

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

С.В. Васильев<sup>1,2</sup>

## АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ХАРАКТЕР ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В СТЕКЛАХ

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

<sup>2</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

Статья поступила в редакцию 26 июня 2020 года

*С целью упрощения процедуры количественного описания кинетических кривых полиморфной и эвтектической кристаллизации металлических стекол впервые проведен анализ применимости модели Кэциева нестационарной скорости зарождения с пересуммированным бесконечным рядом, быстро сходящимся при малых временах (больших отклонениях от стационарного режима). Оценки остатков ряда позволили установить граничную степень нестационарности, выше которой для обеспечения точности в 1% достаточно учитывать только первый член ряда. Учет ранее полученных результатов анализа использования оригинальной модели Кэциева показал возможность описывать кинетику кристаллизации с любыми степенями отклонения скорости зарождения, характеризуемыми показателями Аврамы, от стационарного значения, ограничиваясь только первыми членами соответствующих сумм. Корректность приближенных кинетических уравнений подтверждена хорошим согласием с результатами количественного анализа кинетики изотермической кристаллизации металлических стекол  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  и  $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ , проведенного в рамках точной модели.*

**Ключевые слова:** кристаллизация стекол, нестационарное зарождение, теоретические модели, показатель Аврамы, характеристические времена

### Введение

Кристаллизация металлических стекол, закономерности которой изучаются более полувека, до настоящего времени остается объектом многочисленных экспериментальных исследований и теоретического анализа. Важность этих исследований обусловлена тем, что кристаллизация, протекающая в далеких от равновесия условиях, определяет как условия формирования аморфного состояния при охлаждении и его устойчивость при последующем нагреве, так и структуру (и, следовательно, свойства) частично или полностью закристаллизованных образцов. Кристаллизация большинства стекол осуществляется по механизму зарождения и роста, в котором скорость зарождения  $J$  играет ключевую роль. По этой причине оценка величини

ны  $J$  и установление факторов, определяющих ее значение в различных сплавах, являются актуальной проблемой современной физики твердого тела.

Основным элементом в решении указанной проблемы является экспериментальное определение скоростей зарождения в металлических стеклах. Используемые для этой цели экспериментальные методы оценки  $J$  в стеклах, рассмотренные в обзоре [1], базируются либо на микроструктурных (оптическая и электронная микроскопия) оценках количества сформированных кристаллитов, либо на анализе кинетики кристаллизации. Ввиду того, что металлические стекла непрозрачны, для определения скоростей зарождения в них кристаллов используется преимущественно вторая группа методов [2–5]. Важным элементом количественного анализа кинетики кристаллизации стекла является выбор адекватной теоретической модели, описывающей этот процесс. До недавнего времени такой анализ проводился в рамках классического уравнения кинетики массовой кристаллизации, выведенного в первой половине XX в. независимо в работах Колмогорова [6], Джонсона и Мэла [7] и Авраами [8] (модель КДМА). В обобщенном виде это уравнение имеет вид  $X(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n]$ , где  $K$  – кинетическая константа, зависящая от скоростей зарождения и роста  $U$ , а  $n$  – так называемый показатель Авраами, значение которого определяется механизмами зарождения и роста, а также размерностью растущих кристаллов. В частности, для кристаллизации по механизму стационарного зарождения и линейного трехмерного роста  $K = (\pi/3)J_{st}U^3$ ,  $n = 4$ , а значения  $n > 4$  являются индикаторами нестационарного процесса зарождения [9]. Анализ кинетики кристаллизации металлических стекол, проведенный в многочисленных работах, показал, что экспериментальные кинетические кривые, как правило, хорошо аппроксимируются в рамках модели КДМА, но определенные в процессе подгонки значения параметра  $K$  не связаны строго со скоростями зарождения и роста кристаллов.

Одной из причин отмеченного несоответствия является нестационарный (возрастающий со временем) характер скорости зарождения. Эта особенность процесса зарождения отражается в повышенных ( $n > 4$ ) значениях показателя Авраами для процессов полиморфной и эвтектической кристаллизации [9]. Поскольку нестационарная скорость зарождения – достаточно распространенное явление, для ее описания было предложено несколько теоретических моделей, рассмотренных в работах [10,11]. Сопоставление с экспериментальными данными по зарождению кристаллов в неметаллических [12] и металлических [13] стеклах показало, что наиболее корректной является модель, предложенная Д. Кэшиевым [14], которая описывает возрастание скорости зарождения со временем  $J(t)$ .

В свою очередь, для описания кинетики кристаллизации с нестационарной скоростью зарождения в работе [4] было выведено аналитическое уравнение, представляющее собой комбинацию интегральной формы уравнения Колмогорова [6] и модели Кэшиева [14]. Достоинство полученного уравне-

ния (модели КК [20]) заключается в том, что оно содержит два свободных параметра – характерные времена кристаллизации  $\tau_c$  и нестационарности  $\tau_{ns}$ . Первый параметр определяется значениями стационарной скорости зарождения и скорости роста, а второй описывает переход скорости зарождения к стационарному значению. Проведенный в работах [4,5,15] анализ показал, что модель КК хорошо аппроксимирует форму экспериментальных кинетических кривых эвтектической кристаллизации металлических стекол  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  и  $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ . Это позволило определить температурные зависимости характеристических времен  $\tau_c$  и  $\tau_{ns}$ . Было также установлено, что предложенный в работе [4] параметр  $Z$ , равный отношению  $\tau_{ns}/\tau_c$  и пропорциональный показателю Аврами  $n$ , может использоваться в качестве количественной характеристики степени отклонения скорости зарождения от стационарного значения.

Определенным недостатком уравнения КК является наличие в нем бесконечного знакопередающегося ряда из модели Кэшиева, вследствие чего возникает вопрос о количестве членов ряда, учет которых необходим для обеспечения определенной точности оцениваемых параметров. Анализ [4,16] показал, что для верхней границы диапазона значений параметра  $Z$ , характерных для кристаллизации металлических стекол, число членов ряда не превышает 10 и может быть снижено для процессов, скорость зарождения в которых близка к стационарной. Необходимость учета большого числа членов ряда осложняет процесс подгонки. Это указывает на необходимость упрощенной модификации модели КК для описания кинетики кристаллизации с высокой степенью отклонения скорости зарождения от стационарного режима, что являлось целью настоящей работы.

### 1. Модель кинетики кристаллизации с высокой степенью нестационарности процесса зарождения

Как отмечалось выше, для анализа процессов изотермической кристаллизации металлических стекол, проходящих по эвтектическому или полиморфному механизму, была предложена модель [4,5], учитывающая возможный нестационарный характер поведения скорости зарождения  $J(t)$ . Модель базируется на интегральной форме кинетического уравнения Колмогорова [6]:

$$X(t) = 1 - \exp\{-X_{\text{ext}}(t)\},$$

$$X_{\text{ext}}(t) = \frac{4\pi}{3} \left[ \int_0^t J(t') r^3 (t-t') dt' \right] \quad (1)$$

и уравнения Кэшиева для нестационарной скорости зарождения [4]:

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

где  $X(t)$  и  $X_{\text{ext}}(t)$  – доли соответственно реального и превращенного объемов;  $r$  – радиус кристалла (или эвтектической колонии), который растет с зависящей от температуры стационарной скоростью  $U$ ;  $\tau_{\text{ns}}$  – характерное время нестационарности скорости зарождения. В работе [4] на основе уравнений (1) и (2) было получено выражение (3) для расширенного объема  $X_{\text{ext}}(t)$ :

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

$$\Sigma = 48 \left[ \frac{127\pi^8}{1209600} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^8} \exp(-m^2\theta) \right]. \quad (3)$$

Здесь  $\theta$  – приведенное время ( $\theta = t / t_{\text{ns}}$ );  $Z$  – параметр нестационарности, равный отношению характерного времени нестационарности к характерному времени кристаллизации:  $Z = \tau_{\text{ns}} / \tau_c$  (где  $\tau_c = [(\pi/3)J_{\text{st}}U^3]^{-1/4}$ ). Кроме этого, в [4] были проведены оценки числа слагаемых бесконечной суммы  $\Sigma$ , обеспечивающих требуемую точность в определении характерных времен. Оказалось, что для процесса кристаллизации, основная часть которой (изменение доли от 0.1 до 0.9) происходит при временах  $\theta > 1$ , в бесконечной сумме достаточно удержать не более двух слагаемых. Отметим, что условие  $\theta > 1$  реализуется, когда параметр нестационарности  $Z < 2$ , что, в свою очередь, справедливо, если показатель Авраами  $n < 7.5$  [16]. Для времен  $\theta < 1$  число слагаемых резко возрастает с уменьшением безразмерного времени, что связано с медленной сходимостью ряда Кэшиева (2) при малых временах.

Однако в ряде случаев экспериментально наблюдаемые значения показателя Авраами оказываются выше 7.5 [5,15], достигая в некоторых стеклах величины 11 [17]. В таких случаях для достижения приемлемой точности число слагаемых в сумме  $\Sigma$  (3) должно быть не менее 6–7 [15], что осложняет использование выражения (3) при подгонке экспериментальных данных с целью нахождения характерных времен  $\tau_c$  и  $\tau_{\text{ns}}$ . Однако, как указано в монографиях [10,18], если пересуммировать ряд Кэшиева (2) с помощью формулы Пуассона [19], то в результате получится ряд, быстро сходящийся при малых временах, но медленно – при больших, поскольку ряд (2) записан для аргумента  $t$ , а ряд

$$J_{\text{ns}}(t) = J_{\text{st}}(T) \left( \frac{4\pi\tau_{\text{ns}}}{t} \right)^{1/2} \sum_{m=1}^{\infty} \exp\left( -\frac{(2m-1)^2 \pi^2 \tau_{\text{ns}}}{4t} \right) \quad (4)$$

– для аргумента  $t^{-1}$ .

Представлялось интересным оценить условия применения пересуммированного ряда (4) с целью подгонки экспериментальных кинетических кривых кристаллизации с различными степенями отклонения процесса зарождения от стационарного режима. Подставляя выражение (4) в уравнение Колмогорова (1) и переходя к безразмерному времени  $\theta = t / t_{\text{ns}}$ , получаем

$$X_{\text{ext}}(\theta) = 8\sqrt{\pi}Z^4 \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^{\theta} \frac{(\theta - \theta')^3}{\sqrt{\theta'}} \exp\left\{-\frac{(2m-1)^2 \pi^2}{4\theta'}\right\} d\theta'. \quad (5)$$

Заменой переменных  $y = \frac{1}{\sqrt{\theta'}}$  и интегрированием по частям интеграл в (5) сводится к интегралу вероятности, и окончательное выражение принимает вид

$$X_{\text{ext}}(\theta) = Z^4 \sum_{m=1}^{\infty} (A(m, \theta) - B(m, \theta)), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} A(m, \theta) &= \frac{2\sqrt{\pi\theta}}{105} \exp\left(-\frac{(2m-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) \left[ (2m-1)^6 \pi^6 + \right. \\ &\quad \left. + 40(2m-1)^4 \pi^4 \theta + 348(2m-1)^2 \pi^2 \theta^2 + 384\theta^3 \right], \\ B(m, \theta) &= \frac{(2m-1)}{105} \pi^2 \left[ (2m-1)^6 \pi^6 + 42(2m-1)^4 \pi^4 \theta + \right. \\ &\quad \left. + 420(2m-1)^2 \pi^2 \theta^2 + 840\theta^3 \right] \operatorname{erfc}\left(\frac{\pi(2m-1)}{2\sqrt{\theta}}\right), \\ \operatorname{erfc}(y) &= 1 - \operatorname{erf}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-t^2) dt. \end{aligned}$$

Для любого конечного  $\theta$  ( $0 \leq \theta < K < +\infty$ ) данный ряд сходится абсолютно. Для нахождения необходимого количества слагаемых, которые следует удержать для нужной точности, требуется оценить остаток ряда:  $R_N(\theta, Z) = Z^4 \sum_{m=N}^{\infty} (A(m, \theta) - B(m, \theta))$ . Оценка остатка ряда сверху была проведена следующим образом:

$$R_N(\theta, Z) = Z^4 \sum_{m=N}^{\infty} (A(m, \theta) - B(m, \theta)) \leq Z^4 [J_1(N, \theta) + J_2(N, \theta)], \quad (7)$$

где

$$J_1(N, \theta) = \int_N^{\infty} A(y, \theta) dy, \quad J_2(N, \theta) = \int_N^{\infty} B(y, \theta) dy.$$

Оценим каждый из интегралов  $J_1$  и  $J_2$ . Оценка  $J_1$  приводит к соотношению

$$\begin{aligned} J_1(N, \theta) &= \int_N^{\infty} A(y, \theta) dy \leq a_N(\theta) \frac{2\sqrt{\pi\theta}}{105} \pi^6 \int_N^{\infty} (2y-1)^6 \exp\left(-\frac{(2y-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) dy \leq \\ &\leq a_N(\theta) \frac{2\sqrt{\pi\theta}}{105} \pi^6 \int_N^{\infty} (2y-1)^7 \exp\left(-\frac{(2y-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) dy \leq \end{aligned}$$

$$\leq 2\theta^{3/2} \exp\left(-\frac{(2N-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) (2N-1)^6 \pi^6 a_N^2(\theta), \quad (8)$$

где

$$a_N(\theta) = 1 + \frac{40\theta}{(2N-1)^2 \pi^2} + \frac{348\theta^2}{(2N-1)^4 \pi^4} + \frac{384\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6} \leq 23 + \frac{1792\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6}.$$

Оценка  $J_2$  дает выражение вида

$$J_2(N, \theta) = \int_N^\infty B(y, \theta) dy \leq b_N(\theta) \int_N^\infty \frac{(2y-1)^7 \pi^7}{(2\sqrt{\theta})^7} \operatorname{erfc}\left(\frac{(2y-1)\pi}{2\sqrt{\theta}}\right) d\left(\frac{(2y-1)\pi}{2\sqrt{\theta}}\right),$$

где

$$b_N(\theta) = \left(1 + \frac{42\theta}{(2N-1)^2 \pi^2} + \frac{420\theta^2}{(2N-1)^4 \pi^4} + \frac{840\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6}\right) \frac{128}{105} \theta^4.$$

Последний интеграл может быть взят точно, но его можно также оценить сверху, используя соотношение  $\operatorname{erfc}(x) \leq \exp(-x^2)$  из [20], т.е.

$$\begin{aligned} J_2(N, \theta) &\leq b_N(\theta) \int_N^\infty \frac{(2y-1)^7 \pi^7}{(2\sqrt{\theta})^7} \exp\left(-\frac{(2y-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) d\left(\frac{(2y-1)\pi}{2\sqrt{\theta}}\right) = \left\{ \psi = \frac{(2y-1)\pi}{2\sqrt{\theta}} \right\} = \\ &= \frac{1}{2} b_N(\theta) (6 + 6\psi^2 + 3\psi^4 + \psi^6) \exp(-\psi^2) \leq \frac{128\theta^4}{210} (15 + 10\psi^6) \left(38 + \frac{50}{\psi^6}\right) \exp(-\psi^2). \end{aligned}$$

Подставляя явное выражение для  $\psi$ , взятое при  $y = N$ , получаем

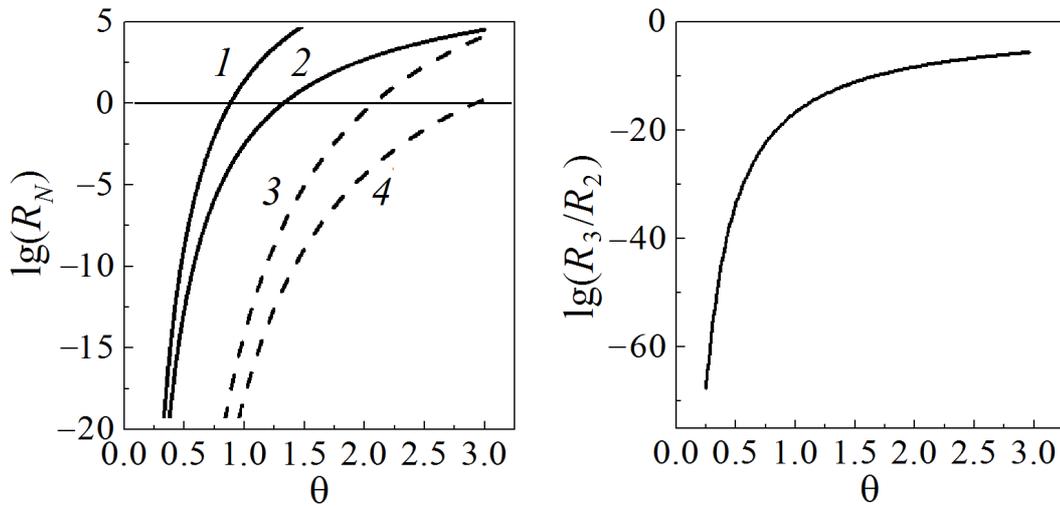
$$J_2(N, \theta) \leq \frac{128\theta^4}{210} \left(15 + 5 \frac{(2N-1)^6 \pi^6}{32\theta^3}\right) \left(38 + \frac{3200\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6}\right) \exp\left(-\frac{(2N-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right). \quad (9)$$

Таким образом, подставляя выражения (8) и (9) в (7), получаем

$$\begin{aligned} R_N(\theta, Z) &\leq Z^4 \left[ \left(23 + \frac{1792\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6}\right) 2\theta^{3/2} \exp\left(-\frac{(2N-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) (2N-1)^6 \pi^6 + \right. \\ &\left. + \frac{128\theta^4}{210} \left(15 + 5 \frac{(2N-1)^6 \pi^6}{32\theta^3}\right) \left(38 + \frac{3200\theta^3}{(2N-1)^6 \pi^6}\right) \exp\left(-\frac{(2N-1)^2 \pi^2}{4\theta}\right) \right]. \quad (10) \end{aligned}$$

Зависимость остатка ряда  $R_N$  от безразмерного времени  $\theta$  для различных значений параметра нестационарности  $Z$  с учетом удержания в выражении (6) одного либо двух слагаемых представлена на рис. 1. Как видно, остаток ряда для скорости зарождения, близкой к стационарному режиму ( $Z = 1$ ), значительно ниже, чем для существенно нестационарной скорости, и резко

(на десятки порядков) уменьшается при увеличении числа удерживаемых слагаемых от 1 до 2 при одних тех же значениях безразмерного времени.



**Рис. 1.** Зависимость величины остатка ряда  $R_N$  (уравнение (10)) от времени  $\theta$  для различного числа слагаемых  $N$  и различной степени нестационарности  $Z$ : кривая 1 –  $N=1, Z=10$ ; кривая 2 –  $N=1, Z=1$ ; кривая 3 –  $N=2, Z=10$ ; кривая 4 –  $N=10, Z=10$

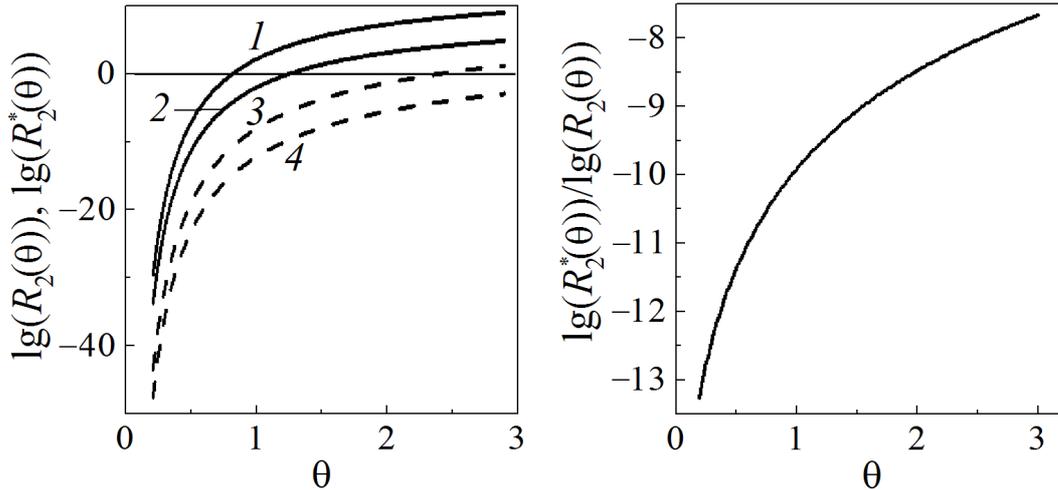
**Рис. 2.** Отношение остатков ряда с двумя ( $R_3$ ) и одним ( $R_2$ ) слагаемыми как функция времени

Расчеты отношения остатков ряда при удержании двух ( $R_3$ ) и одного ( $R_2$ ) слагаемых в ряду (6) (рис. 2) показали, что эта величина является монотонно возрастающей функцией безразмерного времени, с ростом которого десятичный логарифм  $R_3/R_2$  асимптотически приближается к предельному значению:  $\lg(729/15625) \approx -1.33$ .

Ввиду того, что остаток ряда в выражении (6) экстремально быстро уменьшается с ростом числа удерживаемых слагаемых, его оценка по соотношению (10) весьма вероятно является сильно завышенной, и представляется целесообразным выполнить более точную оценку остатка данного ряда  $R_N^*(\theta, Z)$ . Для этого следует в оценке «хвоста» ряда явно удержать несколько первых слагаемых, а для остальных воспользоваться выражением (10):

$$R_N^*(\theta, Z) = Z^4 \sum_{m=N}^{\infty} (A(m, \theta) - B(m, \theta)) \leq Z^4 \sum_{m=N}^{K \geq N} (A(m, \theta) - B(m, \theta)) + R_{K+1}(\theta, Z). \quad (11)$$

Сравнение соответствующих расчетных зависимостей  $R_2(\theta, Z)$  по выражению (10) и  $R_2^*(\theta, Z)$  по выражению (11) при  $K = 6$  представлено на рис. 3. Из рис. 4 видно, что значения остатка  $R_2(\theta, Z)$  для различных степеней нестационарности существенно превышают значения  $R_2^*(\theta, Z)$  (от 13 до 7 порядков величины в области значений  $\theta \in [0.25; 3]$ ). По этой причине в дальнейшем будет использована оценка хвоста ряда в виде (11).



**Рис. 3.** Сравнение остатков рядов  $R_2(\theta, Z)$  и  $R_2^*(\theta, Z)$ , рассчитанных по уравнениям (10) и (11) соответственно, для различной степени нестационарности: кривые 1, 2 –  $R_2(\theta, Z)$  соответственно при  $Z = 10$  и 1, кривые 3, 4 –  $R_2^*(\theta, Z)$  соответственно при  $Z = 10$  и 1

**Рис. 4.** Отношение остатков рядов  $R_2^*$  и  $R_2$  как функция времени

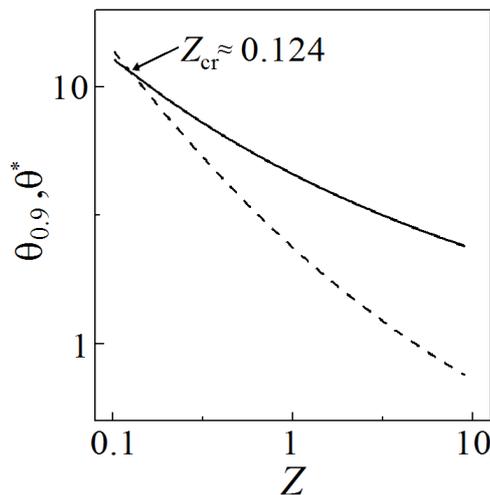
Ввиду того, что кинетика процесса кристаллизации анализируется в диапазоне долей превращенного объема 0.1–0.9, а остаток ряда очень быстро убывает с уменьшением безразмерного времени  $\theta$ , относительная погрешность, связанная с учетом конечного числа слагаемых в выражении (6), может быть представлена в следующем виде (оценка сверху):

$$\begin{aligned} \delta R_N(\theta, Z) &= \frac{X_{\text{ext}}(\theta, Z) - Z^4 \sum_{m=1}^{N-1} (A(m, \theta) - B(m, \theta))}{X_{\text{ext}}(\theta, Z)} \leq \frac{R_N^*(\theta_{0.9}, Z)}{X_{\text{ext}}(\theta_{0.1}, Z)} = \\ &= \frac{R_N^*(\theta_{0.9}, Z)}{-\ln(1-0.1)} < 10R_N^*(\theta_{0.9}, Z), \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\theta_{0.1}$ ,  $\theta_{0.9}$  – значения моментов времени, при которых доля превращенного объема составляет соответственно 10 и 90%.

С ограничением относительной точности в 1%, т.е.  $\delta R_N(\theta, Z) = 0.01$  (что более чем достаточно, поскольку точность экспериментальных данных обычно существенно ниже), была определена область допустимых значений  $(\theta; Z)$  удовлетворяющих этому условию. Найденная область, расположенная ниже сплошной кривой на рис. 5, удовлетворяет условию  $\delta R_N(\theta, Z) \leq 0.01$ , что соответствует удержанию в ряду (6) лишь одного первого слагаемого. Поскольку, как указывалось выше, подгонка экспериментальных кривых осуществляется в диапазоне долей превращенного объема 0.1–0.9 (что соответ-

ствуует временам  $\theta \in [\theta_{0.1}; \theta_{0.9}]$ ), на рис. 5 штриховой линией изображена зависимость  $\theta_{0.9}(Z)$ . Данная зависимость, получаемая в качестве численного решения уравнения  $X_{\text{ext}}(Z, \theta_{0.9}) = -\ln(0.1)$ , была ранее найдена в работах [4,16]. Критическое значение параметра нестационарности  $Z_{\text{cr}}$ , при котором зависимости  $X_{\text{ext}}(Z, \theta_{0.9}) = -\ln(0.1)$  и  $\delta R_2(\theta, Z) = 0.01$  пересекаются, определено численно и составляет  $\sim 0.124$ . Таким образом, проведенный анализ показывает, что для описания процесса кристаллизации с параметром нестационарности  $Z > Z_{\text{cr}}$  удержание в ряду (6) лишь одного слагаемого обеспечивает относительную точность не хуже 1%.



**Рис. 5.** Зависимость максимально возможного значения безразмерного времени  $\theta^*$ , при котором относительная точность  $\delta R_2(\theta, Z)$  равна 1%, от параметра нестационарности  $Z$  (сплошная линия), а также зависимости времени  $\theta_{0.9}$ , при котором доля превращенного объема равна 0.9, от параметра нестационарности (штриховая линия);  $Z_{\text{cr}}$  – точка пересечения данных зависимостей

Однако по виду экспериментальной кинетической кривой  $X(t)$  величину параметра нестационарности  $Z$  установить невозможно и, следовательно, невозможно априорно определить, сколько слагаемых в ряду (6) необходимо удерживать для обеспечения нужной точности. В то же время, как отмечалось во введении, индикатором нестационарности процесса зарождения в модели КДМА являются значения показателя Аврами  $n > 4$ . В отличие от величины  $Z$  значения  $n$  определяются достаточно просто – как наклон линейной зависимости функции  $\ln[-\ln(1 - X(t))]$  от  $\ln t$  [9]. Несмотря на то, что величины  $n$  и  $Z$ , характеризующие степень нестационарности процесса зарождения, являются параметрами различных моделей, проведенный в работах [15,16] численный анализ позволил установить однозначную связь между средним значением показателя Аврами  $\langle n \rangle$  (определенного в диапазоне долей превращенного объема 0.1–0.9) и значением параметра нестационарности  $Z$ . Согласно этим данным критическому значению  $Z_{\text{cr}} = 0.124$  соответствует значение  $\langle n \rangle_{\text{cr}} \approx 4.8$ , что позволяет сделать следующий вывод: для анализа кинетики кристаллизации с  $\langle n \rangle \geq 4.8$  с относительной точностью не хуже 1% в выражении (6) достаточно удержать лишь одно слагаемое. С другой стороны, в работах [4,16] было установлено, что для анализа процессов кристаллизации при относительно низкой степени нестационарности ( $\langle n \rangle \leq 5.3$ ) с ана-

логичной точностью 1% при использовании выражения (3) в бесконечной сумме, входящей в это выражение, также достаточно удерживать всего одно слагаемое.

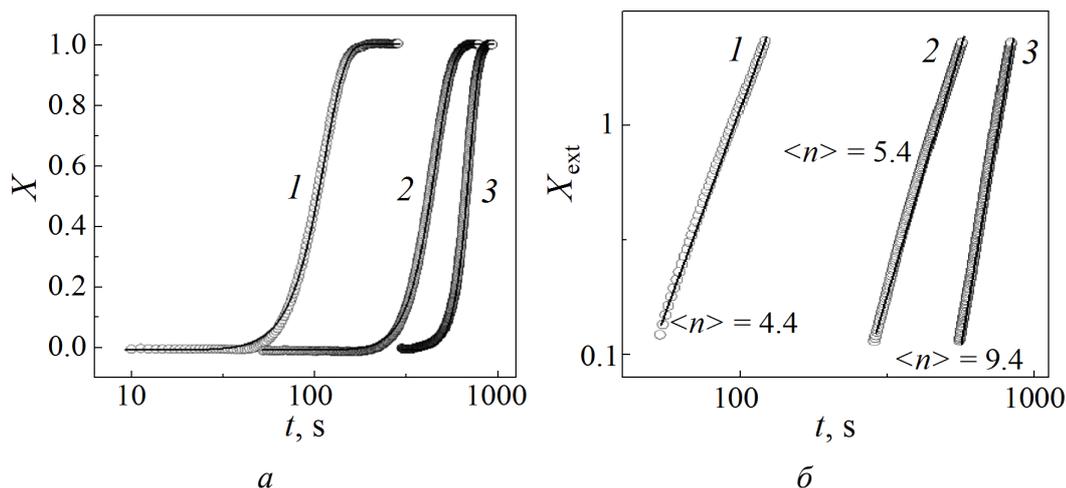
Следовательно, результаты, полученные в настоящей работе и опубликованные в [4,16], свидетельствуют о том, что кинетика кристаллизации металлических стекол по полиморфному и эвтектическому механизмам, включающая нестационарное зарождение ( $\langle n \rangle > 4$ ), в зависимости от степени нестационарности может быть описана выражениями (3) или (6) с использованием всего лишь одного члена бесконечных сумм:

$$X_{\text{ext}}(t) \approx Z^4 \begin{cases} \theta^4 - \frac{2\pi^2}{3}\theta^3 + \frac{7\pi^4}{30}\theta^2 - \frac{31\pi^6}{630}\theta + \frac{127\pi^8}{25200} - 48\exp(-\theta), & 4 \leq \langle n \rangle \leq 5.3; \quad (13a) \\ \left[ \frac{2\sqrt{\pi\theta}}{105} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4\theta}\right) \left[ \pi^6 + 40\pi^4\theta + 348\pi^2\theta^2 + 384\theta^3 \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{105} \pi^2 \left[ \pi^6 + 42\pi^4\theta + 420\pi^2\theta^2 + 840\theta^3 \right] \operatorname{erfc}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{\theta}}\right) \right], & \langle n \rangle \geq 4.8. \quad (13b) \end{cases}$$

Полученные в результате анализа соотношения (13) значительно удобнее, чем исходные выражения моделей (3) и (6), поскольку вместо операции суммирования содержат лишь первые слагаемые. Поэтому представлялось интересным провести сравнительный анализ применимости выражений (13) для описания экспериментальных кинетических кривых кристаллизации металлических стекол.

## 2. Анализ экспериментальных кинетических кривых и обсуждение

В качестве объекта для сравнительного анализа были взяты экспериментальные кинетические кривые кристаллизации металлических стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , приведенные соответственно в работах [5,15]. Как установлено в этих работах, оба стекла кристаллизуются путем формирования эвтектических колоний, скорость зарождения которых в процессе выдержки непрерывно возрастает. Степень отклонения величины  $J$  от стационарного значения существенно зависит от температуры отжига, что проявляется в широком диапазоне значений показателя Аврами (от 4.4 до 9.4). С учетом условий применимости моделей (3) и (6) с одним слагаемым из суммы соответствующих рядов (уравнения (13)) и результатов [5,15] для анализа были выбраны кинетические кривые кристаллизации стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при температурах 662 и 649 К и стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при 704 К (рис. 6,а). Показатели Аврами – наклоны линейных аппроксимаций зависимостей  $X_{\text{ext}}$  от  $t$ , построенных в логарифмических координатах, – представлены на рис. 6,б. Ввиду того, что при перестройке кинетических кривых в координатах Аврами [8,9] наибольшие погрешности наблюдаются при малых и больших величинах  $X$  [21], значения расширенного объема, представленные на рис. 6,б, соответствуют диапазону 0.1–0.9 реальных превращенных объемов.

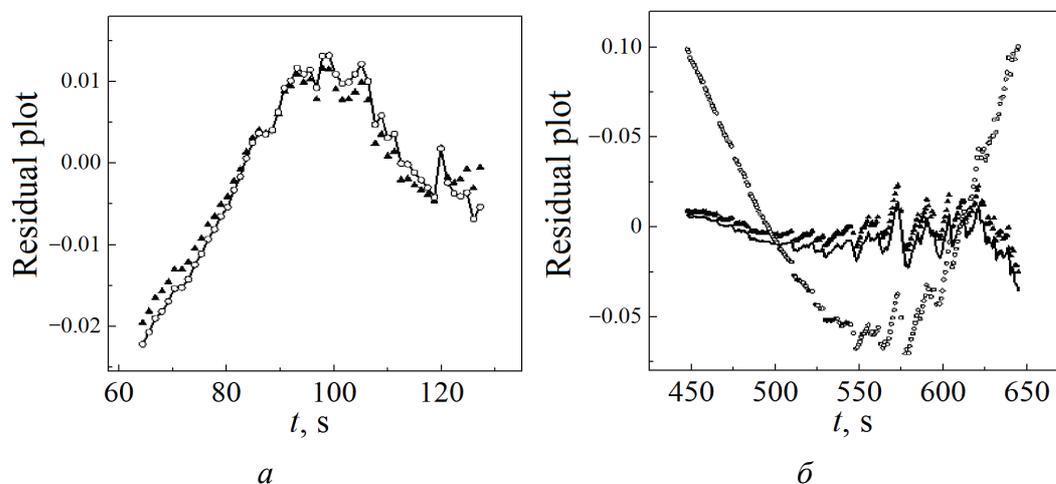


**Рис. 6.** Кинетические кривые кристаллизации металлических стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при температурах 662 (1) и 649 К (2) и  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при 704 К (3) (а), а также их линейные аппроксимации в диапазоне значений  $X = 0.1-0.9$ , построенные в координатах Аврами (б): символы – экспериментально измеренные величины, линии на рис. 6,а – результаты подгонки экспериментальных кривых в рамках уравнений (13а) и (13б)

Оцененные по графикам Аврами величины  $n$  для стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при температурах 662 и 649 К составляют 4.4 и 5.4 соответственно, а для стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  – 9.4. Из результатов анализа, проведенного в предыдущем разделе, следует, что кривая 1 с минимальным значением  $n$  должна корректно аппроксимироваться соотношением (13а), в то время как для аппроксимации кинетических кривых 2 и 3 корректно использовать уравнение (13б). Рассчитанные в соответствии с этими рекомендациями кинетические кривые показаны сплошными линиями на рис. 6,а. Как видно, приближенные соотношения (13а) и (13б) хорошо аппроксимируют экспериментальные данные (за исключением небольших расхождений  $X$  на начальных ( $X < 0.05$ ) стадиях кристаллизации стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при температуре 649 К). Все кинетические кривые были подогнаны с использованием соотношений (13), а также уравнения (3) с учетом 10 слагаемых входящего в него ряда, что, как показано в работах [5,15], обеспечивает точность выше 1% для любых физически разумных значений  $n$ . Рассчитанные по «точной» ( $N = 10$ ) модели (3) кривые  $X(t)$  оказались практически совпадающими с кривыми, показанными сплошными линиями на рис. 6,а. Для полноты анализа была проведена также подгонка кинетической кривой 1 (стекло  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при температуре 662 К) с помощью уравнения (13б) и кривых 2 и 3 с помощью уравнения (13а). Оказалось, что рассчитанные в рамках уравнений (13б) и (13а) кинетические кривые 1 и 2 соответственно практически совпадают с «точными», однако уравнение (13а) является слишком грубым приближением для описания кинетики кристаллизации с высоким уровнем нестационарности зарождения.

Сказанное иллюстрируется данными на рис. 7, из которых следует, что для случая, когда скорость зарождения близка к стационарной (кривая 1 с  $n = 4.4$ ),

отклонения всех расчетных кривых от экспериментальной практически совпадают (рис. 7,а), в то время как использование модели (13а) для описания кинетики кристаллизации с большим отклонением скорости зарождения от стационарного значения ( $n = 9.4$ ) вызывает большие погрешности (рис. 7,б).



**Рис. 7.** Временные зависимости разности экспериментально найденного расширенного объема и подгоночных теоретических кривых для выражений (13а) (○), (13б) (▲) и для «точного» выражения (3) (—) с  $N = 10$ : а – для сплава FeNiPB при  $T = 662$  К ( $\langle n \rangle = 4.4$ ), б – для сплава FeCoPB при  $T = 704$  К ( $\langle n \rangle = 9.4$ )

Проведенный анализ показывает, что предложенная в работах [2,4] и успешно апробированная в [5,15] модель кинетики кристаллизации металлических стекол, представляющая собой комбинацию интегральной формы уравнения Колмогорова [6] и модели Кэшиева [14] (уравнение (3)), может быть существенно упрощена. Основное достоинство данной модели и принципиальное отличие от широко используемой в литературе модели КДМА заключается в том, что ее параметры (характерные времена кристаллизации  $\tau_c$  и нестационарности  $\tau_{ns}$ ) имеют ясный физический смысл и их значения могут использоваться для определения скоростей зарождения и роста кристаллов. По этой причине помимо проведенного выше сравнения корректности приближенных моделей для описания кинетики кристаллизации более важным представляется сравнить значения характерных времен, полученных в различных приближениях и суммированных в таблице. В качестве базы для сравнения были взяты значения  $\tau_c$  и  $\tau_{ns}$ , оцененные подгонкой экспериментальных кривых уравнением (3) с учетом 10 слагаемых ряда.

Как видно из приведенных в таблице результатов, для описания кинетики кристаллизации с малым отклонением скорости зарождения от стационарного режима ( $n \leq 5$ ) использование уравнения (13а) с одним слагаемым ряда (2) дает значения  $\tau_c$  и  $\tau_{ns}$ , совпадающие с «точной» оценкой. Аналогичное полное совпадение ( $\leq 1\%$ ) «приближенных» и «точных» значений характерных времен получено при использовании уравнения (13б) с одним слагаемым

пересуммированного ряда уравнения (4) для описания кинетической кривой 3 (рис. 6,а) с  $n = 9.4$ . Отметим, что для кинетической кривой с  $n = 5.4$  для подгонки могут использоваться уравнения как (13а), так и (13б).

Таблица

**Характерные времена кристаллизации и нестационарности (в с),  
определенные подгонкой экспериментальных кинетических кривых  
кристаллизации с различной степенью нестационарности  
с использованием соотношений (3) с 10 слагаемыми, а также (13а) и (13б)**

Сплав, температура отжига	$\langle n \rangle$	Модели					
		уравнение (3), $N = 10$		уравнение (13а)		уравнение (13б)	
		$\tau_c$	$\tau_{ns}$	$\tau_c$	$\tau_{ns}$	$\tau_c$	$\tau_{ns}$
FeNiPB, $T = 662$ К $T = 649$ К	4.4	$100.9 \pm 0.3$	$2.5 \pm 0.2$	$100.9 \pm 0.3$	$2.5 \pm 0.2$	$96.9 \pm 0.1$	$4.1 \pm 0.1$
	5.4	$295.5 \pm 0.8$	$68.9 \pm 0.8$	$295.5 \pm 0.8$	$68.9 \pm 0.8$	$295.2 \pm 0.8$	$69.2 \pm 0.8$
FeCoPB, $T = 704$ К	9.4	$116.9 \pm 0.4$	$788 \pm 2$	$193.1 \pm 0.7$	$480 \pm 2$	$116.9 \pm 0.4$	$788 \pm 2$

Выполненный анализ показал, что кинетика процессов полиморфной и эвтектической кристаллизации стекол с нестационарной скоростью зарождения может быть описана с высокой точностью моделью КК, в которой бесконечные суммы прямого и пересуммированного рядов соответственно для малых и больших отклонений от стационарности заменяются первыми членами. Впервые предложенный подход позволяет существенно упростить численную оценку параметров, контролирующих скорости зарождения и роста кристаллов, значения которых определяют термическую устойчивость аморфного состояния в металлических сплавах и структурные параметры частично или полностью закристаллизованных стекол.

### Заключение

Проведена математическая оценка остатков пересуммированного бесконечного ряда модели Кэшиева, характеризующей переход скорости зарождения в стационарный режим в процессе кристаллизации металлических стекол. Установлено, что при увеличении степени нестационарности зарождения число членов суммы, необходимое для обеспечения определенного уровня точности, снижается. Показано, что для стекол, кинетика полиморфной или эвтектической кристаллизации которых характеризуется показателем Аврами, превышающим 4.8, точность расчета в 1% достигается при замене бесконечного ряда первым членом. С учетом ранее полученного результата о возможности использования первого члена оригинального ряда для анализа кинетики кристаллизации с малым отклонением скорости зарождения от стационарного значения ( $\langle n \rangle \leq 5.3$ ) записаны два соотношения, описывающие кинетику кристаллизации в возможном диапазоне отклонений процесса зарождения от стационарного и не содержащие операций сумми-

рования. Показано, что приближенные соотношения не только хорошо аппроксимируют форму экспериментальных кинетических кривых изотермической кристаллизации металлических стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  с показателями Аврами 4.4, 5.4 и 9.4, но и дают точные значения характерных времен кристаллизации и нестационарности, которые являются параметрами моделей.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. В.И. Ткачу за ценные замечания, сделанные при подготовке рукописи к печати.

1. *V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer*, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 2681 (2006).
2. *M. Buchwitz, R. Aldwathr-Dieball, P.L. Ryder*, *Acta Metall. Mater.* **41**, 1885 (1993).
3. *Y.X. Zhuang, J.Z. Jiang, Z.G. Lin, M. Mezouar, W. Crichton, A. Inoue*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 743 (2001).
4. *С.В. Васильев, В.И. Ткач, Е.А. Свиридова, А.И. Лимановский, Т.В. Цветков*, *ФТВД* **27**, № 1, 63 (2017).
5. *S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov*, *J. Alloys Compd.* **744**, 141 (2018).
6. *А.Н. Колмогоров*, *Изв. АН СССР. Сер. матем.* № 3, 355 (1937).
7. *W.A. Johnson, R.E. Mehl*, *Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng.* **135**, 416 (1939).
8. *M. Avrami*, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).
9. *Дж. Кристиан*, *Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1*, Мир, Москва (1978).
10. *В.П. Скрипов, В.П. Коверда*, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*, Наука, Москва (1984).
11. *K.F. Kelton*, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* **45**, 75 (1991).
12. *P.F. James*, *Phys. Chem. Glasses* **15**, 95 (1974).
13. *C.V. Thompson, A.L. Greer, F. Spaepen*, *Acta Metall.* **31**, 1883 (1983).
14. *D. Kashchiev*, *Surf. Sci.* **14**, 209 (1969).
15. *S.V. Vasiliev, V.I. Parfenii, V.I. Tkatch*, *J. Alloys Compd.* **824**, 153926 (2020).
16. *С.В. Васильев, В.И. Парфений, Т.В. Цветков, В.И. Ткач*, *ФТВД* **28**, № 4, 66 (2018).
17. *E. Coleman*, *Mater. Sci. Eng.* **23**, 161 (1976).
18. *D. Kashchiev*, *Nucleation: basic theory with applications*, Butterworth-Heinemann, Barlington, MA (2000).
19. *Р. Курант, Д. Гильберт*, *Методы математической физики. Т. 1*, Высшая школа, Москва (1966).
20. *М. Абрамовиц, И. Стиган*, *Справочник по специальным функциям*, Наука, Москва (1979).
21. *R.V. Muraleedharan*, *Scr. Mater.* **40**, 1367 (1999).

S.V. Vasiliev

## ANALYSIS OF MATHEMATICAL MODELS DESCRIBING NON-STATIONARY CHARACTER OF CRYSTAL NUCLEATION IN GLASSES

In order to simplify the procedure of quantitative description of kinetic of polymorphous and eutectic crystallization of metal glasses, applicability of Keschiev model has been analyzed that is related to non-stationary rate of nucleation with oversummed infinite series quickly-convergent at small time (high deviations from the stationary mode). The estimates of series reminders allowed fixation of the limiting degree of non-stationarity. Above it, account of the first term of the series provides accuracy of 1%. Addressing to the results reported earlier about the use of original Keschiev model demonstrated possible description of crystallization kinetics with only first terms of the related sums at any degree of deviation of the nucleation rate from the stationary value characterized by Avrami indices. Correctness of approximate kinetic equations is confirmed by a good agreement with the results of quantitative analysis of the kinetics of isothermal crystallization of metal glasses of  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  and  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  within the frameworks of an accurate model.

**Keywords:** crystallization of glasses, non-stationary nucleation, theoretical models, Avrami index, characteristic time

**Fig. 1.** Time  $\theta$  dependence of the reminder of  $R_N$  (equation (10)) for varied number of terms  $N$  and degree of non-stationarity  $Z$ : curve 1 –  $N = 1, Z = 10$ ; curve 2 –  $N = 1, Z = 1$ ; curve 3 –  $N = 2, Z = 10$ ; curve 4 –  $N = 10, Z = 10$

**Fig. 2.** Time dependence of the ratio of the reminders with two terms ( $R_3$ ) and one term ( $R_2$ )

**Fig. 3.** Comparison of the reminders  $R_2(\theta, Z)$  and  $R_2^*(\theta, Z)$  calculated by equations (10) and (11), respectively, at varied degree of non-stationarity: curves 1, 2 –  $R_2(\theta, Z)$  at  $Z = 10$  and 1, respectively, curves 3, 4 –  $R_2^*(\theta, Z)$  at  $Z = 10$  and 1, respectively

**Fig. 4.** Time dependence of the reminders of series  $R_2^*$  and  $R_2$

**Fig. 5.** Maximum possible dimensionless time  $\theta^*$ , when the relative accuracy  $\delta R_2(\theta, Z)$  is 1%, vs the parameter of non-stationarity  $Z$  (solid line), dependence of time  $\theta_{0.9}$ , when the fraction of the transformed volume is 0.9, on the parameter of non-stationarity (dotted line);  $Z_{\text{cr}}$  – cross-point of the dependences

**Fig. 6.** Kinetic curves of crystallization of metal glasses  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  at the temperature of 662 K (1) and 649 K (2) and  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  at 704 K (3) (a), and their linear approximations within the range of  $X = 0.1-0.9$  in Avrami coordinates ( $\bar{\sigma}$ ): the symbols are experimental data, the lines in Fig. 6,a are the results of fitting of the experimental curves within the frameworks of equations (13a) and (13b)

**Fig. 7.** Time dependences of the differences between the experimentally found transformed volume and fitting curves for (13a) ( $\circ$ ), (13b) ( $\blacktriangle$ ) and for «accurate» relation (3) (—) with  $N = 10$ : a – alloy FeNiPB at  $T = 662$  K ( $\langle n \rangle = 4.4$ ), b – alloy FeCoPB at  $T = 704$  K ( $\langle n \rangle = 9.4$ )