

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

С.В. Терехов

РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В АМОРФНОМ СПЛАВЕ  
 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ : ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗ  
И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 17 апреля 2019 года

*По экспериментальным данным для объемной доли кристаллитов в аморфном сплаве  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  уточнены зависимости параметров ранее предложенной модели идеальных фаз от скорости нагрева  $q$  образца. Продемонстрировано хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными температурными и временными зависимостями объемной доли кристаллической фазы. Предложена «диффузионная» модель процесса перехода в кристаллическое состояние. Показано, что рост сферического зародыша описывается кинетическим уравнением, решениями которого являются стационарная функция и функция с автомодельным аргументом. Установлено условие достижения температуры, при которой наблюдается максимум скорости фазового превращения.*

**Ключевые слова:** объемная доля, кристаллическая фаза, параметр порядка, химический потенциал, энергия Гиббса, температура, аморфный сплав

### 1. Введение: модель идеальных фаз

Простейшие теории фазовых переходов используют термодинамический метод и не учитывают микроскопическое строение системы. Поэтому фазовый переход, обусловленный особенностями поведения термодинамической характеристической функции в особой (критической) точке, называют четким (точечным) фазовым переходом. При выделении или поглощении тепла, отсутствии в критической точке структурных различий между фазами наблюдается фазовый переход первого рода. При различии симметрий двух сосуществующих фаз выделение новой фазы описывается как фазовый переход второго рода. Однако для реальных материалов, в которых наблюдается кооперативное поведение компонентов системы, такое разделение фазовых переходов является чисто условным. Кроме того, они протекают в некотором интервале тех или иных величин (температур, давлений, времен и т.д.). Поэтому во второй половине XX в. они были объединены под общим названием «размытые фазовые переходы».

В силу растянутости размытого фазового перехода при его реализации удается проследить кинетику смены фаз и аномальность поведения некото-

рых свойств системы, получить новую информацию о структуре вещества и наблюдать целый ряд интересных физических явлений, которые при осуществлении точечных фазовых переходов скрыты более интенсивными феноменами. Поэтому теоретические и (тем более) экспериментальные исследования размытых фазовых переходов не только вызывают познавательный интерес, но и имеют большое прикладное значение для применения установленных закономерностей при разработке различных сенсоров, автоматических устройств и технических установок.

В работе [1] была предложена термодинамическая модель аморфного сплава, содержащего две фазы, одна из которых состоит из локальных областей с упорядоченным расположением частиц (кристаллиты), а другая – из малых областей с хаотическим разбросом атомов в пространстве (аморфная матрица). Предположение об отсутствии дальнедействующего взаимного влияния областей позволяет говорить об идеальных фазах (модель идеальных фаз). Ситуация трехфазного состояния сплава, когда локальные области с отсутствием частиц были объединены в единую «фазу пустоты», была исследована в работе [2]. Дискретизация объема «фазы пустоты» позволила ввести новые квазичастицы – «кавитоны» (кавитонная модель: вакансия в кристаллической решетке является частным случаем кавитона). Было изучено их поведение в случаях, когда «фаза пустоты» находится в термодинамическом равновесии или в неравновесном состоянии. Локально-равновесные кавитоны не влияют на энергию Гиббса аморфного сплава, а локально-неравновесные квазичастицы усложняют схему расчета без существенного повышения точности совпадения теоретических расчетов с экспериментальными данными [3] по объемной доле кристаллитов в аморфном сплаве  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Также в работах [1,2] была продемонстрирована адекватность теоретических представлений и экспериментальных данных [3] по зависимостям объемной доли кристаллической фазы и скорости фазового превращения от температуры.

Отметим, что в рамках модели [1] получены более простые соотношения, которые описывают температурные и временные зависимости объемных долей фаз и скоростей фазовых превращений для аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Кроме того, предложенная в модели идеальных фаз логарифмическая аппроксимация зависимости параметров модели от скорости нагрева  $q$  образца приводит к повышению погрешности расчета при малых величинах  $q$ . В этой связи возникает необходимость уточнения этих зависимостей для лучшего согласия теоретических и экспериментальных значений указанных выше величин. Кроме того, требуется исследование экстремальных свойств полной энергии Гиббса аморфного материала, а также разности энергий Гиббса кристаллической и аморфной фаз, что важно для понимания процессов кристаллизации и упорядочения. Поэтому модель идеальных фаз применяется в данной работе для описания роста сферических зародышей кристаллической фазы с использованием теорий Онзагера [4], сродства [5], дис-

сипативных структур [6], обобщенной решеточной модели [7] и модели Даркена–Гурри в изложении [8, с. 314–316].

Целями данной работы являются: нахождение новой аппроксимации зависимости одного из параметров модели идеальных фаз от скорости нагрева аморфного образца; исследование экстремальных свойств энергии Гиббса для системы в целом и разности энергий Гиббса кристаллической и аморфной фаз; получение кинетического уравнения для параметра порядка и анализ его решений.

Согласно модели [1] невзаимодействующие между собой кристаллиты (фаза 1, которая занимает объем  $V_1$ ) и аморфная матрица (фаза 2, заполняющая объем  $V_2$ ) располагаются в объеме системы  $V$ . Объемные доли фаз вычисляются по формуле

$$x_i = V_i / V \quad (i = 1, 2) \quad (1)$$

и удовлетворяют равенству

$$x_1 + x_2 = 1. \quad (2)$$

Определим параметр порядка  $\eta$  как разность объемных долей фаз 1 и 2:

$$\eta = x_1 - x_2. \quad (3)$$

Выразим их через величину  $\eta$  с учетом равенства (2):

$$x_1 = \frac{1+\eta}{2}, \quad x_2 = \frac{1-\eta}{2}. \quad (4)$$

Так как объемные доли фаз изменяются в пределах от 0 до 1, параметр порядка  $\eta$  принимает значения из интервала от  $-1$  ( $x_1 = 0, x_2 = 1$ ) до  $+1$  ( $x_1 = 1, x_2 = 0$ ).

Химические потенциалы идеальных фаз (коэффициенты активности фаз равны 1) при внешних значениях давления  $P$  и температуры  $T$  в момент времени  $t$  описываются формулой

$$\mu_i(P, T, t) = \mu_{i0}(P, T, t) + \theta \ln x_i(T, t), \quad (5)$$

где  $\mu_{i0}(P, T, t)$  – стандартное значение химического потенциала фазы ( $i = 1, 2$ ),  $\theta = k_B T$  – температура системы в энергетических единицах измерения,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Подстановка формул (4) в (5) приводит к выражениям

$$\mu_1 = \mu_{10} - \theta \ln 2 + \theta \ln(1 + \eta), \quad (6)$$

$$\mu_2 = \mu_{20} - \theta \ln 2 + \theta \ln(1 - \eta). \quad (7)$$

Вычислим сумму и разность величин (6) и (7):

$$\mu_p = \mu_1 + \mu_2 = g_0 + \theta \ln(1 - \eta^2), \quad (8)$$

$$\mu_n = \mu_1 - \mu_2 = g_1 + \theta \ln\left(\frac{1+\eta}{1-\eta}\right). \quad (9)$$

Здесь параметрические функции  $g_0 = \mu_{10} + \mu_{20} - 2\theta \ln 2$  и  $g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}$ .

## 2. Полная энергия Гиббса системы и энергия различия фаз

Полная энергия Гиббса двухфазной системы из расчета на единицу ее объема равна

$$g_p = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 = \frac{1}{2} \{g_0 + g_1 \eta + \theta [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)]\} = h - sT. \quad (10)$$

Здесь энтальпия Камерлинг–Оннеса

$$h = \frac{1}{2} (g_0 + g_1 \eta) \quad (11)$$

и конфигурационная энтропия Больцмана

$$s = -\frac{k_B}{2} [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)]. \quad (12)$$

Вид выражения (12) соответствует идеальному раствору, если записать его в терминах объемных долей фаз (см., напр., [8, с. 311]). Энергию различия кристаллической и аморфной фаз определим формулой

$$g_n = \mu_1 x_1 - \mu_2 x_2 = \frac{1}{2} \{g_1 + g_0 \eta + \theta [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) - (1 - \eta) \ln(1 - \eta)]\}. \quad (13)$$

Вычислив первые производные от (10) и (13), найдем экстремумы этих функций

$$\left( \frac{dg_p}{d\eta} \right) \Big|_{\eta=\eta_0} = 0 \Rightarrow \mu_n(\eta_0) = 0 \Rightarrow \eta_0 = -\text{th} \left( \frac{g_1}{2\theta} \right), \quad (14)$$

$$\left( \frac{dg_n}{d\eta} \right) \Big|_{\eta=\eta_1} = 0 \Rightarrow \mu_p(\eta_1) + 2\theta = 0 \Rightarrow \eta_1 = \mp \sqrt{1 - \exp \left[ -\left( \frac{g_0}{\theta} + 2 \right) \right]}. \quad (15)$$

Формула (14) отвечает обращению в нуль функции (9):  $\mu_n = 0$  при  $\eta = \eta_0(T)$ , что соответствует выполнению равенств химических потенциалов фаз ( $\mu_1 = \mu_2$ ) для любой точки кривой  $\eta_0(T)$ . Если параметры порядков (14) и (15) одновременно обращаются в нуль при определенной температуре  $T = T_x$ , то выполняются равенства

$$\begin{cases} g_1 = 0, \\ g_0 = -2\theta_x, \end{cases} \quad (16)$$

где  $\theta_x = k_B T_x$ ,  $T_x$  – температура, при которой  $\eta_0(T_x) = 0$  и  $\eta_1(T_x) = 0$ , т.е.  $x_1(T_x) = x_2(T_x) = 0.5$ .

Экстремумы функций (10) и (13) совпадают, а функции принимают значения

$$\begin{cases} g_p = -\theta_x, \\ g_n = 0. \end{cases} \quad (17)$$

Формула (17) показывает, что обнуление параметров порядка соответствует минимуму энергии Гиббса и достижению равенства энергий Гиббса кристаллической и аморфной фаз.

### 3. Объемная доля кристаллической фазы и параметры модели

Согласно полученным формулам (4 – первое равенство) и (14 – последнее равенство), а также (10) и (13) из работы [1] запишем зависимость объемной доли кристаллической фазы от температуры в виде

$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{th} \left( a(q) \frac{T - T_x(q)}{T} \right) \right], \quad (18)$$

где экспериментальные зависимости параметров модели от скорости нагрева  $q$  аморфного образца  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  в отличие от представленных равенств в работах [1,2] аппроксимируются функциями

$$a(q) = -287.584 + 80.64 \lg(q), \quad (19)$$

$$T_x(q) = 603.5 + 44.6 \sqrt[6]{q}. \quad (20)$$

Отметим, что вместо логарифмической аппроксимации функция (20) представлена степенной функцией с дробным показателем степени, которая существенно улучшает совпадение экспериментальных и теоретических данных для всех измеренных значений скорости нагрева  $q$  аморфного образца. На рис. 1 показано сравнение экспериментальных данных и теоретических расчетов для разных скоростей нагрева аморфного образца.

Значения параметров модели для различных значений величины  $q$  приведены в табл. 1. Параметр  $a(q)$  связан с теплотой  $H_x(q)$ , поглощаемой единичным объемом аморфного сплава при температуре  $T_x(q)$ , соотношением

$$H_x(q) = a(q)RT_x(q). \quad (21)$$

В табл. 2 приведены расчетные значения величины (21).

Таблица 1

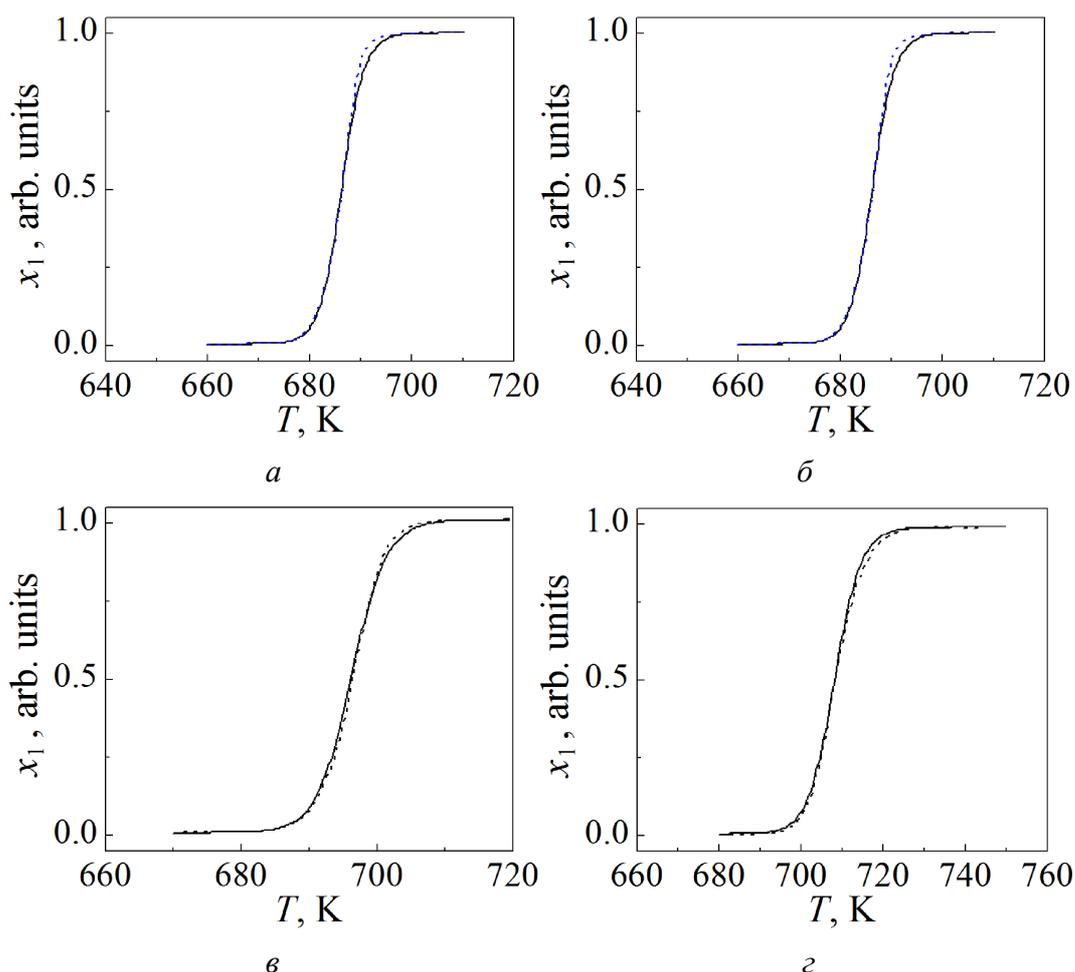
Параметры модели идеальных фаз

$q$	5	10	20	40	80	120	160	200
$T_x(q)$	661.82	668.96	676.98	685.98	696.08	702.55	707.42	711.36
$-a(q)$	231.22	206.94	182.67	158.39	134.12	119.92	109.84	102.03

Таблица 2

Теплота  $H_x(q)$ , поглощаемая единичным объемом аморфного сплава при температуре  $T_x(q)$

$q$	5	10	20	40	80	120	160	200
$-H_x(q) \cdot 10^{-6}$	1.272	1.151	1.028	0.903	0.776	0.700	0.646	0.603



**Рис. 1.** Температурные зависимости объемной доли кристаллической фазы в аморфном сплаве Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> при  $q = 10$  (а), 40 (б), 80 (в), 160 (г) K/min: сплошные кривые – теория, штриховые – эксперимент

В случае «изотермической» кристаллизации объемная доля кристаллической фазы в аморфном сплаве Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> описывается формулой

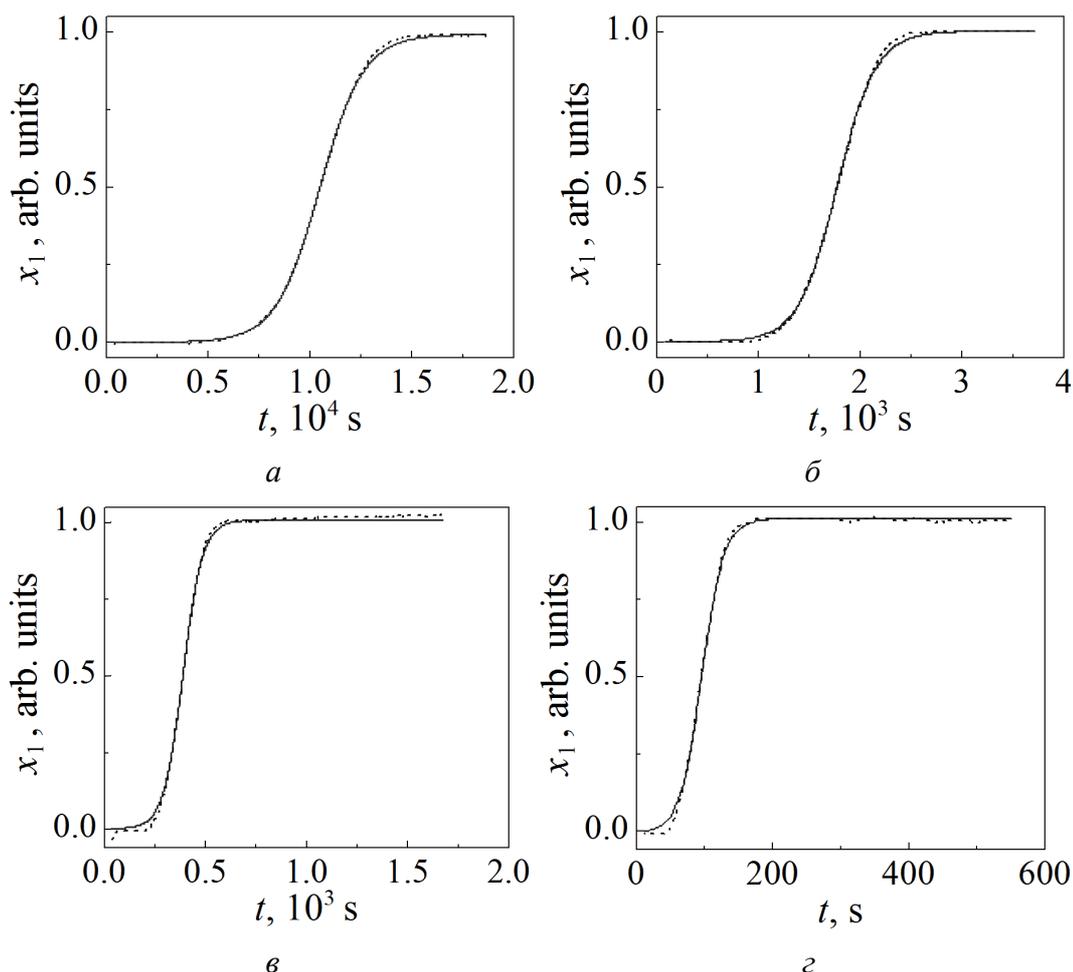
$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \text{th} \left( b \frac{t - t_x}{t_x} \right) \right], \quad (22)$$

где параметры модели определены путем минимизации квадратичных отклонений теоретических результатов от экспериментальных данных (табл. 3).

Таблица 3

Параметры модели идеальных фаз для случая «изотермической» кристаллизации

$T, K$	617	619	622	633	649	662
$-b$	4.82	4.69	4.69	4.48	3.76	3.08
$t_x^{\text{theor}}, s$	14367	10046	7602	1697	361	96
$t_x^{\text{exp}}, s [3]$	14730	10165	7251	1726	360	94



**Рис. 2.** Временные зависимости объемной доли кристаллической фазы в аморфном сплаве  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при  $T = 619$  (а),  $633$  (б),  $649$  (в),  $662$  (г) К: сплошные кривые – теория, штриховые – эксперимент

Из таблицы видно, что теоретические (значения получены при подгонке теоретической кривой к экспериментальным результатам с минимальной погрешностью по массиву данных) и экспериментальные значения времени  $t_x$ , при котором наблюдается максимальная скорость фазового превращения, близки по своим значениям. На рис. 2 приведены зависимости объемной доли кристаллической фазы от времени выдержки образца при различных фиксированных температурах.

#### 4. Кинетика процесса кристаллизации

При описании кристаллизации зачастую используют такие допущения [8]:

- коэффициент диффузии компонента термодинамической системы не зависит от времени, координат и концентрации компонентов;
- рост зародышей кристаллической фазы происходит в матрице бесконечных размеров; это указывает на пренебрежение диффузионным взаимодействием между кристаллитами, что затрудняет исследование процесса роста

частиц на всех интервалах времени, включая асимптотику кристаллизации (большие времена);

– не учитывается влияние поверхностной энергии растущих зародышей на условия равновесия между кристаллической и матричной фазами.

Рассмотрим кинетику процесса кристаллизации с использованием теорий необратимых процессов Онзагера [4], сродства [5], диссипативных структур [6], обобщенной решеточной модели [7] и теории Даркена–Гурри [8, с. 314–316]. Введем следующие ограничения:

– скорость изменения объемной доли фазы равна скорости ее превращения в другую фазу;

– скорость фазового превращения определяет интенсивность  $\sigma_i$  ( $i = 1, 2$ ) источника (стока) каждой фазы и пропорциональна объемной доле другой фазы (иными словами, каждая из фаз является источником зарождения (или стоком) для другой фазы);

– изменения объемных долей фаз определяются случайными процессами зарождения одной из фаз. В любой момент времени  $t$  эти процессы вызывают спорадические изменения параметра порядка в выбранной точке  $r$  бесконечного по размерам образца.

Первые два допущения (с учетом равенства (2)) сводятся к выполнению уравнения

$$\frac{dx_1}{dt} = \dot{x}_1 = \sigma_1 = k_1 x_2 = k_1 (1 - x_1), \quad (23)$$

где  $k_1(P, T, t)$  – кинетический коэффициент превращения фазы 1 в фазу 2, который зависит от внешних параметров (давления  $P$  и температуры  $T$ ) и времени  $t$ . Из формулы (23) видно, что в начальный момент процесса упорядочения ( $x_1(0) = 0$ ) коэффициент  $k_1$  равен начальной скорости изменения объемной доли кристаллической фазы ( $k_1 = \dot{x}_1(0)$ ). Используя начальное условие  $x_1(0) = 0$  и полагая зависимость от времени коэффициента  $k_1 = k(P, T)nt^{n-1}$  (или  $k_1 = k^n(P, T)nt^{n-1}$  – в виде формулы Авраами), приходим к известной формуле модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Авраами (КДМА) [9] после интегрирования дифференциального уравнения (23):

$$x_1 = 1 - \exp(-kt^n). \quad (24)$$

Таким образом, уравнение (24) не учитывает «диффузионное» взаимодействие фаз, т.е. получено при условии пренебрежения третьей гипотезой, принятой в данной работе.

Применение всех гипотез и результатов работ [4–12] позволяет в неравновесном случае записать кинетические уравнения (конвективным движением в фазах пренебрегаем) для объемных долей фаз (1):

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_1 = \sigma_1, \quad (25)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_2 = \sigma_2, \quad (26)$$

где поток фазы  $i$  равен  $\mathbf{J}_i = -L_i \nabla(\mu_i / \theta)$ ,  $L_i = D_i x_i$  – кинетический коэффициент Онзагера, связанный с коэффициентом «диффузии» (коэффициентом упорядочения–разупорядочения) фазы  $D_i$ ;  $\sigma_1 = k_1 x_2$ ,  $\sigma_2 = k_2 x_1$ ,  $k_i$  – кинетические коэффициенты превращения фаз друг в друга.

Рассмотрим некоторые из возможных вариантов:

1. При фиксированных значениях внешних параметров (давления  $P$  и температуры  $T$ ), отсутствии фазовых превращений ( $\sigma_i = 0$ ) и потоков на бесконечности сумма уравнений (25) и (26) (с учетом равенства (2)) приводится к соотношению

$$\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = 0. \quad (27)$$

Формула (27) указывает на то, что оговоренные ограничения описывают взаимное проникновение фаз друг в друга.

2. При наличии реакции превращения сумма уравнений (25) и (26) с учетом (2) и (4) приводит к уравнению

$$\operatorname{div}(-D \nabla \eta) = w_1 + w_2 \eta, \quad (28)$$

здесь  $D = \frac{D_1 - D_2}{2}$ ,  $w_1 = \frac{k_2 + k_1}{2}$ ,  $w_2 = \frac{k_2 - k_1}{2}$ . При равенстве коэффициентов «диффузии» фаз ( $D_1 = D_2$ ) параметр порядка определяется кинетическими коэффициентами реакций превращения:  $\eta = -w_1 / w_2 = (k_1 + k_2) / (k_1 - k_2)$ .

3. При почленном вычитании из (25) выражения (26) с учетом (2)–(4) находим

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div}(-D^* \nabla \eta) = -w_2 - w_1 \eta, \quad (29)$$

здесь  $D^* = \frac{D_1 + D_2}{2}$ . С другой стороны, применение теории Онзагера с движущей силой процесса упорядочения (9) приводит к уравнению

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div} \left( -\frac{L}{1 - \eta^2} \nabla \eta \right) = \sigma, \quad (30)$$

где  $L$  – кинетический коэффициент Онзагера,  $\sigma$  – интенсивность источника (стока) упорядочения. Сравнение уравнений (29) и (30) приводит к формулам

$$L = D^* (1 - \eta^2), \quad \sigma = -w_2 - w_1 \eta. \quad (31)$$

Из (31) видно, что обращение в нуль параметра порядка (14)  $\eta = 0$  дает равенство кинетического коэффициента Онзагера коэффициенту «диффузии», а интенсивность источника (стока) порядка становится равной  $\sigma|_{\eta=0} = -w_2$ . Дости-

жение реакцией превращения термодинамического равновесия ( $\sigma = 0$ ) приводит к локальному сохранению параметра порядка:

$$\eta = -w_2/w_1 = (k_1 - k_2)/(k_1 + k_2), \quad (32)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div}(-D^* \nabla \eta) = 0. \quad (33)$$

### 5. Рост сферического зародыша

Рассмотрим рост сферического зародыша в бесконечной аморфной матрице без учета деформаций [10], но при реализации фазового превращения в отличие, например, от положений работы [11]. Складывая уравнения (28) и (29), получаем

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div}(-D_1 \nabla \eta) = k_1 (1 - \eta). \quad (34)$$

Полагая коэффициент  $D_1$  постоянной величиной и переходя в сферическую систему координат, перепишем уравнение (34) в виде (зависимостью параметра порядка от угловых координат пренебрегаем, т.е. рост зародыша по всем углам происходит равномерно [12]):

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \eta}{\partial r} = \alpha (1 - \eta), \quad (35)$$

где  $\tau = D_1 t / l^2$  – безразмерное время,  $l$  – характерная длина задачи,  $r = R/l$  – безразмерный радиус зародыша  $R$ ,  $\alpha = k_1 l^2 / D_1$  – параметр фазового превращения.

Решение уравнения (35) будем искать в виде

$$\eta = 1 - \exp\left[-\int \alpha d\tau + f(r, \tau)\right], \quad (36)$$

которое преобразует уравнение (35) в уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2 + \frac{2}{r} \frac{\partial f}{\partial r} = 0. \quad (37)$$

Рассмотрим функции, удовлетворяющие уравнению (37):

а) *стационарная функция*

$$f(r, \tau) = \varphi(x), \quad (38)$$

где  $x = 1/r$ . Подстановка (38) в (37) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению второго порядка

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = 0, \quad (39)$$

которое имеет два решения:

$$\varphi\left(\frac{1}{r}\right) = \ln C_2, \quad \varphi\left(\frac{1}{r}\right) = \ln\left(\frac{C_1}{r} + C_2\right), \quad (40)$$

где  $C_i$  ( $i=1,2$ ) – постоянные интегрирования уравнения (39). Таким образом, сферический зародыш (для случая стационарной функции) растет по одному из законов:

$$\eta_{1c} = 1 - \exp\left(-\int \alpha d\tau + \ln C_2\right), \quad (41)$$

$$\eta_{2c} = 1 - \exp\left[-\int \alpha d\tau + \ln\left(\frac{C_1}{r} + C_2\right)\right]. \quad (42)$$

Отметим, что с ростом радиуса зародыша выражение (42) стремится к виду (41). Отсюда вытекает, что решение (42) содержит как частный случай (41) при больших радиусах зародыша;

б) *автомодельная функция*

$$f(r, \tau) = \psi(\xi), \quad (43)$$

где  $\xi = r^2/\tau$ . Подстановка (43) в (37) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению второго порядка

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)^2 + \left(\frac{3}{2\xi} - \frac{1}{4}\right) \frac{d\psi}{d\xi} = 0, \quad (44)$$

которое заменой  $y(\xi) = d\psi/d\xi$  сводится к

$$\frac{dy}{d\xi} + y^2 + \left(\frac{3}{2\xi} - \frac{1}{4}\right)y = 0. \quad (45)$$

Уравнение (45) является дифференциальным уравнением Риккати общего вида  $y'_x = f(x)y^2 + g(x)y + h(x)$  (см., напр., [13]), сравнивая которое с (45), можно записать, что  $f(x) = -1$ ,  $g(x) = \frac{1}{4} - \frac{3}{2x}$ ,  $h(x) = 0$ .

Решение (45) имеет вид

$$y(\xi) = \frac{\Phi(\xi)}{C_1 + \int \Phi(\xi) d\xi}, \quad (46)$$

а функция

$$\Phi(\xi) = \frac{C}{\xi\sqrt{\xi}} \exp(\xi/4). \quad (47)$$

Следовательно, автомодельная функция (43) определяется формулой

$$f(r, \tau) = \int y(\xi) d\xi + C_2, \quad \xi = r^2/\tau. \quad (48)$$

Проведенный анализ показывает, что механизмы процесса упорядочения при стационарных (случай а) и нестационарных (случай б) условиях существенно отличаются друг от друга.

Если размеры системы достаточно велики по сравнению с размером зародыша, то существует вероятность того, что фазы в локальной области могут прийти в термодинамическое равновесие. Тогда параметр порядка определяется, с одной стороны, формулой (14), а с другой – формулой (36). Это позволяет в момент времени  $\tau$  связать энергетическую температуру системы  $\theta$  с размером зародыша  $r$  соотношением

$$\theta = \frac{g_1}{2 \operatorname{arctch} \left\{ -1 + \exp \left[ - \int \alpha d\tau + f(r, \tau) \right] \right\}}. \quad (49)$$

Согласно формуле (18) параметр  $g_1$  зависит от температуры по формуле

$$g_1 = \lambda(q, T)(\theta - \theta_x), \quad (50)$$

где  $\lambda(q, T) = a(q) / \theta$ . Из (49) и (50) получаем

$$\theta = \frac{\lambda(q, T)}{\lambda(q, T) + 2 \operatorname{arctch} \left\{ 1 - \exp \left[ - \int \alpha d\tau + f(r, \tau) \right] \right\}} \theta_x. \quad (51)$$

Из формулы (51) видно, что равенство  $\theta = \theta_x$  достигается при нулевом значении аргумента экспоненты, т.е. при выполнении равенства

$$\int \alpha d\tau = f(r, \tau). \quad (52)$$

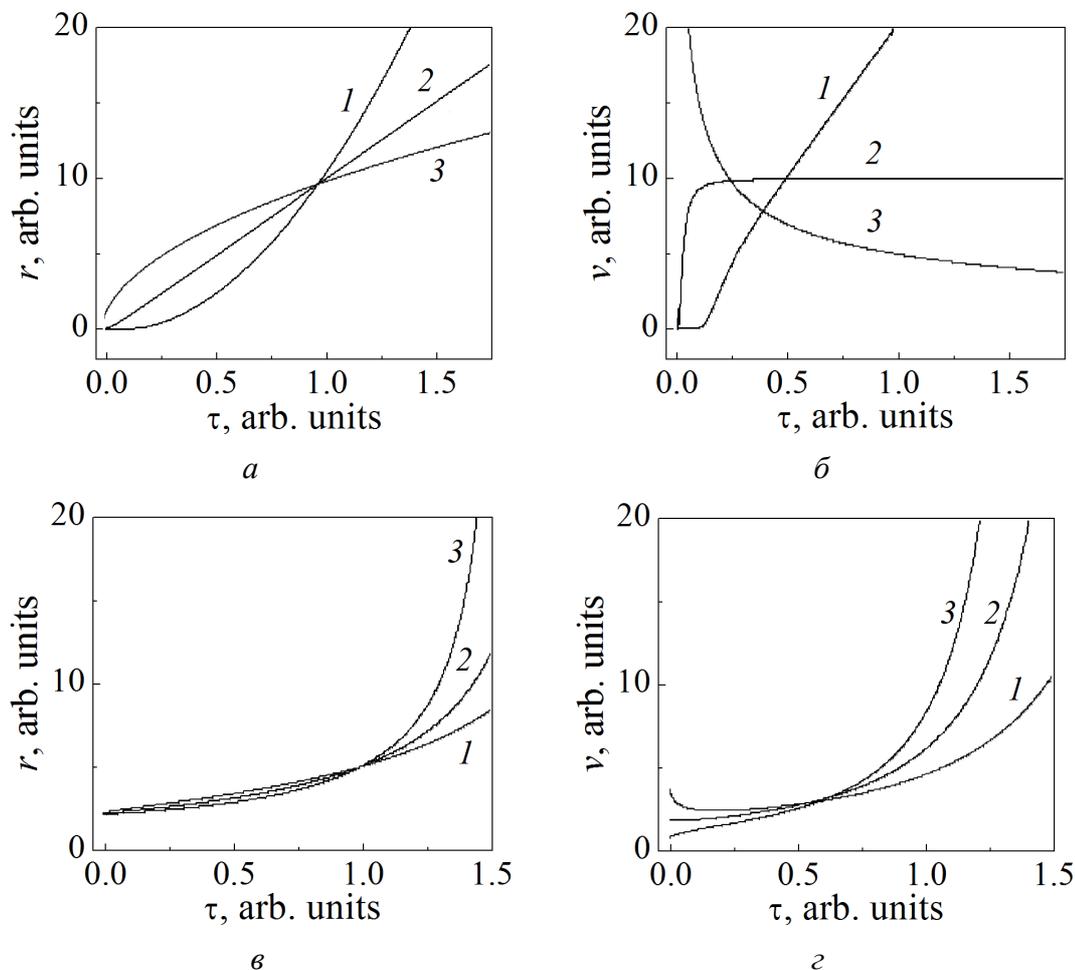
Например, для случая стационарной функции (второе равенство (40)) в рамках модели КДМА уравнение (52) приводит к соотношению

$$r = \frac{C_1}{\exp(\phi \tau^n) - C_2}, \quad (53)$$

где  $\phi = l^2 k / D_1$ . При  $C_2 = 0$  радиус зародыша уменьшается экспоненциально с ростом времени, а при выполнении условий  $C_2 = 1$ ,  $l^2 k \tau^n / D_1 \ll 1$  – по закону, пропорциональному  $\tau^{-n}$ .

На рис. 3 показаны графики функции (53) при  $C_1 = 1$ ,  $C_2 = 1$ ,  $\phi = 0.1$  и различных значениях параметра  $n$ , соответствующих как росту зародыша, так и его растворению. Как видим, при положительном значении постоянной  $C_1$ : взрывной кристаллизации [14–16] (рост зародышей с увеличивающейся скоростью) отвечают значения  $n < -1$ ; при  $n = -1$  наблюдается рост кристаллов с постоянной скоростью при наличии малого участка перехода от нулевой скорости роста к постоянному значению; при  $-1 < n < 0$  увеличение разме-

ров сферического зародыша происходит с замедляющейся скоростью. При  $C_1 < 0$  и  $n > 0$  наблюдается скачкообразное возникновение зародышей с различным начальным участком поведения скорости роста, после чего происходит ускоренный рост кристаллита.



**Рис. 3.** Временные зависимости радиуса сферического зародыша кристалла (а, в) и скорости роста (б, г): а, б – при  $C_1 = 1$  и различных значениях показателя степени: 1 –  $n = -2.0$  (возрастающая скорость), 2 –  $n = -1.0$  (постоянная скорость), 3 –  $n = -0.5$  (замедляющаяся скорость); в, г – при  $C_1 = -0.5$  и различных значениях  $n$ : 1 – 0.7, 2 – 0.95, 3 – 1.3

При реализации автомодельной функции интегрирование (48) приводит к функции

$$\psi(\xi) = C_2 + \ln\left(C_1 + \int \Phi(\xi) d\xi\right), \quad (54)$$

вид которой показан на рис. 4. Из формулы (54) следует, что автомодельное решение имеет смысл только при выполнении неравенства

$$C_1 + \int \Phi(\xi) d\xi > 0, \quad (55)$$

которое определяет интервал существования этого решения, как видно из рис. 4. Из соотношения (52) следует, что в рамках модели КДМА аналогичное поведение будет демонстрировать приведенное время  $\tau(\xi)$ , что противоречит физически наблюдаемым явлениям.

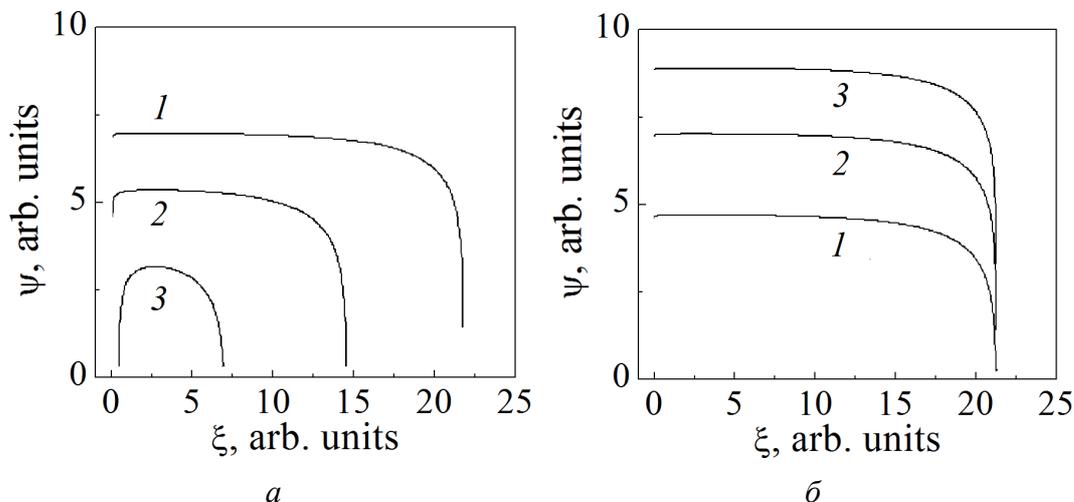


Рис. 4. Графики автомодельной функции при различных значениях параметров: *a* –  $C_2 = 2.5, C_1 = 4.5$  (1), 20 (2), 100 (3); *б* –  $C_1 = 100, C_2 = 0.05$  (1), 2.5 (2), 4.5 (3)

### 6. Заключение

1. Модель идеальных фаз адекватно описывает размытый фазовый переход в аморфном сплаве  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$  при установленных по экспериментальным данным зависимостям параметров теоретической модели  $T_x$  и  $a$  от скорости нагрева образца  $q$ .

2. Теплота, поглощаемая аморфным материалом, при изменении скорости нагрева образца  $q$  от 200 до 5 K/min лежит в диапазоне  $[(-1.272) - (-0.603)] \cdot 10^6$  J/mol.

3. Показано, что модель КДМА не учитывает «диффузионное» взаимодействие фаз при протекании процесса кристаллизации. Наиболее полное его описание возможно при учете спорадических изменений параметра порядка вдоль радиуса растущего сферического зародыша. Эти изменения связаны с множеством таких физических процессов, как: диффузионный поднос вещества к поверхности; флуктуационное образование вблизи поверхности кластеров с упорядоченными в пространстве частицами; релаксация механических и тепловых напряжений; конвективный и баллистический поднос реагентов и т.п. Перечисленные явления приводят к отклонению кинетики кристаллизации от того вида, который отображает модель КДМА.

4. Закономерности роста сферического зародыша в стационарных и нестационарных условиях существенно различаются. Для модели КДМА и стационарной функции установлена зависимость радиуса сферического зародыша от времени при достижении температуры  $T_x$ .

Автор искренне благодарен д.ф.-м.н. В.И. Ткачу за предоставление массива экспериментальных данных по аморфному сплаву  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и конструктивные критические замечания, которые способствовали значительному улучшению содержания представленной работы.

1. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
2. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, № 3, 65 (2018).
3. С.В. Васильев, В.И. Парфений, Т.В. Цветков, В.И. Ткач, ФТВД **28**, № 4, 66 (2018).
4. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
5. Т. де Донде, П. ван Риссельберг, Термодинамическая теория сродства (книга принципов), Металлургия, Москва (1984).
6. И. Пригожин, Д. Кондепуди, Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур, Мир, Москва (2002).
7. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
8. Физическое материаловедение. Т. 5. Материалы с заданными свойствами, Б.А. Калинин (ред.), МИФИ, Москва (2008).
9. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
10. А.Г. Князева, Я.Г. Донская, Физика горения и взрыва **33**, № 2, 52 (1997).
11. М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Роцин, П.А. Гамов, Л.Д. Менихес, Вестник ЮУрГУ № 11, 78 (2012).
12. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. математ. **1**, 355 (1937).
13. A.D. Polyanin, V.F. Zaitsev, Handbook of Exact Solutions for Ordinary Differential Equations, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton (2003).
14. В.А. Шкловский, В.М. Кузьменко, УФН **157**, 311 (1989).
15. В.Я. Когай, Письма в ЖТФ **40**, вып. 15, 14 (2014).
16. К.А. Богоносков, Автореф. дис. ... канд. техн. наук, МГУТУ им. К.Г. Разумовского, Москва (2014).

S.V. Terekhov

## BLURRED PHASE TRANSITION IN THE $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ AMORPHOUS ALLOY: THERMODYNAMICS OF PHASES AND KINETICS OF CRYSTALLIZATION

On the basis of the experimental data about the volume fraction of crystallites in the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  amorphous alloy, the heating rate ( $q$ ) dependences of the parameters of the model of ideal phases reported earlier are specified. A good agreement between the theoretical and experimental temperature and time dependences of the volume fraction of the crystalline phase is shown. A «diffusive» model of the transition to the crystalline state is suggested. It is shown that the growth of a spherical nucleus is described by the kinetic equation with the decision being a stationary function and function with an automodel argument. The condition of achievement of the temperature associated with the maximum of the phase transformation rate is found.

**Keywords:** volume fraction, crystalline phase, order parameter, chemical potential, Gibbs energy, temperature, metallic glass

**Fig. 1.** Temperature dependences of the volume fraction of crystalline phase in the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  amorphous alloy at  $q = 10$  (*a*), 40 (*b*), 80 (*e*), 160 (*z*) K/min: the solid curves are theoretical, the dashed lines are experimental

**Fig. 2.** Time dependences of the volume fraction of crystalline phase in the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  amorphous alloy at  $T = 619$  (*a*), 633 (*b*), 649 (*e*), 662 (*z*) K: the solid curves are theoretical, the dashed lines are experimental

**Fig. 3.** Time dependences of the radius of a spherical nuclei of the crystal (*a*, *e*) and the growth rate (*b*, *z*): *a*, *b* – at  $C_1 = 1$  and different degrees:  $1 - n = -2.0$  (increasing rate),  $2 - n = -1.0$  (constant rate),  $3 - n = -0.5$  (slowed rate); *e*, *z* – at  $C_1 = -0.5$  and varied  $n$ :  $1 - 0.7$ ,  $2 - 0.95$ ,  $3 - 1.3$

**Fig. 4.** Automodel function at the different values of parameters: *a* –  $C_2 = 2.5$ ,  $C_1 = 4.5$  (*1*), 20.0 (*2*), 100 (*3*); *b* –  $C_1 = 100$ ,  $C_2 = 0.05$  (*1*), 2.5 (*2*), 4.5 (*3*)