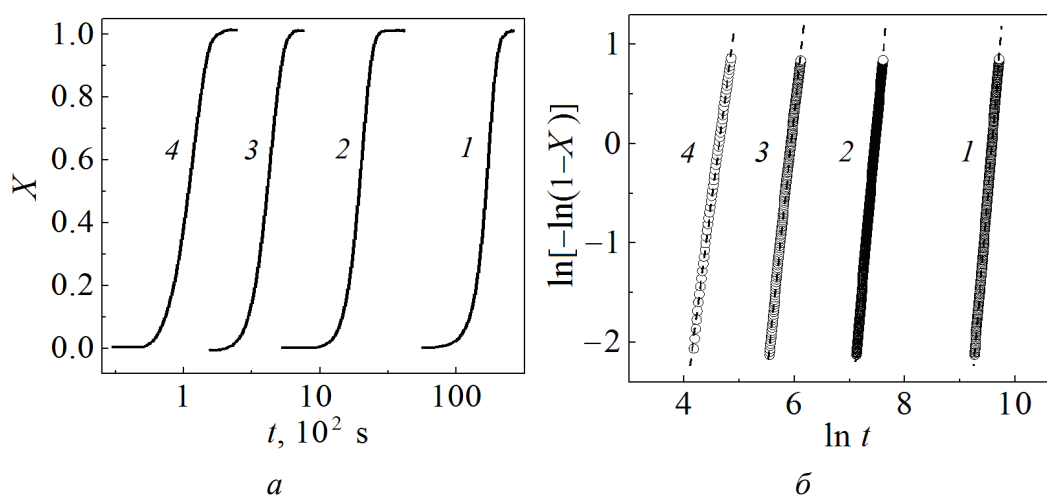
Проведенные недавно экспериментальные исследования изотермической кристаллизации металлического стекла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$  свидетельствуют, что повышение температуры отжига от 617 до 662 К приводит к снижению показателя Авраами  $n$  от 6.79 до 4.36 [17]. С другой стороны, анализ кинетических кривых в рамках аналитической модели, представляющей собой комбинацию моделей КДМА и Кэшиева [9], показал [17], что единственный подгоночный параметр этой модели  $Z$ , равный отношению характерных времен нестационарности  $\tau_{ns}$  и кристаллизации  $\tau_c$ , при повышении температуры отжига также снижается от 1.47 до 0.025. Полученный результат позволил предположить, что параметр  $Z$  может быть использован в качестве количественной оценки степени нестационарности процесса кристаллизации.

Очевидно, что параметр  $Z$ , базирующийся на временах  $\tau_{ns}$  и  $\tau_c$ , имеет более строгий физический смысл по сравнению с показателем Авраами. Но величина  $Z$  определяется путем подгонки экспериментальной кинетической кривой в рамках относительно громоздкой аналитической модели, включающей в себя знакочередующийся ряд, выбор числа членов которого зависит от степени нестационарности процесса зарождения [9]. Напротив, величина  $n$  находится просто как «среднее» значение наклона экспериментальной кинетической кривой  $X(t)$ , аппроксимированной линейной функцией в координатах  $\ln[-\ln(1-X)]$  от  $\ln t$ , однако, как отмечалось выше, значение

показателя Аврами не связано непосредственно с параметрами, определяющими скорости зарождения и роста кристаллов. Из сказанного следует, что процедура анализа процесса кристаллизации стекол может быть упрощена, если будет установлена связь между значениями параметров  $Z$  и  $n$ , что и было основной задачей настоящей работы.

### 1. Экспериментальные результаты и аналитическая модель

Для решения поставленной задачи в качестве экспериментальной базы была использована серия кинетических кривых изотермической кристаллизации металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , построенных по результатам измерений электрического сопротивления ленточных образцов при температурах в диапазоне 617–662 К. Методика приготовления лент с аморфной структурой толщиной  $22 \pm 1.2 \mu\text{m}$  путем спиннингования расплава и методы их исследований подробно описаны в работе [17]. Здесь мы лишь отметим, что отжиги проводили в соляных ваннах, что обеспечивало быстрый (3–5 с) прогрев образцов и предохраняло поверхность лент от окисления.



**Рис. 1.** Изменения доли закристаллизованного объема  $X$  как функции времени  $t$  для металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (а) при различных температурах  $T$ , К (1 – 617, 2 – 633, 3 – 649, 4 – 662) и представление этих изменений в координатах Аврами (б). Штриховые линии – аппроксимация кривых  $X(t)$  в рамках модели КДМА, значения наклонов которых  $n_{\text{lin}}$  приведены в табл. 1

Построенные по измерениям электросопротивления кинетические кривые  $X(t)$  имели сигмоидальную форму (рис. 1), типичную для процесса кристаллизации по механизму зарождения и роста, контролируемого диффузией на границе раздела фаз, установленного для исследуемого стекла [9,12,17]. Кристаллизация по такому механизму должна описываться кинетическим уравнением КДМА в общем виде [9]:  $X(t) = 1 - \exp[-(t/\tau)^4]$ , где характеристическое время кристаллизации  $\tau$  связано с величинами стационарной

скорости зарождения  $J_s$  и роста  $U$  следующим соотношением:  $\tau = \tau_c = \left[ (\pi/3) J_s U^3 \right]^{-1/4}$ . В таком случае кривые  $X(t)$ , построенные в координатах  $\ln[-\ln(1-X)]$  от  $\ln t$ , должны аппроксимироваться прямыми линиями с наклоном, равным 4. Действительно, зависимости, построенные для доли закристаллизованного объема от 0.1 до 0.9 [15,17], близки к линейным (рис. 1,б), однако наклоны аппроксимирующих прямых  $n_{lin}$  лежат в диапазоне от  $6.93 \pm 0.05$  при 617 К до  $4.36 \pm 0.03$  при 662 К (табл. 1).

Таблица 1

Параметры, характеризующие нестационарный характер процесса зарождения в металлическом стекле  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  при различных температурах

| T, К | $n_{lin}$       | Z [17] | $t_x, s$ | $\langle n \rangle$ | $\tau_{ns}^{fit}$ [17] | $\tau_{ns}^{est}$ | $\tau_c^{fit}$ [17] | $\tau_c^{est}$ |
|------|-----------------|--------|----------|---------------------|------------------------|-------------------|---------------------|----------------|
|      |                 |        |          |                     | s                      |                   |                     |                |
| 617  | $6.93 \pm 0.05$ | 1.47   | 14730    | $6.79 \pm 0.04$     | 9630                   | 8442              | 6545                | 7102           |
| 619  | $6.59 \pm 0.04$ | 0.848  | 10165    | $6.63 \pm 0.04$     | 4793                   | 4103              | 5652                | 5155           |
| 623  | $6.62 \pm 0.01$ | 1.11   | 7251     | $6.6 \pm 0.03$      | 3981                   | 3789              | 3574                | 3718           |
| 633  | $6.32 \pm 0.01$ | 0.743  | 1726     | $6.32 \pm 0.04$     | 745                    | 775               | 1002                | 964            |
| 649  | $5.37 \pm 0.02$ | 0.233  | 360      | $5.36 \pm 0.05$     | 69                     | 80                | 296                 | 263            |
| 662  | $4.36 \pm 0.03$ | 0.025  | 94       | $4.36 \pm 0.03$     | 2.5                    | 4.3               | 101                 | 83             |

Ранее отмечалось, что значения показателя Аврами выше 4 служат индикатором возрастающей скорости зарождения [3] и, как показано в работах [9,17], приведенные на рис. 1 кинетические кривые кристаллизации стекла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  строго аппроксимируются уравнением, учитывающим возрастание скорости зарождения по модели Кэшиева [16]:

$$J_{ns}(t) = J_s(T) \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t / \tau_{ns}) \right] \quad (1)$$

в модели Колмогорова:

$$X(\theta) = 1 - \exp(-X_{ext}(\theta)). \quad (2)$$

Здесь

$$X_{ext}(\theta) = Z^4 \left[ \theta^4 - \frac{2\pi^2 \theta^3}{3} + \frac{7\pi^4 \theta^2}{30} - \frac{31\pi^6 \theta}{630} + \Sigma \right],$$

$$\Sigma = \left( \frac{127\pi^8}{25200} + 48 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^8} \exp(-m^2 \theta) \right),$$

где  $\theta$  – безразмерное время ( $\theta = t/\tau_{ns}$ ).

Проведенная в работе [17] подгонка экспериментальных кинетических кривых в рамках уравнений (1) и (2) позволила определить значения  $\tau_{ns}$ ,  $\tau_c$  и  $Z$  (табл. 1), характер изменений которых совпадает с характером изменений показателя Аврами. Однако последний не содержится в явном виде в кинетическом уравнении (2), и, следовательно, для установления связи между значениями  $n$  и  $Z$  необходим дополнительный анализ кинетики процесса кристаллизации.

## 2. Оценки характеристик отклонения процесса зарождения от стационарного режима

На первом этапе анализа были установлены связи между временами  $\theta$  на различных этапах превращения и параметром  $Z$ . Как правило, процесс кристаллизации стекол анализируется в ограниченном диапазоне  $X$  (обычно не превышающем 0.1–0.9) [15,17], что связано с особенностями экспериментальных методик. Поэтому значения  $\theta_{0.1}$  и  $\theta_{0.9}$  в зависимости от параметра  $Z$  определяли с использованием уравнения (2). Дополнительно рассчитывали значения практически важного времени  $\theta_x$ , соответствующие времени максимума скорости кристаллизации. Значения  $\theta_x$  определяли как решение следующего уравнения:

$$\left. \frac{d^2 X}{d\theta^2} \right|_{\theta_x} = \left( \frac{d^2 X_{\text{ext}}}{d\theta^2} - \left( \frac{dX_{\text{ext}}}{d\theta} \right)^2 \right) \Big|_{\theta_x} \exp(-X_{\text{ext}}(\theta_x)) = 0. \quad (3)$$

Подстановка (2) в (3) привела к уравнению

$$\left[ 12\theta_x^2 - 4\pi^2\theta_x + \frac{7\pi^4}{15} + 48 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^4} \exp(-m^2\theta_x) \right] = \\ = Z^4 \left[ 4\theta_x^3 - 2\pi^2\theta_x^2 + \frac{7\pi^4\theta_x}{15} - \frac{31\pi^6}{630} + 48 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^6} \exp(-m^2\theta_x) \right]^2, \quad (4)$$

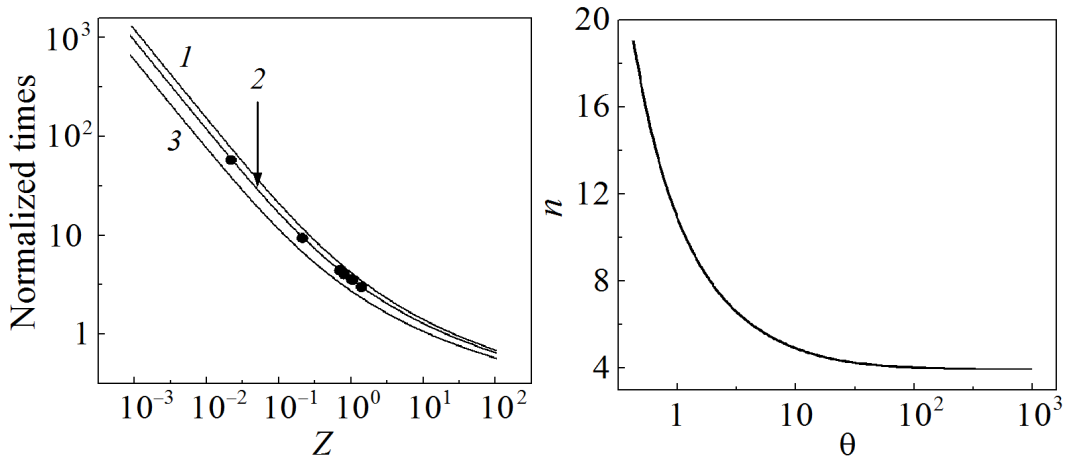
численное решение которого дало значения  $\theta_x$ . Расчеты (рис. 2), проведенные для широкого диапазона значений  $Z$  ( $10^{-3}$ – $10^2$ ), показали, что величины  $\theta_{0.1}$ ,  $\theta_x$  и  $\theta_{0.9}$  убывают с ростом  $Z$ , при этом относительная длительность процесса кристаллизации  $(\theta_{0.9} - \theta_{0.1})/\theta_{0.1}$  существенно уменьшается (от 1.16 до 0.24), что обусловлено значительным повышением скорости зарождения. Как видно из рис. 2, расчетная кривая  $\theta_x(Z)$  лежит между кривыми  $\theta_{0.9}(Z)$  и  $\theta_{0.1}(Z)$  и хорошо согласуется с экспериментально найденными величинами  $\theta_x$ .

На втором этапе анализа установлена связь между значениями показателя Аврами  $n$  и характеристическим временем  $\theta_x$ . Для этого определяли локальные значения  $n$  как производные функции  $Y = \ln\{-\ln[1 - X(t)]\}$  по логарифму времени ( $u = \ln(t)$ ):

$$n(t) = \frac{dY}{du} = \frac{dY}{dt} \frac{dt}{du} = \frac{d}{dt} \ln[X_{\text{ext}}(t)] \frac{dt}{du} = \frac{t}{X_{\text{ext}}(t)} \frac{dX_{\text{ext}}(t)}{dt}. \quad (5)$$

Подставляя явное выражение для расширенного объема из уравнения (2), получим

$$n(\theta) = \frac{4\theta^4 - 2\pi^2 + \frac{7\pi^4\theta^2}{15} - \frac{31\pi^6\theta}{630} - 48\theta \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^6} \exp(-m^2\theta)}{\theta^4 - \frac{2\pi^2\theta^3}{3} + \frac{7\pi^4\theta^2}{30} - \frac{31\pi^6\theta}{630} + \frac{127\pi^8}{25200} + 48 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^8} \exp(-m^2\theta)}. \quad (6)$$



**Рис. 2.** Зависимость безразмерных времен, характеризующих кинетику кристаллизации, от параметра  $Z$ : 1, 2 и 3 – соответственно времена  $\theta_{0,1}$ ,  $\theta_x$  и  $\theta_{0,9}$ ; точки – значения  $\theta_x$ , определенные по экспериментальным кривым  $X(t)$

**Рис. 3.** Локальные значения показателя Авраами, рассчитанные по уравнению (6) в зависимости от безразмерного времени

Из уравнения (6) видно, что показатель Авраами в явном виде не связан с параметром нестационарности  $Z$ , а сама зависимость  $n(\theta)$  (рис. 3) носит универсальный характер («master curve»). С другой стороны, поскольку процесс кристаллизации анализируется в определенном диапазоне долей превращенного объема, это обуславливает неявную зависимость  $n$  от  $Z$  в силу зависимости  $\theta_{0,1}$  и  $\theta_{0,9}$  от  $Z$ . Учитывая указанное обстоятельство, для характеристики процесса кристаллизации в заданном диапазоне значений  $X$  можно использовать величину среднего показателя Авраами, рассчитанного из соотношения

$$\langle n \rangle = \frac{\int_{\theta_{0,1}}^{\theta_{0,9}} n(\theta) d\theta}{\theta_{0,9} - \theta_{0,1}}. \quad (7)$$

Результаты расчетов показателя Аврами в моменты времени  $\theta_{0.1}$ ,  $\theta_{0.9}$  и  $\theta_x$  по уравнениям (2) и (6) в зависимости от параметра  $Z$  приведены в табл. 2 и представлены графически на рис. 4. Как видно из рисунка, расчетная зависимость  $\langle n \rangle$  от  $Z$  оказалась близка к  $n(\theta_x)$ . Кроме того, значения показателей  $n$  на всех этапах превращения, а также различия между  $n(\theta_{0.1})$  и  $n(\theta_{0.9})$  возрастают с увеличением параметра  $Z$ , т.е. с повышением степени отклонения процесса зарождения от стационарного режима. Примечательно, что для одной и той же величины  $Z$  значения  $n(\theta)$  снижаются по мере увеличения  $\theta$ , что свидетельствует о монотонном уменьшении локального показателя Аврами в процессе кристаллизации с нестационарной (возрастающей) скоростью зарождения.

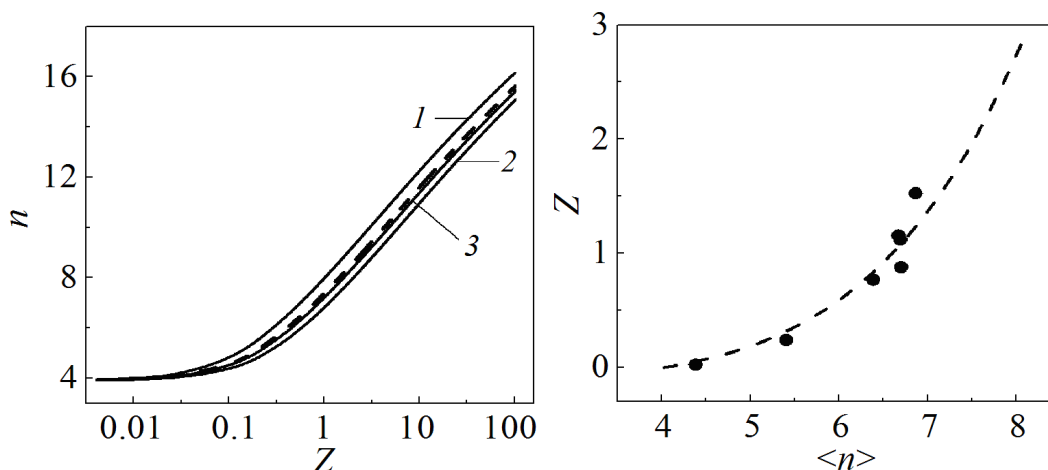
Таблица 2

**Связь между параметрами, характеризующими кинетику кристаллизации металлических стекол и нестационарный характер зарождения**

| $Z = \tau_{ns} / \tau_c$ | $\langle n \rangle$ | $\theta_x$ | $n(\theta_x)$ | $Z = \tau_{ns} / \tau_c$ | $\langle n \rangle$ | $\theta_x$ | $n(\theta_x)$ |
|--------------------------|---------------------|------------|---------------|--------------------------|---------------------|------------|---------------|
| 10 <sup>-3</sup>         | 4.008               | 932.25     | 4.007         | 3.5                      | 8.3463              | 0.97111    | 8.1461        |
| 0.0025                   | 4.02                | 373.88     | 4.0176        | 3.75                     | 8.4585              | 0.93919    | 8.2549        |
| 0.005                    | 4.0397              | 187.76     | 4.035         | 4                        | 8.5648              | 0.91065    | 8.358         |
| 0.0075                   | 4.0592              | 125.72     | 4.0522        | 4.25                     | 8.6658              | 0.88493    | 8.4561        |
| 0.01                     | 4.0784              | 94.691     | 4.0692        | 4.5                      | 8.7621              | 0.86161    | 8.5496        |
| 0.025                    | 4.1886              | 38.834     | 4.1676        | 4.75                     | 8.8541              | 0.84034    | 8.639         |
| 0.05                     | 4.3545              | 20.187     | 4.3182        | 5                        | 8.9422              | 0.82085    | 8.7246        |
| 0.0625                   | 4.3876              | 16.448     | 4.3876        | 5.5                      | 9.1082              | 0.78629    | 8.8859        |
| 0.075                    | 4.5012              | 13.951     | 4.4536        | 6                        | 9.2621              | 0.75653    | 9.0355        |
| 0.0875                   | 4.5685              | 12.162     | 4.5162        | 6.5                      | 9.4056              | 0.73056    | 9.1752        |
| 0.1                      | 4.6322              | 10.817     | 4.5759        | 7                        | 9.5403              | 0.70764    | 9.3063        |
| 0.175                    | 4.9562              | 6.7447     | 4.8822        | 7.5                      | 9.6671              | 0.68722    | 9.4297        |
| 0.25                     | 5.2118              | 5.0784     | 5.1257        | 8                        | 9.787               | 0.66889    | 9.5465        |
| 0.375                    | 5.5491              | 3.743      | 5.4484        | 8.5                      | 9.9007              | 0.65232    | 9.6573        |
| 0.5                      | 5.8191              | 3.0492     | 5.7073        | 9                        | 10.009              | 0.63723    | 9.7628        |
| 0.625                    | 6.0465              | 2.6182     | 5.9256        | 9.5                      | 10.112              | 0.62342    | 9.8634        |
| 0.75                     | 6.244               | 2.3215     | 6.1155        | 10                       | 10.211              | 0.61073    | 9.9596        |
| 0.875                    | 6.4195              | 2.1032     | 6.2842        | 11                       | 10.396              | 0.58813    | 10.14         |
| 1                        | 6.5777              | 1.935      | 6.4365        | 12                       | 10.568              | 0.56856    | 10.308        |
| 1.125                    | 6.7221              | 1.8008     | 6.5756        | 13                       | 10.727              | 0.5514     | 10.464        |
| 1.25                     | 6.8551              | 1.6908     | 6.7039        | 14                       | 10.877              | 0.53619    | 10.609        |
| 1.375                    | 6.9786              | 1.5988     | 6.8227        | 15                       | 11.017              | 0.52259    | 10.746        |
| 1.5                      | 7.0939              | 1.5205     | 6.9343        | 16                       | 11.149              | 0.51033    | 10.876        |
| 1.625                    | 7.2022              | 1.4529     | 7.0386        | 17                       | 11.275              | 0.4992     | 10.999        |
| 1.75                     | 7.3044              | 1.3938     | 7.1371        | 18                       | 11.394              | 0.48904    | 11.115        |
| 1.875                    | 7.4011              | 1.3417     | 7.2303        | 19                       | 11.507              | 0.47971    | 11.226        |
| 2                        | 7.4929              | 1.2952     | 7.3197        | 20                       | 11.616              | 0.47111    | 11.332        |
| 2.25                     | 7.6641              | 1.2159     | 7.4853        | 25                       | 12.095              | 0.43629    | 11.801        |
| 2.5                      | 7.8211              | 1.1504     | 7.6372        | 50                       | 13.66               | 0.35015    | 13.336        |
| 2.75                     | 7.9662              | 1.0953     | 7.7777        | 75                       | 14.625              | 0.31149    | 14.285        |
| 3                        | 8.1012              | 1.0481     | 7.9084        | 100                      | 15.33               | 0.28802    | 14.979        |



Приведенные на рис. 4 зависимости  $n(\theta)$  получены расчетным путем, поэтому представлялось интересным сравнить значения  $n_{\text{lin}}$ , оцененные по экспериментальным кривым  $X(t)$  (см. рис. 1,а), со значениями  $\langle n \rangle$ , рассчитанными для значений  $Z$ , полученных подгонкой. Сравнительный анализ, результаты которого приведены в табл. 1 и на рис. 5, показал, что значения  $n_{\text{lin}}$  и  $\langle n \rangle$  близки по величине.



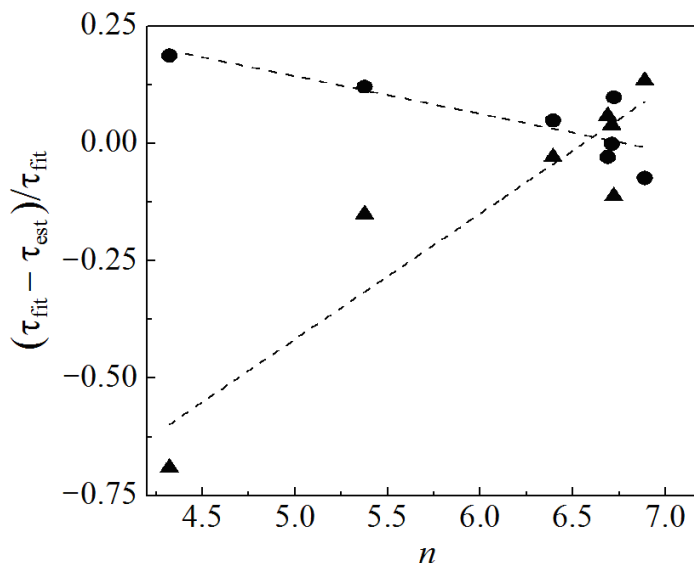
**Рис. 4.** Расчетные зависимости показателей Аврамы  $n$  от параметра нестационарности  $Z$  в различные моменты времени: 1 –  $\theta_{0.1}$ , 2 –  $\theta_{0.9}$ , 3 –  $\theta_x$ ; штриховой линией показаны значения  $\langle n \rangle$

**Рис. 5.** Расчетная зависимость параметра  $Z$  от  $\langle n \rangle$  (штриховая линия), построенная по данным табл. 1. Точками показаны значения  $Z$ , оцененные по наклонам  $n_{\text{lin}}$

Установленные корреляции между параметрами  $Z$  и  $n_{\text{lin}}$  (рис. 5) и между  $\theta_x$  и  $Z$  (см. рис. 2) позволяют оценить времена  $\tau_{\text{ns}}$  и  $\tau_c$  без процедуры подгонки, используя две характеристики экспериментальных кинетических кривых  $X(t)$  – показатель Аврамы  $n_{\text{lin}}$  и время, соответствующее максимуму скорости превращения  $t_x$ . Для удобства проведения такого рода оценок представленные на рис. 2 и 6 расчетные кривые были протабулированы (см. табл. 2) с переменным шагом по параметру  $Z$ . Оцененные по значениям  $n_{\text{lin}}$  величины параметра  $Z$ , а также характеристических времен нестационарности  $\tau_{\text{ns}}^{\text{est}}$  и кристаллизации  $\tau_c^{\text{est}}$  отличались от соответствующих значений, полученных подгонкой кинетических кривых  $\tau^{\text{fit}}$  [17] (см. рис. 5, табл. 1). Но, как можно видеть из рис. 6, различия между значениями, полученными различными методами, существенно меньше для кинетических кривых с  $n > 6$ .

Это означает, что предложенная в настоящей работе упрощенная методика оценки параметров, определяющих термическую устойчивость  $\tau_c$  и характер процесса зарождения  $\tau_{\text{ns}}$ , корректна для процессов формирования кристаллов, скорость зарождения которых значительно ниже стационарной. С другой стороны, оценки, проведенные в работе, показали, что влияние не-

стационарного характера зарождения на кинетику кристаллизации может быть проигнорировано для  $Z \leq 0.1$  ( $n \leq 4.6$ ), поскольку в этом случае скорость зарождения достигает стационарного значения при доле превращенного объема ( $X \sim 0.01$ ), соответствующей времени начала кристаллизации.



**Рис. 6.** Относительная разность между характеристическими временами нестационарности  $\tau_{ns}$  (▲) и кристаллизации  $\tau_c$  (●), определенными путем подгонки экспериментальных кинетических кривых (fit) [17] и оцененными по значениям показателя Авраами и времени  $t_x$ , соответствующего максимуму скорости кристаллизации (est). Штриховые линии проведены для лучшей визуализации

В заключение отметим, что результаты анализа закономерностей нестационарного характера скорости зарождения кристаллов, проведенного на примере металлического стекла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ , носят универсальный характер и непосредственно применимы к широкому кругу металлических стекол, рост кристаллов в которых контролируется диффузией на межфазной границе (полиморфный и эвтектический рост). Для анализа процесса первичной кристаллизации, включающей диффузионно-контролируемый рост кристаллов, необходима разработка более сложной модели, учитывающей не только возможное увеличение скорости зарождения, но и торможение процессов зарождения и роста кристаллов, обусловленное изменением состава матричной фазы.

### Выводы

В рамках аналитической модели, описывающей кинетику изотермической кристаллизации стекла по механизму зарождения и роста, контролируемого диффузией на межфазной границе, рассчитаны зависимости между параметрами, характеризующими степень отклонения скорости зарождения от стационарного значения (показателем Авраами  $n$ , параметром  $Z = \tau_{ns} / \tau_c$  и безразмерным временем процесса  $\theta = t / \tau_{ns}$ ).

Проведены расчеты значений локальных (на начальной и конечной стадиях превращения, а также в момент времени  $\theta_x$ , соответствующий максимуму скорости кристаллизации) и среднего показателей Аврами и установлено, что все они являются возрастающими функциями параметра  $Z$ . При этом значения среднего показателя Аврами  $\langle n \rangle$  и  $n(\theta_x)$  оказались близки.

Для серии экспериментальных кинетических кривых изотермической кристаллизации металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  в диапазоне температур 617–662 К определены средние значения показателя Аврами  $n_{\text{lin}}$  и времен  $t_x$ , соответствующих максимуму скорости превращения. Установлено, что при повышении температуры отжига они снижаются соответственно от 6.93 до 4.36 и от 14730 до 94 с.

С использованием рассчитанных в работе связей между параметрами  $n$  и  $Z$  по экспериментальным значениям  $n_{\text{lin}}$  и  $t_x$  были определены величины параметра  $Z$  и характеристических времен нестационарности и кристаллизации. Установлено, что отличия значений характеристических времен от значений, полученных подгонкой кинетических кривых, уменьшаются при увеличении степени нестационарности скорости зарождения и для кривых  $X(t)$  с  $n \geq 6$  лежат в пределах 1–6%. Это позволяет использовать предложенный в работе подход для количественных оценок скоростей зарождения и роста.

1. *Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi*, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
2. *H. Chen, Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon*, Scr. Met. Mater. **25**, 1421 (1991).
3. *Дж. Кристиан*, Теория превращений в металлах и сплавах, Ч. 1, Мир, Москва (1978).
4. *В.П. Скрипов, В.П. Коверда*, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
5. *K.F. Kelton*, Solid State Physics: Advances in Research and Applications **45**, 75 (1991).
6. *А.Н. Колмогоров*, Изв. АН СССР. Сер. матем. **1**, 355 (1937).
7. *W.A. Johnson, R.F. Mehl*, Trans. Am. Inst. Min. Metall. **135**, 416 (1939).
8. *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
9. *С.В. Васильев, В.И. Ткач, Е.А. Свиридова, А.И. Лимановский, Т.В. Цветков*, ФТВД **27**, № 1, 63 (2017).
10. *У. Кестер, У. Герольд*, в кн.: Металлические стекла, Г.-И. Гюнтеродт, Г. Бек (ред.), Мир, Москва (1983), с. 323.
11. *A.L. Greer*, Acta Metall. **30**, 171 (1982).
12. *D.G. Morris*, Acta Metall. **29**, 1213 (1981).
13. *C.V. Thompson, A.L. Greer, F. Spaepen*, Acta Metall. **31**, 1883 (1983).
14. *P.F. James*, Phys. Chem. Glasses **15**, 95 (1974).
15. *E. Coleman*, Mater. Sci. Eng. **23**, 161 (1976).
16. *D. Kashchiev*, Surface Sci. **14**, 209 (1969).
17. *S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov*, J. Alloys Compounds **744**, 141 (2018).

S.V. Vasiliev, V.I. Parfeniy, T.V. Tsvetkov, V.I. Tkatch

## RELATION BETWEEN THE CHARACTERISTICS OF TRANSIENT BEHAVIOR OF THE CRYSTAL NUCLEATION IN METAL GLASSES

The approaches for calculated estimations of the Avrami exponent  $n$  and the ratio of the characteristic time of transiency and crystallization,  $Z$ , have been developed. The ratio characterizes the deviation of the crystal nucleation from a stationary mode in the glasses where crystallization is controlled by diffusion at the interface. As a result, the numerical relationship between  $n$  and  $Z$  has been established. The characteristic times of transiency and crystallization were estimated from the experimentally determined values of the Avrami exponent in the well-known  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  metallic glass. It has been found that the proposed new simplified method for evaluation of the characteristic time is applicable for analysis of the kinetic curves for crystallization characterized by a relatively high degree of non-stationarity ( $n \geq 6$ ).

**Keywords:** glass crystallization, transient nucleation, Avrami exponent, parameter  $Z$ , characteristic time of transiency and crystallization

**Fig. 1.** Time dependence of the fraction of the crystallized volume  $X(t)$  in the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  metal glass (a) at varied temperature  $T$ , K (1 – 617, 2 – 633, 3 – 649, 4 – 662) K (4) and representation of the time dependence in Avrami coordinates (b). Dashed line is approximation of the  $X(t)$  curves within the frameworks of KDMA model; the values of the curve slope  $n_{\text{lin}}$  are listed in Table 1

**Fig. 2.** Dimensionless time that characterizes crystallization kinetics vs  $Z$ : numbers 1, 2 and 3 mark time  $\theta_{0.1}$ ,  $\theta_x$  and  $\theta_{0.9}$ , respectively; points mark the values of  $\theta_x$  derived from experimental curves  $X(t)$

**Fig. 3.** Local values of Avrami exponent calculated by equation (6) with respect to the dimensionless time

**Fig. 4.** Calculated Avrami exponent  $n$  vs parameter of transiency  $Z$  at varied time: 1 –  $\theta_{0.1}$ , 2 –  $\theta_{0.9}$ , 3 –  $\theta_x$ ; the dashed line marks the values of  $\langle n \rangle$

**Fig. 5.** Calculated dependence of  $Z$  on  $\langle n \rangle$  (dashed line) plotted by the data of Table 1. The values of  $Z$  estimated by slopes  $n_{\text{lin}}$  are marked with dots

**Fig. 6.** Relative difference of the characteristic time of transiency  $\tau_{\text{ns}}$  ( $\blacktriangle$ ) and the time of crystallization  $\tau_c$  ( $\bullet$ ) derived by fitting of the experimental kinetic curves (fit) [17] and estimated by Avrami exponents and time  $t_x$  associated with the maximum crystallization rate (est). Dashed lines are drawn for better visualization